

000369

5 →

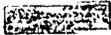
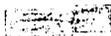
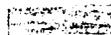
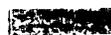
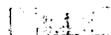
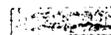
rt	Type	Leistung	Bemerkung
aus		3000l/r	
aus			Behälter
fs	600	600l/r	Jah

aus
gef

000370

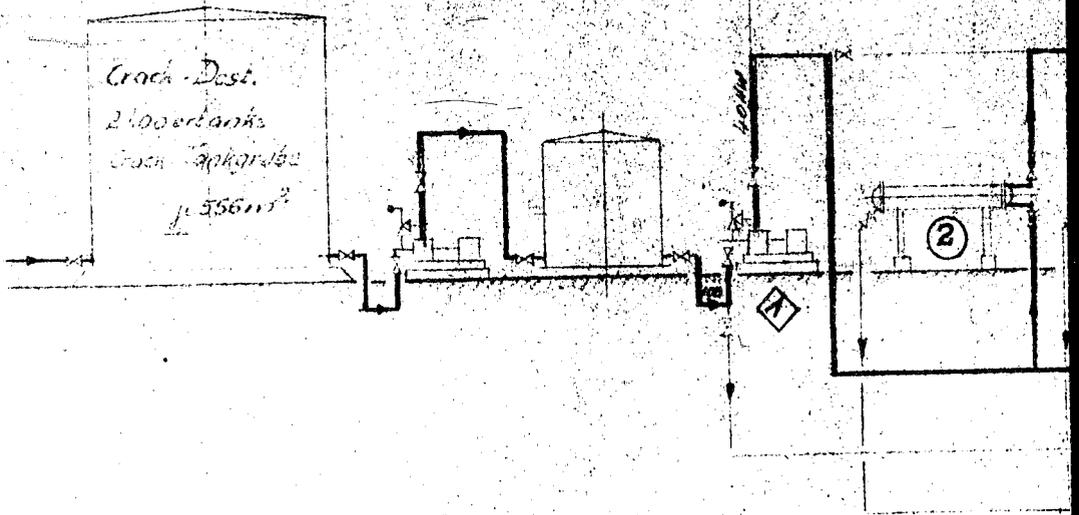
6 below 12

Farbenerklärung.

-  ~~Crab-Resin~~
-  Roh-Polymerisat
-  Fertig-Polymerisat
-  " " + Kalk + Erde
-  " " "  $AlCl_3$
-  Sludge
-  Kalkmilch
-  Sludge + Kalkmilch
-  Öl + Wasser
-  Dampf
-  Abdampf
-  Wasser
-  Luft

	Datum	Name	<u>Rhenania-Ossag</u> <u>Mineralölwerke A.G.</u> <u>Hamburg.</u>
Gez	15. 11. 40	H.O.	
Gepr			
	<u>Werk Harburg. Werkserweiterung 38</u> <u>Polymerisation</u>		<u>Whr 13835</u>
	<u>Fließ-Schema</u>		

000371





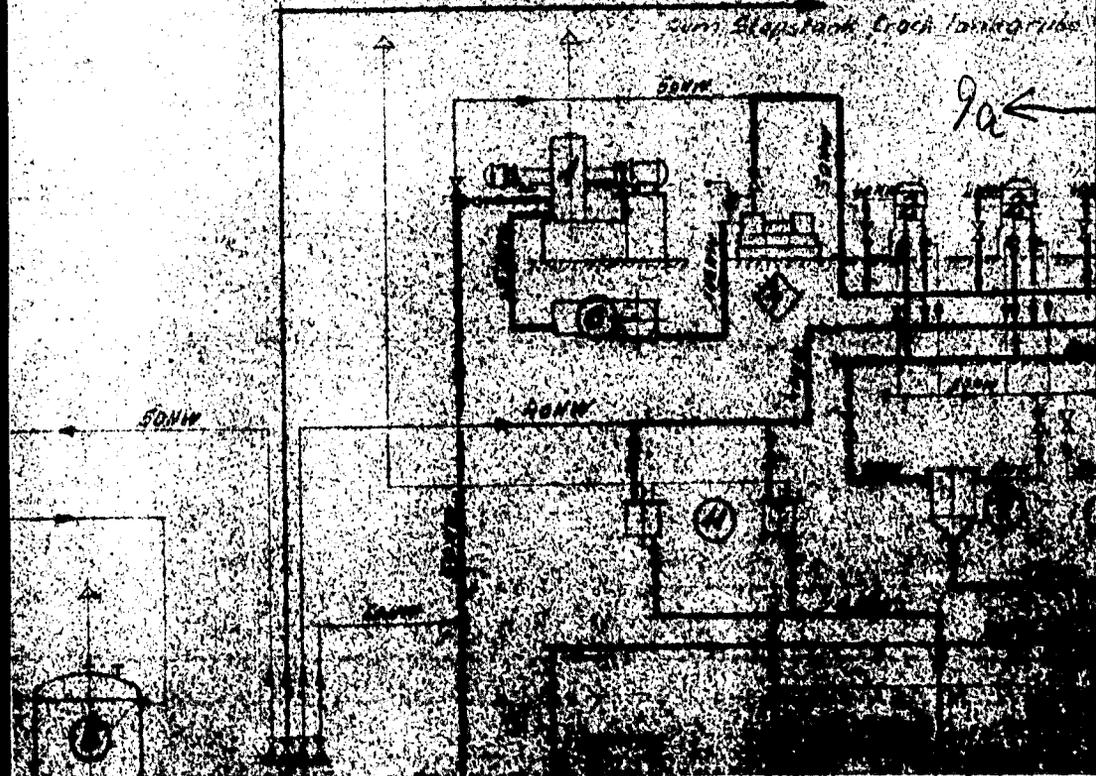
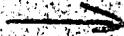
000373

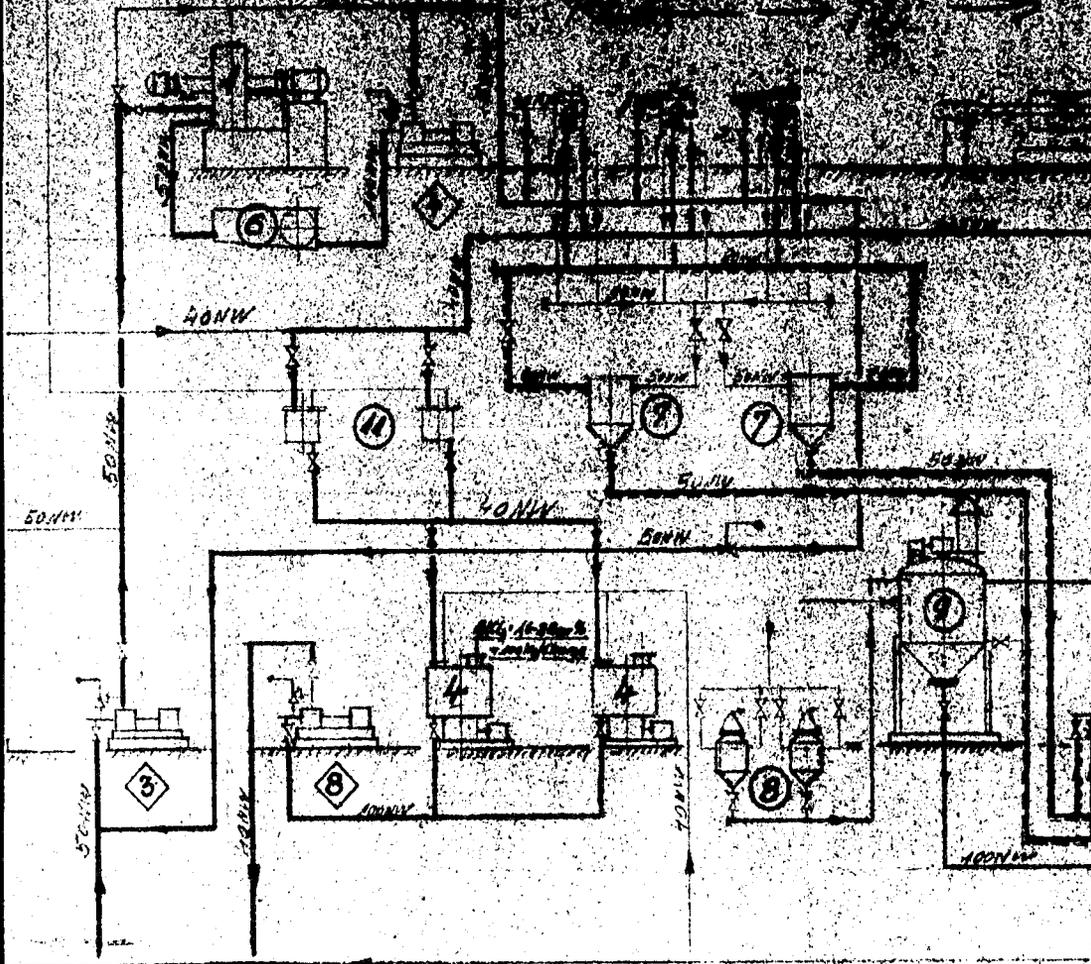
# Polymerisation

Durchsatz: 50t/Tag in je 2 Behältern

4 Chargen je 6,25t je Behälter u. Tag

9a



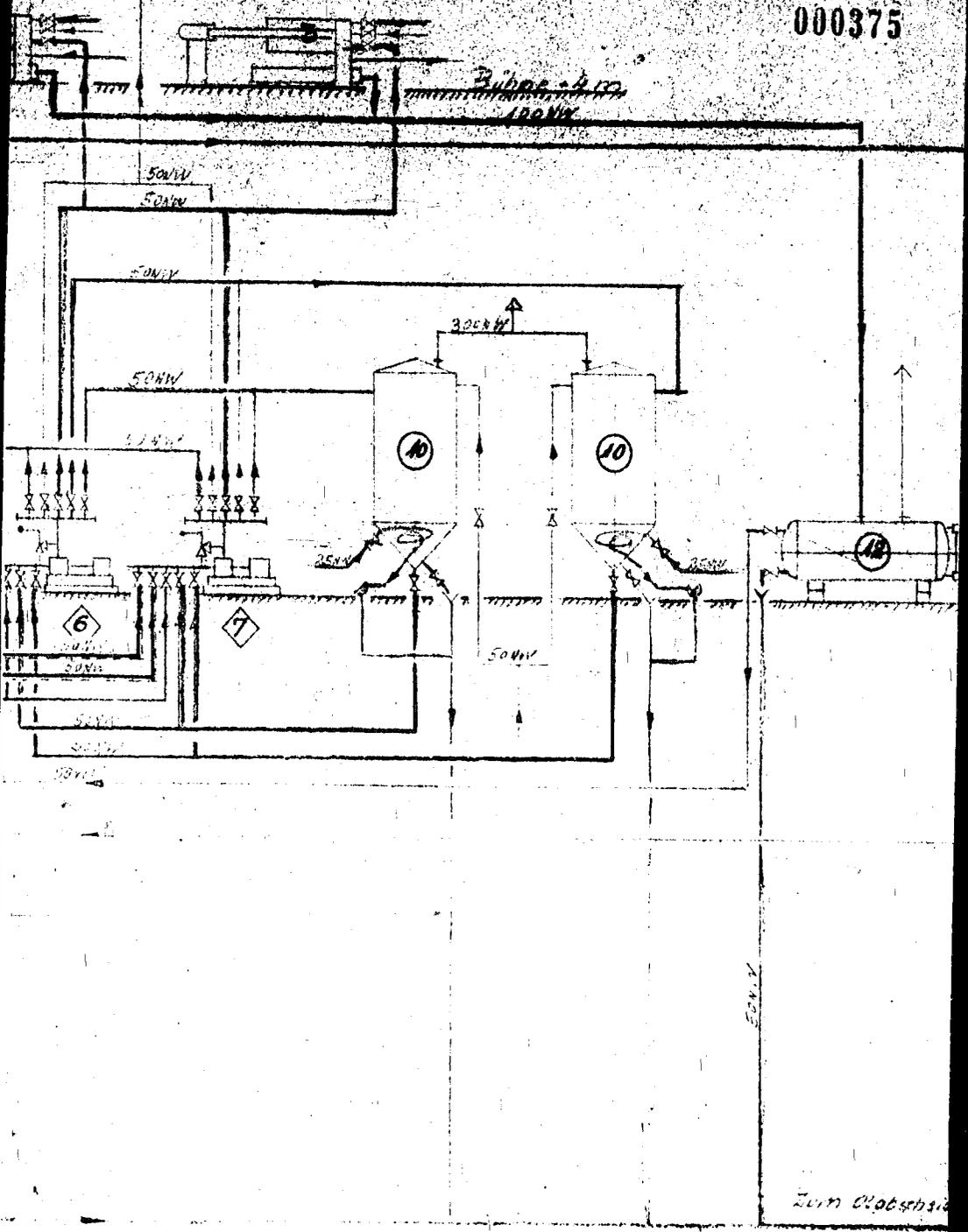


000374

10



000375



Zum Ablassen

|| →

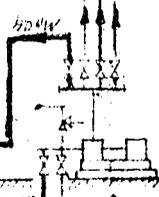
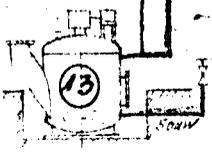
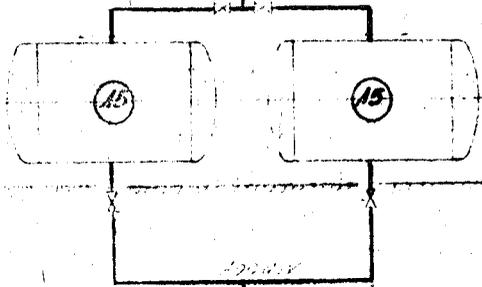
000376

125 MW

MaM: ~ 16 Gew % ~ 60 kg/Charge  
Erde: ~ 3-4 Gew % ~ 180 kg/Charge  
Paste: 1:3

40 MW

40 MW



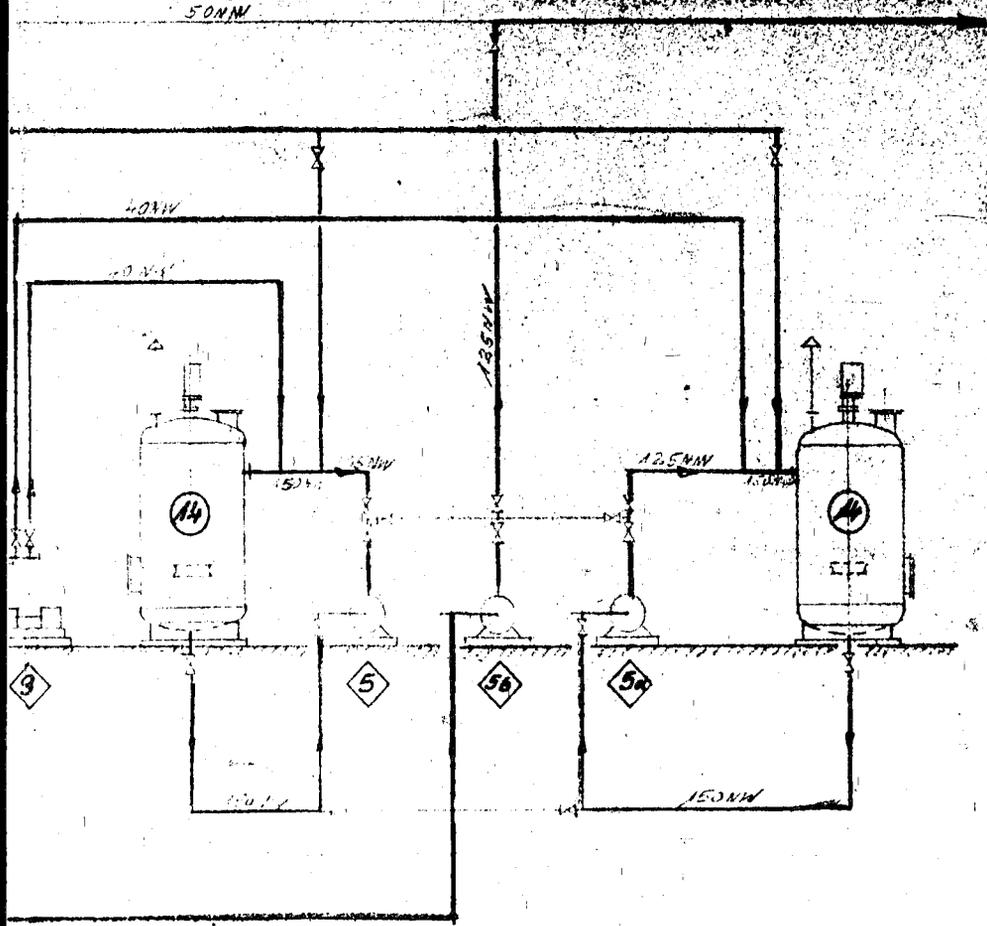
3

100 MW

12  
above 6

000377

Zwei Zylinderbehälter Alon. Des.



000378

Underground Plant,  
Sheet 1-17

Pumpe №	Pumpenbezeichnung	Pump
1	Pumpe für Lagertank	Kreise
2	Ofenspeisepumpe	Simple
2a	Ofenspeisepumpe Reservepumpe für №2	Duplex
3	Kolonnen-Absaugpumpe	Zahnrad
3a	Kolonnen-Absaugpumpe Reservepumpe für №3	
4	Pumpe für Lagertank	Kolben
5	Pumpe aus Regeltank	Zahnrad
5a	Pumpe aus Regeltank Reservepumpe f. №5, №6, №7	
6	Pumpe aus Regeltank	
7	"	
8	"	Kreise
8a	Gasölpumpe Reservepumpe für №8	
9	Pumpe für Lagertank	Kolben
11	"	
12	"	
13	"	
14	Stopspumpe	

1 - below 17

000379

Pumpenart	Fabrikat	Fördergut	Fördermenge m <sup>3</sup> /h	Förderdruck atü	Fördertemp. °C	Standort
Eiselpumpe	Weise Söhne	Bodenrückstand	20	3	40-50	Vorlage-Pumpe
plex-Pumpe	Worthington	"	3	7	40-50	Dest.-Pumpe
plex-Pumpe	Weise u. Monski	"	3	7	40-50	"
anredpumpe	Neidig	Synth. Schmier Öl	2	4-5	320	"
"	"	"	2	4-5	320	"
loerpumpe	Weise u. Monski	"	20	5	40	Vorlage-Pumpe
redpumpe	Neidig	Schw. Masch. Öl	0,5	3	250	Dest.-Pumpe
"	"	Schw. Masch. Öl Leicht. Masch. Öl Spindelöl	0,5	3	250	"
"	"	Leicht Masch. Öl	0,5	3	250	"
"	"	Spindelöl	0,5	3	250	"
Eiselpumpe	Weise Söhne	Gasöl	5	2-3	40	Vorlage-Pumpe
"	"	"	1,3	2,9	40	"
ben-Pumpe	Worthington	Spindelöl Leicht. Masch. Öl	50	12	40	"
"	"	Schw. Masch. Öl Leicht. Masch. Öl	50	12	40	"
"	"	Gasöl	50	12	40	"
"	"	Synth. Schmier Öl	50	12	40	"
"	Weise u. Monski	Slops	20	8	30	"



000381

Ort	Impuls von:	Regelt	Einbauort
mens & alske	Ofenspeiseleitung	Ofenspeisepumpe dampfseitig	Instrumententafel Dest. Pumpenhaus
"	Kolonnenkopf	Refluxmenge	"
"	Thermoelement in Brennkammer		Ofenregelraum
"	Schwimmer im Turm	Niveaustand	Druckleitung Pumpe V3
"	Thermoelement: Ofeneintritt Ofenaustritt		Ofenregelraum
"	Dampfaustritt		Instrumententafel Dest. Pumpenhaus
"	Wärmeaustauscher Austritt Kalt Produkt		
"	Wärmeaustauscher Austritt heiss Produkt		
"	Kolonnenkopf		
"	Saugleitung synth. Schmieröl		
"	im Schornstein		
"	Bierleitung		Im Freien
"	Blaende Ofen		Am Ofen
inecke	Thermoelement: Ofenaustritt	die dem Ofen zugef. Stadtgasmenge	Ofenregelraum
"	Ofenaustritt		"
"	Ofeneintritt		"
emens & alske	Turm		Instrumententafel Dest. - Pumpenhaus

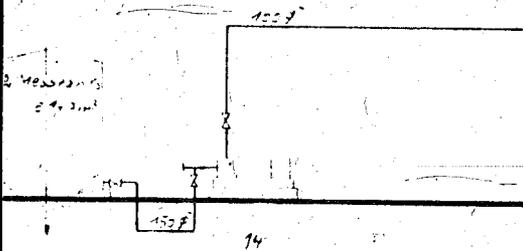
- Rückdruck  
 - Ofendampf  
 - Gasöl  
 - Spindelöl  
 - Leichtes Öl  
 - Schweres Öl  
 - Synthesch  
 - Wasser  
 - Wasser in  
 - Stopp

50f

006382



5



000383

6 - below 12

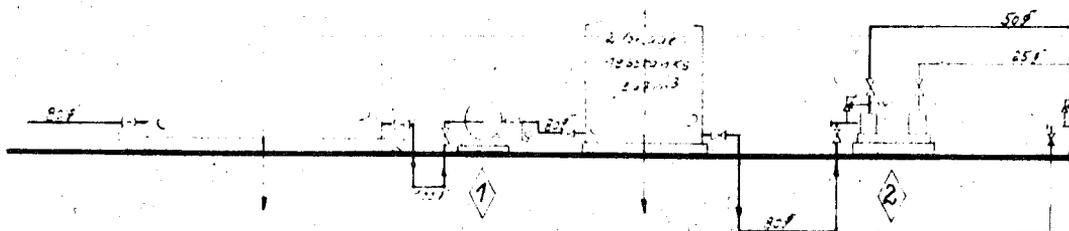
Zeichner: Gezeichnet: Geprüft:	Datum: 28. 11. 38	Name: <i>Müller</i>		<b>Rhenania-Ossag</b> Mineralwerke A.G. Werk Harburg
Maßstab: 1:100	Werk Harburg Werksverweiterung 1938 Apparatur „V“ <b>Fliesschema</b>			

000384

Бортовой Краны 500 400 Тон  
№ 3000 - 00-700

1. 2000000 55000

⑥ Therm  
70



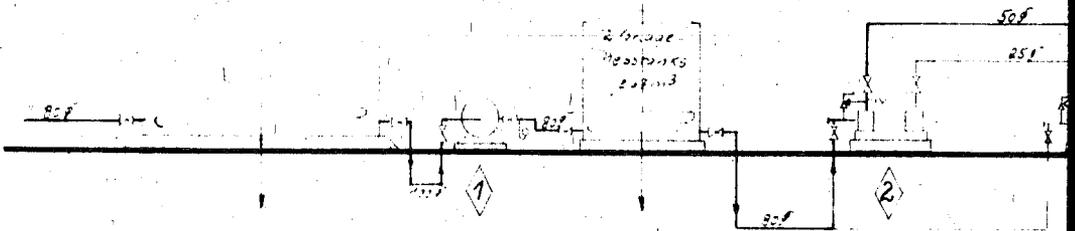
7 - above 1

000384

Systeme Kälte- und Wärme  
1/3 = 0,33    2 = 200

1 Lagerplatz 550m

⑥ Thern  
70



7 - above 1

000385

5

9

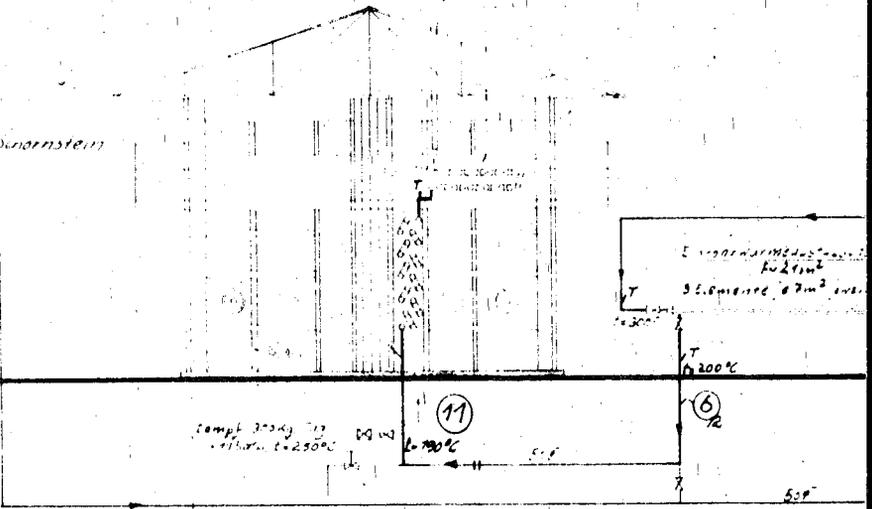
3

6

10

200 mm Mg-Oxide

Verankerung am Sandstein



2A

Sumpf 300kg 20  
Temperatur 250°C

11

6

200°C

2

50°

8

7

8

Zum Sumpf

Frischdampf

12

Ölschmier Maschine Öl 4 1/2 Tag

T 40°

T = 290°  
Ölschmier Maschine Öl 4 1/2 Tag

1000

1000

pe 20 mm - 1000

150°

2.2m

100°

32°

32°

32°

+ 9.8m

4

7

6

6

3

3a

5

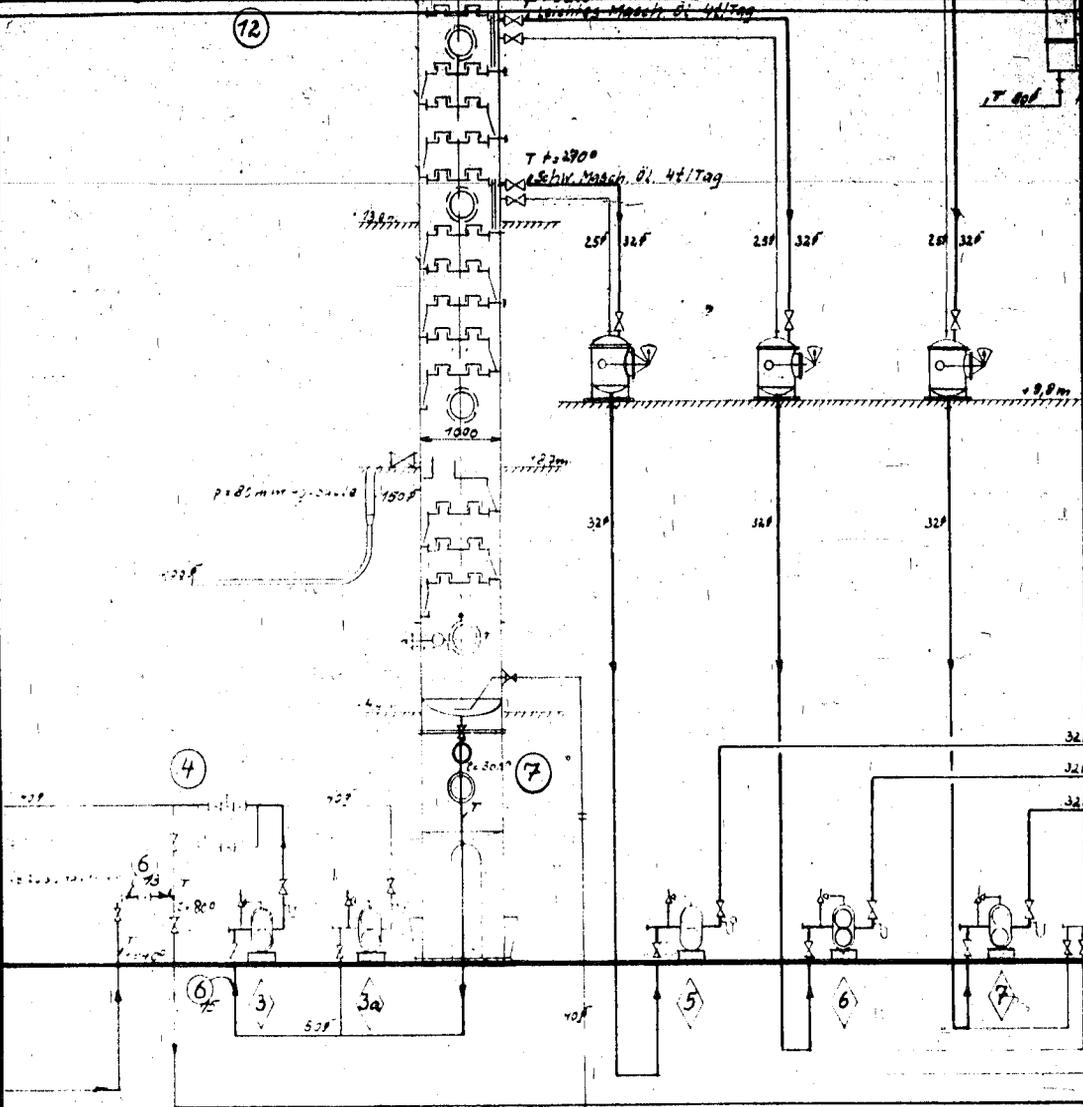
6

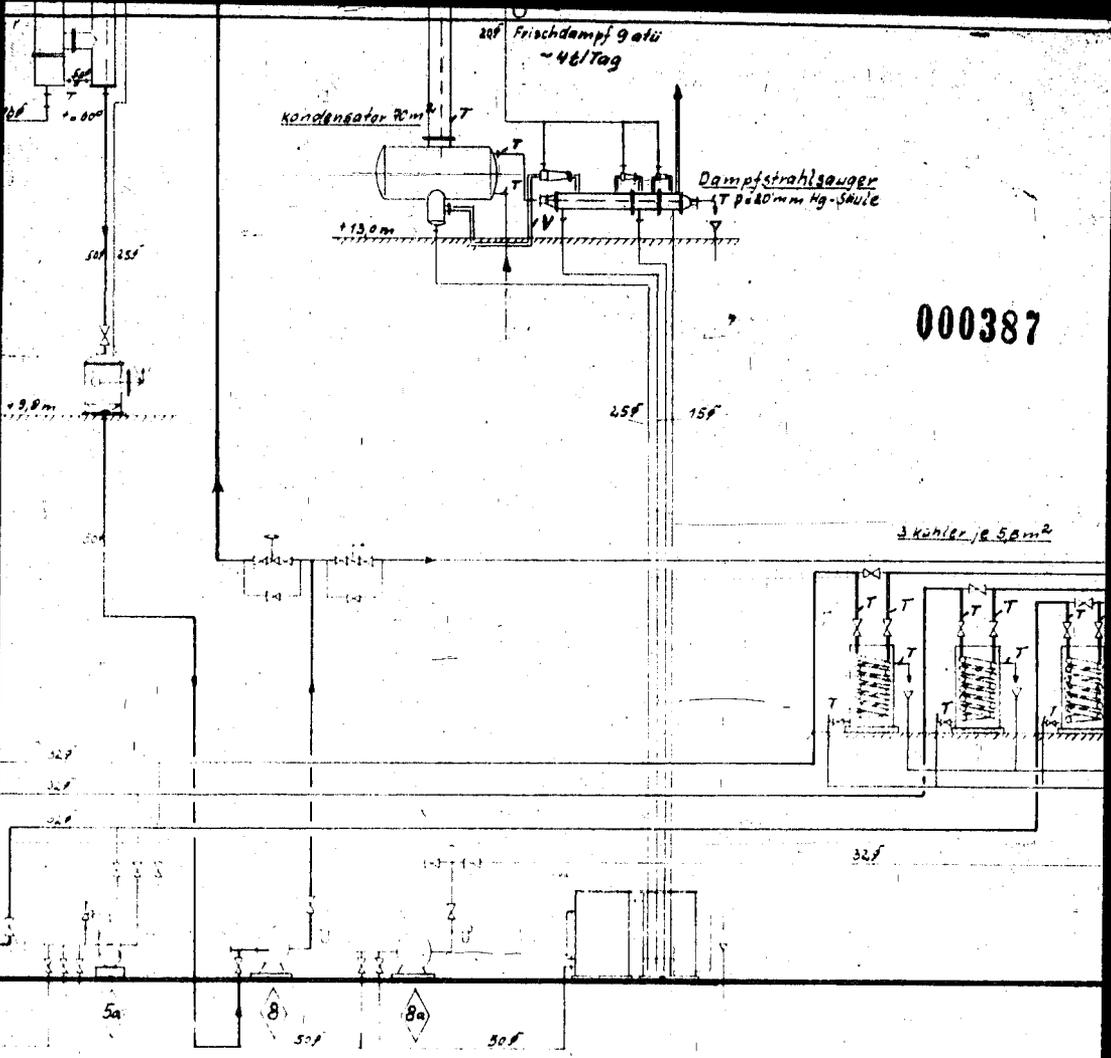
7

synthetisches Schmier Öl  
32 2 1/2 Tag

000386

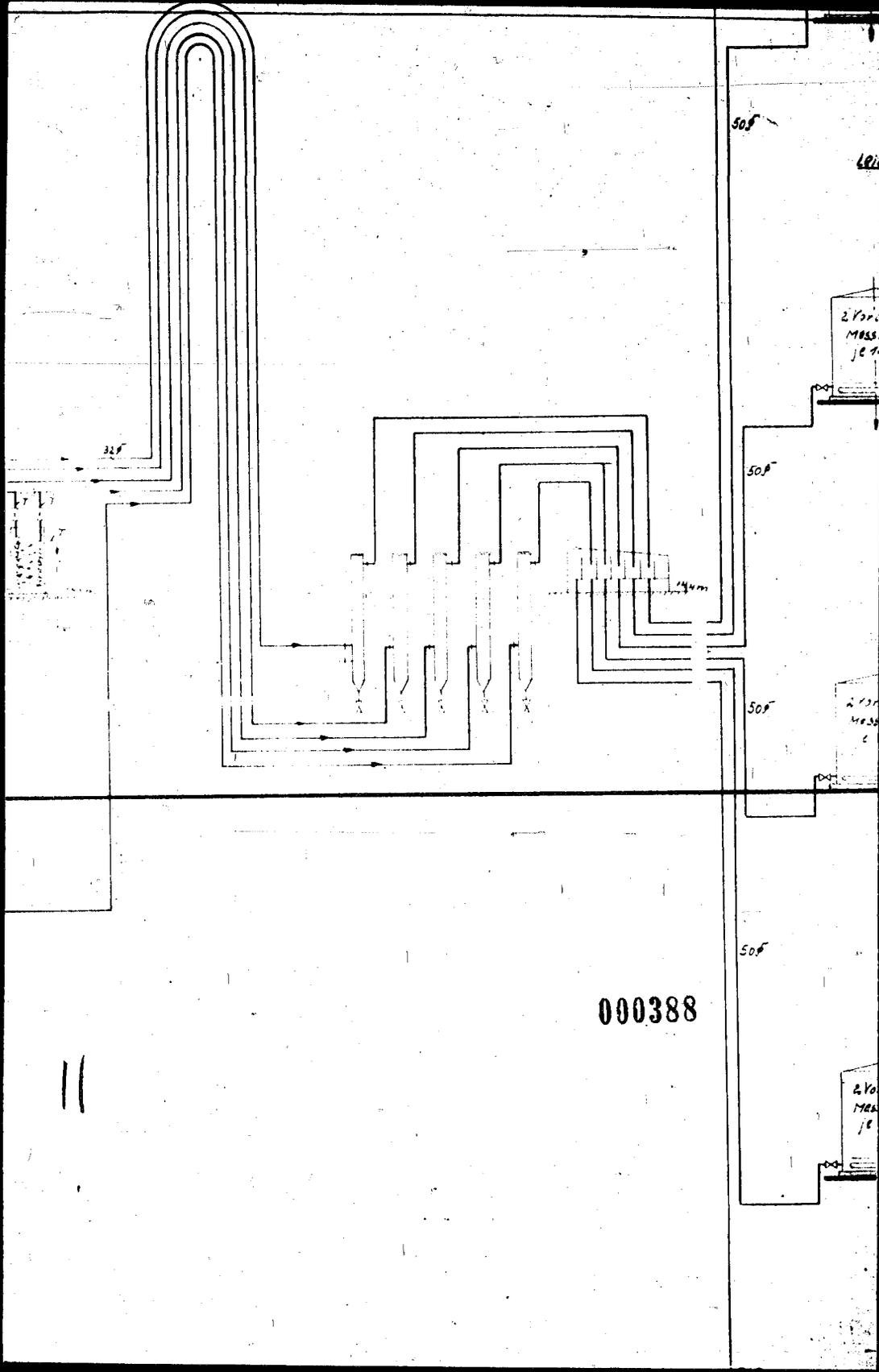
9





000387

10



50.5"

60.0"

2 Volts  
MEAS  
100

32.5"

50.5"

14.0"

50.5"

2 Volts  
MEAS  
100

50.5"

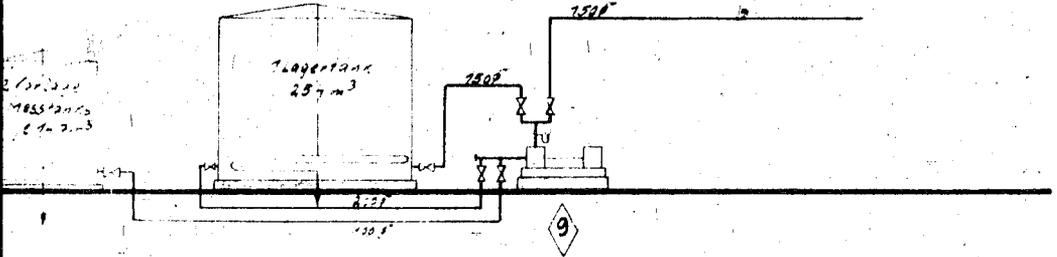
000388

11

2 Volts  
MEAS  
100

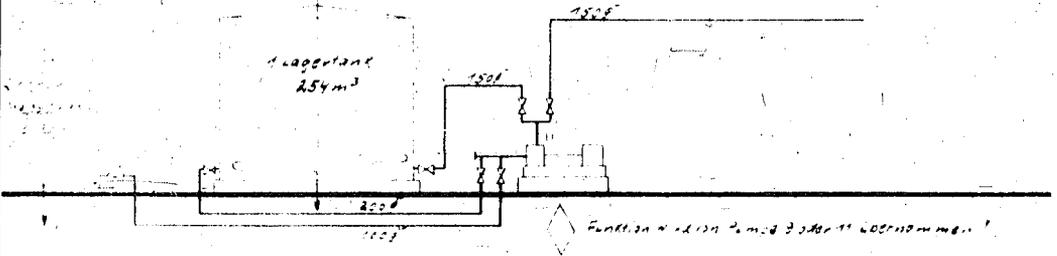
12-bekun 16

Leichtes Maschinenöl 40t/Tag  
0.3.1980



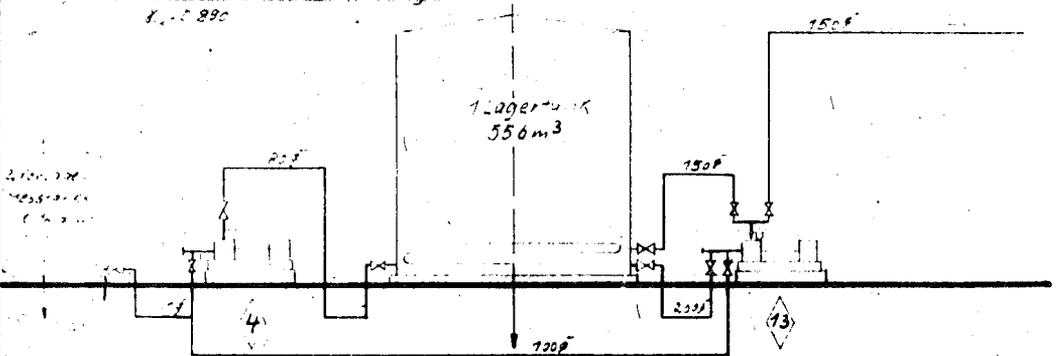
000389

Spinnfaseröl 40t/Tag  
0.3.1980



Funktion & Aufbau gemäß 3.08.81 11.02.1980

Synthesches Schmieröl 22.8t/Tag  
1.1.1980



Slops

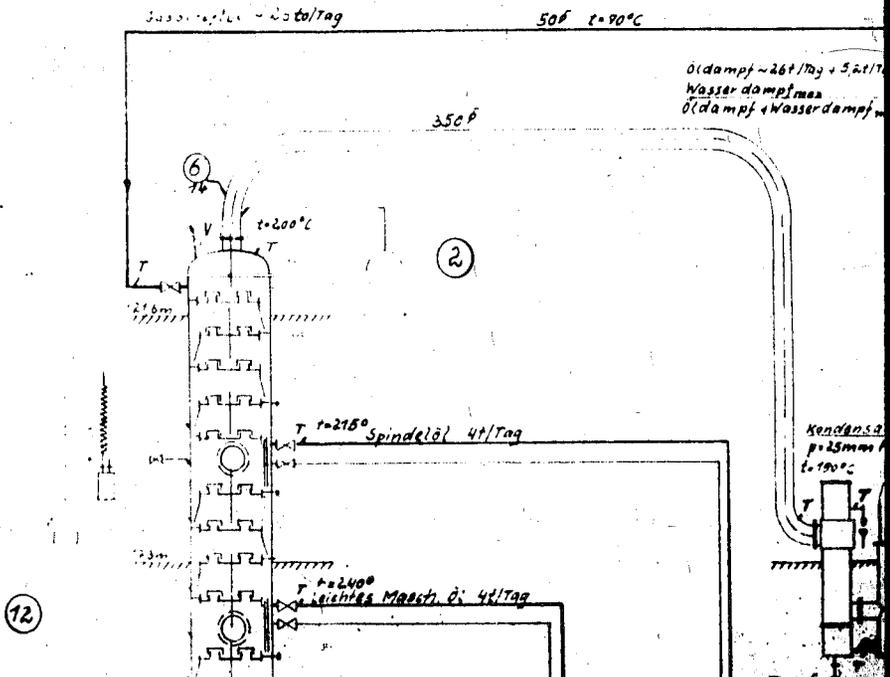
12-abzug

13 - abwe 9

000390

# Fliessschema der App

Durchsatz 40t/Tag



14 - above 10

000391

paratur „V“

1 Tag + 200 g  
530 g  
17. Mai + 100 g + 1 Tag

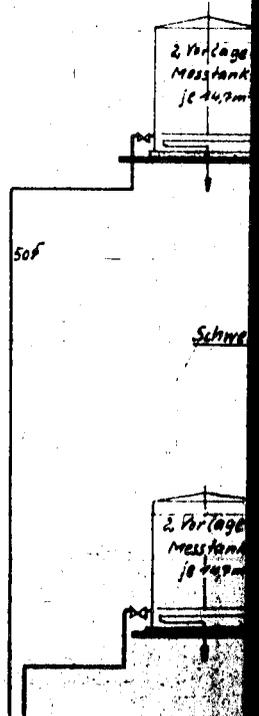
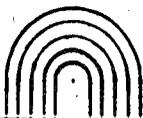
2. Tag + 200 g  
in Hg-Säule

3. Tag + 200 g

200 g Frischdampf 9 atü  
~ 4 g/Tag

15 - above 11

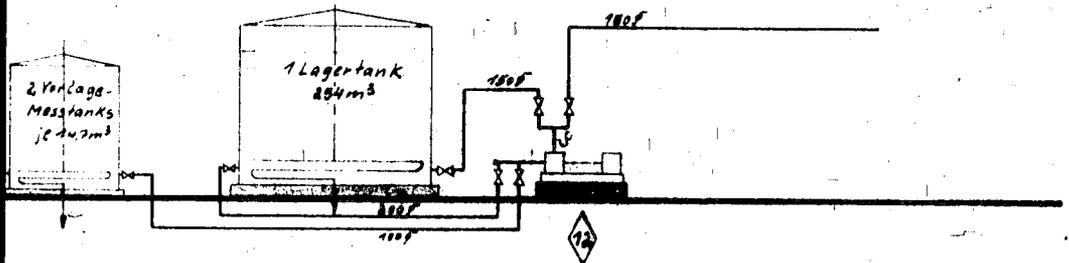
000392



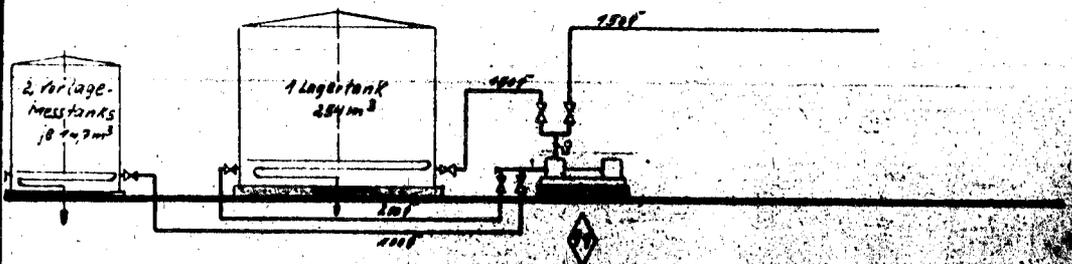
16 - abwr 12

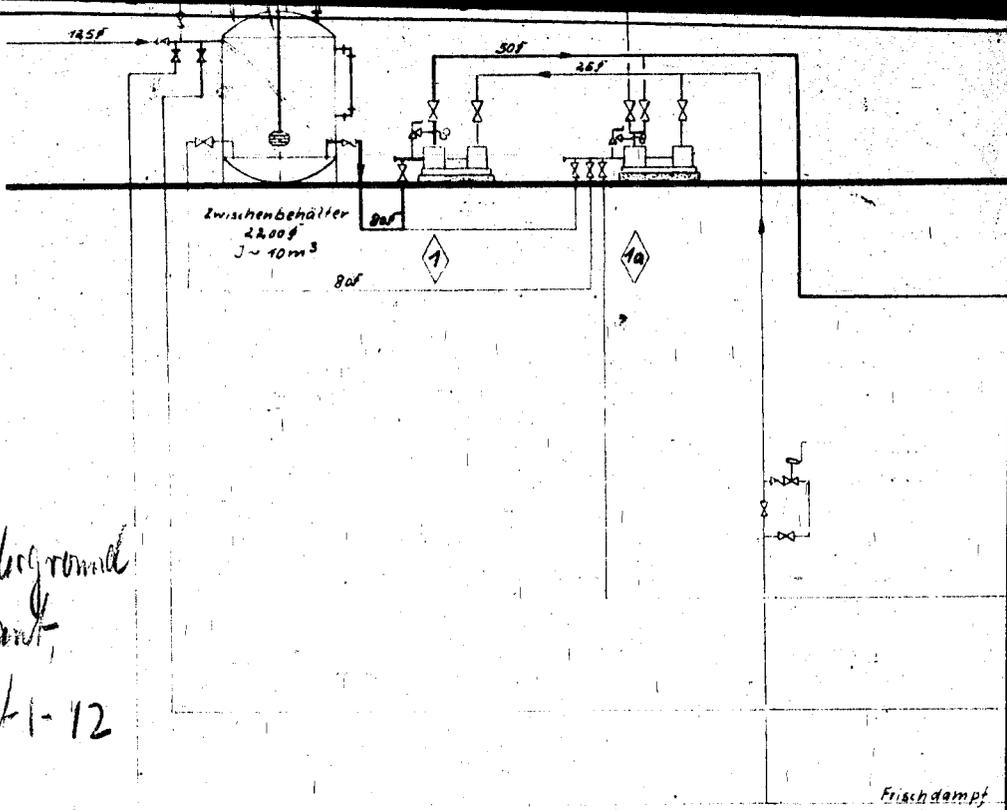
000393

Gasöl 5,2 t/Tag  
 $\rho_{15} = 0,85$



Schweres Maschinen Öl 4,0 t/Tag  
 $\rho_{10} = 1,86$





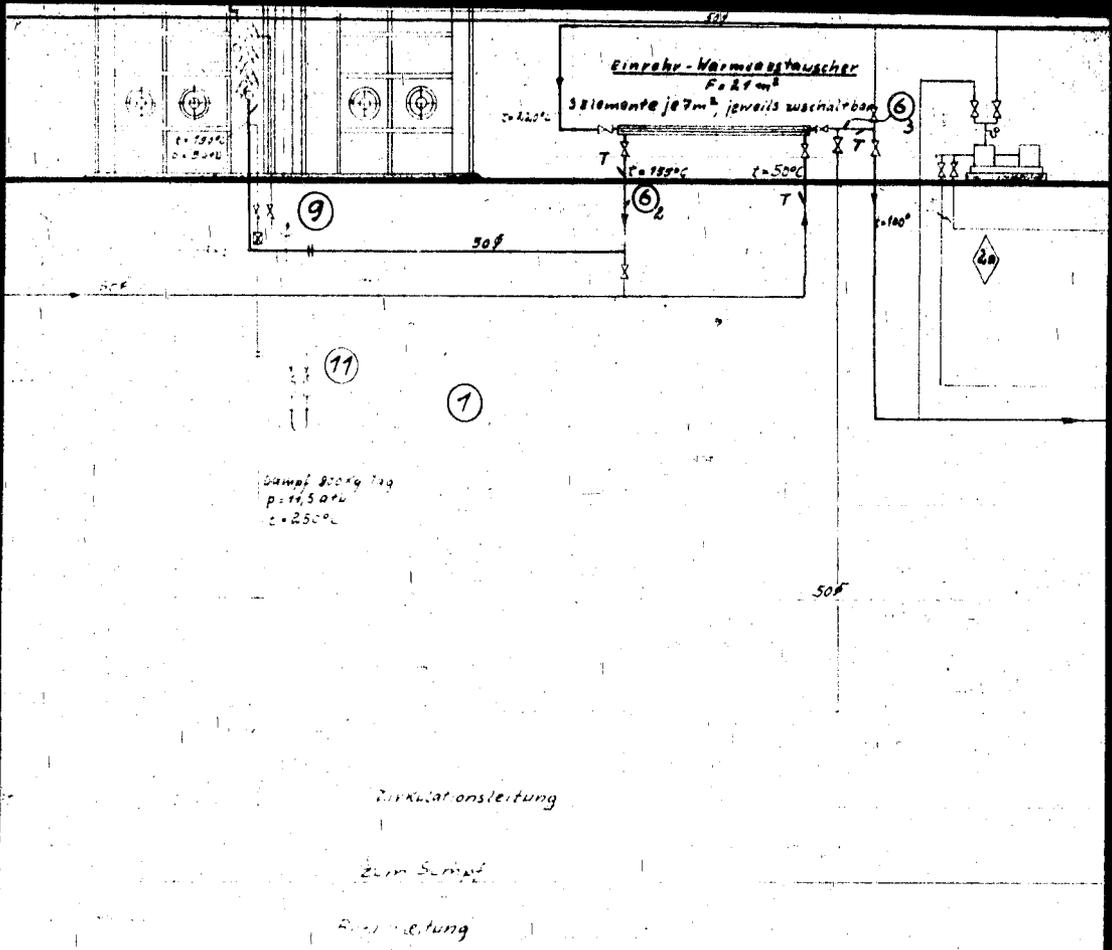
Ungergrund  
 Plant,  
 Sheet 1-12

000394



Pumpenplan

Pumpe Nº ◊	Pumpenbezeichnung	Pumpenart	Fabrikat	Fördergut	Förder ml/h
1	Ofenspeisepumpe	Kolben - Pumpe	Weise u. Moski	Polymerisat + Kalk + Erde	5
1a	Reserve Wälzpumpe	"	"	Polymerisat, Kalk + Erde + Gasöl	5
2	Kolonnen - Absaugpumpe	"	"	Bodenrückstand, N°	5
2a	Reserve	"	"	"	5
3	Refluxpumpe	Kreislauf - Pumpe	Weise Söhne	Benzin	3
3a	Reserve	"	"	"	3
4	Gasölpumpe	"	"	Gasöl	10
5	Benzinpumpe	"	Sihl	Benzin	20
6	Pumpe f. Bodenrückstand, N°	Zahnrad - Pumpe	Neidig	Bodenrückstand, N° geölt	20

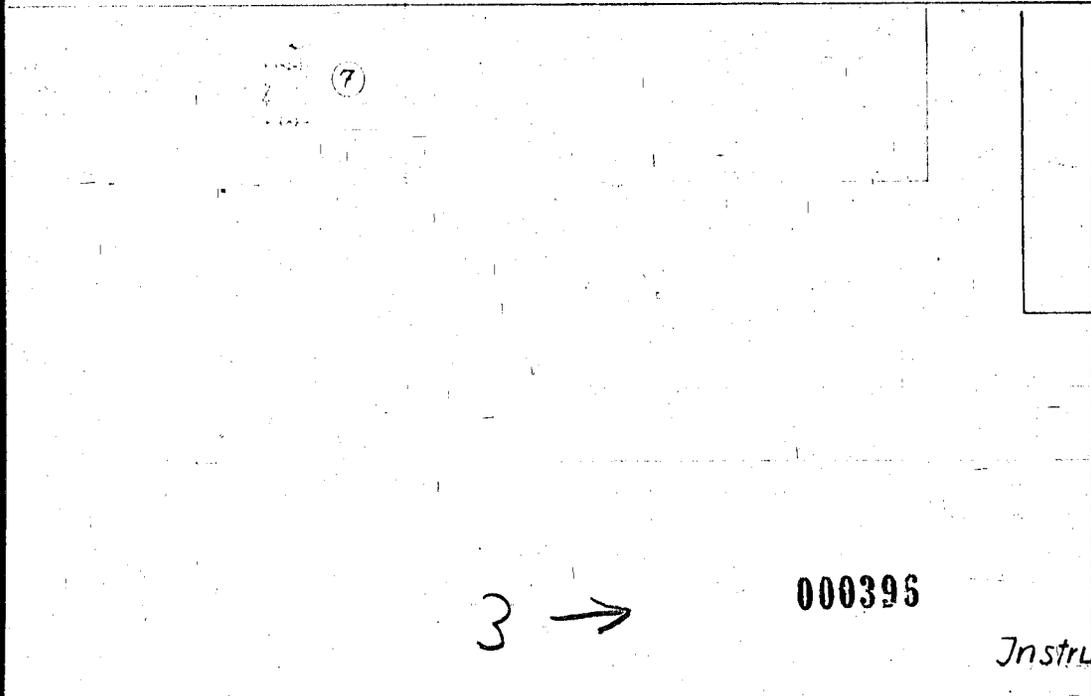
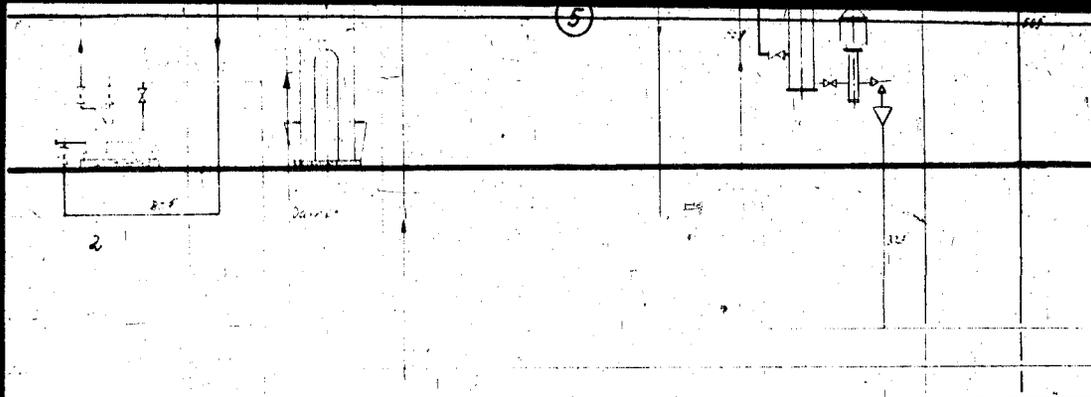


2 →

000395

Verwendete Zählröhre	Widerstand in $\Omega$	Fördertemp. $^\circ\text{C}$	Standort
5	10	50	Dest.-Pumpenhaus
5	10	50	"
5	10	250	"
5	10	250	"
3	2	40	"
3	2	40	"
10	3	40	Vorlage-Pumpenhaus 2
20	2	20	Dest.-Pumpenhaus
0	3	60	Vorlage-Pumpenhaus 2

Instrument N <sup>o</sup>	
1	Luftges
2	Temp Ofen 1
3	Temp Ofen 2
4	Luftges
5	Dampf
6	Temp

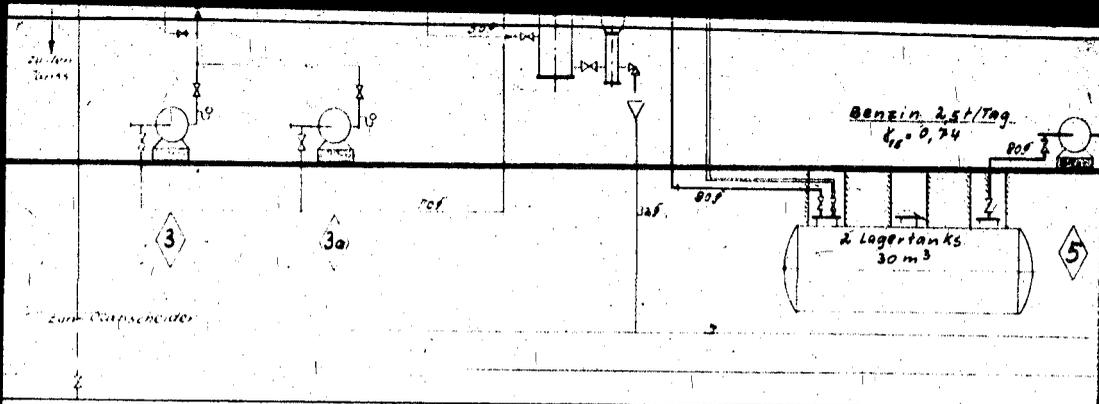


3 →

000395

Instru

Bezeichnung	Fabrikat	Impuls von:	Regelt:	Einbauplatz
gest. Durchsatzmengenregler schreibend	Siemens & Halske	Ofenspeiseleitung	Ofenspeisepumpe dampfseitig	Instrumententisch Best.-Pumpenhaus
Temperaturschreiber für neutr. Hs- u Ofenaustritttemp.	"	Thermoelement: Ofeneintritt Ofenaustritt		Ofenregelraum
Temperaturschreiber Raumtemp. (mit App. V <sup>o</sup> )	"	Thermoelement in Brennkammer		"
Stged. Temperaturregler	"	Kolonnenkopf	Refluxmenge	Instrumententisch Best.-Pumpenhaus
ampfschreiber	"			Im Freien
Temperaturanzeiger	"	Thermoelemente		Instrumententisch Best.-Pumpenhaus
	"	1. Öldampfaustritt		"
	"	2. Wärmeaustauscher Austritt Kalt		"
	"	3. Wärmeaustauscher Austritt heiss		"
	"	4. Kolonnenkopf		"
	"	5. Leitung		"

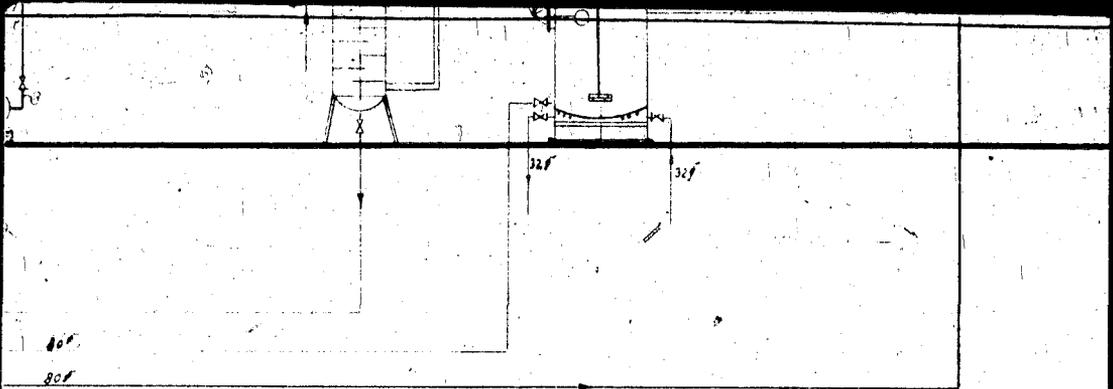


LI →

000397

Instrumentenplan

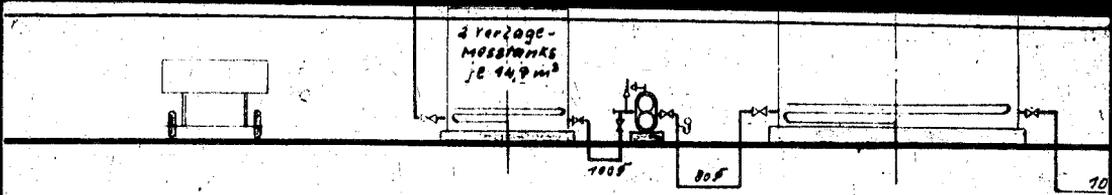
Ort	Instrument Nr.	Bezeichnung	Fabrikat	Impuls von:	Rel.
Instrumentenhaus		6. AUSTRIH Nebenkolonne	Siemens & Halske		
Instrumentenhaus		7. AUSTRIH Hauptkolonne	"		
Instrumentenhaus		8. am Schornstein	"		
Instrumentenhaus		9.	"		
Instrumentenhaus		10.	"		
Instrumentenhaus	7	Luftgesteuertes Regelventil	"	Schwimmer im Turm	Niveau
Instrumentenhaus	8	Temperaturregler	Reinecke	Thermoelement: Ofenaustritt	Gaszuf.
Instrumentenhaus	9	Druckanzeiger	"	Ofenabgasleitung	
Instrumentenhaus	10	"	"	Ofenaustrittleitung	
Instrumentenhaus	11	Dampfdruckanzeiger	Siemens & Halske		



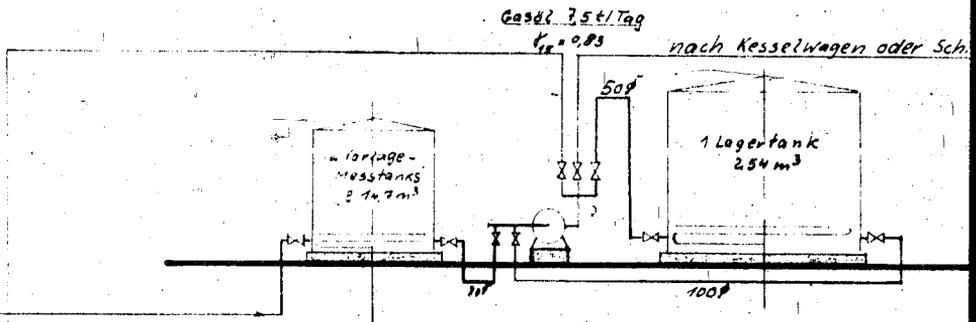
5 →

000398

Bezeichnet:	Einbauort
	Instrumententafel
	Dest.-Pumpenhaus
	„
	„
	„
zustand	Dampfleitung Pumpe R & S
Luhr Ofen	Ofenregelraum
	„
	„
	Am Ofen



6



4

112

000399

6  
betriebs 12

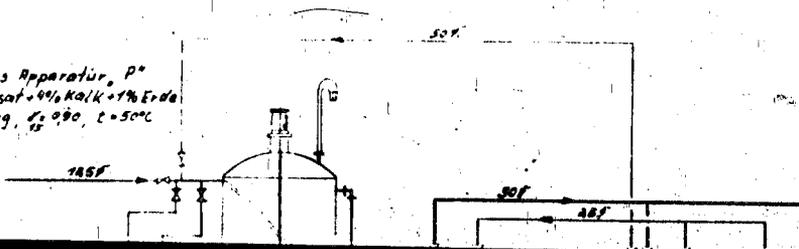
M  
above)



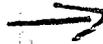
000490

⑤ Thermoclement im

Rus Apparatur, P\*  
Polymerisat. 4% Kalk + 1% Erde  
50g/Tag,  $d = 90$ ,  $t = 50^{\circ}C$



8



000401

(3)

(2)

(8)

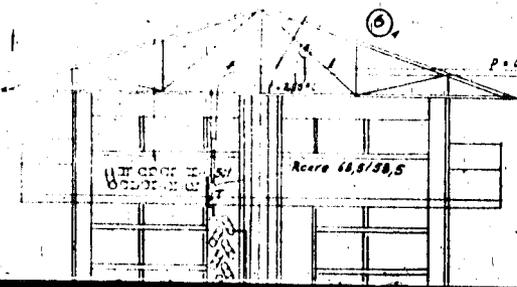
ent im Fuers

(10)

(6)

P = 0,5 mlu

sf



sf

Einkehr-Wärmegestaltung

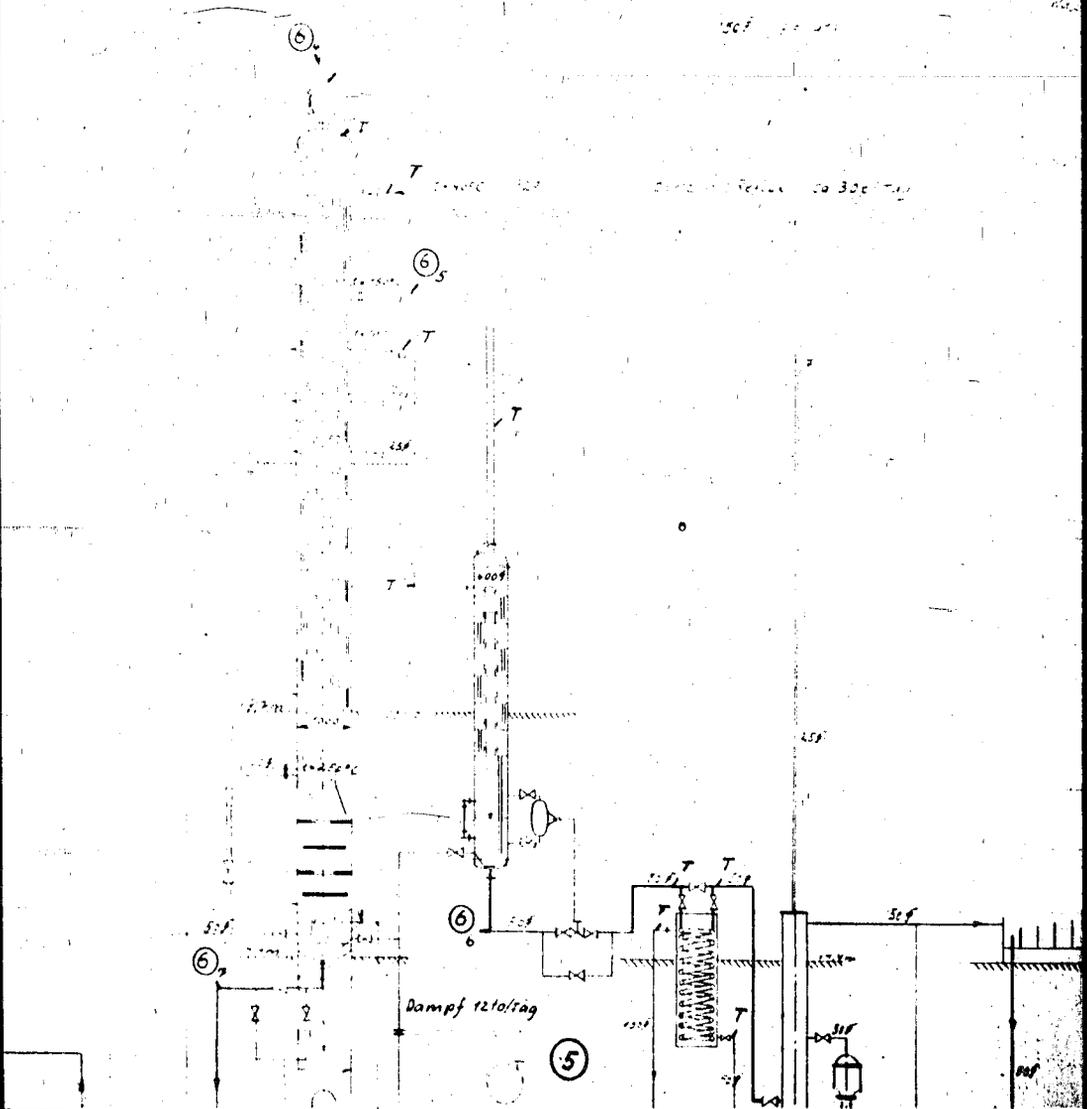
S. 20

# Fliessschema der Appa

Durchsatz 50t/Tag

g →

000402

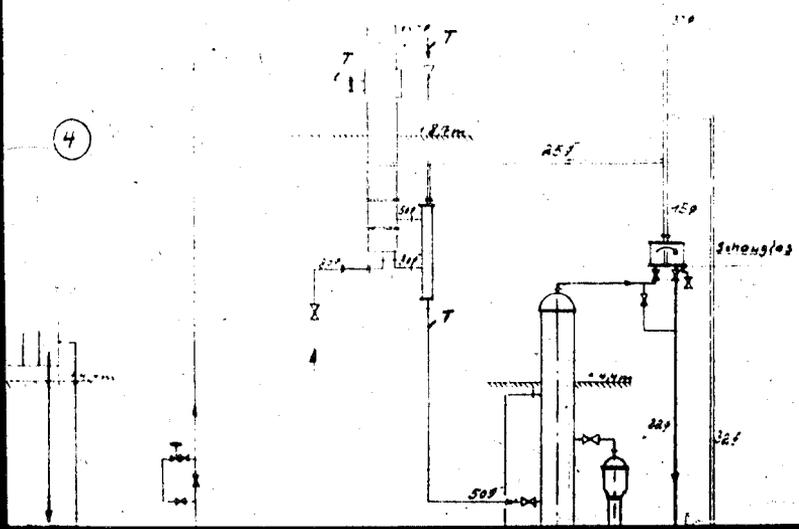


ratur A'

10 →

000403

Kondensator 39,5 m<sup>2</sup>





12

above 6

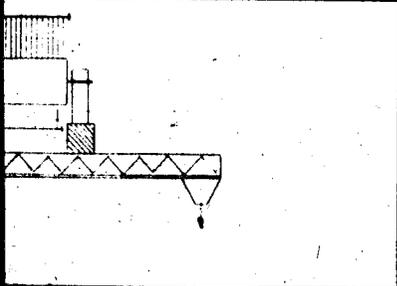
000495

- Polymerisat + Kalk + Erde
- Oldampf
- Gasöl, Gasöldampf
- Benzin, Benzindampf
- Bodenrückstand, H<sup>1</sup>
- Wasser
- Wasserdampf

Vertikalfilter

eines Filters ca 20 m<sup>3</sup>/24h  
 eines Filters 12 m<sup>2</sup>

200



Bodenrückstand H<sup>1</sup> 40 l/Tag

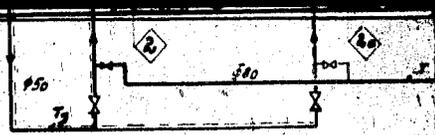
45 - 98

1 Lager tank  
550 m<sup>3</sup>



150

1



$60 \frac{m^3}{24h} = 3,3 \frac{m^3}{h}$   
 Sp. gew  $d_{70} = 0,76$   
 $d_{15} = 0,8$

↑  
 Connect with 8

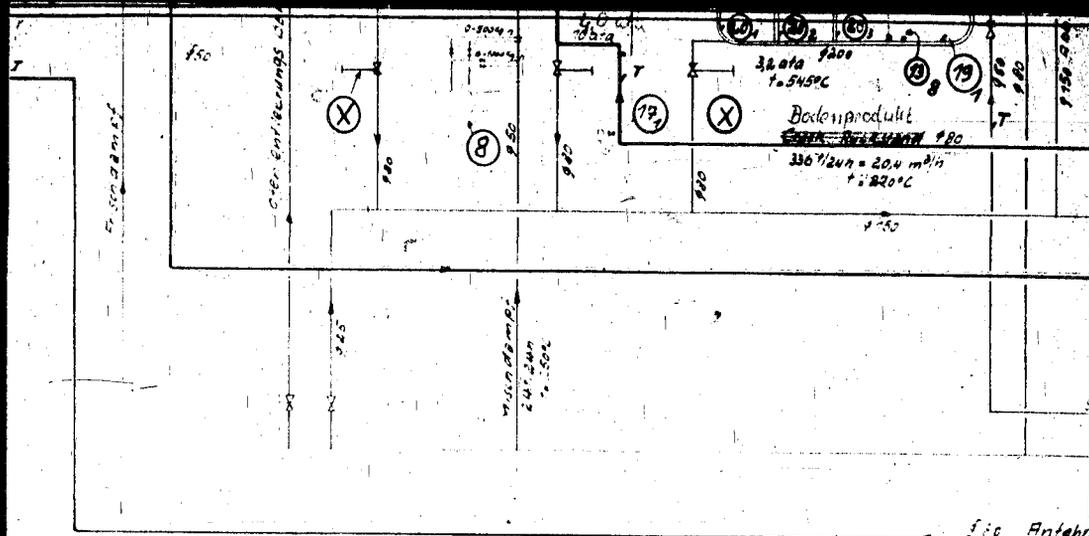
000406

X Absperrventile mit Handbedienung mittels Kegelradantrieb

Underground Plant,  
 Sheet 1-14

**Pumpenplan**

Pumpe No	Pumpenbezeichnung	Pumpenart	Fabrikat	Fördergut	Förderma
1	Aufmischpumpe Reserrepumpe: EP 23	Kolbenpumpe	Odesse	Fertig-Wachs	30
2	Speisepumpe	" Simplex	Worthington	"	
2a	Wälzpumpe Reserve für Pumpe No 2	" Simplex	"	"	
3	Ofencirculations-u. Speisepumpe	Dow Pumpe	"	Bodenprodukt u. Fertig-Wachs	20
3a	Ofencirculations-u Speisepumpe Reserve für Pumpe No 3	" " "	"	"	20
4	Recirculationspumpe	Kolbenpumpe	Weise u. Menski	Crack-Rückstand	
4a	Recirculationspumpe Reserve für Pumpe No 4	"	"	"	
6	Refluxpumpe f. Dephlegmat.	Kreiselpumpe	Weise Söhne	Crack-Destillat	
6a	Refluxpumpe. Reserve für Pumpe No 6	"	"	"	
8	Abschreckwasserpumpe	"	"	Wasser	
8a	Abschreckwasserpumpe Reserve für Pumpe No 8	"	"	"	3
9	Förderpumpe für Crack-Destillat	Kolbenpumpe	Weise u. Menski	Crack-Destillat	5
10	Förderpumpe für Crack-Rückstand	"	Worthington	Crack-Rückstand	4
11	Slops Pumpe Reserve für Pumpe 9 u 10	"	Weise u. Menski	Slops	2
12	Slops Pumpe	"	"	"	



2

000407

2

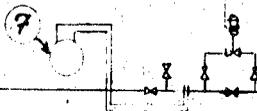
ermenge m³/h	Druck atü	Fordertemp. °C	Standort
0-40	4-5	70	Vorlage-Pumpenh. I
4	4	70	Crack-Pumpenhaus
4	4	70	"
10-25	10	300	"
10-25	10	300	"
8	7	350-400	"
8	7	350-400	"
15	5	30	"
15	5	30	"
5	6	30	"
30-40	7	30	"
50	4	30	Vorlage-Pumpenhaus II
20	12	30	"
20	8	30	"
4	4	30	Am Sumpf

Instrument No
1
2
3
4
5
6
6b
7
8
9
10
11
12
13
13a

Anfahr Produkt

Rutilan  
d<sub>15</sub> = 500  
d<sub>100</sub> = 0,8

für Abschreckwasser  $Q = 2 \text{ m}^3/\text{Tag} = 3 \text{ m}^3/\text{h}$



T 13

Frischdampf

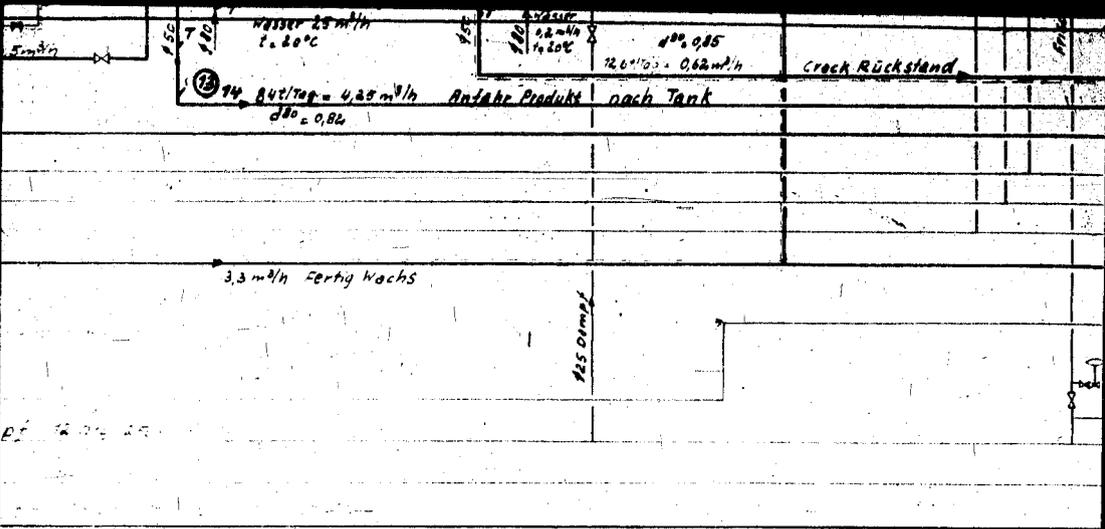
Erhitzer  $Q = 42 \text{ kWh} = 600^\circ\text{C}$   
 $Q = 466 \text{ kWh} = 250^\circ\text{C}$

— 3

000408

3 —

nt	Bezeichnung	Fabrikat	Impuls von:	Regelt:	Einb
	Luftgest Niveaustandsregler	Siemens & Halske	Boden Dephlegmator	Depleg - Speisepumpe dampfseitig	Instrum Stütz
	Mengenschreiber	"	Speiseleitung Fertig-Wachs		Instrum Crack-P
	Luftgesteuerter Mengenregler	"	Ofenspeiseleitung	Ofenspeisepumpe dampfseitig	
	Flüssigkeitsstandsreiber f. Ev I	"	Boden Evaporator I		Stüt Bühr
	Flüssigkeitsstandsschreiber f. Ev II	"	Boden Evaporator II		Stüt Bühr
	Temperaturregler	"	Thermoelement: Öldampfaustr.	durch Wasserzugabe Öldampf-temperatur	Instrum Crack-
	Temperaturschreiber	"	Thermoelement: Öldampfaustritt		
	Abschreckwassermesser	"	Wasserzuleitung		
	Mischdampfmesser	"	Dampfzuleitung: Ofenteil I		Instrum Stütz
	Luftgest. Dampfmenregler	"	Dampfzuleitung: Ofenteil E		
	Luftgest. Temperaturregler	"	Thermoelement: Kopf Dephleg.	Refluxmenge	Instrum Crack-
	Mengenmesser f. Crackgas	"	Crackgasleitung		
	Zweifach-Temperaturschreiber	"	Thermoelement: Ofenteil I: Ein- u. Austritt		Instrum Ofen
	Temperatur-Kompensationsanzg	"	20 Thermoelemente:		Instrum Crack-
		"	Fertig-Wachttg. vor Dephlegmat.		



000409 **Instrumentenplan**

Ort	Instrument No. ○	Bezeichnung	Fabrikat	Impuls von:
Instrumententafel Verüstfuss	13 <sub>2</sub>	Temperatur-Kompensationsanzug	Siemens & Halske	Bodenproduktleitg. Dephlegm.
Instrumententafel Pumpenhaus	13 <sub>3</sub>	"	"	Öldampfaustritt: Ofenteil I
"	13 <sub>4</sub>	"	"	Bodenrückstandleitg. Evap. I
Vergerüst ne: 8,7m	13 <sub>5</sub>	"	"	" Evap. E
Vergerüst ne: 4,4m	13 <sub>6</sub>	"	"	" nach Kühler
Instrumententafel Pumpenhaus	13 <sub>7</sub>	"	"	Öldampfaustritt aus Evap. I
"	13 <sub>8</sub>	"	"	" Ofenteil E
"	13 <sub>9</sub>	"	"	" vor Evap. II
Instrumententafel Verüstfuss	13 <sub>10</sub>	"	"	" aus Evap. II
"	13 <sub>11</sub>	"	"	" aus Dephleg.
Instrumententafel -Pumpenhaus	13 <sub>12</sub>	"	"	Öldampfleitung Konvektionskammer-Ofenteil I
"	13 <sub>13</sub>	"	"	Frischdampfleitung
Instrumententafel Regelraum	13 <sub>14</sub>	"	"	Anfahrproduktleitg. nach Kühler
Instrumententafel Pumpenhaus	13 <sub>15</sub>	"	"	am Schornstein
"	13 <sub>16</sub>	"	"	Reflexleitung nach Dephleg.

6 6a

88

f 180 Abblasleitung v. Sicherheitsventile  
 f 150 Abblasleitung v. Apparatur und offen  
 f 150 Slop-leitung

Anfahrleitung 450

③

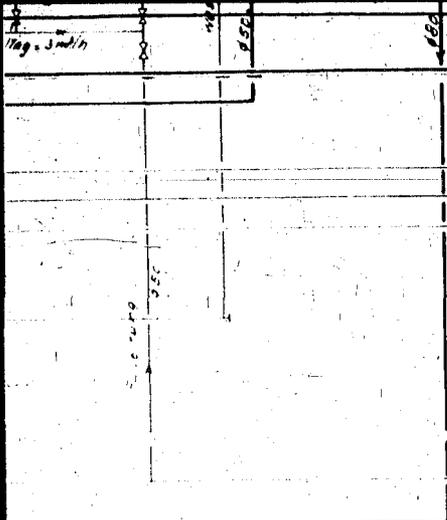
Friscn-Wasserleitung

-5

000410

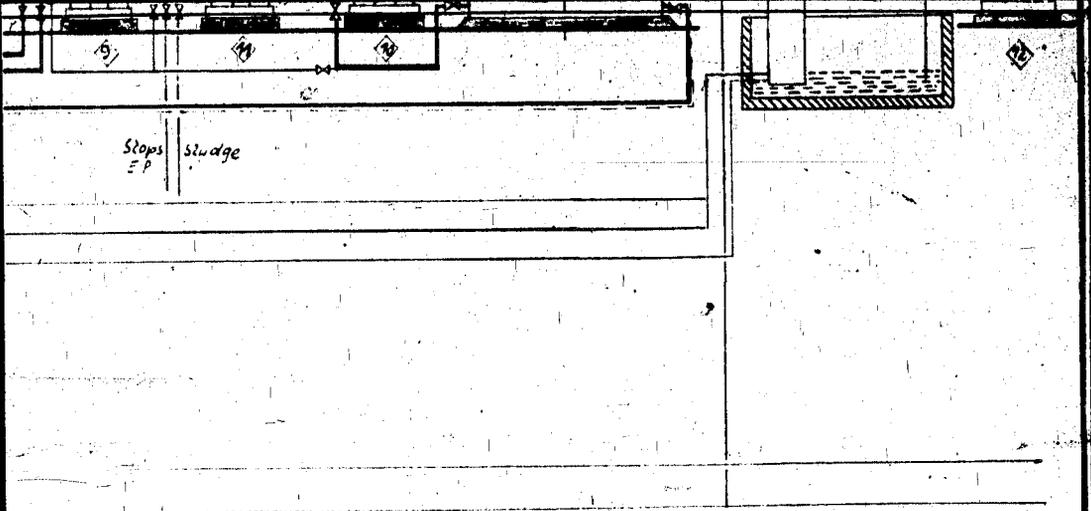
5

Regelt	Einbauort	Instrument No. ○	Bezeichnung	Fabrikat	In
	Instrumententafel Crack-Pumpenhaus	13 <sub>17</sub>	Temperatur-Kompensationsanzeig	Siemens & Halske	
	"	13 <sub>18</sub>	"	"	
	"	13 <sub>19</sub>	"	"	
	"	13 <sub>20</sub>	"	"	
	"	14	Temperaturschreiber (4-fach) für Feuerraum	"	Thermo
	"	15	Zweifach-Temperaturschreiber	"	Th Ofent
	"	16	Druckschreiber Ofenkammer E	"	Öldampf
	"	17 <sub>1+2</sub>	Druckanzeiger	Reinecke	
	"	18 <sub>1+2</sub>	"	"	
	"	19 <sub>1+2</sub>	Temperaturregler	"	Thermo
	"	20	Temperatur-Kompensationsanz	Siemens & Halske	6 Th
	"	20 <sub>1</sub>			Öldar
	"	20 <sub>2</sub>			
	"	20 <sub>3</sub>			
	"	20 <sub>4</sub>			
		21	Druckregler	Siemens & Halske	



000411

Impuls von	Regelt	Einbauort
		Instrumententafel Crack-Pumpenhaus
		"
		"
		"
Elemente im Feuerraum		Instrumententafel Ofenregelraum
Thermoelement		"
Teil II Ein- u Austritt		"
Leitung von Ofenteil II		Instrumententafel Crack-Pumpenhaus
Ofenteil I		Instrumententafel Ofenregelraum
Ofenteil II		"
Elemente Ofenaustritt	die dem Ofen zugef Stadtgasmenge	"
Thermoelemente		Ofen: Bühne
Impfaustritt Ofenteil II		"
"		"
"		"



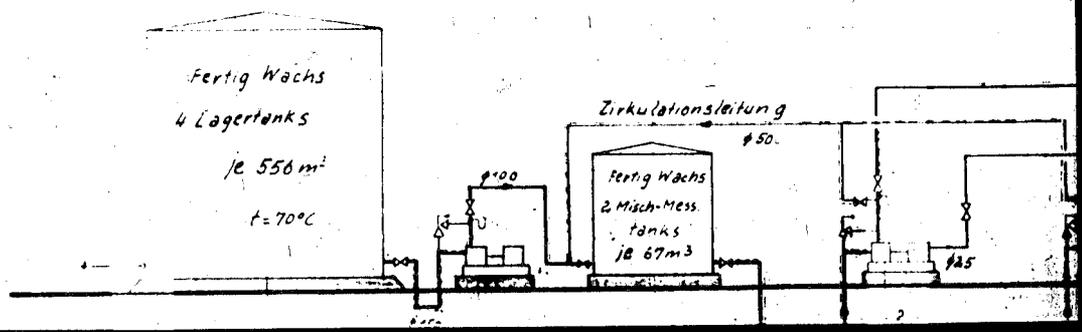
— 7

000412

8

000413

Rohrleitungen mit Dampf mantel



000414

9

— 9 (abw 2)

Öldampf = 326 t/Tag

1 = 4600 280 m<sup>3</sup>/h v = 2,5 m/sec

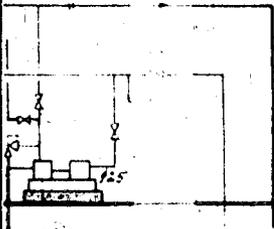
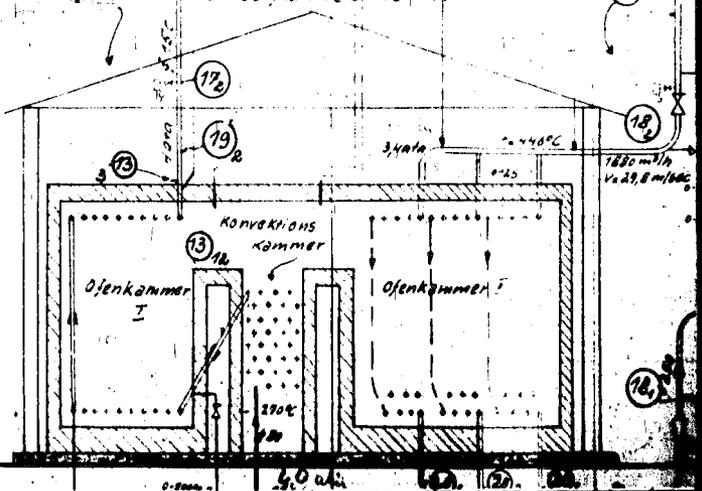
Öldampf = 336 t/Tag  
Wasserdampf 24  
350 t/Tag

Öldampf = 326 t/Tag  
Wasserdampf 24  
350 t/Tag 1,9,96

Crack-Ofen  
Wärmeaufnahme = 4400 kcal/h

13 Thermometer aus Quarzstein  
15

Temperatur 330°C





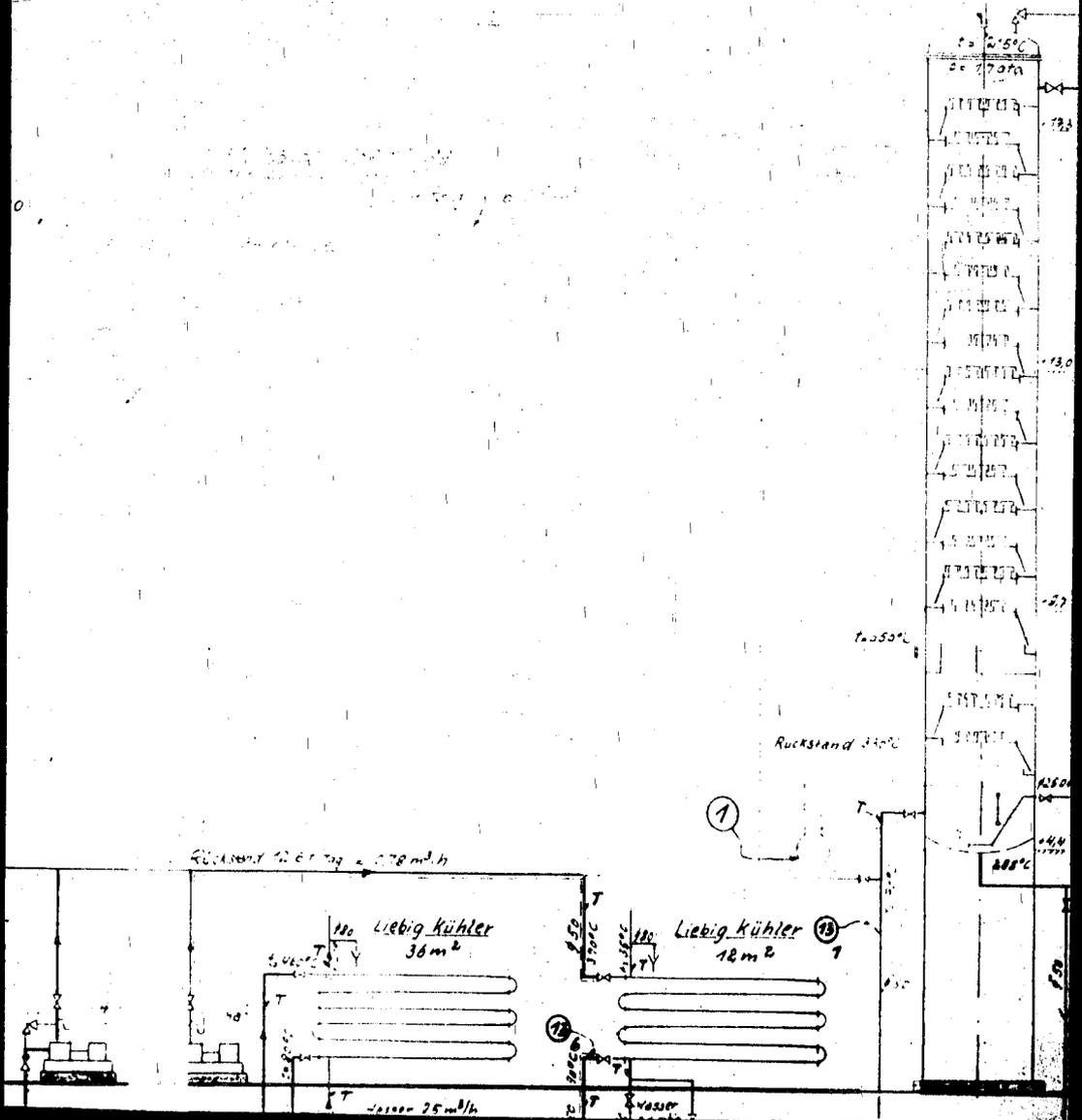
# LUFT APPARATUR

Umsatz 60 t/Tag

000416

Dephlegmator

t = 215



12

000417

12-

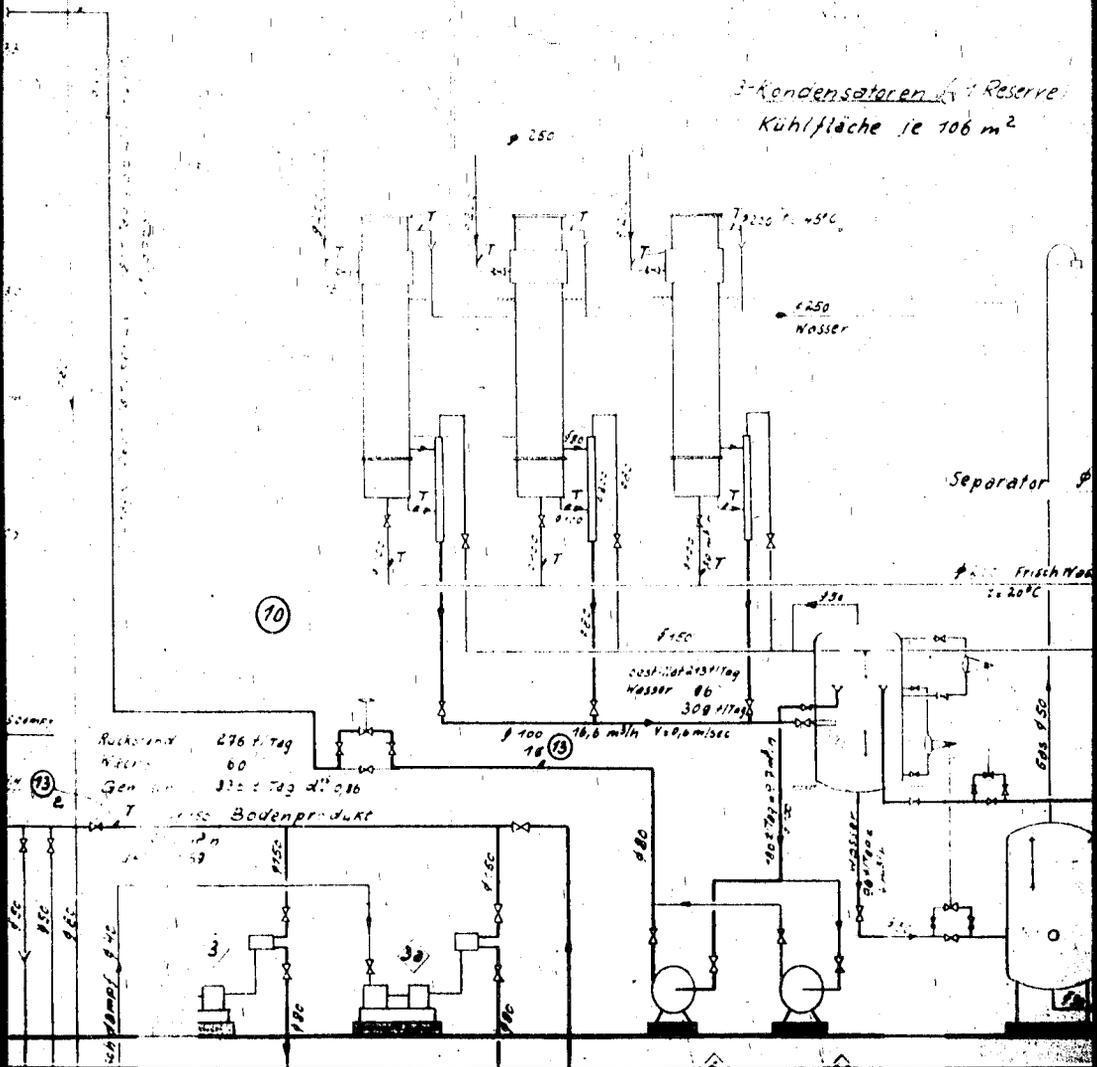
$\text{Siedampf } 47,4 \cdot 180 = 2274 \text{ kg/h}$   
 $\text{Wasserdampf } 76$   
 $3234 \cdot 100 = 6370 \text{ m}^3/\text{h}$

Ø 200

13

30 m/sec

3-Kondensatoren  $\times 1$  Reserve  
 Kühlfläche je 106 m<sup>2</sup>



13

13

000418

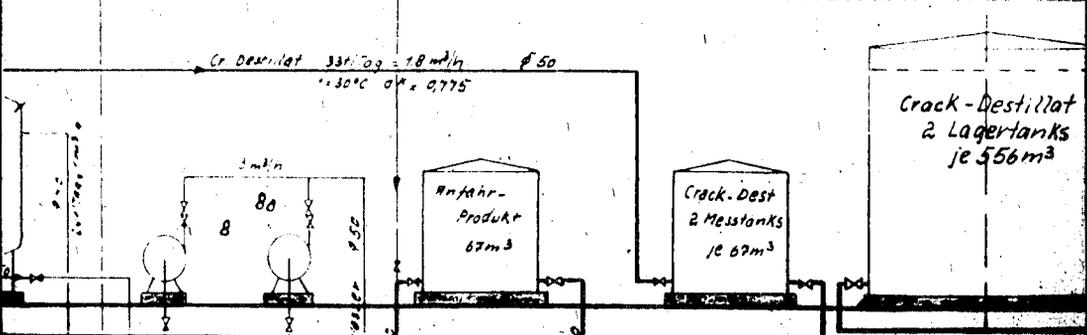
(17)

Ø 1700 x 3000

Wasser

3150 Crack Gas 744 ° 100 2.750-9  
 356 m<sup>3</sup>/h  
 2° 105 kg/m<sup>3</sup>  
 25 mm 4gS

Wasserbehälter Ø 1700 x 3000



14 (above 7)

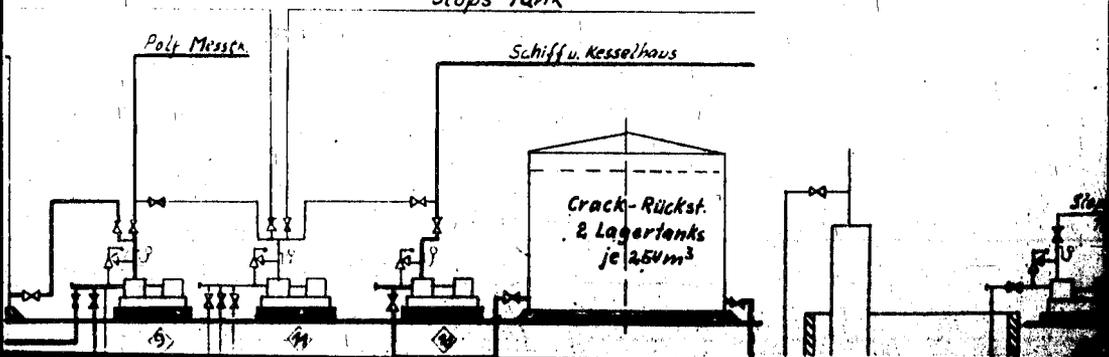
000419

2 Ofen im Kesselhaus

Slops Tank

Polz Messer

Schiff u. Kesselhaus



000420

End of bag 3998

Bag 3518

000421

Target 30/Opportunity

Gendorf

1. Paper on Cyclopolyolefines.
2. Personal history of Dr. Julius W. Reppe, principally concerning his contributions in the field of acetylene chemistry.
3. Further details of Dr. Reppe's activities in diverse fields of organic chemistry.

Return to British War Ministry

000422

Über Cyclopolyolefine

Bag 3518

Target 30/Opportunity - Gendorf

Item 1

# Inhaltsverzeichnis

Über Cyclopolycyclolefine

000423

Seite

- A. Einführung
- B. Cyclooctatetraen
  - I. Herstellung und physikalische Eigenschaften des Cyclooctatetraens
  - II. Reaktionen des Cyclooctatetraens
    - 1. Reaktionen des Cyclooctatetraens nach Typ I
      - a) Katalytische Hydrierung
      - b) Reaktion mit Iersäuren
      - c) Reaktion mit Wassergas
      - d) Einwirkung von Alkalimetallen
    - 2. Reaktionen des Cyclooctatetraens nach Typ II und III
      - a) Aromatisierung nach Typ II unter weiterer Aufspaltung des Vierrings und nach Typ II
      - b) Reaktion nach Typ II unter Erhaltung des Vierrings
        - α Halogenierung des Cyclooctatetraens
        - β Diensynthesen mit Cyclooctatetraen
    - 3. Polymerisation des Cyclooctatetraens, sowie seiner Dihalogenierungsprodukte
- III. Verweidungsmöglichkeiten des Cyclooctatetraens

Über Cyclopolyolefine.

000424

A. Einführung.

Durch die klassischen Arbeiten Berthelots ist es bekannt geworden, dass Acetylen bei hohen Temperaturen eine pyrogene Kondensation unter Bildung von Aromaten eingeht. Berthelot <sup>1)</sup> konnte bei der pyrogenen Behandlung des Acetylens neben Benzol Naphtalin, Diphenyl und andere aromatische Kohlenwasserstoffe gewinnen. Nach Berthelot hat sich noch eine grosse Zahl von Forschern mit der Polymerisationsfreudigkeit des Acetylens und der hierdurch gegebenen Möglichkeiten zur Synthese wertvoller Verbindungen beschäftigt. Erwähnt seien nur die Arbeiten von R. Meyer <sup>2)</sup> und N. Zelinski <sup>3)</sup> und neuerdings von R. Schwarz <sup>4)</sup>, der die pyrogene Kondensation des Acetylens im Abschreckrohr vornahm und eine Steigerung der Ausbeuten an Benzol und Toluol ergeben konnte. Auf einem grundsätzlich anderen Weg gelang es Kiewland unmittelbar vom Acetylen ausgehend dessen aliphatische Polymere, Vinylacetylen, Divinylacetylen, Äthynylbutadien etc. herzustellen.

Unsere eigenen Arbeiten auf dem Acetylen-Gebiet zeigten nun die erstaunliche Tatsache, dass es unter Verwendung bestimmter Katalysatoren möglich ist, vier oder auch noch mehr Acetylen-Moleküle zu cyclischen Polyenen zu kondensieren.

1) Compt. rend. 111, 471, (1890); An. chim. phys. (4) 9, 446 (1866), (4) 12, 54 (1867); An. 139, 273 (1866).

2) B. 45, 1609 (1912); 46, 3183 (1913); 47, 2765 (1914); 50, 422 (1917); 51, 1571 (1918); 53, 1261 (1920).

3) C. 1925 I. 1170; B. 57, 264, 1924, Compt. rend 177, 882, (1924).

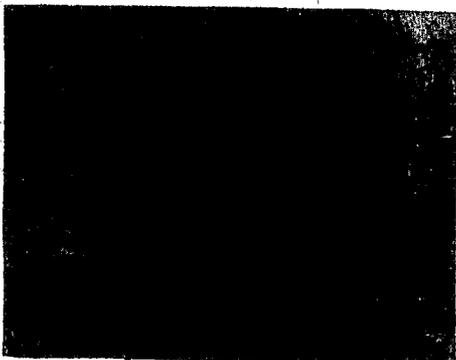
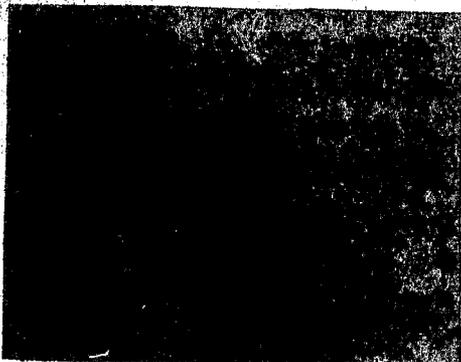
4) Journ. prakt. (2) 156, 205, (1940); 159, 1 (1941); 161, 137 (1942) B. 75, 2012 (1942)

Es ist auf diese Weise möglich geworden, das Cyclooctatetraen Willstätters, das bisher infolge seiner ausserordentlich schwierigen Zugänglichkeit nur eine ausgesprochene Laboratoriumskuriosität geblieben ist, in beliebigen Mengen unmittelbar aus Acetylen leicht herzustellen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass Cyclooctatetraen, dessen Umwandlungsprodukte auch wirtschaftliches Interesse haben, eines Tages technisch in grossen Mengen hergestellt wird. Bietet doch die neue Synthese und erstmalig einen Weg, um auch von der technischen Seite her in das Gebiet des Achtrings vorzudringen.

Willstätter und Mitarbeiter <sup>5)</sup> haben auf einem ausserordentlich langwierigen und mühsamen Wege zwecks Nachprüfung der Thiele'schen Valenztheorie erstmalig das Cyclooctatetraen synthetisiert und hinsichtlich seines ungesättigten Charakters näher untersucht. Willstätter und Mitarbeiter gingen hierbei von einem Naturprodukt, einem Alkaloid der Reihe des Granatapfelbaumes, dem Pseudopelletierin, aus, in dem der Achtring bereits vorgebildet ist. Durch Hydrierung, mehrfache erschöpfende Methylierung, Einföhrung von Doppelbindungen durch Destillation der quaternären Ammoniumbasen gelangten sie schliesslich zum Cyclooctatrien, das durch Bromierung, Austausch des Broms gegen Dimethylamin, weitere erschöpfende Methylierung und schliesslich Destillation der freien Ammoniumbase in Cyclooctatetraen übergeföhrt wurde. Aus 100 kg Granatapfelbaumrinde konnten auf diese Weise 100 g Pseudopelletierin und hieraus schliesslich 3-4 g Cyclooctatetraen gewonnen werden.

5) Berichte 44, 3442 und Berichte 48, 5518.

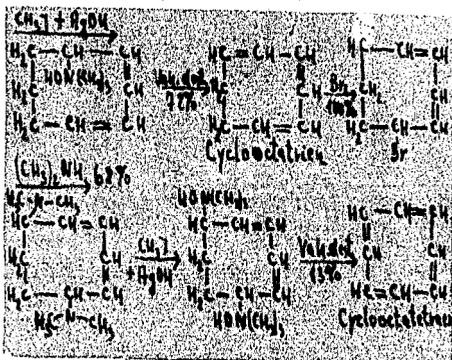
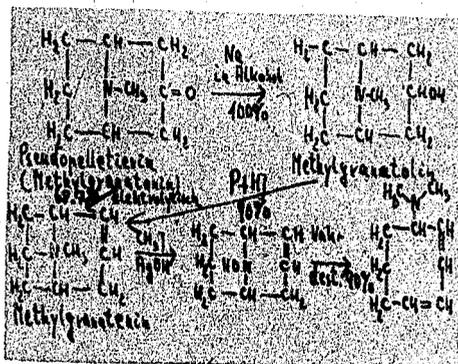
000426



Be Cyclooctatetraen

I. Herstellung und physikalische Eigenschaften.

Bereits im Jahre 1940 machten wir die überraschende Beobachtung, dass sich Acetylen unter Druck unter der Einwirkung bestimmter Nickel-Verbindungen, insbesondere von Nickelhalogeniden und Nickelcyanid in Anwesenheit von Lösungsmitteln -- am besten eig-



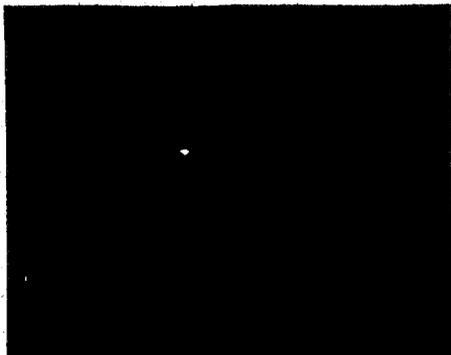
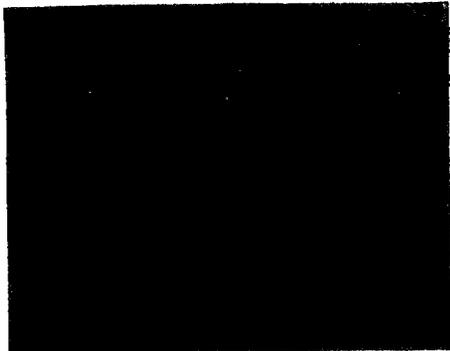
## B. Cyclooctatrien

### I. Herstellung und physikalische Eigenschaften.

Bereits im Jahre 1940 machten wir die überraschende Entdeckung, dass sich Acetylen unter Druck unter der Einwirkung bestimmter Nickel-Verbindungen, insbesondere von Nickelhalogeniden und Nickelcyanid in Anwesenheit von Lösungsmitteln -- am besten die-

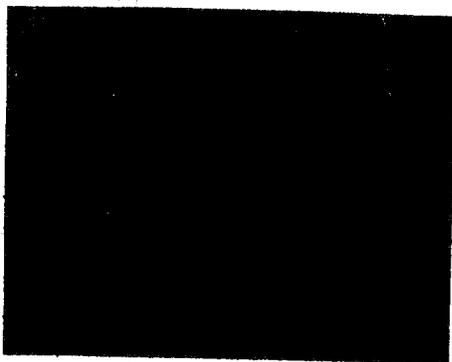
000427

net sich Tetrahydrofuran) -- zu Cyclopolycylolefinen, insbesondere zu Cyclooctatetraen kondensieren lässt, Als wirksame Katalysatoren sind wohl sehr labile Acetylen-Nickel-Verbindungen anzunehmen, die aus den Halogeniden unter der Einwirkung von Acetylen unter Druck zunächst entstehen. Die Bildung dieser Nickel-Acetylide kann z.B. durch Zusatz cyklischer Oxyde, wie Äthylenoxyd, erleichtert werden, da die aus den Halogeniden und Äthylenoxyd wohl intermediär gebildeten instabilen Nickelhalogenalkoholate durch Einwirkung von Acetylen leicht in die labilen Nickelacetylide und Äthylenhalogenhydrine aufgespalten werden. In thermodynamischer Hinsicht ist dieses Ergebnis überraschend, da Cyclooctatetraen einen höheren Energieinhalt als Benzol besitzt.

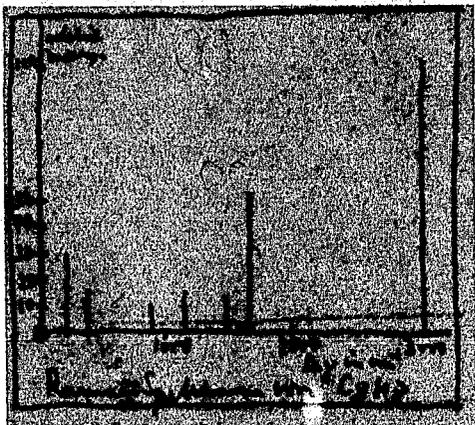


Das Cyclooctatetraen ist eine goldgelbe Flüssigkeit vom Siedepunkt  $142-143^{\circ}$  bei 760 mm bzw.  $42,0-42,5^{\circ}$  bei 17 mm Hg und schmilzt bei  $-7,0^{\circ}\text{C}$ .

Die von Willstätter gefundenen physikalischen Daten sind von den unseren, wie die folgende Tabelle zeigt, etwas verschieden, was sich daraus erklärt, dass uns erheblich grössere Mengen als Willstätter zur Verfügung standen, und es für uns deshalb leichter war, die physikalischen Daten mit grosser Genauigkeit zu ermitteln.

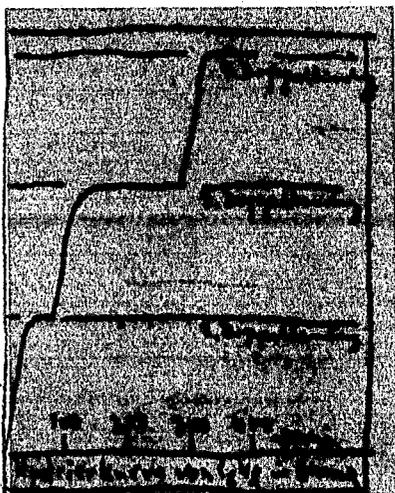


Es besteht aber kein Zweifel, dass trotz der kleinen Verschiedenheiten das Willstätter'sche Produkt mit dem unsrigen identisch ist und dass in beiden Fällen das wahre 1.3.5.7-Cyclooctatetraen vorliegt. Für den symmetrischen Bau des Cyclooctatetraen-Moleküls spricht neben dem später zu beschreibenden chemischen Verhalten das Dipolmoment, das von uns praktisch gleich 0 gemessen wurde, ferner das Ramanspektrum, das von den an und für sich möglichen 42 Raman-Linien uns 7 Linien zeigt:



Die beiden stärksten Linien (Ramanfrequenz 1673- und 3068 $\text{cm}^{-1}$ ) entsprechen erfahrungsgemäß der "C=C"- und "C-H"-bindung. Vergleichsweise liegen z.B. beim Benzol die entsprechenden Ramanfrequenzen bei 1605 bzw. 3060  $\text{cm}^{-1}$ .

Insbesondere erfolgt die Hydrierung mit Pd-Pflichteralkatalysatoren in Dioxan, die verbleibende Sättigung der C-Doppelbindung im Überdruckstrom.



Besonders die zuletzt angeführten Argumente beweisen die hohe Symmetrie des geläuterten Kohlenwasserstoffes  $\text{C}_6\text{H}_6$  und sprechen

mit aller Deutlichkeit an der, dass die im Molekül vorhandenen vier Doppelbindungen konjugiert angeordnet sind. Hiermit sind die Anschauungen von Charles D. Gurd und Lewis W. Drake <sup>6)</sup> hinsichtlich geworden, die auf Grund ihrer Methylierungsversuche an 1.2- und 2.3-Dibrombutan — pyrolytische Zersetzung von 1.2-Dibrom-2-Butan-ol-(trimethylammonium)-hydroxyd — im Cyclooctatetraen Willstätters konjugierte Doppelbindungen anzunehmen konnten.

Der olefinische Charakter des Cyclooctatetraens wurde bereits von Willstätter festgestellt. Nach neuen Bestimmungen von Erich Mückel <sup>7)</sup> ist die Elektronengruppe des Cyclooctatetraens im Gegensatz zum Benzol nicht abgeschlossen. Cyclooctatetraen verfügt über 8  $\pi$ -Elektronen gegenüber den 6  $\pi$ -Elektronen des Benzols, die eine abgeschlossene Gruppe darstellen. Hierdurch sowie durch die aller Voraussicht nach nicht ebene Anordnung der Kohlenstoffatome des Achtrings erklärt sich die olefinische Natur des Cyclooctatetraens <sup>8)</sup>. Das Cyclooctatetraen zeigt im ultraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet folgende Absorption:

- 6) Jour. Am. Chem. Soc. 61, 1945 (1939)
- 7) Z. f. phys. Chem. 70, 204 (1921)
- 8.) Siehe hierzu auch G. Schmidt, B. 67, 1870 (1934); B. 67, 2078 (1934); Z. f. phys. Chem. 29, 59 (1908), 44, 185 (1912); Z. Elektrochem. 43, 855 (1937); Leonard-Jones u. Turkevich Proc. Roy. Soc. London (A) 158, 297 (1937); Leonard-Jones u. Coulson Z. Elektrochem. 45, 548 (1939); Z. phys. Chem. (B) 41, 257 (1938); Z. Anorg. Chem. 52, 223 (1935).

000431

000432

2. Reaktionen des Cyclooctatetraens.

Das Cyclooctatetraen ist infolge seines olefinischen Charakters gegenüber den verschiedenen Agenzien sehr labil. Wie schon bereits Willstätter beobachtete, scheidet es bereits stehen an der Luft gelbe Flocken ab. Von Oxydationsmitteln wird es ausserordentlich leicht angegriffen. Halogene werden rasch addiert. Es kann Dien-Synthesen unterworfen werden unter Bildung charakteristischer Addukte. Bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen, verwandelt es sich in ein Gemisch von Dimeren und narzartigen Substanzen. Mit wässriger Silbernitrat- und ammoniakalischer Kupferchlorür-Ammonchloridlösung entstehen kristallisierte Additionsverbindungen.

Das Studium der Reaktionsfähigkeit des Cyclooctatetraens zeigt nun, dass es unter dem Einfluss verschiedener Agenzien nach mehreren, strukturell verschiedenen Formen reagieren vermag. Bei einem Teil der Reaktionen der Achtring als solcher erhalten bleibt, erfolgt bei anderen ausserordentlich leicht Aromatisierung unter Bildung von Derivaten des Äthylbenzols und p-Xylols; in wieder anderen Fällen entstehen Verbindungen die gleichzeitig einen Sechsring und einen Vierring aufweisen.

Das Cyclooctatetraen kann somit nach folgenden drei Gruppen reagieren: als Achtring (I), als Bicyclo-[C.2.4]-octatrien (2.4.7) (II) und als 1.2.4.5-Dimethylencyclohexadien-2.5

wobei im Fall II noch eine Aufspaltung des Vierrings unter Bildung von Derivaten des Äthylbenzols eintreten kann.

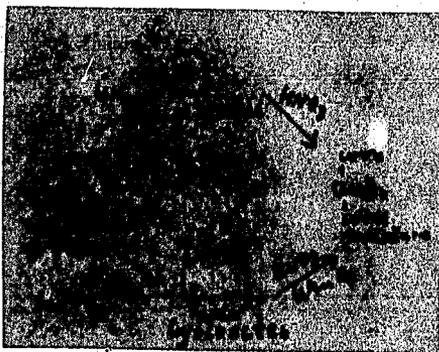
1. Reaktionen des Cyclooctatetraens nach Typ I.

a) Katalytische Hydrierung.

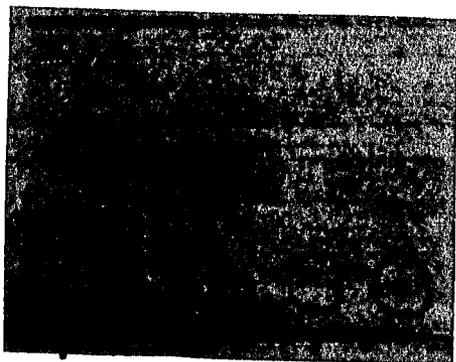
Wie Willstätter bereits feststellte, geht Cyclooctatetraen bei der katalytischen Hydrierung mit Pt-Katalysatoren in Cyclooctan über. Es bleibt also hierbei der Ring erhalten. Die Fernhydrierung ist nicht nur mit Edelmetallkatalysatoren, sondern auch mit unedlen Katalysatoren, wie Nickel, unter Druck glatt durchführbar, wobei wir die gleiche Beobachtung wie Willstätter machten, dass das erhaltene Cyclooctan einen niedrigeren Schmelzpunkt als in der Literatur beschrieben hatte. Statt bei  $+13^{\circ}$  zeigte unser reines Präparat einen Schmelzpunkt von  $+11,8^{\circ}$ , wofür als Folge einer Aromatisierung nach Typ II und III in geringem Umfange (Auftreten von p-Xylol und Äthylbenzol bzw. deren Kernhydrierungsprodukten). Bei der Oxidation des Cyclooctans mit Salpetersäure erhielten wir, wie Willstätter, Korksäure in einer Ausbeute von etwa 40% d.Th. Es zeigte sich nun, dass die Hydrierung des Cyclooctatetraens bei Verwendung nichtsaurer Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Tetrahydrofuran etc., auch partiell mit z.B. Palladium-Calcium-Karbonat als Katalysator, nur bis zum Cyclooctan durchführbar ist. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff sehr schnell, während für das 4. Mol etwa die zehnfache Zeit beansprucht wird.



Cycloocten lässt sich leicht mit Brom in das bekannte Dibromid  $C_8H_{14}Br_2$  von Siedepunkt  $Kp_5$  123-124° und mit Benzopersäure in das bekannte kristallisierte Oxyd  $C_8H_{14}O$  vom Schmp. 45 überführen. Bei der Oxydation des Cyclooctens mit Salpetersäure entsteht Korksäure in wesentlich höheren Ausbeuten als aus Cyclooctan.



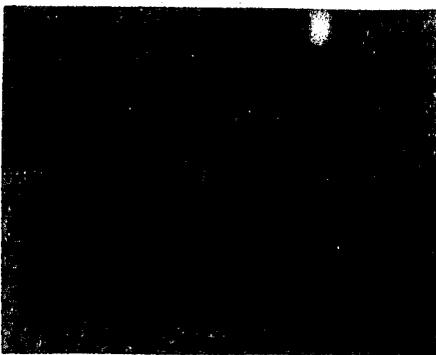
Als Nebenprodukt der oben beschriebenen Reaktionen aufzufassen werden und ist somit ein geeignetes Ausgangsmaterial für substituierte Cyclooctane und Cyclooctanone. Unter dem Einfluss verschiedener Katalysatoren, wie Schwefelsäure, wird es zum Cyclooctenylcyclooctan kondensiert, das durch Hydratation in dem bereits von Kuznetsov<sup>1)</sup> beschriebene Dicyclooctan überführt ist.



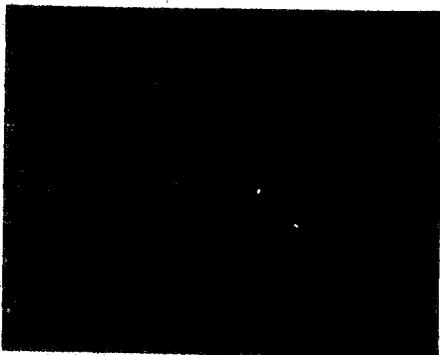
<sup>1)</sup> *heiv. chim. act.* 14, 1527 (1931)

b. Reaktionen mit Persäuren.

Bei der Behandlung des Cyclooctatetraens mit einem oder mehreren Mol Benzopersäure in Chloroformlösung (Irlieschajew) entsteht unter Aufnahme von nur einem Sauerstoffatom ein fast farbloses Oxyd von der Zusammensetzung  $C_8H_8O$ , das bei der katalytischen Hydrierung 4 Mol  $H_2$  aufnimmt und in Cyclooctanol übergeht. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man hieraus Korksäure.



Wird Cyclooctatetraenoxyd mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so entsteht in heftiger Reaktion (Aufkochen) unter Aromatisierung quantitativ Phenylacetaldehyd.



000437

c. Reaktion mit Wassergas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ).

Unter dem katalytischen Einfluss von Co-Katalysatoren reagiert nur eine Doppelbindung des Cyclooctatetraens mit  $\text{CO} + \text{H}_2$  nach Art der "Oxo-Reaktion" unter Karbinol-Bildung, während die übrigen drei Doppelbindungen abgesättigt werden. Der Reaktionsverlauf, der zum Cyclooctylcarbinol vom  $Kp_7 = 106^\circ$  führt, zeigt folgendes Schema:

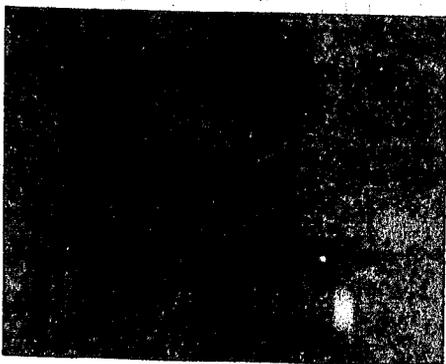


Cyclooctylcarbinol ist ausserdem nach der "Oxo-Reaktion" aus Cycloocten und Wassergas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) erhältlich.

d. Einwirkung von Alkalimetallen.

Cyclooctatetraen lagert unter Erhaltung des Achtrings 2 Atome Alkalimetall an. Mit  $\text{CO}_2$  entsteht hieraus eine kristallisierte gelbe Dicarbonsäure, die unter 1,5 mm Hg bei  $220^\circ$  sublimiert. Mit Alkoholen findet ein Austausch der Alkalimetall-Atome gegen Wasserstoff statt unter Bildung von Willstätters Cyclooctatrien.

Die Versuche wurden mit metallischem Lithium ausgeführt.



II. Reaktionen des Cyclooctatetraens nach Typ II und III.

- a) Aromatisierung nach Typ II unter weiterer Aufspaltung des Vierrings, und nach Typ III.

Bei der Behandlung von Cyclooctatetraen mit oxydant wirkenden Agenzien tritt in allen Fällen Aromatisierung nach Typ II unter Aufspaltung des Vierrings oder nach Typ III ein.

Wird Cyclooctatetraen in wässriger Suspension oder Suspension mit Quecksilbersalzlösungen, z.B.  $HgSO_4$ , behandelt, so bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, der sich unter Abscheidung von metallischem Quecksilber schwärzt, wobei ein bei  $221^{\circ}$  siedendes farbloses Öl von der Zusammensetzung  $C_8H_8O$  entsteht. Das Öl ist mit Phenylacetaldehyd identisch. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Wird das Wasser im vorliegenden Versuch durch Eisessig bzw. Alkohol ersetzt, so entsteht unmittelbar das be-

Kannte Phenyläthylidenacetat bzw. das Diethylacetal des Phenylacetaldehyds:



Bei der Oxydation des Cycloacetatetraens mit Luft in der Gasphase unter Verwendung von z. B.  $V_2O_5$  als Katalysator gewinnt man unter Aromatisierung praktisch quantitativ Benzoesäure. Mit Permanganat in wässriger Lösung bildet sich Benzaldehyd neben Benzoesäure.



b) Reaktion nach Typ II unter Erhaltung des Vierrings.

Ein grosser Teil der von uns bisher untersuchten Reaktionen des Cyclooctatetraens verläuft unter struktureller Umwandlung des Achtrings und unter Bildung von Derivaten des Bicyclo-[(0.2.4)-octatriens-(2.4.7)] nach Reaktionstyp II, wobei der Vierring als solcher erhalten bleibt. Unter dieser Reaktionsweise fallen in erster Linie die Umsetzungen des Cyclooctatetraens mit Halogenen und dienophilen Komponenten. Durch eingehendes Studium der Reaktionen der zunächst erhaltenen Addukte und ihrer Abbauprodukte ist es möglich geworden, die Konstitution dieser Addukte zu ermitteln und zu beweisen, dass sie sich alle gemeinsam vom Bicyclo-(0.2.4)-octan als Grundkohlenwasserstoff ableiten lassen.

a. Halogenierung des Cyclooctatetraens.

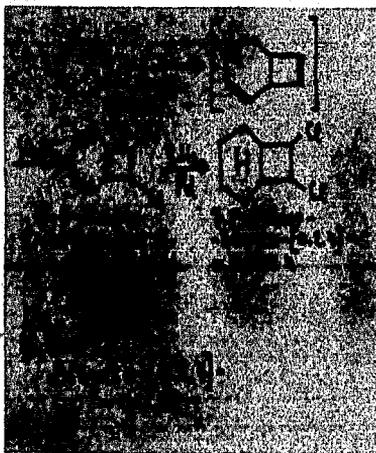
Die bisher hergestellten Halogenierungsprodukte sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Willstätter hat bereits ein kristallisiertes Dibromid des Cyclooctatetraens von Schmelzpunkt  $71^{\circ}$  beschrieben, das er durch Bromierung von Cyclooctatetraen bei Temperaturen um  $-20^{\circ}$  in Chloroform erhielt. Wir konnten diesen Befund bestätigen, stellten aber fest, dass dieses Dibromid ausserordentlich unbeständig ist, leicht verharzt und sich unter Bromwasserstoffentwicklung und Temperatursteigerung bald zersetzt. Dagegen konnten wir durch Variation der Bromierungsbedingungen (Temperatur) ein flüssiges, im Vakuum destillierbares Dibromid  $C_8H_8Br_2$  vom  $Kp. = 50^{\circ}$  erhalten. Durch Anwendung von 2 Mol bzw. 1 Mol Brom entstehen u.a. zwei in farblosen Prismen kristallisierende Tetrabromide  $C_8H_8Br_4$  vom Smp.  $94^{\circ}$  und  $147-148^{\circ}$  bzw. ein ebenfalls in farblosen Prismen kristallisierendes Hexabromid  $C_8H_8Br_6$  vom Smp.  $156^{\circ}$ , das völlig gesättigt ist und die höchste Stufe der Bromierung darstellt. Eine Octobrom-Verbindung entstand niemals.

Ganz analog führte die Chlorierung des Cyclooctatetraens zu wohldefinierten Produkten. Mit 1 Mol Sulfurylchlorid entsteht ein flüssiges Dichlorid  $C_8H_8Cl_2$  vom  $Kp. 0,5 \text{ mm } 62^{\circ}$ , mit 2 Mol ein festes Tetrachlorid  $C_8H_8Cl_4$  vom Smp.  $111-112^{\circ}$  neben einem flüssigen Tetrachlorid vom  $Kp. 1 \text{ mm } 126-128^{\circ}$ . Die höchste Chlorierungsstufe stellt auch hier eine gesättigte Hexachlor-Verbindung  $C_8H_8Cl_6$  dar Smp.  $126-127^{\circ}$ , die am besten durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Cyclooctatetraen bei  $0 - 5^{\circ}$  erhalten wird. Auch gemischthalogenierte Produkte lassen sich gewinnen, dagegen waren Jod-Derivate bisher nicht herstellbar.

000443

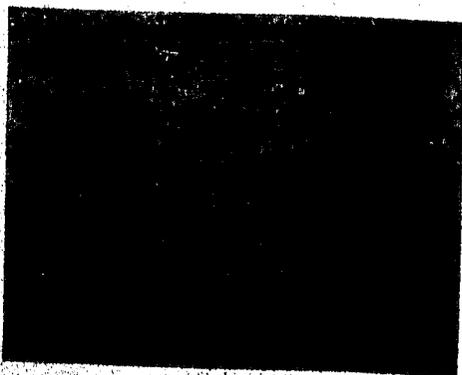
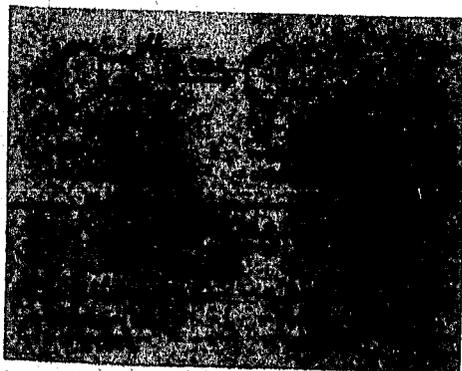
Der Befund, dass die höchstmögliche Halogenierungsstufe, die Hexahalogenverbindung, gesättigt ist und die Dihalogenverbindung bei der katalytischen Hydrierung nur 2 Mol statt der zu erwartenden 3 Mol Wasserstoff aufnimmt, wobei ein gesättigtes Dihalogenid entsteht, zwingt zu der Annahme, dass bei der Halogenierung eine tiefgreifende Änderung der Struktur des Cyclobutatetraens vor sich gegangen ist und der den Halogenierungsprodukten zu Grunde liegende gesättigte Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$  bicyclischer Natur sein muss. Aus dem Achtring des Cyclooctatetraens ist also durch Ringverengung ein bicyclisches System entstanden, das wie im folgenden bewiesen wird, einen Sechsering und einen Vierring enthält:



Durch Hydrierung des Dichlorids  $C_8H_{12}Cl_2$  in alkalischem Medium unter Druck lässt sich der Grundkohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$ , das Bicyclo-(0.2.4)-octan vom Sp.  $136^\circ$  in reiner Form gewinnen.

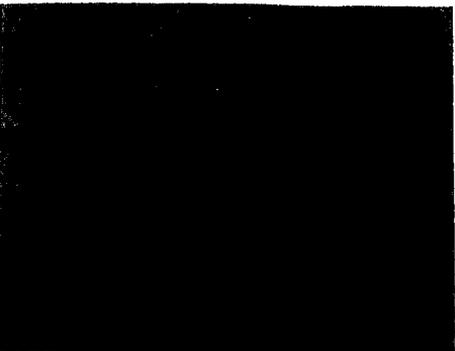
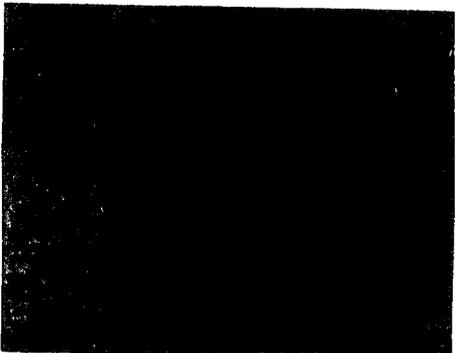
Der Konstitutionsbeweis, sowie die Begründung für die in obiger Formel angegebene Stellung der Halogen-Atome wurde wie folgt er-

bracht. Setzt man das Dichlorid  $C_8H_8Cl_2$  mit Kaliumacetat in Eis-  
essig um, so entsteht das kristallisierte Diacetat  $C_8H_8(OCCCH_3)_2$   
vom Smp.  $66^\circ$  das bei der Ierhydrierung 2 Mol Wasserstoff aufnimmt  
und hierbei in das gesättigte Diacetat  $C_8H_{12}(OCCCH_3)_2$  (Kp.  $0,4$   
 $105^\circ$ ) übergeht, das bei der nachfolgender Verseifung mit methyl-  
alkoholischer Salzsäure in quantitativer Ausbeute in farblosen  
Blättchen kristallisierende Glykol  $C_8H_{14}O_2$  vom Smp.  $142^\circ$  ergibt.  
Letzteres geht bei der Oxydation in cis-Hexahydrophthalalsäure  
über, woraus die Ortho-Kondensation des Sechs- und Vierlings, so-  
wie die Stellung der beiden Cl-Atome im Vierring hervorgeht. Hier-  
für spricht auch die Entstehung von Cis-Hexahydrophthalaldehyd bei  
der oxydativen Spaltung des Glykols  $C_8H_{14}O_2$  mit Bleitetracetat  
nach Criegee:

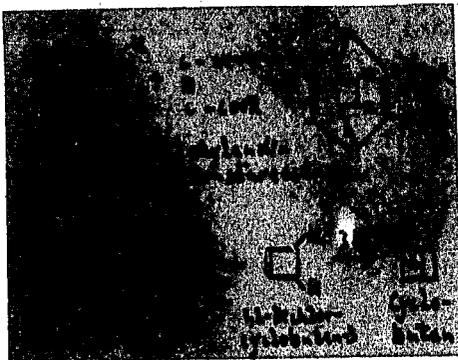


000445

Auch auf anderem Wege lässt sich der Beweis für das Vorhandensein des Vierrings erbringen. Wird das Diacetonid  $C_{12}H_{10}O_2$ , das noch zwei konjugierte Doppelbindungen im Sechsering enthält und somit der Diensynthese zugänglich ist, der Umsetzung mit Naphthalin unterworfen, so entsteht ein in farblosen Nadeln kristallisierendes Addukt vom Schmp.  $221^{\circ}$ , das sich in Alkoholen mitunter gar nicht löst und mit Luft leicht zur Anthracenonstufe desgen. übergeht. Die Anthracenonstufe ist eine für kristallisierende, sehr feste Verbindung, die bei  $174-180^{\circ}$  unter Zerfall in Anthracen und Acetone leichtflüchtige Substanz schmilzt. Bei weiterem Erhitzen geht etwa auf  $220^{\circ}$  -- wenn fest wird, so schmilzt sie bei  $174-180^{\circ}$  endgültig zu Anthracen. Die Zersetzung erfolgt also in beiden Richtungen aus Anthracenon auf der einen Seite und auf der anderen Seite in 1,2-Diaceton, die bei  $133^{\circ}$  und  $140^{\circ}$  Schmelzpunkte zeigen. Der Reaktionsverlauf ist durch folgendes Reaktionsschema dargestellt:



Das gleiche Verhalten bei der thermischen Spaltung zeigt das Produkt der Dihalogenverbindung des Cyclooctatetraens an Acetylen-dicarbonsäureester, wobei in quantitativer Ausbeute Anthracensäureester, und 1,2-Dichlorbuten-3 entstehen:



Diese Ergebnisse stimmen überein mit den Beobachtungen von Biels 11) und mit der Alder-Rickertsen Regel 12), die besagt, dass Addukte cyclischer Diene mit Naphthochinon oder Acetylen-dicarbonsäureester, die eine Diene-Äthylenbrücke enthalten, thermisch instabil sind und in Acrolaten und Entoseen gespalten werden können.

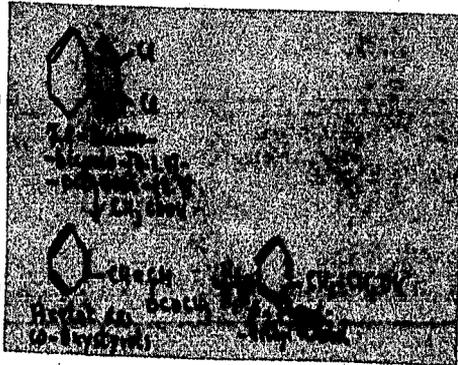
Dass dem cyclischen Dienerid  $C_8H_4Cl_2$  die oben angegebene Konstitution zukommt, veranlaßt folgende Betrachtung: Durch Aufnahme von einem Bromatom ist es in das gesättigte Dienerid  $C_8H_4Cl_2Br_2$  überführbar, enthält also nur 1 Doppelbindung und muss infolgedessen cyclisch sein. Durch Oxidation mit Salpetersäure entsteht Pentarsäure, wobei die beiden die Cl-Atome tragenden C-Atome zu Carboxylgruppen oxydiert werden. Bei der

11) E 62 2345

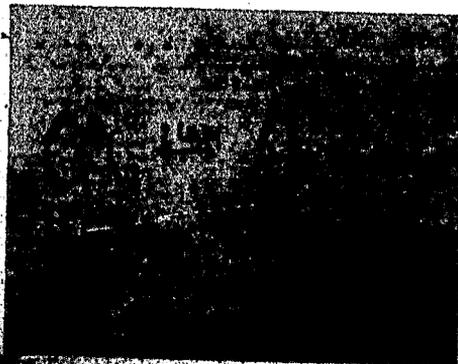
12) A 524 185

katalytischen Hydrierung bei Gegenwart von Alkali entsteht nach Aufnahme von 3 Mol  $H_2$  Cyclobutan. Hierdurch ist mit aller Sicherheit das Vorhandensein eines Vierrings bewiesen.

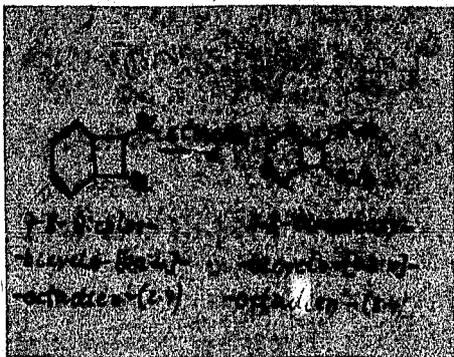
Bemerkenswert ist das Verhalten der Dihalogen-Verbindung des Cyclooctatetraens gegenüber Eisessig, Alkoholen und Alkoholaten. Während in den beiden ersten Fällen Aromatisierung eintritt, findet im letzten Fall eine überraschende strukturelle Umwandlung statt. Erwärmt man die Dichlorverbindung  $C_8H_8Cl_2$  mit Eisessig, so entsteht unter starker Chlorwasserstoffentwicklung in guter Ausbeute Styrylacetat, das durch Hydrierung und Verseifung in  $\beta$ -Phenyläthylalkohol übergeführt wurde:



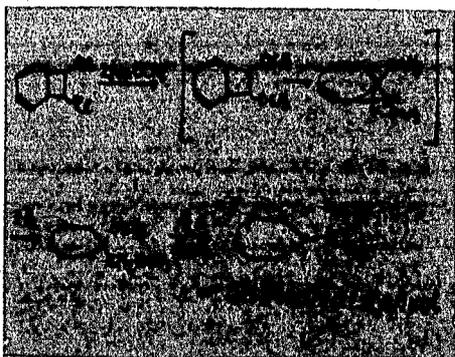
Bei der gleichen Behandlung mit Alkoholen in der Wärme erhält man ebenfalls unter Aromatisierung und Sprengung des Vierrings den Dimethyläther des Phenylglykols (Nachweis durch Vergleich mit durch Methylierung von Phenylglykol erhaltenem Dimethyläther).



auch bei der Behandlung des Dichlorids  $C_8H_8Cl_2$  mit Alkaliätho-  
 nolaten findet nicht der zu erwartende Austausch der beiden  
 Halogenatome durch Alkoxygruppen statt, gemäss folgendem Schema:



daß der so gebildete Diäthyläther nicht bei der katalytischen Hy-  
 drierung 3 Mol  $H_2$  statt erwartungsgemäss nur 2 Mol  $H_2$  auf und  
 reagiert nicht mit dienophilen Komponenten, was bei der zunächst  
 angenommenen Konstitution der Fall sein musste. Das genaue Stu-  
 dium der Spaltung, welche, durch bei der Umsetzung des Dichlo-  
 rids  $C_8H_8Cl_2$  mit Alkohollaten eine überraschende strukturelle  
 Umwandlung eintritt, die schliesslich wie aus folgendem Schema  
 ersichtlich, zum Suberanalethylen führt:



Der Suberanaldehyd wurde in Form seines Semikarbazons vom Smp. 154<sup>o</sup>, ferner nach Oxydation und Überführung in das Amid als Suberancarbonsäureamid vom Smp. 194<sup>o</sup> in der Mischprobe mit den entsprechenden synthetisch hergestellten Substanzen identifiziert.

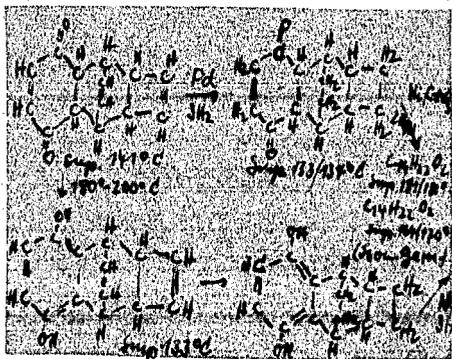
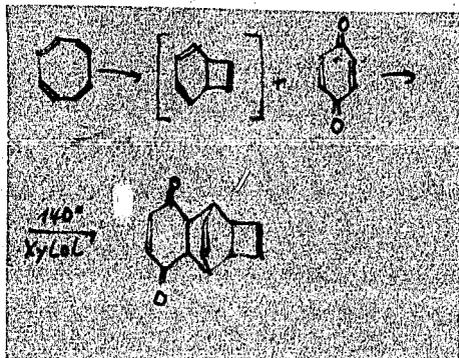
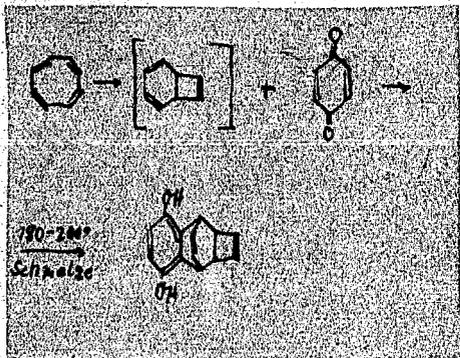
E. Diensynthese mit Cyclooctatetraen.

Auf Grund der vier konjugierten Doppelbindungen des Cyclooctatetraens wäre zu erwarten, dass das Cyclooctatetraen mit je 2 Mol einzudienophilen Komponente reagiert. Dies ist jedoch nicht der Fall. Bei allen von uns studierten Diensynthesen -- Anlagerung von Maleinsäureanhydrid, Acrylnitril, Chinon, Naphthochinon etc. -- reagiert Cyclooctatetraen nur im Verhältnis 1 : 1 mit den dieneophilen Komponenten. Auch die so gewonnenen Addukte zeigen keine weiteren Diensynthesen ein. Die Reaktionstemperatur ist in allgemeinen ziemlich hoch; man muss gewöhnlich auf 100<sup>o</sup> erwärmen oder in manchen Fällen die Reaktion im Autoklaven bei höherer Temperatur erzwingen. Alle Dienaddukte des Cyclooctatetraens zeigen das gemeinsame Merkmal bei der Verhydrogenierung ein Mol H<sub>2</sub> weniger aufzunehmen, als bei einfachem Verlauf der Diensynthese zu erwarten wäre. Es muss also während der Diensynthese eine Sekundärreaktion unter struktureller Umwandlung des Cyclooctatetraen-Achtrings eingetreten sein, in deren Verlauf eine Doppelbindung verschwindet. Wir haben diese Frage an dem Maleinsäureaddukt vom Smp. 166<sup>o</sup>, das aus Cyclooctatetraen und Maleinsäureanhydrid in quantitativer Ausbeute entsteht näher studiert und gefunden,



000451

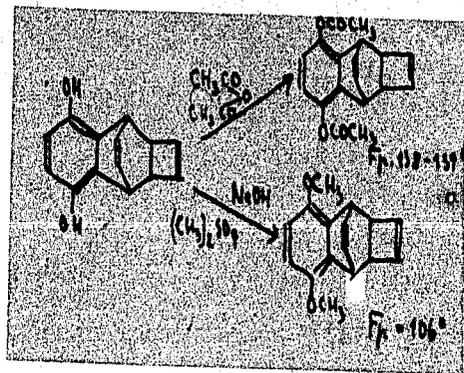
In ganz analoger Weise reagiert Chinon, mit Cyclooctatetraen, wobei je nach den Reaktionsbedingungen die chinoide oder benzoid Form entsteht:



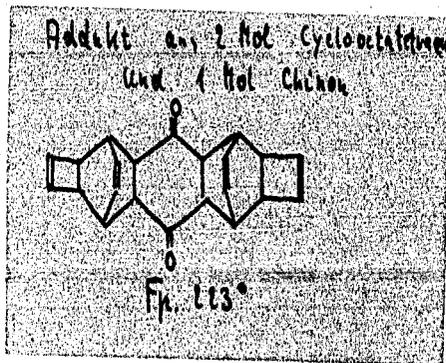
Sup. 178/180°

000452

Zur weiteren Charakterisierung der neuen Verbindungen haben wir auch die Acetate und Methyläther hergestellt:



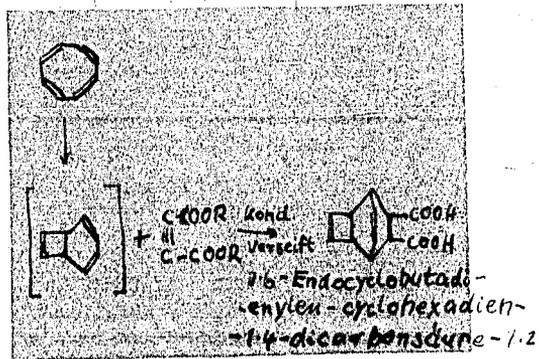
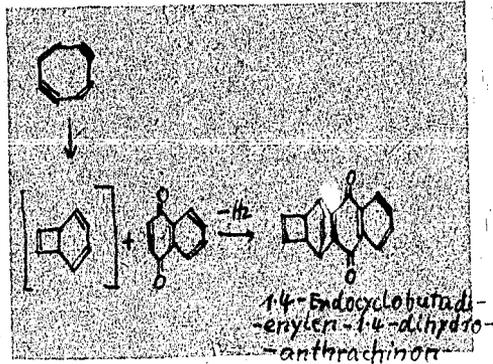
Benzoquinon lagert auch in untergeordneter Masse 2 Moleküle Cyclooctatetraen nach der Diensynthese an, wobei folgendes Produkt entsteht:



Es lassen weiterhin die Addukte mit Naphthochinon und Acetylen-äthyläther reacter hergestellt, die bei der thermischen Spaltung in Anthracinon bzw. Phthalocyanester zerfallen. Anstelle des

000453

hierbei zu erwartenden unbekanntem Cyclobutadien, konnten nur narzartige Polymerisationsprodukte festgestellt werden:



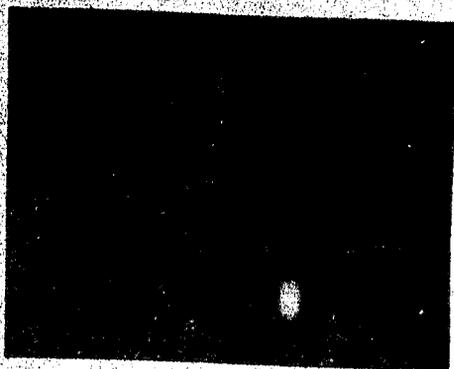
3. Polymerisation des Cyclooctatetraens, sowie seiner Dihalogenierungsprodukte.

Cyclooctatetraen und seine Dihalogenierungsprodukte gehen bereits bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen, in polymere Produkte über. Genauer untersucht wurden bisher nur die dimeren Polymerisationsprodukte. Dimere Polymere sind leicht durch mehrstündiges Kochen des Cyclooctatetraens unter Rückfluss gewinnbar. Hierbei erhält man eine Mischung von mindestens zwei <sup>isomeren</sup> Kohlenwasserstoffen der Summenformel  $C_{16}H_{16}$ , von denen der eine bei  $45^{\circ}$  schmilzt und der andere ein bei  $257^{\circ}$  siedendes viskoses Öl darstellt (Trennung durch Zusatz von Äther zum Kohlenwasserstoffgemisch und Kühlung). Der feste Kohlenwasserstoff besitzt nach den Ergebnissen der katalytischen Hydrierung noch drei, der isomere flüssige nur noch zwei Doppelbindungen. Die Dimerisation lässt sich aber auch unter Ausschluss von Luft (Stickstoff) einheitlich gestalten, wobei nur der flüssige Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{16}$  gebildet wird. Bei der Reduktion entsteht aus dem festen Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{16}$  ein flüssiger Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{22}$  vom Kp.  $140^{\circ}$ , während die Reduktion des flüssigen Kohlenwasserstoffes einen festen Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{20}$  vom F.  $30-35^{\circ}$  liefert.

Die Dimerisation des Cyclooctatetraens stellt zweifellos eine Diensynthese dar. Aromatisierung tritt hierbei mit Sicherheit nicht ein, da keine aromatischen Abbauprodukte, wie Benzoesäure, Phthalsäure etc. beobachtet wurden. Über die Konstitution der Dimeren liegen noch keine Ergebnisse vor. Man kann annehmen,

000455

dass der ungesättigte Kohlenwasserstoff auf folgendem Wege durch Dimerisierung aus 2 Molekülen Cyclooctatetraen sich bildet:



Bemerkenswert ist die Reaktionsfähigkeit der dimeren Cyclooctatetraene mit CO und H<sub>2</sub>O unter dem katalytischen Einfluss von Nickelcarbonyl. Aus der flüssigen Modifikation entsteht eine Dikarbonsäure, deren Dimethylester bei 200-205° unter 0,6 mm Hg siedet. Die drei Doppelbindungen enthaltende feste Modifikation liefert bei der gleichen Behandlung ebenfalls eine Dikarbonsäure, deren Dimethylester etwa den gleichen Siedepunkt besitzt. Unterwirft man Cyclooctatetraen selbst der gleichen Reaktion, so entstehen wohl infolge Dimerisierung des Cyclooctatetraens dieselben Dikarbonsäuren.

Analog gehen die flüssigen Dinahogenierungsprodukte in schon kristallisierende Dimere C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>4</sub> vom Smp. 190° und C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub> vom Smp. 218° über.

Die Arbeiten über die Konfiguration der verschiedenen erwähnten Diastereomere des Cyclooctatetraens wurden begonnen, haben bereits zu wesentlichen Ergebnissen geführt, mussten jedoch vorläufig abgebrochen werden.

III. Verwendungsmöglichkeiten des Cyclooctatetraens.

Auf Grund unserer bisherigen vorbereitenden Arbeiten, lässt sich schon heute voraussagen, dass das Cyclooctatetraen eine erheblich technische Bedeutung erlangen wird. U.a. sind die Dienaddukte ausgezeichnete Ausgangsmaterialien für wertvolle Lackrohstoffe, die aus Cyclooctatetraen über Cyclooctan bzw. Cycloocten erhebliche Korksäure hat grosses Interesse für das Polyamidgebiet. Vor allem eröffnet das interessante Cycloocten, dessen Doppelbindung allen Reaktionen der Äthylenchemie zugänglich ist, einen neuen Weg in die Chemie des Achtrings und seiner Abwandlungsprodukte. Beispielsweise ist es möglich, über das Cycloocten  $\rightarrow$  Cyclooctanol  $\rightarrow$  Cyclooctanon  $\rightarrow$  Cyclooctanonoxin das Caprinlaktam zu synthetisieren, <sup>einen</sup> in der Polyamidchemie sehr erwünschten Baustein. Darüber hinaus lässt die neue Totalsynthese des Cyclooctatetraens erhoffen, mit diesem heute leider so knappen Körper ein neues Ausgangsmaterial für Alkaloid-synthesen zur Verfügung zu haben.

E. W. Kewig



$C_4H_2Cl_4$

wahrscheinlich 1,2-Dichlor-1,2,3,4-tetrabrom  
cyclobutan

farblose Krystalle aus flüssig  
Schmp. 128-130°  
aus  $C_4H_2Cl_4$  durch Einwirkung  
von  $2 Br_2$  Brom in Tetraäthylammoniumstoff.



$C_4H_2Cl_2O_2$

wahrscheinlich 1,2-Dichlor-3,4-dinitrocyclo  
butan-2

gelbe Krystalle aus  $CH_2OH$   
Schmp. 129°



$C_4H_{12}O_4$

Glucolinsäure  $-HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OOH$

weiße Krystalle aus Benzol  
Schmp. 104-105°  
durch Oxidation des perhydrierten Athers, der  
aus  $C_2H_5Cl_2$  mit Natriumacetylrat entsteht.

$C_8H_{10}$

Cyclooctatrien (1,3,5)

farblose Flüssigkeit  
Kp. 75° 147-148°

aus der Lithiumverbindung des Cyclooctatetraen  
durch Saponin mit Alkohol.



$C_8H_{14}$

Cycloocten

farblose  
Flüssigkeit  
Kp. 76° 160°, Kp. 50° 64°

aus Cyclooctatetraen durch Hydrierung mit  
Kalium-Calciumcarbonat in Methanol, Tetra-  
hydrofuran, Dioxan.



1,2-Dichlor-(0,2,4)-octan

farblose Flüssigkeit  
Kp. 76° 138°

$D_{20}^{20} = 1,4613$ ,  $D_4^{20} = 0,8573$

aus  $C_8H_{14}Cl_2$  durch Hydrierung von alkalischer  
Lösung mit Nickelkatalysator unter Druck.



$C_8H_{10}O$

Phenylacetaldend

Kp. 78° 144°

- 1.) aus Cyclooctatetraen mit Quecksilberkatalysator
- 2.) aus  $C_8H_{14}Cl_2$  mit Wasser neben polymerem  
Therakabätylenhydrat
- 3.) aus dem Oxid des Cyclooctatetraens mit  
verdünnter Schwefelsäure

Wirtz Schmp. 12-130°, Semigarduzen Schmp. 128°  
Phenylacetaldend Schmp. 57°

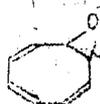


7,8-Epoxycyclooctatetraen-(1,3,5)

farblose Flüssigkeit  
Kp. 12 73°

aus Cyclooctatetraen  
und Benzopersäure in Chloroform

$n_D^{20} = 1,539$   $n_D^{20} = 1,063$

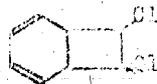


$C_8H_8Cl_2$

7,8-Dichlorbicyclo-(2,2,4)-octan-(1,4)

farblose Flüssigkeit  
Kp. 5 52°

$n_D^{20} = 1,5417$   $n_D^{20} = 1,2439$



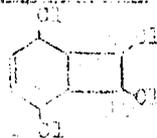
- 1.) aus Cyclooctatetraen mit 1 Mol Benzoylchlorid in Chloroform oder Tetrahydrofuran
- 2.) beim Erhitzen der Benzoylperoxyester in einer Lösung von Cyclooctatetraen in Chloroform oder Tetrahydrofuran bei 0-10°.

$C_8H_6Cl_4$

2,5,7,8-Tetrachlorbicyclo-(2,2,4)-octan-2

Krist. Form; Schmp. 111-112°  
(Lit.)

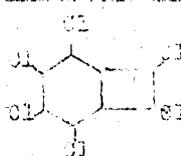
Flüssigkeit; Schmp. 111-112°  
Kp. 1 126-128°



$C_8H_4Cl_6$

2,3,4,5,7,8-Hexachlorbicyclo-(2,2,4)-octan-2

farblose Kristalle aus  
Isobutanol  
von Schmp. 126-127°  
nachdem auch Isobutanol als  
Lösungsmittel von Schmp. 153-156°



$C_8H_6Br_2$

7,8-Dibrombicyclo-(2,2,4)-octan-(1,4)

Kp. 1 100° farblose Flüssigkeit

$n_D^{20} = 1,5951$   $n_D^{20} = 1,7759$

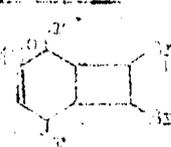
aus Cyclooctatetraen mit  
2 Molen Brom in Tetrahydrofuran oder Chloroform bei 0-10°.

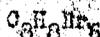


$C_8H_6Br_4$

2,5,7,8-Tetrabrombicyclo-(2,2,4)-octan-2

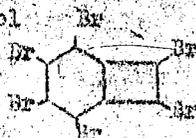
hochschmelzende Form: Prismen  
Prismen aus Benzol Schmp. 147-148°  
niedrigschmelzende Form:  
Prismen aus Äthanol, Schmp. 94°  
aus Cyclooctatetraen mit 2 Mol  
Brom in Chloroform.



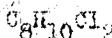
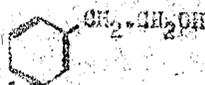
2,3,4,5,7,8-Hexabrombicyclo-(0,2,4)-octan

farblose Kristalle aus Benzol

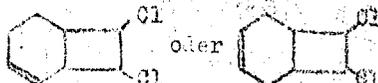
Schmp. 153-154°

aus Cyclooctatetraen mit  
3 Mol Brom in Chloro-  
form.8-Thenylacetylalkohol

Kp. 76°

aus Styrylacetat durch  
Hydrierung und Verseifen  
Phenylurethan Schmp.: 80-81°  
p-Nitrobenzoesäure Schmp.: 60-61°7,8-Dichlorbicyclo-(0,2,4)-octan (2 od. 3)

Kp. 13 104°

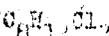
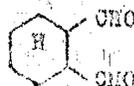
farblose  
Flüssigkeit $D_{20}^D = 1,5242$ aus dem Dichlorid  $C_8H_8Cl_2$  durch katalytische  
Hydrierung mit Pd/Sb. -Chloroacetylacetat-  
Katalysator in Diisopropyläther.Hexahydro-c-citraldehyd

Kp. 91-94° farblos

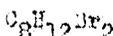
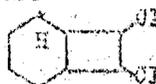
Flüssigkeit aus dem Glykol

 $C_8H_{14}O_2$  durch Oxidation mit

Nichttriacetat, polymerisiert sehr rasch.

7,8-Dichlorbicyclo-(0,2,4)-octan

Kp. 12 104° farblose Flüssigkeit

 $D_{20}^D = 1,5069$   $D_4^{20} = 1,1827$ aus dem Dichlorid  $C_8H_8Cl_2$ durch katalytische Hydrierung mit Palladium  
oder Nickelkontakten.7,8-Dibrombicyclo-(0,2,4)-octan

Kp. 1,2 91° farblose Flüssigkeit

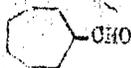
 $D_{20}^D = 1,5563$   $D_4^{20} = 1,7050$ durch katalytische Hydrierung des Dibromids  
 $C_8H_8Br_2$ .

000461



Cycloheptylformaldehyd

farblose Flüssigkeit  
Kp. 3-61



Selbscarbazon Schmp. 155-156°

Aus dem Dimethyläther  $C_{10}H_{20}O_2$  durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure.

Cyclooctonoxyd

Weiße Kristalle

Schmp. 38-40° D<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,925

aus Cycloocten mit Benzopersäure in Chloroform,



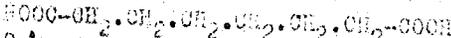
7,9-Dioxy-bicyclo-(0,2,4)-octan

Blättchen aus Benzol von  
Schmp. 142

aus dem Diacetat  $C_{12}H_{18}O_4$  durch  
Verseifen mit  
methylmagnesischer HCl.

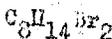


Leuksaure



Schmp. 139-140°

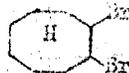
- 1.) aus Cycloocten durch Oxidation mit Salpetersäure, Chromsäure oder Permanganat.
- 2.) aus Cyclooctan durch Oxidation mit Salpetersäure.
- 3.) aus Cyclooctanol durch Oxidation mit Salpetersäure.



1,2-Dibromcyclooctan

farblose Flüssigkeit  
Kp. 5-123-124

aus Cycloocten + 1 Mol Brom  
in Chloroform.

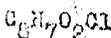
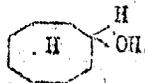


Cyclooctanol

Kp. 3-74°, Kp. 15-100-101°

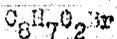
D<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,4871, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9740

aus dem Oxyd  $C_8H_8O$  durch  
katalytische Hydrierung.



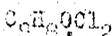
Konstitution unbekannt

Weiße Nadeln aus Methanol von Schmp. 139-141°  
aus dem Dichlorid  $C_8H_8Cl_2$  mit Benzopersäure in  
Chloroform, Verdampfen des Chloroforms, Auf-  
nehmen des Rückstandes in Äther und Ausschütten  
mit verdünnter Natronlauge.



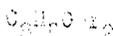
Konstitution unbekannt

Farblose Nadeln aus Benzol von Schmp.  $144^{\circ}$   
aus dem Nitril mit Bromperoxyd in  
Chloroform, Verdampfen des Chloroform's,  
Aufheben des Nitrils in ether  
Nassschmelze mit verdünnter Salzsäure.



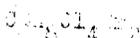
7,8-Dichlorbicyclo-(2,2,1)-heptan-2-ol-(1,3)

Farblose Kristalle aus  
Petroläther von  
Schmp.  $42-75^{\circ}$   $72-75^{\circ}$   
aus dem Nitril  
 $C_8H_9Cl_2$  mit verdünnter  
Salzsäure in Chloroform.



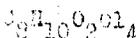
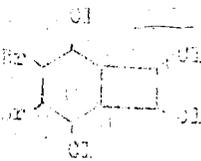
7,8-Dibrombicyclo-(2,2,1)-heptan-2-ol-(1,3)

Farblose Kristalle aus  
Benzol von Schmp.  
 $92^{\circ}$  aus dem Nitril  
 $C_8H_9Br_2$  mit verdünnter  
Salzsäure in Chloroform.



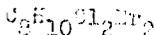
1,4,7,8-Tetrachlor-2,5-dibrombicyclo-(2,2,1)-heptan

Farblose Kristalle aus  
Benzol von Schmp.  
 $102-111^{\circ}$ ,  
aus dem Nitril des  
Tetrachlorbicyclo-(2,2,1)-  
heptans  $C_8H_7Cl_4$  mit  
verdünnter Salzsäure  
in Chloroform.



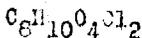
Konstitution unbekannt

Farblose Nadeln aus Benzol Schmp.  $110^{\circ}$   
Oxydation des Tetrachlorbicyclo-(2,2,1)-  
heptans Schmp.  $112^{\circ}$  mit  $H_2O_2$  in Aceton.



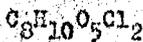
7,8-Dichlor-2,4-dibrombicyclo-(2,2,1)-heptan

Farblose Nadeln aus  
Benzol, Schmp.  $124-130^{\circ}$   
aus dem Nitril  
 $C_8H_{10}Cl_2$  mit 1 Mol Brom  
in Methylenchlorid.



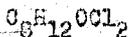
Konstitution unbekannt

Farblose Nadeln aus Benzol Schmp.  $129-130^{\circ}$   
zweibasische Säure aus dem hydratisierten Oxyd  
 $C_8H_{12}OCl_2$  von Schmp.  $74-75^{\circ}$  mit Sulfatursäure.



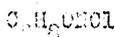
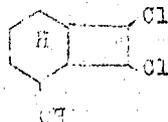
Konstitution unbekannt

Nadeln aus Wasser von Schmp. 118-120°  
zweibasische Säure aus dem Tetrachlorid  
 $C_8H_8Cl_4$  durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton.



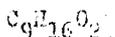
2 oder 3-Oxy-1,2-Dichlorbicyclo-(4,1,1)-octan

Schmp. 80-81°  
Durch katalytische  
Hydrierung des Oxids  
 $C_8H_8OCl_2$  mit Palladium- (NO)  
Kontakten.



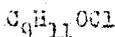
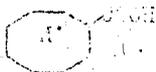
Konstitution unbekannt

Farbloses Pulver Schmp. 77-83°  
Rückstand von Chloroform, Benzol und anderen  
Substanzen.



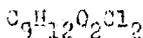
Cyclooctanon-2,3-Diol

Sp. 1,3 1,5-198°  
aus Cyclooctanon durch  
Hydrierung mit  $H_2$  und  $PdCl_2$  in  
Aceton von Nickelousesol.



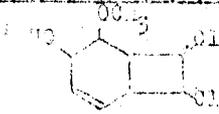
wahrscheinlich 7-Oxy-1,2-Dicyclo-(8,1,1)-  
octan-1

Farblose Flüssigkeit  
Sp. 10 87-96°  
aus dem Dichlorid mit  
Natriummetall in Aceton (-10°)



4-Oxy-9-chloro-7,8-Dichloro-1,2-Dicyclo-(8,1,1)-  
octan-1

Salz aus  $CaCl_2$  mit  $CaH_2$   
kein Kristallwasser  
Schmp. 80-81°  
aus dem Oxid  $C_9H_8OCl_2$  durch  
Reduktion mit Natrium.



1,6-Endocyclooctylcyclohexylidene-1

Farbloses Öl  
Sp. 30 58-62°  
aus dem Oxid des  
1,6-Endocyclooctylcyclohexylidens-1 durch  
Reduktion.

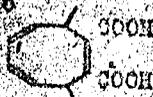
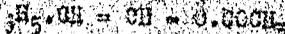


$C_{10}H_{16}$ 1,6-Endocyclobutylencyclohexan

Kp. 15 160-160° (Luftbadtemperatur)  
aus 5,6-Endocyclobutylencyclohexan-2 durch katalytische Hydrierung mit Palladium-Nickelschicht in Eisessig.

 $C_{10}H_{14}O_4$ Cyclooctatetraen-(1,3,5)-dicarbonsäure-(2,8)

1.) gelbe Säure Schmp. 240-260° (Umschmelzung)  
2.) weiße Säure Schmp. 150° aus der Lithiumverbindung des Cyclooctatetraenurs und Kohlendioxid.

 $C_{10}H_{14}O_2$ Styrylacetat

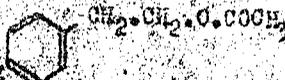
Kp. 0,5 80°

$$D_{20} = 1,5113$$

aus der Dichlorid  $C_6H_8Cl_2$  durch Behandeln mit Eisessig.

 $C_{10}H_{12}O_2$ β-Phenylstyrylacetat

1.) durch katalytische Hydrierung des aus dem Dichlorid  $C_6H_8Cl_2$  mit Eisessig entstehenden Styrylacetats  
2.) bei der Behandlung des Dichlorids  $C_6H_8Cl_2$  mit Zn-Staub in Eisessig.

 $C_{10}H_{14}O_2$ Phenylallyldimethyläther

Kp. 10 95° farblose

Flüssigkeit

$$D_{20} = 1,4946 \quad D_4^{20} = 1,0027$$

aus dem Dichlorid  $C_6H_8Cl_2$  mit Methanol, wahrscheinlich

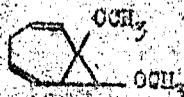
 $C_{10}H_{14}O_2$ 1,3-Dimethoxybicyclo-(0,1,5)-octan-(2,5)

fast farblose  
Flüssigkeit

Kp. 3 79°

$$D_{20} = 1,5088 \quad D_4^{20} = 1,0266$$

aus dem Dichlorid  $C_6H_8Cl_2$  mit Natriumäthylat,



$C_{10}H_{16}O$

3,6-Endocyclohexylendicyclohexylcarbonsäure  
 Weiße Kristalle aus Aceton  
 Schmp. 113-114  
 aus dem 3,6-Endocyclohexyl-  
 endicyclohexylkohlensäure-  
 Natriumsalz und Acetylchlorid.



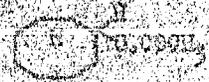
$C_{10}H_{17}N$

3,6-Endocyclohexylendicyclohexylamin  
 Schmp. 113-114  
 aus der 3,6-Endocyclohexyl-  
 endicyclohexylcarbonsäure-  
 durch Abbau mit Stickstoffwasserstoffsäure



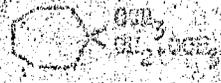
$C_{10}H_{18}O$

Cyclooctanolacton  
 Farblose Flüssigkeit  
 Schmp. 75-76  
 aus Cyclooctan mit Essigsäure  
 und Schwefelsäure.



$C_{10}H_{20}O_2$

2-Methoxy-1,4-dithiane-1,4-dithiolacton  
 Farblose Flüssigkeit  
 Schmp. 88; Schmp. 74-75  
 $n_D^{20} = 1,4045$ ;  $n_D^{20} = 0,9494$   
 Durch katalytische Hydrierung des aus dem  
 Dichlorid mit Natriumsulfid hergestellten  
 Äthers  $C_{10}H_{18}O_2$  mit Palladium oder Nickelkatalysator.



$C_{11}H_{12}O_2$

3,5-Endocyclohexylendicyclohexylcarbonsäure  
 Farblose  
 Kristalle aus  
 Wasser Schmp.  
 112-113 aus Cyclooctadecan durch  
 Kondensation mit Acrylsäure bei 150°



$C_{11}H_{16}O_2$

2,6-Endocyclohexylendicyclohexylcarbonsäure  
 Nach aus H<sub>2</sub>O  
 Schmp. 85-86  
 aus dem Acrylnitrilnitril  
 $C_{11}H_{14}O_2$  durch katalytische  
 Hydrierung mit Palladium oder Nickelkatalysator.



$C_{12}H_{18}O_3$

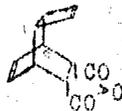
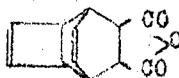
3,5-Endocyclohexylendicyclohexylcarbonsäure-  
 anhydrid  
 Weiße Kristalle von Schmp. 158-170  
 durch Verseifen des Acetylendicyclohexyl-  
 carbonsäure- $\alpha$ -Anhydrids mit Ammoniak oder  
 anhydrid.



$C_{12}H_{10}O_3$

2,6-Endocyclobutadienylencyclohexen-4-cis-dicarbonsäure-1,2-anhydrid

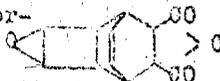
Weisse Kristalle aus Monochlorbenzol von Schmp. 167° aus Cyclooctatetraen und Malonsäureanhydrid.



$C_{12}H_{10}O_4$

Adukt aus Cyclooctatetraen (1,3,5)-7,8-oxyl und Maleinsäureanhydrid

Wird aus Monochlorbenzol von Schmp. 207-208°, durch Kondensation von Cyclooctatetraen-(1,3,5)-7,8-oxyl und Maleinsäureanhydrid.



2,6-Endocyclobutadienylencyclohexen-1,4-dicarbonsäure-(1,2)

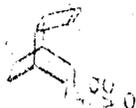
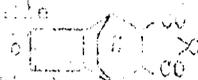
Weisses Pulver Schmp. 157-160° aus dem Anhydrid mit verdünnter Natriumhydroxyd-Lsg.



$C_{12}H_{10}O_3$

2,6-Endocyclobutadienylencyclohexen-1,6-dicarbonsäure-1,2-anhydrid

Weiße Kristalle aus Benzol Schmp. 148-149° durch Hydrolyse des Anhydrids

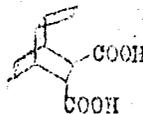


Hydrierung des Anhydrids mit  $C_{12}H_{10}O_3$  in wässriger  $Et_3N$ -Lsg. bei 60°C. (Schmp. 148-149°) und  $Et_3N$  bei 100°C. und durch Destillation in das Anhydrid.

$C_{12}H_{10}O_4$

2,6-Cyclobutadienylencyclohexen-4-trans-dicarbonsäure-(1,2)

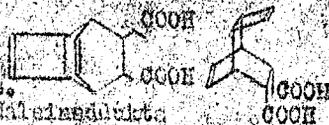
Aus Methanolweiße Kristalle Schmp. 127°



Durch Kochen des Diäthylesters der 2,6-Cyclobutadienylencyclohexen-4-cis-dicarbonsäure-(1,2) mit Tetraäthylat und Verseifen des entstehenden Esters der "trans"-säure.

Endo-2,6-Bicyclobutadienylencyclohexen-1-cis-dicarbon-  
säure-(1,2)

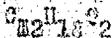
Aus Methanol-Wasser  
weisse Nadeln vom  
Schmp. 167° unter Zers.  
Durch Aufspalten des Halbinsolids  
 $C_{12}H_{10}O_4$  mit verdünnter Natronlauge.



wahrscheinlich 2,6-Endocyclobutylencyclohexen-2,4-oxycy-  
cylhexandioncarbonsäure-(1,2)-anhydrid

Farblose Kristalle aus  
Benzol vom Schmp.  
140-145°

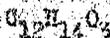
Durch katalytische Hydrolierung  
des Alkohols aus Cyclooctatrien-(1,3,5)-7,8-  
oxyd und Malonsäureanhydrid.



2,6-Endocyclobutadienylencyclohexen-1-carb-  
onsäure-1-äthylester

Kp. 12 155-140° (Luftbadtemp.)

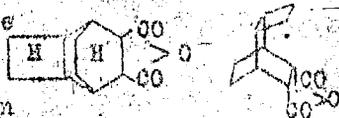
Durch Verestern des Alkohols aus Cyclooctate-  
trien und Acrylsäure.



2,6-Endocyclobutylencyclohexen-cis-dicarbon-  
säure-(1,2)-anhydrid

Farblose Kristalle  
Schmp. 130-132°  
Kp. 10 196°

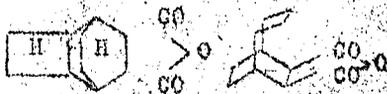
Durch Destillation  
der freien Säure in Vakuum.



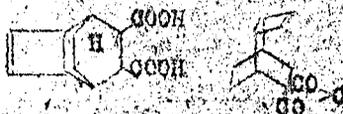
wahrscheinlich 2,6-Endocyclobutylencyclohexen-  
cis-dicarbonsäure-1,2-anhydrid (Isomerbindung)

Aus Cyclohexan  
farblose Kristalle  
vom Schmp. 154-155°

Durch katalytische  
Hydrierung des 2,6-Endocyclobutadienylencyclo-  
hexen-(1,4)-dicarbonensäure-(1,2)-anhydrids  
in Eisessig bei Gegenwart von Palladium-Tier-  
kohle.



2,6-Endocyclobutadienylencyclohexen-cis-1,1-  
carbonsäure-(1,2)



Erhalten aus demselben Stamm 119  
durch Katalytische Wirkung  
des Syntheserostens und Zinkchlorid  
in alkalischer Lösung nach Entfernung  
des Ammoniumsperchlorats

1. 2,4-Dinitrophenyl-...  
Verbindungen des Typs  
von Baker, 19  
Aus dem Nitril...  
als Katalysator...  


2. 2,4-Dinitrophenyl-...  
Verbindungen des Typs  
von Baker, 19  
Aus dem Nitril...  
als Katalysator...  


3. 2,4-Dinitrophenyl-...  
Verbindungen des Typs  
von Baker, 19  
Aus dem Nitril...  
als Katalysator...  


12/28/00

4. 2,4-Dinitrophenyl-...  
Verbindungen des Typs  
von Baker, 19  
Aus dem Nitril...  
als Katalysator...  


5. 2,4-Dinitrophenyl-...  
Verbindungen des Typs  
von Baker, 19  
Aus dem Nitril...  
als Katalysator...  


6. 2,4-Dinitrophenyl-...  
Verbindungen des Typs  
von Baker, 19  
Aus dem Nitril...  
als Katalysator...  


7. 2,4-Dinitrophenyl-...  
Verbindungen des Typs  
von Baker, 19  
Aus dem Nitril...  
als Katalysator...  


8. 2,4-Dinitrophenyl-...  
Verbindungen des Typs  
von Baker, 19  
Aus dem Nitril...  
als Katalysator...  

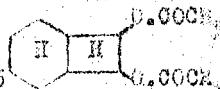

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>

7,8-Diacetoxycyclo-(0,2,4)-octan

Perfekte Flüssigkeit

d. 0,5 105°

$\frac{d_4^{20}}{d_4^{20}} = 1,4062$   $\frac{d_4^{20}}{d_4^{20}} = 1,1025$



Durch Hydrierung des 7,8-Diacetoxycyclo-(0,2,4)-octadiens-(2,4).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>

2,6-Dio-(3'4'-dibrom)-cyclooctylencyclohexan-1,4-dicarbonsäure-(1,2)

Kristalle aus Essigsäure-Äther

Schmp. 205-207°

Durch Versetzen des Addukts aus dem Nitrosid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> und Acetylenedicarbonylchlorid.



C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>

2,6-Dio-cyclohexylencyclohexen-1-diacarbonsäure-1,2-Imid

Schmp. 252-255,

sublimierbar, aus dem Nitril

von Cyclooctatetraen und Maleinsäureanhydrid mit wässrigem Ammoniak bei 110°.



C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>

2,6-Dio-cyclooctylencyclohexen-1-diacarbonsäure

Schmp. Kristalle Schmp.

12-215° aus dem Anhydrid

mit wässrigem Ammoniak bei 110°.



C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

2,6-Dio-[5'6'-dichlor]-cyclooctylencyclohexen-4-diacarbonsäure-(1,2)-Anhydrid

Kristalle aus Benzol

Schmp. 267-268°

aus dem Nitril

von Cyclooctatetraen und Maleinsäureanhydrid

aus dem Nitril



C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

2,6-Dio-[3'4'-dibrom]-cyclooctylencyclohexen-4-diacarbonsäure-(1,2)-Anhydrid

Kristalle aus Benzol

Schmp. 209°

aus dem Nitrosid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>

und Maleinsäureanhydrid

aus dem Nitrosid



3,6-Endocyclobutadienyl-4,5-dibromcyclohexan-1-carbonsäure-1,2-anhydrid.

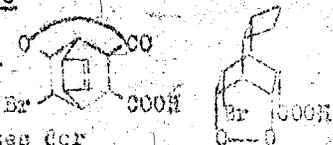
Schmp. 277°  
Weiße Kristalle aus  
Benzol. Durch Verseifen  
des Dimethylesters der  
freien Säure mit konz.  
Schwefelsäure.



$C_{12}H_{11}O_4Br$

3,6-Endocyclobutadienylcyclohexan-4-brom-1,3-lacton-2-carbonsäure

Farblose Kristalle  
aus Methanol-Wasser  
Schmp. 238° Zers.  
Bei der Behand-  
lung des Kaliumsalzes der  
3,6-Endocyclobutadienylcyclohexan-4-brom-  
bonsäure-(1,2) mit 1 Mol. Essig in Methanol.



$C_{12}H_{12}O_4Br_2$

3,6-Endocyclobutadienyl-4-brom-1,2-cyclohexen-1-carbonsäure-(1,2)

Robotten aus Methanol-  
Wasser Schmp.  
234-236°. Durch Verseifen  
mit methylalkoholischer  
Lösung des Natriumsalzes dieser Säure



$C_{13}H_{16}O_4$

3,5-Endocyclobutadienylcyclohexan-1,2-dicarbonsäure-1,2-oxoäthylester

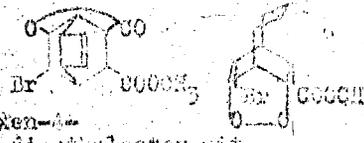
Nachl. aus Benzol  
+ Ligroin v. Schmp.  
95-96°.  
Bei der Behandlung des Natriumsalzes dieser Säure  
mit Methanol bei 10°.



$C_{13}H_{13}O_4Br$

3,6-Endocyclobutadienylcyclohexan-4-brom-  
(1,5)-lacton-carbonsäure-1,2-anhydrid

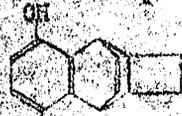
Kristalle aus  
Chloroform-Ligroin  
Schmp. 177-178°  
Bei der Behandlung  
des 3,6-Endocyclo-  
butadienylcyclohexan-4-  
brom-1,2-dicarbonsäure-(1,2)-dimethylester mit  
1 Mol. Essig in Methanol.



$C_{14}H_{12}O_2$

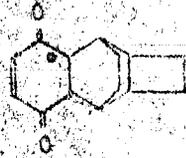
1,4-Dioxy-2,8-endocyclohexadienylen-(2,6,7)-di-  
hydronaphthalin

Weisse Kristalle  
aus Benzol, oder  
wädrig von Schmp.  
135° aus Benzoc-  
chinon und Cycloocta-OH  
tetrach bei 180-200° oder aus dem Chinon mit  
von Schmp. 141° beim Erhitzen auf 180-200°.



1,5-Dioxy-2,6-endocyclohexadienylen-(2,3,6,7)-  
tetrahydronaphthalin

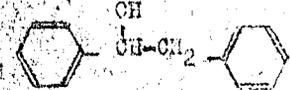
Gelbe Kristalle aus  
Alkohol Schmp. 141°  
aus Benzochinon und  
Cyclooctatetraen in  
o-Dichlorbenzol bei  
140°.



$C_{10}H_{12}O$

Phenylbenzylcarbinol

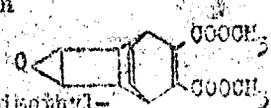
Schmp. 65-71°  
(aus Ligroin)  
Aus Phenylacetaldehyd  
mit Phenylmagnesium-  
bromid. Für Identifizierung des Phenylacetal-  
dehyds verwendet.



$C_{14}H_{14}O_5$

Addukt aus Cyclooctatetraen-(1,3,5)-7,8-oxyd-  
und Acetylenedicarbonäuredimethylester

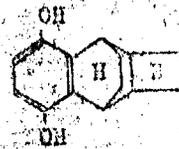
Farblose Kristalle  
von Schmp. 102°  
aus Cyclooctatetraen-  
(1,3,5)-7,8-oxyd und  
Acetylenedicarbonäuredimethyl-  
ester.



$C_{14}H_{16}O_2$

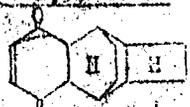
1,4-Dioxy-2,8-endocyclohexadienylen-5,6,7,8-tetra-  
hydronaphthalin

Weiße Kristalle aus  
Benzol Schmp. 178-180°  
durch katalytische  
Hydrierung des "Chinon-  
addukts" von Schmp. 135°  
unter Anwendung von Palladiumkatalysator.



1,4-Dioxy-2,8-endocyclohexadienylen-(2,3)-di-  
hydronaphthalin (wahrscheinlich)

Weiße Kristalle aus  
Dichlorbenzol  
Schmp. 234-235°



Erzeugt in geringer Menge bei der kataly-  
tischen Hydrierung des Chinonaddukts  $C_{14}H_{12}O_2$

von Schmp. 141° in methanolischer Suspension

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>

3,6-Diacyclohexatetraenylencyclohexan-4-cis-dicarbonsäure-(1,2)-diäthylester

Farblose Kristalle

Schmp. 148-55°

Sp. 149°

entsteht aus

Cyclohexatetraen-

Malinsäure C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

mit Methanol und Schwefelsäure.



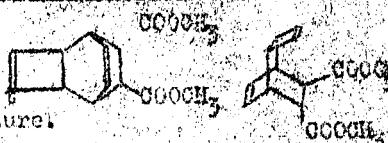
1,6-Diacyclohexatetraenylencyclohexan-4-trans-dicarbonsäure-(1,2)-diäthylester

Farblose Öl Sp. 160° (170°/Bad)

aus dem Acetat

der freien Säure mit

Methanol-Schwefelsäure



C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>

3,6-Diacyclohexatetraenylencyclohexan-4,5-oxido-cis-dicarbonsäure-1,2-diäthylester

Kristalle aus Cyclohexan

Schmp. 85-86°

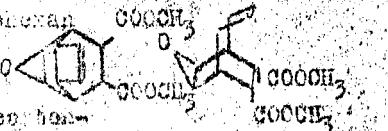
aus dem 3,6-Diacyclo-

hexatetraenyl-

cyclohexan-4-oxidion-

chlorid-(1,2)-diäthylester und

Schwefelsäure in Chloroform.



C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>

3,6-Diacyclohexatetraenylencyclohexan-1,6-cis-dicarbonsäure-1,2-diäthylester

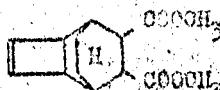
Farblose Kristalle

Schmp. 85-90°

Sp. 155-160°

aus dem Anhydrid C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

beim Behandeln mit Methanol-Schwefelsäure.



C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>

3,5-trans-[3,4'-oxido]-cyclohexatetraenylencyclohexan-dicarbonsäure-1,2-diäthylester

Farblose Substanz

aus Ather Schmp. 85-87°

aus dem

katalytische Hydrierung aus

Acetat aus Cyclohexatrien-

(1,3,5)-7,8-oxido und Acetylendicarbonsäure-1,2-

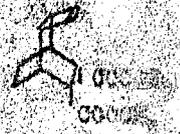
diäthylester



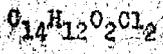


2,6-Endocyclohexylencyclohexan-1,4-dicarbonsäure-1,2-dimethylester

Farblose Kristalle  
Mp. 166°  
Schmp. 62-63°



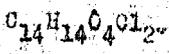
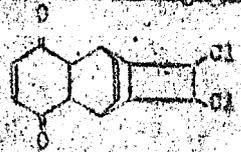
durch Verestern des Anhydrids  $C_{12}H_{14}O_3$  mit Methanol und Schwefelsäure.



Addukt aus Benzochinon und Dichlorid  $C_6H_4Cl_2$

Kristalle aus Benzol  
Schmp. 174°

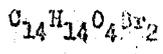
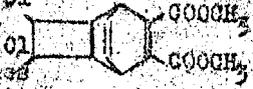
Durch Kondensation von  $C_6H_8Cl_2$  und Benzochinon in Benzol.



Addukt aus Dichlorid  $C_6H_4Cl_2$  und Acetylen-dicarbonäuredimethylester

Farblose Kristalle aus Cl-Methanol Schmp. 125-126°

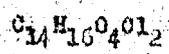
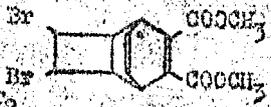
Durch Kondensation des Dichlorids  $C_6H_4Cl_2$  mit Acetylen-dicarbonäuredimethylester in Benzol.



Addukt aus Dibromid  $C_6H_4Br_2$  und Acetylen-dicarbonäuredimethylester

Blättchen aus Methanol Schmp. 134-135°

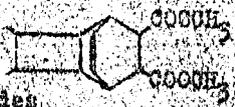
Durch Kondensation des Dibromids  $C_6H_4Br_2$  mit Acetylen-dicarbonäuredimethylester in Benzol.



Addukt aus Dichlorid  $C_6H_4Cl_2$  und Maleinsäuredimethylester

1.) Blättchen aus Methanol  
Schmp. 126-127° Cl

Durch Verestern des Addukts aus dem Dichlorid und Maleinsäureanhydrid von Schmp. 195-196° mit Methanol und Schwefelsäure.



2.) Kristalle aus Methanol Schmp. 280°, durch Verestern des Addukts aus dem Dichlorid und Maleinsäureanhydrid von Schmp. 282° mit Methanol und Schwefelsäure.

$C_{14}H_{16}O_4Br_2$

3,3-Dimethylcyclobutadienyl-oxalochrom-1,2-dibrom-4-oxo-9-fluor-(1,2)-dinitrilester

Kristalle aus Chloro-

form + Nitrobenzol

Schmp. 225-227°

aus dem 3,6-Dimethyl-

cyclobutadienyl-oxal-

ochrom-4-oxo-9-fluor-(1,2)-dinitrilester

mit 1 Mol Brom in Chloroform

von Nadelhaftigkeit.



$C_{14}H_{16}O_4Br_2$

2,6-Dimethyl-3,4'-dibrom-2'-oxalochrom-9-fluor-1,2-dinitrilester

Blättchen aus

Methanol schmp.

149°. Durch Kristall-

schmelze- und Kristall-

schmelze- und Kristall-

schmelze- und Kristall-

schmelze- und Kristall-

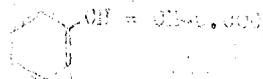


$C_{15}H_{12}O_2$

Styrolinon

Farblose Kristalle

Schmp. 130°



$C_{16}H_{16}$

Diazocyclohexanon (12.12.12)

Farblose Kristalle

Schmp. 136°

$C_{16}H_{20}$

Schmelzester Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{20}$  (11)

Farblose Kristalle

Schmp. 130°

$C_{16}H_{22}$

Kardinalator Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{22}$  von Schmp. 43-48

Farbloser Öl  $d_{4}^{20} = 0,85$  127-129°

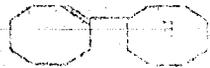
$n_D^{20} = 1,4568$   $n_D^{30} = 1,4564$ , durch Katalytische Hydrierung des Kohlenwasserstoffes  $C_{16}H_{22}$  von Schmp. 42-44 mit Nickel oder Palladiumkatalysator.

$C_{16}H_{28}$

Cyclooctadecalin

Farbloser Öl  $d_{4}^{20} = 0,81$  130-131°

$n_D^{20} = 1,4964$   $n_D^{30} = 1,4921$



$C_{16}H_{30}$

Cyclooctadecanon

Farbloser Öl  $d_{4}^{20} = 0,81$  133-134° durch Reduktion des Cyclooctadecyl-oxycarbon.



$C_{16}H_{14}Cl_2$

Hexachlorcyclohexan

Farbloser kristalline Schmp. 241-250°. Zerfällt in 1,1,1,1,2,2-Hexachlorcyclohexan  $C_6H_2Cl_6$  beim Erhitzen mit Wasserstoff oder Natrium oder Kalium.

$C_{16}H_{16}O_2$

Diäthylthio des Chloranthracen

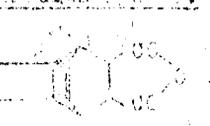
Wird durch Erhitzen von Anthracen mit Schwefelkohlenstoff bei 200° durch Erhitzen des Anthracen mit Schwefelkohlenstoff bei 200° mit Schwefelkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.



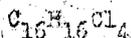
$C_{16}H_{16}O_4$

1,2,4-Trichloranthracen-9,10-dithioanthracen

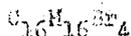
Farbloser Kristall Schmp. 100-101° durch Erhitzen des Anthracen mit Schwefelkohlenstoff bei 200° mit Schwefelkohlenstoff.



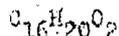
Durch Kondensation von 1,2-Dichloranthracen-9,10-dithioanthracen-(1,2,4) mit Schwefelkohlenstoff.



Dimeres Dichlorid  $C_8H_8Cl_2$  (Konstitution unbek.)  
Prismen aus Eisessig vom Schmp.  $190^\circ$ .  
Bildet sich bei längerem Stehen des Dichlorids  $C_8H_8Cl_2$  oder schneller beim Erhitzen.

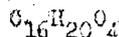
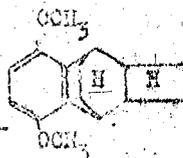


Dimeres Dibromid  $C_8H_8Br_2$  (Konstitution unbek.)  
Aus Chlorbenzol farblose Prismen vom Schmp.  $218^\circ$ .  
Bildet sich bei längerem Stehen oder schneller beim Erhitzen des Dibromids  $C_8H_8Br_2$ .



1,4-Dimethoxy-5,8-dimethylcyclohexen-1,6,7,8-tetrahydrocyclohexin

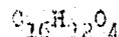
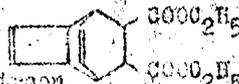
Kristalle aus Methanol  
Schmp.  $119-120^\circ$   
Durch katalytische  
Hydrierung des Dimethyl-  
äthers  $C_{16}H_{26}O_2$ .



3,6-Dimethylcyclohexadienylencyclohexen-4-dicarbonsäure-(1,2)-diäthylester

Schmp.  $97-98^\circ$   
Kp.  $136-138^\circ$

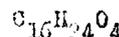
Durch Behandeln des  
Alkohols des Cyclooctatetraen  
und Malonsäureanhydrid mit Alkohol-Schwefel-  
säure.



3,6-Dimethylcyclohexadienylencyclohexen-4-dicarbonsäure-diäthylester

Farbloses Öl  
Kp.  $164-167^\circ$

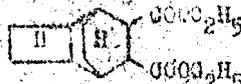
Durch Behandeln des  
3,6-Dimethylcyclohexadienylencyclohexen-4-  
dicarbonsäure-1,2-anhydrids mit Alkohol-  
schwefelsäure.



3,6-Dimethylcyclohexadienylencyclohexan-1,2-dicarbonsäure-1,2-diäthylester

Farblose Flüssig-  
keit Kp.  $177-178^\circ$

Durch Behandeln des 3,6-Dimethyl-  
cyclohexadienylencyclohexan-1,2-  
anhydrids mit Alkohol-Schwefelsäure.





C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>

Produkt aus 7,8-Diacetylcyclo-(0,2,4)-octa-  
dien-(2,4) und Acetyldicarbonbisdimethyl-  
ester

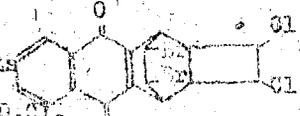


Aus Benzol + Lithion farblose Prismen  
Schmp. 84°. Durch Kondensation des Diacetats  
C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> mit Acetyldicarbonbisdimethyl-  
ester.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

Diuret des Nichteocinonolids C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Erhalten aus Tri-  
chlorbenzol  
von Schmp. 300°  
durch Behandeln  
des Salzes C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
mit 1 Mol in Chloroform.



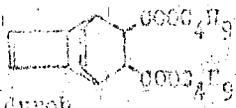
C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>

3,6-Diacetylcyclohexadienylencyclohexen-4-  
dicarbonsäure-1,2-di-äthylester

Sp. 1 170-179°

Schmp. 38-39°  
(unbest.)

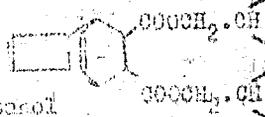
Aus dem Salzaquivalents  
des Cyclooctatetraens durch  
Rechen mit Butanol und Schwefelsäure in Xylol



2,6-Diacetylcyclohexadienylencyclohexen-4-di-  
carbonsäure-1,2-di-äthylester

Kristallig Schmp. 52-53°  
Sp. 1 175°

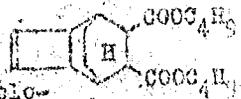
Aus dem Salzaquivalents  
des Cyclooctatetraens  
durch Rechen mit Isooctanol  
und Schwefelsäure in Xylol.

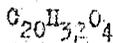


C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>

3,6-Diacetylcyclohexadienylencyclohexen-4-dicarbonsäure-1,2-di-äthylester

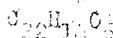
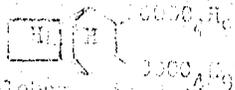
Farblos Öl Sp. 1  
163-190°. Aus dem  
Anhydrid der 3,6-Diacetylcyclo-  
hexadienylencyclohexen-4-dicarbonsäure-1,2  
durch Rechen mit Butanol und Schwefelsäure  
in Benzol.





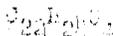
3,6-Dibicyclohexylencyclohexandiol-1,2-dibutylester

Farblose Öl Sp. 110°  
Aus dem Anhydrid der  
3,6-Dibicyclohexylencyclohexandiol-1,2-dibutylester durch Hydrolyse  
in Benzol.



Anhydrid des 3,6-Dibicyclohexylencyclohexandiol-1,2-dibutylester

Weiße feste Masse  
aus Benzol umgibt  
Schmp. 100-105°  
(aus Öl)  
durch Hydrolyse aus  
dem Ester in Benzol.



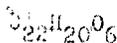
3,6-Dibicyclohexylencyclohexandiol-1,2-dibutylester

1.) Farblose Öl Sp. 110°  
aus dem Anhydrid durch  
Hydrolyse in Benzol  
erhalten.

2.) Farblose Öl Sp. 110°  
(aus Öl)

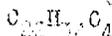
3.) Farblose Öl Sp. 110°  
(aus Öl)

4.) Farblose Öl Sp. 110°  
aus dem Anhydrid durch  
Hydrolyse in Benzol  
erhalten.



3,6-Dibicyclohexylencyclohexandiol-1,2-dibutylester

Weiße feste Masse  
Schmp. 100-105°  
aus dem Anhydrid durch  
Hydrolyse in Benzol  
erhalten.



3,6-Dibicyclohexylencyclohexandiol-1,2-dibutylester

Weiße feste Masse  
Schmp. 100-105°  
aus dem Anhydrid durch  
Hydrolyse in Benzol  
erhalten.



C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O

Hydroxy-terphenyl

Hydroxy-terphenyl  
8077-100



Das Hydroxy-terphenyl wird durch  
Cyclisierung des Naphthylsulfons  
in der Fabrikation, 1911, 1912, 1913

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O

1,4-Dihydroxy-2,5-Dimethyl-terphenyl

1,4-Dihydroxy-2,5-Dimethyl-terphenyl



Das 1,4-Dihydroxy-2,5-Dimethyl-terphenyl  
wird durch Cyclisierung des Naphthylsulfons  
in der Fabrikation, 1911, 1912, 1913

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O

1,4-Dihydroxy-2,5-Dimethyl-terphenyl

1,4-Dihydroxy-2,5-Dimethyl-terphenyl



Das 1,4-Dihydroxy-2,5-Dimethyl-terphenyl  
wird durch Cyclisierung des Naphthylsulfons  
in der Fabrikation, 1911, 1912, 1913

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O

1,4-Dihydroxy-2,5-Dimethyl-terphenyl

1,4-Dihydroxy-2,5-Dimethyl-terphenyl



Das 1,4-Dihydroxy-2,5-Dimethyl-terphenyl  
wird durch Cyclisierung des Naphthylsulfons  
in der Fabrikation, 1911, 1912, 1913

000481

Bag 3578

Tarjet 30 / Opportunity

Item 2

Walter R e p p e

aus der Reihe der Männer, die der Entwicklung der wissenschaftlichen und technischen Chemie durch ihre Arbeiten ihren Stempel aufgeprägt haben, hat sich im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte der Name Walter Reppe in steigendem Maße herausgestellt.

Vereinigt er doch in sich in idealer Synthese den in mühsamer Kleinarbeit forschenden Wissenschaftler mit dem grosszügigen Planer und Entwickler der chemischen Grossindustrie, der seine eigenen Ideen und Verfahren aus dem Maßstabe des Laboratoriums zu grosstechnischer Reife bis zur laufenden Produktion durchzieht.

#### Der Wissenschaftler

Die organische Chemie kennt eine Reihe von Reaktionen, die über den Einzelfall, bei dem sie zum ersten Mal beobachtet wurden, hinaus sich einer allgemeinen Anwendung fähig erwiesen und deren Einführung damit eine oft wesentliche Bereicherung der chemischen Methodik zur Folge hatte. Die Wissenschaft trägt -sicher nicht zufällig- der Bedeutung solcher Reaktionen dadurch dankbar Rechnung, dass sie sie für dauernd mit dem Namen der Entdecker verknüpft.

Walter Reppe hat diesen aus der Literatur bekannten Verfahren nun in jüngster Zeit einige neue allgemein gültige Synthesen hinzugefügt, die nur dadurch der wissenschaftlichen Welt nicht oder nur wenig bekannt geworden sind, dass über sie nicht in zusammenfassenden Darstellungen öffentlich berichtet wurde, sondern dass sie ausschliesslich in einer Reihe von zum Teil noch nicht veröffentlichten Patentschriften oder der Öffentlichkeit nicht zugänglichen Zusammenfassungen niedergelegt sind. Es handelt sich dabei um fundamentale Reaktionen von so allgemeiner Anwendbarkeit, grösster Fruchtbarkeit in ihren Folgereaktionen und gleichzeitig auch höchster technischer Bedeutung, dass sie wohl für dauernd mit dem Namen ihres Erfinders verbunden bleiben dürften.

./.

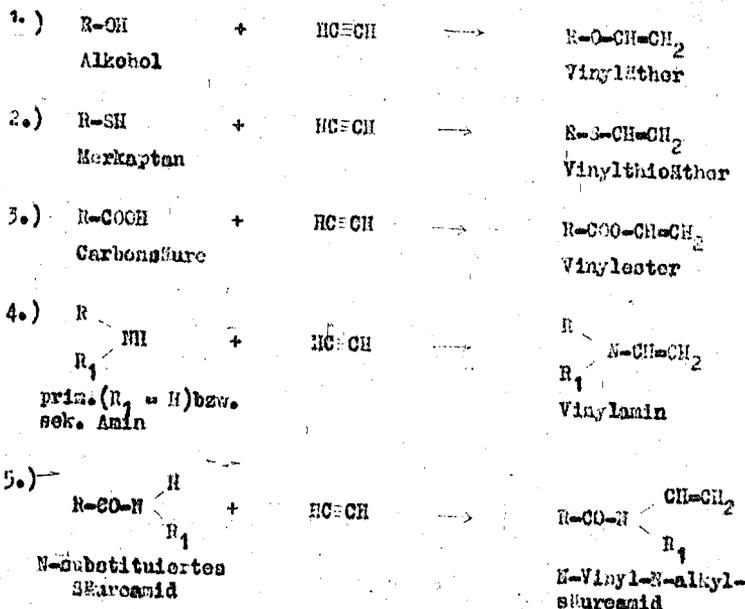
Es sind dies die Methoden

1. der Vinylierung,
2. der Aethinylierung,
3. der Carboxylierung,
4. der cyclischen Polymerisation von Acetylenen.

Auch wenn aus der früheren Literatur Einzelreaktionen durchaus bekannt waren, die jetzt in obige Reaktionstypen eingegliedert werden können, so blieb es Walter Reppe vorbehalten, als Erster auf Grund umfassender Arbeiten, neuer Überlegungen und neuartiger Arbeitsmethoden die allgemeinen Prinzipien dieser Reaktionen herauszustellen. Eine vollständige Darstellung der Ergebnisse aller Reppe'schen Arbeiten und der von ihm gezogenen Folgerungen wird zu einem späteren Zeitpunkt einer Monographie aus Walter Reppe's eigener Feder vorbehalten bleiben müssen. Es soll in folgendem lediglich ein kurzer Überblick über die grundsätzlichen Erkenntnisse gegeben werden.

### 1. Vinylierung

Unter Vinylierung versteht Reppe jede Reaktion, bei der ein Acetylen-Molekül zwischen das Wasserstoffatom einer reaktionsfähigen Gruppe und den Rest dieser Gruppe tritt, wobei unter Aufhebung der Dreifachbindung eine Doppelbindung gebildet wird. Als reaktionsfähige Gruppen sind hierbei die Hydroxyl-, Sulfhydryl-, Amino- bzw. Imido-Gruppierung und ferner die Carboxylgruppe zu verstehen. Die Reaktionen der Vinylierung werden durch folgende Schemata wiedergegeben:



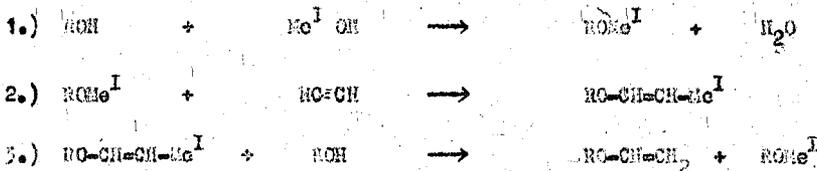


Am eingehendsten wurde von Reppe die Reaktion der Vinyläther-bildung untersucht. An ihr wurden auch alle wichtigen Fragen bezüglich geeigneter Kontakte, Drucke, Temperaturen und sonstiger Reaktionsbedingungen genauestens erforscht. Die Vinylierung kann heute dank der Ergebnisse dieser Arbeiten als eine ebenso selbstverständliche Maßnahme betrachtet werden wie die Nitrierung, Sulfonierung oder neuerdings die Oxaethylierung. Aus den Reaktionen der Vinylierung und insbesondere der Darstellung der Vinyläther wurde von Reppe die moderne, unter erhöhtem Druck arbeitende Acetylenchemie, die heute bereits zu den "Klassischen" Arbeitsmethoden gehört, entwickelt. Zur Herstellung der Vinyläther, Vinyl ester, Vinylamine und zur Durchführung der Acethinylierungsreaktionen hat er in unendlich mühevollen und durchaus nicht gefahrlos von Versuchen die Bedingungen aufgefunden, unter denen das Acetylen unter Drucken bis zu 30 Atü auch bei Temperaturen von über 200° sich praktisch gefahrlos handhaben lässt.

Bedeutend diese Arbeiten schon in experimenteller Hinsicht eine Leistung ersten Ranges, so ist die Auffindung von Katalysatoren, die Vinylierungs- (bzw. Acethinylierungs-) Reaktionen mit fast quantitativen Ausbeuten durchzuführen gestattet, seiner genialen Intuition zu verdanken.

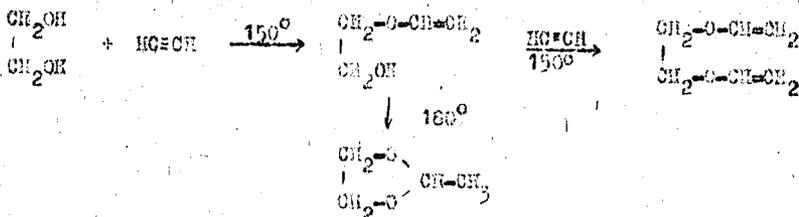
Die Darstellung der Vinyläther erfolgt höchst einfach -gemäß dem oben skizzierten Schema- in der Weise, dass man auf den betreffenden Alkohol bei erhöhter Temperatur Acetylen unter Druck in Gegenwart eines Katalysators einwirken lässt. Als Katalysatoren eignen sich alle alkalisch reagierenden Stoffe wie z.B. Alkali- und Erdalkalimetalle, ihre Hydroxyde, Alkoholate, Phenolate, Cyanide usw. und ferner die Zink- und Cadmiumsalze organischer Säuren.

Die Reaktion spielt sich offensichtlich in der Weise ab, dass aus Alkohol und z.B. Alkalihydroxyd zunächst das Alkoholat entsteht. Das Acetylen lagert sich nun zwischen Sauerstoff und Metall ein, unter Bildung des Salzes des Vinyläthers, das sich mit weiterem Alkohol zu freiem Vinyläther und Alkoholat umsetzt:

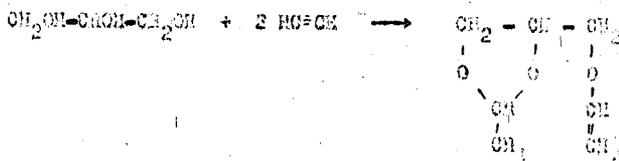


Die Acetylonanlagerung verläuft bei den primären und sekundären Alkoholen der aliphatischen Reihe bis hinauf zu den Montanalkoholen ausserordentlich glatt. Tertiäre Alkohole reagieren nur langsam.

Es ist selbstverständlich, dass auch mehrwertige Alkohole sich gut vinylieren lassen, wofern man unter Reaktionsbedingungen arbeitet, bei denen diese zum Teil recht empfindlichen Moleküle noch stabil sind. Es können hierbei jedoch infolge nur teilweiser Vinylierung mehrere Reaktionsprodukte entstehen; ausserdem erfolgt leicht die Bildung cyclischer Acetale, die immer dann bevorzugt ist, wenn zwei Hydroxylgruppen mit dem Acetylon den besonders stabilen 5- oder 6-Ring bilden können. Besteht hierzu keine Möglichkeit, so werden Vinyläther erhalten, die zwei oder mehr Vinylgruppen tragen. Weiterhin ist bei höherer Temperatur die Acetalbildung bevorzugt, wie man leicht am Beispiel des Äthylenglykols erkennen kann:

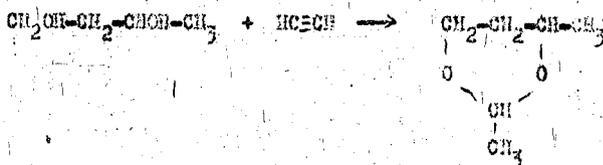


Glycerin liefert -wie zu erwarten im allgemeinen das Acetal des Monovinyläthers, Butandiol-1,3 gibt fast nur das cyclische Acetal, während man aus dem aus der Alkinol-Synthese erhaltlichen Butandiol-1,4 glatt den Divinyläther gewinnen kann:

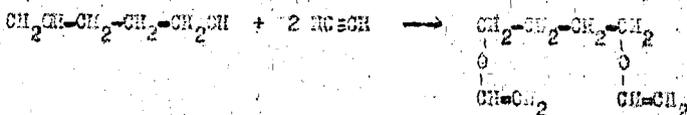


1.2-Äthylidenglycerinmonovinyläther

- 5 -



Butandiol-1,3-Ethylidenacetal

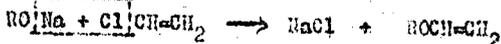


Butandiol-1,4-divinyläther

In diesem Zusammenhange sei noch erwähnt, dass hochsiedende Alkohole, deren Siedetemperatur unter Atmosphärendruck oberhalb der Reaktionstemperatur liegt, unter gewöhnlichem Druck sich in die Vinyläther überführen lassen. Auch die Vinylierung in der Gasphase ist möglich, jedoch nicht so vielseitig verwendbar, wie die Umsetzung mit Acetylen in flüssiger Phase.

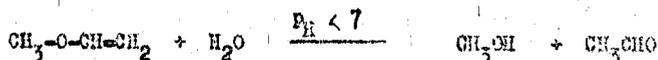
Die beschriebene Reaktion zur Herstellung von Vinyläthern aus Acetylen und Alkoholen ist mit wenigen Ausnahmen anwendbar auf sämtliche Hydroxylgruppen tragende Verbindungen der organischen Chemie. So lassen sich vinylieren sämtliche aliphatischen Alkohole mit geraden und verzweigten Ketten, ferner Cyclohexanol, seine Substitutionsprodukte, z.B. die Alkylcyclohexanole und Ringhomologen, wie die Dekalole, ferner Phenol, die Naphtole und deren Substitutionsprodukte, Terpenalkohole, Dihydrocabinol sowie schliesslich noch freie Hydroxylgruppen tragende, teilweise verätherte oder acetalisierte Kohlehydrate.

Die Betrachtung über die Herstellung der Vinyläther soll nicht abgeschlossen werden, ohne den historischen Weg aufzuweisen, auf dem Koppe zunächst präparativ zu den Vinyläthern gelangte. Es lassen sich nämlich in Gegensatz zu den Literaturangaben, nach denen Vinylhalogenide keine "doppelten Umsetzungen" eingehen, aus Alkoholen und Vinylchlorid in Gegenwart von gelösten Alkalihydroxyden bzw. Alkoholaten Vinyläther in 90 % d.Th. herstellen. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:



wobei der überschüssige Alkohol als indifferentes Lösungsmittel wirkt. Bei Anwendung der doppelten Alkalimenge kann man natürlich auch von dem leichter zu handhabenden 1,2-Dichloräthan bzw. 1,1-Dichloräthan ausgehen.

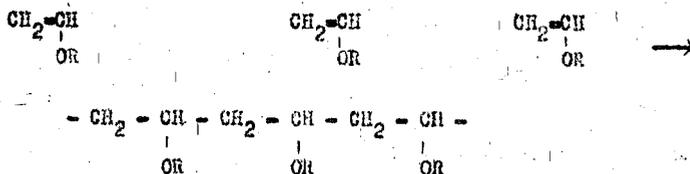
Von den Reaktionen der Vinyläther seien hier nur kurz die Anlagerung von Blausäure und Halogenwasserstoffsäure, sowie von Alkoholen und Phenolen erwähnt. Theoretisch interessant und technisch wichtig ist die leichte Spaltbarkeit der Vinyläther in saurem Medium in Acetaldehyd und Alkoholkomponente, z.B.



Hierauf wurde eine äußerst elegante Synthese des Acetaldehyds ohne Verwendung von Quecksilber aufgebaut.

Aus den Vinyläthern werden durch Hydririerung die entsprechenden gemischten Äther, die anders kaum darstellbar sind, erhalten.

Die wichtigste Reaktion der Vinyläther ist jedoch ihre Polymerisation. Sie verläuft analog der des Styrols, Vinylchlorids, Vinylacetats usw., d.h. die Vinylgruppe der einzelnen Vinyläthermoleküle lagern sich zu einer Paraffinkette aneinander, die abwechselnd durch Ätherreste substituiert ist.



Eine Vernetzung wird durch Einbau bi- oder polyfunktioneller Vinyläther erreicht. Man erhält hierbei Produkte, die in den üblichen Lösungsmitteln nicht mehr löslich, sondern nur noch quellbar sind. Der Divinyläther bildet Brücken, die die einzelnen Fadenmoleküle des Polyvinyläthers miteinander verknüpfen.

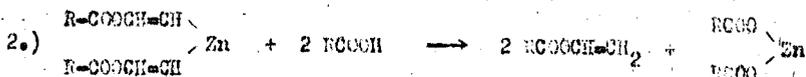
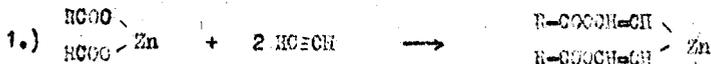
Die Polymerisation der Vinyläther kann prinzipiell nach den bekannten Methoden d.h. in Block, in Lösung oder in Emulsion erfolgen. Am besten bewährt haben sich besonders die beiden erstgenannten Methoden, für die als Katalysatoren vor allem Friedel-Craftsche Reagenzien, wie Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Titan-tetrachlorid, Zinntetrachlorid und besonders gut Borfluorid in Form seiner organischen Additionsverbindungen Verwendung finden. Die Vinylierungsreaktion gibt so die Handhabe, eine unüberschaubare Reihe organischer Substanzen durch Anlagerung von Acetylen unter Einführung der Vinylgruppe in energiegeladene und polymerisationsfreudige Verbindungen überzuführen.

Die Polyvinyläther, die unter dem Namen Igevine im Handel sind, dienen für die mannigfaltigsten Zwecke, die im Rahmen dieser kurzen Zusammenstellung nur aphoristisch erwähnt werden können. Hingewiesen sei lediglich auf ihren Einsatz für das Lackrohstoff-Kunststoff- und Klebstoffgebiet, sowie die Verwendung als Textilhilfsmittel und Imprägniermittel, ferner als Lederpflegemittel sowie als Latices für Kunststoffemulsionen zwecks Herstellung von Kunstleder.

Eine Überraschung liefert die Vinylierung der Phenole. Verwendet man hier nämlich Alkalihydroxyde oder -phenolate als Katalysatoren so entstehen wie erwähnt die Phenolvinyläther. Nimmt man aber die Vinylierung mit Zink- oder Cadmiumsalzen oder organischen Aminen als Katalysatoren vor, so entstehen hochmolekulare Harze, die sowohl als Kunststoffe und Bunanhilfsmittel als auch im Klebstoff- und Lackrohstoffsektor von höchstem Interesse sind. Ein Phenolacetylenharz, das Koresin, ermöglichte überhaupt erst das Klebrigmachen des synthetischen Kautschuks, sodass der Satz gerechtfertigt ist: " Ohne Koresin kein Buna" (Krauch).

Die Vinylthioäther entstehen analog den Vinyläthern aus Merkaptanen und Acetylen unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen. An die Vinylgruppe der Vinylsulfide lassen sich auch Natriumbisulfid, Taurin, Methyltaurin und dergl. anlagern, wodurch bei den höheren Vinylsulfiden Textilhilfsmittel erhalten werden können. Der Schwefel lässt sich zur vierwertigen bzw. sechswertigen Stufe oxydieren, wodurch die Reaktionsfähigkeit der Vinylgruppe wesentlich erhöht wird. Die Polymerisationsfähigkeit dieser Vinylsulfide, Vinylsulfoxide und Vinylsulfone ist jedoch leider schlechter als die der Vinyläther. Die Bearbeitung des Gebietes ist noch keineswegs abgeschlossen.

Die Vinylierungsreaktionen unter Druck lieferten aber auch die Vinylester der höheren Fettsäuren, die bis dahin kaum zugänglich waren. Katalysatoren sind hier das Zink- bzw. Cadmiumsalz der betreffenden Fettsäuren. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich analog der Vinylätherbildung, in dem das Zinksalz der Carbonsäure zunächst Acetylen anlagert. Dieses unbeständige Zwischenprodukt wird durch neue Säuremolekeln wieder in das Zinksalz und den Vinylester gespalten:



Übrigens können die Vinylester von Carbonsäuren auch durch Vinylierung unter Druck in der Gasphase hergestellt werden, wie das Beispiel des Benzoesäurevinylesters zeigt.

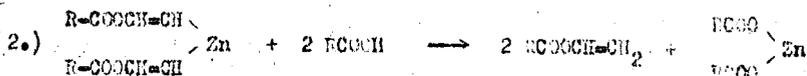
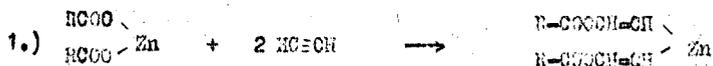
Es bedarf wohl keines Hinweises, dass durch die Erschließung der Vinylester höherer Fettsäuren eine weitere interessante Gruppe polymerisationsfähiger Substanzen neu zugänglich geworden ist.

Wichtiger sind die Vinylamine. Zu technisch brauchbaren, weil stabilen Monomeren führt jedoch nur die Vinylierung der sek. Amine.

Eine Überraschung liefert die Vinylierung der Phenole. Verwendet man hier nämlich Alkalihydroxyde oder -phenolate als Katalysatoren so entstehen wie erwähnt die Phenolvinyläther. Nimmt man aber die Vinylierung mit Zink- oder Cadmiumsalzen oder organischen Aminen als Katalysatoren vor, so entstehen hochmolekulare Harze, die sowohl als Kunststoffe und Buna-Hilfsmittel als auch im Klebstoff- und Lackrohstoffsektor von höchstem Interesse sind. Ein Phenolacetylenharz, das Koresin, ermöglichte überhaupt erst das Klebrigmachen des synthetischen Kautschuks, sodass der Satz gerechtfertigt ist: "Ohne Koresin kein Buna" (Krauch).

Die Vinylthioäther entstehen analog den Vinyläthern aus Merkaptanen und Acetylen unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen. An die Vinylgruppe der Vinylsulfide lassen sich auch Natriumbisulfid, Taurin, Methyltaurin und dergl. anlagern, wodurch bei den höheren Vinylsulfiden Textilhilfsmittel erhalten werden können. Der Schwefel lässt sich zur vierwertigen bzw. sechswertigen Stufe oxydieren, wodurch die Reaktionsfähigkeit der Vinylgruppe wesentlich erhöht wird. Die Polymerisationsfähigkeit dieser Vinylsulfide, Vinylsulfoxide und Vinylsulfone ist jedoch leider schlechter als die der Vinyläther. Die Bearbeitung des Gebietes ist noch keineswegs abgeschlossen.

Die Vinylierungsreaktionen unter Druck lieferten aber auch die Vinylester der höheren Fettsäuren, die bis dahin kaum zugänglich waren. Katalysatoren sind hier das Zink- bzw. Cadmiumsalz der betreffenden Fettsäuren. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich analog der Vinylätherbildung, in dem das Zinksalz der Carbonsäure zunächst Acetylen anlagert. Dieses unbeständige Zwischenprodukt wird durch neue Säuremolekeln wieder in das Zinksalz und den Vinylester gespalten:



Übrigens können die Vinylester von Carbonsäuren auch durch Vinylierung unter Druck in der Gasphase hergestellt werden, wie das Beispiel des Benzoesäurevinylesters zeigt.

Es bedarf wohl keines Hinweises, dass durch die Erschließung der Vinylester höherer Fettsäuren eine weitere interessante Gruppe polymerisationsfähiger Substanzen neu zugänglich geworden ist.

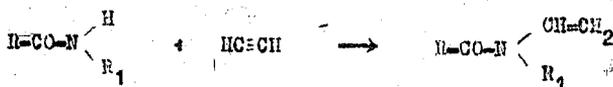
Wichtiger sind die Vinylamine. Zu technisch brauchbaren weil stabilen Monomeren führt jedoch nur die Vinylierung der sek. Amine.

Am wichtigsten ist hier das Carbazol, das unter den eingangs geschilderten Bedingungen das N-Vinylcarbazol liefert.



Unterwirft man diesen Körper einer oxydativ-alkalischen Suspensionspolymerisation, so entsteht ein äusserst wertvolles Produkt, das Poly-N-Vinylcarbazol, das unter dem Namen Iuvicon im Handel ist. Es stellt den ersten thermoplastischen Kunststoff von hoher Wärmebeständigkeit (Martenszahl 150) bei gleichzeitig hervorragenden elektrischen Eigenschaften (Kriechstromfestigkeit, Frequenzunabhängigkeit des Verlustwinkels) dar. Die Schaffung des Iuvicons eröffnete ferner erstmalig einen Weg zu einem brauchbaren organischen Glas.

Der Imid-Wasserstoff substituiertes Säureamide ist vinylierbar, sodass N-Alkyl-N-Vinylsäureamide gemäss folgendem Schema entstehen:

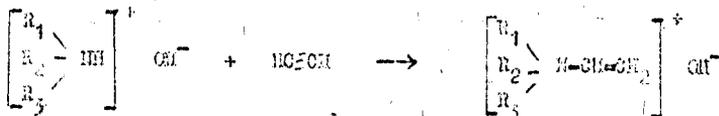


wobei R einen aliphatischen, aromatischen, unaliphatischen, hydroaromatischen oder heterocyclischen Rest bedeuten kann. R<sub>1</sub> ist im allgemeinen eine Alkyl- oder Arylgruppe. Für R<sub>1</sub> = H hat man die Reaktion der unsubstituierten Säureamide, die z. Zt. noch bearbeitet wird.

Über das N-Vinylpyrrolidon wird an anderer Stelle berichtet werden.

Eine besonders interessante Reaktion auf dem Gebiet der Vinylierung ist wohl aber die von Reppe in jüngster Zeit (1942) gefundene direkte Umsetzung von tertiären Aminen in Gegenwart von Wasser zu quaternären Vinylammoniumverbindungen.

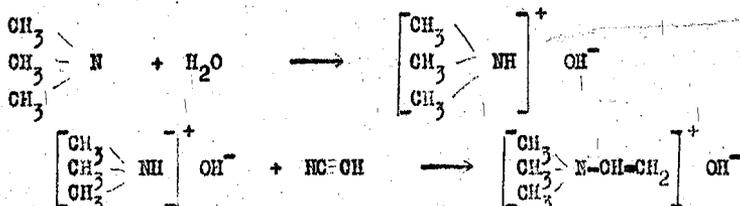
Die Reaktion verläuft in der Weise, dass über die beim Auflösen eines tertiären Amins in Wasser intermediär entstehende Trialkylammoniumbase durch Eintritt von Acetylen sich direkt die N-Vinyltrialkylammoniumbase bildet:



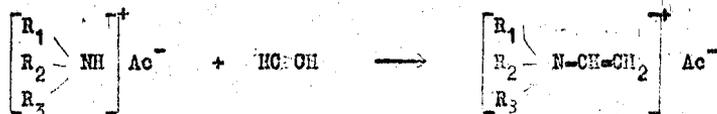
Hierbei können R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich sein und aliphatische, aromatische, aliphatisch-aromatische, hydroaromatische oder heterocyclische Reste bedeuten. Die Reaktion verläuft vor allem bei

den einfachen aliphatischen Aminen praktisch quantitativ. So erhält man durch Behandeln einer wässrigen Lösung von Trimethylamin mit Acetylen unter Druck bei tiefen Temperaturen auch ohne Anwendung von Katalysatoren:

Neurin (=Trimethylvinylammoniumhydroxyd)



Benutzt man als Ausgangsmaterial die Aminalsalze, so resultieren in analoger Weise die Salze der quaternären Vinylammoniumbase.



wobei H Ac eine beliebige Säure bedeutet.

## II. Aethinylierung

Im Jahre 1937 fand Walter Reppe eine ganze Gruppe grundlegender Reaktionen des Acetylen, die nicht nur bezüglich der Umsetzung als untereinander ähnlich anzusehen sind, sondern darüber hinaus innerhalb dieser Gruppe auch durch die gleichen Katalysatoren bewirkt werden. Die Reaktionen dieser Gruppe sind von so allgemeiner Anwendbarkeit, dass sie nicht nur vom Acetylen selbst, sondern auch von den übrigen Acetylen-Kohlenwasserstoffen und ihren beliebigen Derivaten, wofern sie die Dreifach-Bindung tragen und der Aethinrest endständig ist, gegeben werden.

Diese Fundamentalsynthesen werden als Aethinylierung bezeichnet. Charakteristisch für sie ist, dass bei ihnen sich das Acetylen unmittelbar an das Kohlenstoffgerüst des Reaktionspartners unter Knüpfung einer neuen C-C-Bindung und Erhaltung der Dreifach-Bindung des Acetylen bzw. des zur Anwendung gelangenden Alkins anlagert. Hierbei entstehen Aethinylverbindungen, die ihrer Struktur nach als Alkinole oder substituierte Propargylamine aufzufassen sind. Grundsätzlich hat man es dabei mit drei Reaktionstypen zu tun:

- 1) Umsetzung von Alkylolaminen zu substituierten Propargylaminen (Aminopropine)
- 2) Umsetzung von Aminen zu Aminobutinen
- 3) Umsetzung von Aldehyden und bezw. oder Ketonen zu Alkinolen bezw. Alkindiolen.

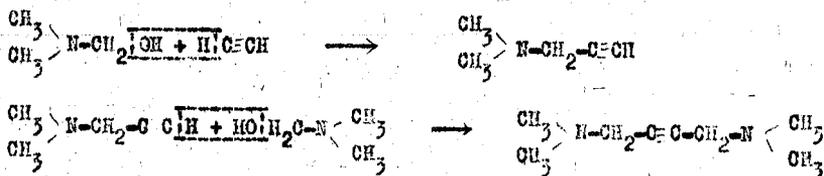
Einzelne der nach den Reaktionen 1) und 3) hergestellten Substanzen sind zwar aus der Literatur bekannt, doch handelt es sich in allen diesen Fällen um sehr kostspielige, keineswegs leicht zu handhabende Verfahren, die niemals katalytisch durchgeführt werden konnten. Sie stellten komplizierte stöchiometrische Arbeitsweisen dar. Entsprechend blieben die nach diesem Verfahren hergestellten Aminopropine und Alkinole Laboratoriumskuriositäten und waren praktisch nicht greifbar.

Allen diesen Reaktionen der Aethinylierung nach Reppe ist gemeinsam, dass sie glatt durch die Schwermetallacetylide der ersten Nebengruppe des periodischen Systems -also Kupfer, Silber, Gold- sowie durch Quecksilberacetylid katalysiert werden. Geeignet sind ferner alle Verbindungen der genannten Metalle, die unter den Reaktionsbedingungen in Acetylide überzugehen vermögen. Schliesslich sind auch die feinverteilten Metalle selbst -wenn auch nicht so gut- zu der Reaktion befähigt. Für die praktische Durchführung hat sich vor allem das Acetylenkupfer bewährt. Zwecks Erzielung eines möglichst quantitativen Umsatzes empfiehlt es sich auch hier, mit Acetylen unter Druck zu arbeiten, doch tritt die Reaktion bei den Homologen, Derivaten und Substitutionsprodukten des Acetylens infolge ihrer höheren Siedepunkte in erheblichem Umfange bereits ohne Anwendung von Druck ein.

Die verfahrenstechnischen Schwierigkeiten, die Reppe bei der Durcharbeitung der Aethinylierungsreaktionen zu meistern hatte, waren ungewöhnlich gross. Ist doch das Acetylenkupfer seit Stettbacher's Arbeiten als Initialzündler für Sprengstoffe bekannt und gerade diese gefährliche Verbindung wollte er als Kontakt verwenden! Um diese Arbeitsweise zu vermeiden, versuchte er anfangs mit Kupferverbindungen als Katalysatoren unter solchen Bedingungen zu arbeiten, dass sich kein Acetylenkupfer bilden konnte. Das Resultat war jedoch, dass keinerlei Reaktionen im gewünschten Sinne zu verzeichnen waren, und dass nur bei Innehaltung der Massnahmen, unter denen sich Acetylenkupfer bildete, die gesuchten Reaktionen eintraten und dann auch sehr glatt verliefen. In umfangreichen Versuchsreihen wurden die Bedingungen für die gefahrlose Handhabung des Acetylenkupfers unter Einsatz modernster physikalisch-chemischer Methoden ermittelt, sodass die Reaktionen auch im grössten technischen Massstab gefahrlos durchgeführt werden konnten.

Von den oben aufgezählten Aethinylierungsreaktionen wurde zunächst die Umsetzung von Alkylolaminen mit Acetylen zu substituierten Propargylaminen aufgefunden. Es war zwar aus früheren Arbeiten bekannt, dass Phenylacetylen bezw. Vinylacetylen sich

mit Alkylolaminen in Dioxanlösung unter Wasseraustritt zu Propargylaminen umsetzt. Dieses Verfahren ist auch beim Arbeiten unter Druck auf Acetylen nicht anwendbar. Die Wasserstoffatome des Acetylen sind im Gegensatz zu dem durch die Phenyl- bzw. Vinylgruppe aktivierten Methinwasserstoff zu wenig aktiv, um mit der "labilen" Hydroxylgruppe des Alkylolamins unter Wasseraustritt zu reagieren. Aktiviert man jedoch das System mit Kupferacetylid als Katalysator, so tritt in glatter Reaktion, teilweise schon bei Raumtemperatur, die Bildung von Propargylaminen bzw. substituierten Propargylaminen ein. Z.B. entsteht aus Dimethylolamin aus Dimethylamin + Formaldehyd und Acetylen in praktisch quantitativer Ausbeute das Dimethylpropargylamin neben wenig Tetramethyldiaminobutin:

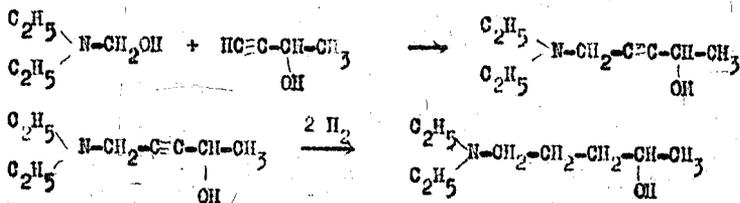


Nunmehr wurden in rascher Folge aus der grossen Anzahl von Aminen die verschiedensten Propargylamine hergestellt mit der Fülle von Aldehyd- bzw. Ketonkomponenten variiert. Eine grosse Anzahl bisher unbekannter reaktionsfähiger Substanzen wurde so neu erschlossen. Geben doch alle diese Stoffe mit ihrer dreifachen Bindung viele Reaktionen des Acetylen selbst, sodass man sie wiederum als Ausgangsmaterialien für Synthesen in der Alkinreihe verwenden kann. Besonders interessant ist das Produkt aus Dimethylolharnstoff und Acetylen, das monomer nicht isolierbar ist, es sollte eigentlich die Formel



besitzen- wohl aber ein sehr rasch vernetzendes Produkt darstellt, das zur Komponente eines wichtigen Lackrohstoffes geworden ist.

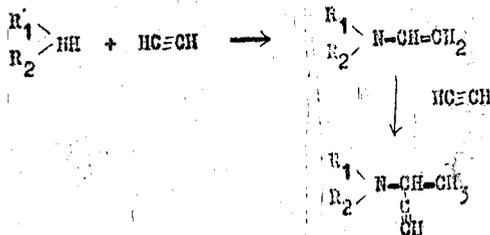
Wie schon erwähnt, sind diese Aethinylierungsreaktionen aber nicht nur auf das Acetylen selbst, sondern auch auf alle seine noch ein saures Methinwasserstoffatom besitzenden Derivate und Substitutionsprodukte anwendbar. Aus der Fülle der Reaktionen sei hier nur die zwischen Butin-3-ol-2 (nach der Alkinolsynthese aus Acetylen und Acetaldehyd erhältlich) und Diäthylmethylolamin (aus Dimethylamin + Formaldehyd) herausgegriffen, die in essigsaurer Lösung mit Kupferacetylid bzw. Butinolkupfer als Katalysator praktisch quantitativ verläuft:



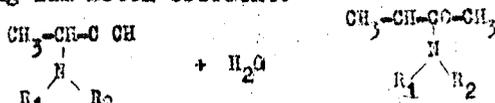
Das durch Hydrierung aus dem nach der obigen Umsetzung gebildeten 1-Diäthylaminopent-2-en-4 entstandene 1-Diäthylaminopentanol-4 ist das Zwischenprodukt für die Herstellung des Plasmochins, aus dem dieses wichtige Malariamittel (Gametomittel) durch Kondensation mit 6-Methoxychinolin entsteht. Das 1-Diäthylaminopentanon-4 bzw. das 1-Diäthylaminopentylamin-4 sind aus dem genannten Aminoalkohol leicht erhältlich und Bausteine für das Malariamittel Atebrin (Schizontomittel).

Wir werden im Verlauf der Aethinylierungsschemie noch weitere Reaktionen kennenlernen, die zu wichtigen Heilmitteln führen.

Den Propargylaminen sind die Aminobutine ähnlich, die durch unmittelbare Umsetzung von Aminen mit Acetylen unter Druck entstehen. Es wurde bereits oben darauf hingewiesen, dass Amine mit Acetylen unter dem katalytischen Einfluss von Alkalien, Erdalkalien, Zink- oder Cadmiumverbindungen zu Vinylaminen zusammentreten. Schwermetallacetylde, insbesondere das Kupferacetylid, vermögen darüber hinaus ein zweites Mal Acetylen an das wohl zunächst entstandene Vinylamin unter Bildung von substituiereten 2-Aminobutin-3-Verbindungen anzulagern:

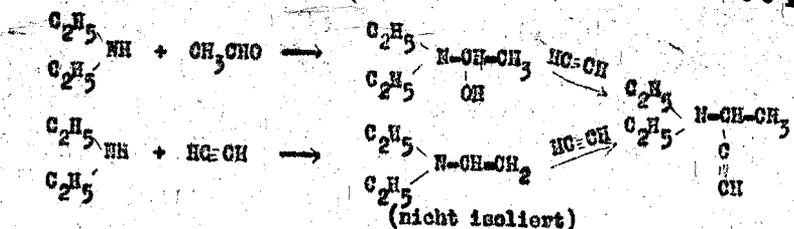


wobei  $R_1$  und  $R_2$  aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Reste,  $R_2$  ausserdem Wasserstoff bedeuten können. Die Reaktion kann also sowohl mit primären als auch mit sekundären Aminen durchgeführt werden. So konnten u.a. die Aminobutinderivate vom Dimethylamin, Diäthylamin, n-Butylamin, Di-n-butylamin, Benzylamin, Anilin, N-Methylanilin, Piperidin, Pyrrolidon, Cyclohexylamin usw. dargestellt und in ihren Eigenschaften studiert werden. Der Konstitutionsbeweis wurde u.a. durch Wasseranlagerung zum Keton erbracht:



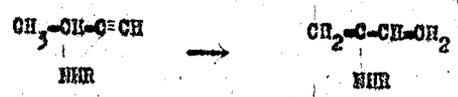
Ferner stimmt die Mol-Refraktion genau auf das Acetylenderivat.

Die Entscheidung über die Konstitution der Aminobutine brachte aber die Synthese des 2-Diäthylaminobutin-3 sowohl aus Acetaldehyd, Diäthylamin und Acetylen nach der Alkylaminsynthese als auch aus Diäthylamin und Acetylen in der beschriebenen Weise, wobei die erhaltenen Reaktionsprodukte identisch waren und sich als 2-Diäthylaminobutin-3 erwiesen.



(nicht isoliert)

Die Aminobutine -wenigstens in der aromatischen Reihe- lassen sich zu den entsprechenden Aminobutadienen isomerisieren.



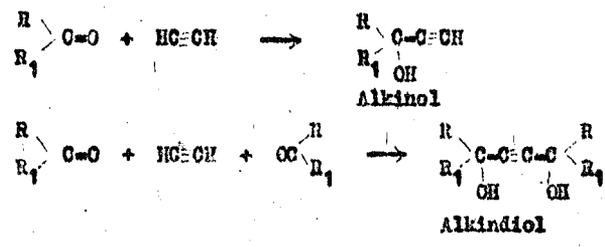
Daneben entsteht in geringerer Menge das isomere Pyrrolin:



Es ist also durch die geschilderte Synthese eine grosse Reihe neuer stark ungesättigter, energiegeladener, höchst reaktionsfähiger Körper erschlossen worden, mit denen wieder die Reaktionen der Acetylene ausgeführt werden können. So lassen sich u.a. Wasser, Halogenwasserstoff, Blausäure usw. anlagern. Sie können weiterhin der partiellen und erschöpfenden Hydrierung, sowie der Umsetzung mit Alkoholen zu Vinyläthern unterworfen werden, wie überhaupt mit diesen Substanzen die ganze Chemie der Vinylierungsreaktionen durchgeführt werden kann. Auf diese Weise ist eine schier unüberschaubare Mannigfaltigkeit neuer Substanzen zugänglich geworden, unter denen sich noch viele technisch wichtige hier nicht mehr aufgeführte Produkte befinden.

Die wichtigste Synthese unter den Aethylierungsreaktionen ist aber die Alkinolsynthese aus Acetylenen und Aldehyden bzw. Ketonen.

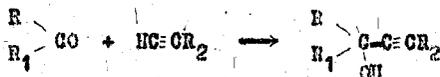
Sie kann, wie folgendes Schema zeigt, sowohl einseitig als auch doppelseitig erfolgen:



Hierbei ist im Falle der Verwendung von Aldehyden als Ausgangsmaterial  $R_1 = H$ . Im übrigen können  $R$  und  $R_1$  Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder heterocyclische Reste bedeuten. Für  $R = H$  und  $R_1 = H$  erhält man die wichtigste Alkinol-Synthese, die Umsetzung des Formaldehyds zu Propargylalkohol bzw. Butindiol.

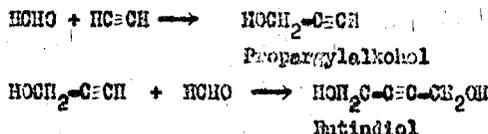
Selbstverständlich können auch an das primär gebildete Alkinol andere Aldehyde bzw. Ketone angelagert werden, sodass man zu gemischten Alkindiolen gelangt. Ein sehr interessantes Beispiel für diesen Fall werden wir noch kennen lernen.

Bei Verwendung anderer Alkine ist natürlich nur eine einseitige Umsetzung möglich, da alle - mit Ausnahme des Diacetylen- nur noch ein freies Wasserstoffatom besitzen, das in Reaktion treten kann, wie man leicht aus der Gleichung ersieht:



Alkinole bzw. Alkindiole sind früher bereits durch Umsetzung von Acetylenmagnesiumbromid mit organischen Carbonylverbindungen unter völligem Wasserauschluss in geeigneten Lösungsmitteln hergestellt worden, ein Weg, der niemals zu einer technischen Verwertung führen konnte. Das gleiche gilt für eine zweite, nur auf Ketone anwendbare Arbeitsweise, bei der ebenfalls unter völligem Ausschluss von Wasser die Alkaliverbindung des Ketons mit Acetylen in Aether umgesetzt wird. Beide Verfahren sind also stöchiometrische Methoden, die keineswegs eine praktische Darstellung dieser Körperklasse erlauben. An eine technische Verwertung war naturgemäß überhaupt nicht zu denken, weshalb die an und für sich sehr interessanten und reaktionsfähigen Substanzen nur als Laboratoriumskuriositäten anzusprechen waren.

Die wichtigste Umsetzung in der Alkinolreihe ist die Reaktion mit Formaldehyd. Hierbei bildet sich in erster Stufe Propargylalkohol, der sofort mit weiterem Formaldehyd unter Butindiolbildung reagiert:

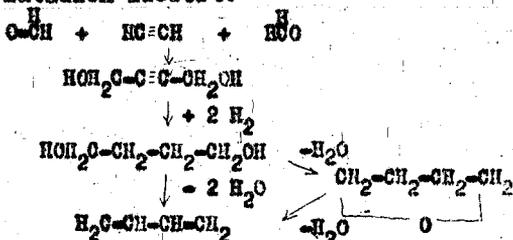


Von grosser Bedeutung ist hierbei die Tatsache, dass diese Umsetzung mit dem handelsüblichen, etwa 30%igen wässrigen Formaldehyd ausserordentlich glatt mit einer etwa 97%igen Ausbeute durchführbar ist. Dabei ist sehr bemerkenswert, dass das gasförmige Acetylen den in verdünnter wässriger Lösung vorliegenden Formaldehyd praktisch restlos unter Bildung von Butindiol zu binden vermag. Möglich ist die überraschende Reaktion nur durch die Verwendung des Acetylenkupfers als Katalysator. Der Reaktionsverlauf ist aufgrund der reaktionskinetischen Untersuchungen so zu deuten, dass zunächst aus dem Acetylenkupfer und dem Acetylen eine lockere Additionsverbindung entsteht, die dann das so aktivierte Acetylen auf den Formaldehyd unter Propargylalkoholbildung überträgt und sich mit weiterem Acetylen wieder zu dem aktiven Komplex vereinigt. Der Propargylalkohol -aktiviert durch

unverändertes Acetylenkupper- lagert dann ein weiteres Mol Formaldehyd unter Bildung von Butindiol an.

Auf diese Weise entsteht aus dem technischen, etwa 30%igen Formaldehyd und Acetylen etwa 35%ige wässrige Lösung von Butin-2-diol-1.4, die ca. 2% Propargylalkohol enthält. Der Propargylalkohol kann durch einfache Destillation aus der Lösung entfernt und zusammen mit neuem Formaldehyd dem Prozess wieder zugeführt werden, wobei er ebenfalls in Butindiol übergeht.

Durch die technische Synthese des Butindiols wurde eine neue, höchst elegante Synthese des Butadiens, des Grundkohlenwasserstoffs für den synthetischen Kautschuk eröffnet. Hierbei wird das Butindiol durch Perhydrierung in Butandiol übergeführt, das unter Wasserabspaltung über die Zwischenstufe des Tetrahydrofurans Butadien liefert:



Über die technische Durchführung der Synthese wird weiter unten berichtet, ebenso über die Vorteile, die sie gegenüber dem älteren Vierstufenverfahren (über Acetaldehyd, Aldol, Butandiol-1.3) aufweist. Die Synthese des Butindiols aus Formaldehyd und Acetylen gestattet aber nicht nur einen einfachen Aufbau bereits auf anderen Wegen technisch herstellbarer Produkte, sie eröffnet auch darüber hinaus die Möglichkeit, zu bisher nur schwer zugänglichen Körperklassen auf einfachen Wegen zu gelangen.

Die ungeheure Fülle der durch die Butindiolsynthese zugänglich gemachten Körper ist aus der beigelegten Tabelle I ersichtlich, in der allerdings nur die wichtigsten Reaktionsmöglichkeiten zusammengestellt sind.

Hier seien nur einige besonders interessante Verbindungen herausgegriffen:

Wie bereits oben erwähnt, verläuft die Synthese des Butindiols zweifelsohne über den Propargylalkohol als Zwischenprodukt in 2 Stufen. Man kann nun durch geeignete Maßnahmen (Erhöhung der Acetylenkonzentration, Arbeiten unter Zusatz von Lösungsmitteln, Variation des Katalysators, Gegenstromprinzip usw.) die Reaktion auch so leiten, dass überwiegend Propargylalkohol neben nur wenig Butindiol entsteht. Dadurch ist heute der Propargylalkohol in beliebiger Menge ein billiges Ausgangsmaterial für weitere Synthesen geworden. Einige von den sich hier bietenden Möglichkeiten seien kurz angedeutet.

Die Hydrierung des Propargylalkohols ist ein Musterbeispiel für eine selektive Katalyse. Je nach Art des Katalysators und der angewandten Reaktionsbedingungen (in erster Linie des  $p_H$ ) können entweder Allylalkohol oder *n*-Propanol oder auch Propionaldehyd ohne wesentliche Nebenprodukte erhalten werden. Der entstandene Allylalkohol kann in an sich bekannter Weise z.B. durch Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd oder durch Überführung mit HOCl in das Chlorhydrin und bei anschließender Verseifung desselben in Glycerin übergeführt werden. Damit ist eine technisch wertvolle elegante Synthese für dieses in vielen Füllen unersetzliche Triol gefunden.

Zwei Moleküle Propargylalkohol lassen sich aber auch zum Hexadin-2.4-diol-1.6 zusammen oxydieren. Dieser Körper hat besonders Interesse als Baustein für Vorprodukte der Polyamidseide, da er bei der Perhydrierung Hexandiol-1.6 liefert. Dieses kann einerseits durch Oxydation in Adipinsäure übergeführt werden und gibt andererseits bei der Dehydrierung  $\epsilon$ -Kaprolakton, das durch Behandlung mit Ammoniak in das wichtige  $\epsilon$ -Kaprolaktam überführbar ist.

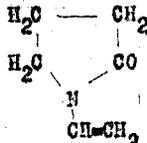
Schliesslich lässt sich der Propargylalkohol zu dem ausserordentlich reaktionsfähigen Propargylaldehyd dehydrieren. Von seinen vielen Umsetzungen seien hier nur erwähnt die Kondensation mit Guanidin zum 2-Aminopyrimidin, das Komponente des bisher wirksamsten Sulfonamidpräparates, des Pyrimals, ist (auch gegen Meningitis verwendbar!), sowie die Wasseranlagerung zum Methylglyoxal. Die direkte Wasseranlagerung an Propargylalkohol führt zum Acetol.

Das Butindiol selbst erschliesst zahlreiche neue Substanzen, von denen nur die Wasseranlagerung zum Butanon-2-diol-1.4 hervorgehoben sei. Dieses Ketodiol gibt bei der Hydrierung das Butantriol-1.2.4, das als Glycerinersatz für die verschiedensten Zwecke ganz hervorragend geeignet ist. Auch das Butantriol-1.2.3, das Methylglycerin, ist nach der Alkinol-Synthese mit Acetaldehyd zugänglich geworden (s.u.). Interessant ist der Zusammenschluss dreier Butindiolmoleküle zum cyclischen Hexamethylbenzol, das durch Oxydation in Mellitsäure überführbar ist. Mit Ammoniak kann das Butindiol den Pyrrolring bilden, der für pharmakologische Zwecke besonders interessant ist. Ausserdem führt vom Butindiol über das 1.4-Dichlorbutin-2 ein Weg zum Diacetylen, das so in völlig reiner Form leicht darstellbar ist.

Mannigfacher Umsetzungen ist auch das partielle Hydrierungsprodukt des Butindiols, das Butendiol, fähig. Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, Persalzen oder unterchloriger Säure und anschließender Verseifung wird in sehr guter Ausbeute meso-Erythrit erhalten. Die Oxydation mit Luftsaauerstoff ergibt Maleinsäureanhydrid, während die Wasserabspaltung zum Dihydrofuran führt. Auch als dienophile Komponente bei Diels-Alders-Synthesen ist das Butendiol gut verwendbar.

Das durch Perhydrierung des Butindiole entstehende Butandiol ist ein wichtiger Baustein der Polyurethane. Ausserdem ist das Butandiol ein Zwischenprodukt zur Herstellung der verschiedensten Polyamid-Vorprodukte, die hier im einzelnen nicht aufgezählt werden können, aber leicht den beigegeführten Tabellen zu entnehmen sind. Besonders hervorgehoben sei nur die Oxydation, die zur Bernsteinsäure führt. Von dieser geht ein Weg über die wichtige 3-Ketopimelinsäure zur Pinelinsäure selbst. Interessant verhält sich das Butandiol bei der Dehydrierung. Statt des zu erwartenden Bernsteinsäuredialdehyds entsteht beim einfachen Rieseln über Kupfer-Katalysatoren bei etwa 200° fast quantitativ  $\gamma$ -Butyrolakton. Wir sind dieser Umwandlung der  $\gamma$ -Diole in die entsprechenden Laktone bereits bei der Dehydrierung des Hexandiol-1.6 zum  $\epsilon$ -Kapolakton begegnet.

Die leichte Zugänglichkeit des  $\gamma$ -Butyrolaktone rückt wiederum eine ganze Körperklasse in den Kreis technischer Fabrikationsmöglichkeiten. Die zahlreichen Umsetzungen sind aus der beigegeführten Tabelle II ersichtlich. Hier sei nur auf die leichte Gewinnbarkeit der besonders wichtigen Dipropylaothardikarbonsäure durch Umsetzung mit Aetnatron und der Thiodibuttersäure durch analoge Reaktion mit Natriumsulphydrat hingewiesen. Ausserdem eröffnen sich über die aus Cyannatrium und Butyrolakton erhältliche  $\gamma$ -Cyanbuttersäure Wege zur Glutarsäure, zum Pentamethylen-diamin-1.5 und zum Pentandiol-1.5. Die wichtigste Umsetzung des Butyrolaktone ist aber seine Überführbarkeit mit Ammoniak in das  $\gamma$ -Pyrrolidon. Das  $\gamma$ -Pyrrolidon ist nämlich -wie unter I bereits angedeutet- vinylierbar, wobei das N-Vinylpyrrolidon entsteht.



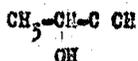
Dieses lässt sich zu Poly-N-Vinylpyrrolidon polymerisieren, das als Blutersatzflüssigkeit überragende Bedeutung gewonnen hat. Das unter dem Namen "Periston" im Handel befindliche Präparat hat bereits Zehntausenden von Soldaten das Leben gerettet. Das Produkt, das völlig ungiftig ist und die auch im Eiweiss vorhandene Carboamid-Gruppierung besitzt, ist eines der wertvollsten in den letzten Jahren geschaffenen Pharmazeutika und kann in seiner Bedeutung wohl den Sulfonamiden an die Seite gestellt werden.

Das Tetrahydrofuran ist gleichfalls ein ausserordentlich wichtiges Zwischenprodukt und Lösungsmittel von hervorragenden Eigenschaften, aus dem sich vor allem viele für die Polyamidchemie wichtige Stoffe aufbauen lassen. Bei der Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasser liefert es in praktisch quantitativer Ausbeute Adipinsäure (sieht unter III). Diese Reaktion gestattet die technische Herstellung dieser wichtigen Dicarbonsäure ohne Inanspruchnahme der für andere Zwecke dringend benötigten Phenolbasis. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff oder Thionylchlorid wird der Tetrahydrofuranring aufgespalten, wobei über Chlorbutanol das 1.4-Dichlorbutan entsteht. Aus diesem kann in bekannter Weise durch Umsetzung mit Natriumcyanid Adipinsäuredinitril gewonnen

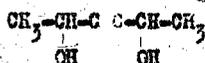
würden. Das Dinitril liefert bei der Hydrierung den wichtigen Polyamidbaustein Hexamethyldiamin-1.6 und bei der Verseifung wiederum Adipinsäure, sodass man vom Tetrahydrofuran auf zwei Wegen zur Adipinsäure gelangen kann. Die dritte Synthese geht vom Hexadiindiol aus.

Eine ähnlich grosse Rolle wie die Umsetzung von Formaldehyd mit Acetylen spielt die Umsetzung des Acetaldehyds mit Acetylen. Auch hier werden die zu erwartenden Reaktionsprodukte

Butin-3-ol-2

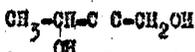


Hexin-3-diol-2.5



und

in sehr guten Ausbeuten erhalten. Beide Produkte entstehen in annähernd gleicher Menge. Die wichtigsten Folgereaktionen der Butinol- und Hexindiol-Synthese sind aus der beigefügten Tabelle III ersichtlich. Hier sei nur kurz auf die bereits früher ange-deutete Tatsache hingewiesen, dass sich das Butinol mit Formaldehyd quantitativ zum Pentin-3-diol-2.5



umsetzen lässt, das über das Pentandiol-2.5 zum Piperin führt. Das Pentindiol kann analog dem Butindiol in das Gemisch der isomeren Pentantriolen übergeführt werden, womit ein weiterer Glycerinaustauschstoff darstellbar ist.

Auf die Synthese des 1-Diäthylaminopentanol-4 bzw. des 1-Diäthylaminopentylamin-4, die zum Lasmochin bzw. Atebrin führen, wurde schon hingewiesen. Durch Wasserrücklagerung an das Butinol entsteht Acetoin, das bei der Hydrierung Butandiol-2.3 gibt. Auch das interessante Diacetyl als einfachstes 1.2-Diketon ist nunmehr aus dem Acetoin zugänglich geworden. Durch Isomerisierung des Butinols kann man zum Vinyläthylketon gelangen.

Vom partiellen Hydrierungsprodukt des Butinols, dem Buten-3-ol-2 führt ein glatter Weg zum 1.2.3-Trioxybutan, dem Methylglycerin, während das 1.2.4-Trioxybutan -wie bereits erwähnt- aus Butindiol erhalten wird.

Durch Perhydrierung gelangt man vom Butin-3-ol-2 zum Butanol-2, dem einfachsten racemischen Alkohol und somit durch Dehydrierung leicht zum Methyläthylketon.

Die Reaktionen des Hexindioms, Hexendiols und Hexandiols entsprechen völlig denen des Butindioms, Butendiols und Butandiols. So kann man aus Hexin-3-diol-2.5 das Hexantriol-2.3.5 und aus Hexen-3-diol-2.5 den 1.4-Dimethylerythrit gewinnen. Hexandiol-2.5 liefert bei der Dehydrierung das Hexandion-2.5, das wichtige Acetylaceton, das für viele organische Synthesen gebraucht wird.

Die Alkinolsynthese wurde von Walter Reppe natürlich auch mit anderen Aldehyden und Ketonen, wie Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Crotonaldehyd, Cinnantaldehyd, Dodecylaldehyd, Benzaldehyd und Aceton durchgeführt. Dabei konnte eine Reihe weiterer, sehr interessanter Verbindungen isoliert werden, deren Bearbeitung jedoch einer späteren Zeit vorbehalten bleiben muss.

### III. Carbonylierung

#### a) Acetylene und Kohlenoxyd.

Zu der neuen soeben geschilderten Acetylenchemie schuf Walter Reppe eine vollkommen neuartige Kohlenoxydchemie. Auch dieser neue Teil der aliphatischen Chemie ist durch die Verwendung besonderer, bisher in der klassischen Arbeitsmethodik nicht verwendeter Katalysatoren gekennzeichnet. Diese neuen Reaktionen stellen somit ein ähnlich Kühnes Unterfangen dar, wie es z.B. die Synthese der Vinyläther und des Butindiola gewesen ist.

Die ausserordentliche Reaktionsfähigkeit des Kohlenoxyds liess vermuten, dass das Kohlenoxyd über das bisher Bekannte hinaus noch zu weiteren interessanten Reaktionen befähigt ist. Durch seine höchst erfolgreichen Arbeiten auf dem Acetylengebiet kam nun Reppe auf den Gedanken, das billige Kohlenoxyd mit Acetylen zu kombinieren, um es auf einfachstem Wege zu interessanten Körperklassen zu gelangen. Zunächst beabsichtigte er, durch eine Kombination von Kohlenoxyd mit Acetylen zum Acetylenmono- bzw. Acetylendialdehyd zu gelangen. Es erwies sich nun im Laufe der Versuche der Umstand als besonders glücklich, dass gleich zu Anfang dieser Arbeiten Nickel- bzw. Nickelcarbonyl als Reaktionsvermittler zwischen Acetylen und Kohlenoxyd bzw. als CO-Überträger gewählt wurden, denn es zeigte sich bald, dass nur Metallcarbonyle bzw. solche Metalle oder deren Verbindungen, die zur Carbonylbildung befähigt sind, das Zustandekommen einer Reaktion zwischen Acetylen und Kohlenoxyd ermöglichen.

Der erstmalige Einsatz der carbonylbildenden Metalle, ihrer Verbindungen sowie der Carbonyle selbst und weiterhin der Carbonylwasserstoffe als Katalysatoren erwies sich für eine Reihe wichtiger Synthesen mit Kohlenoxyd in der aliphatischen Chemie als besonders wertvoll und fruchtbar.

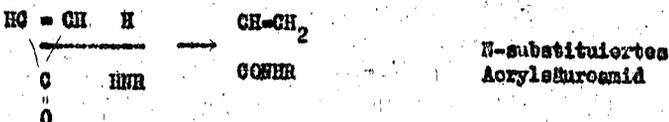
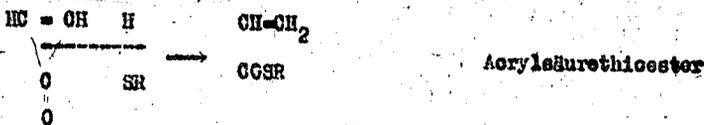
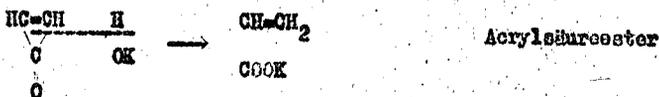
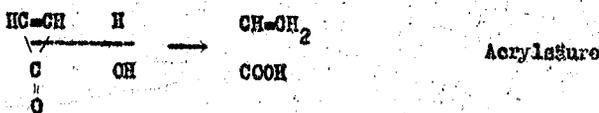
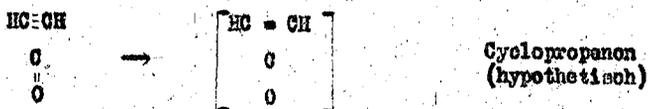
Die im Sommer 1939 von Reppe durchgeführten Versuche zur Darstellung des Acetylenmono- bzw. -dialdehyds verliefen nun allerdings nicht im gewünschten Sinne, es entstand vielmehr in überraschend glatter Umsetzung in Anwesenheit von Wasser Acrylsäure. Andere Verbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen zeigten das gleiche Verhalten. So liefern Alkohole mit Acetylen und Kohlenoxyd Acrylsäureester, Amine, Acrylamine, Mercaptane, Acrylsäurethioester bzw. die tautomeren Thioacrylsäureester, organische Säuren, gemischte Anhydride mit Acrylsäure. Hierbei kann Kohlenoxyd als solches oder in Form von Metallcarbonylen unter Zusatz von Säuren bzw. Halogenen vorliegen.

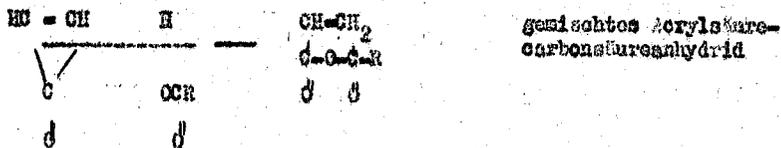
Die erste Theorie, nach welcher man den Reaktionsverlauf deuten wollte, beruhte auf der Annahme, dass das Acetylen in seiner hypothetischen Isoform  $H_2O = C$

mit CO zum Methylenketen  $H_2C = C = CO$

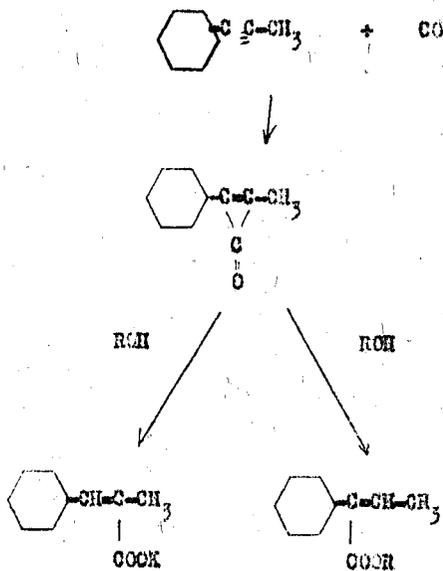
reagiert. Die Ketone setzen sich nun bekanntlich mit Wasser, Alkoholen etc. zu Carbonsäuren, Carbonsäureestern usw. um. Diese Theorie erklärt jedoch nicht die Reaktionsfähigkeit der doppel-seitig substituierten Acetylene, die kein bewegliches Wasserstoffatom mehr besitzen und sich folglich auch nicht mehr in Ketone umlagern können. Sie erklärt ferner nicht das Auftreten von zwei verschiedenen Reaktionsprodukten z.B. im Falle der disubstituierten Acetylene.

Walter Reppe nahm infolgedessen die intermediäre Bildung des hypothetischen Cyclopropanon-Dreiringes aus Acetylen und Kohlenoxyd als plausibelste Erklärung an. Das so gebildete Cyclopropanon wird dann durch Akzeptoren mit beweglichem Wasserstoffatom -wie Wasser, Alkoholen, Mercaptanen, Aminen und Carbonsäuren nach folgendem Schema aufgespalten:





Aus Methylphenylacetylen werden -entsprechend der Theorie- tatsächlich die beiden Isomeren, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -substituierten Acrylsäure- bzw. Acrylester erhalten, wie sie sich durch die beiden möglichen Spaltungen des Phenyl-methyl-cyclopropenons voraussagen lassen:

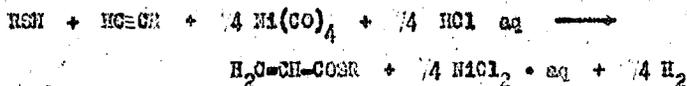
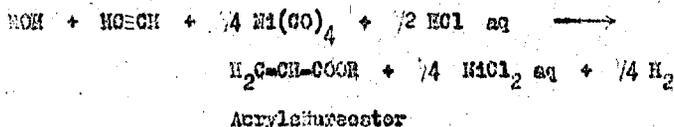
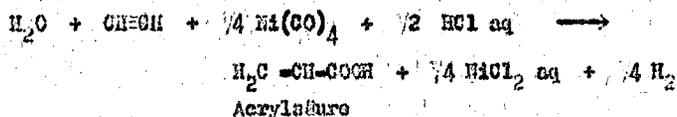


$\alpha$ -Methylacrylsäureester

$\beta$ -Phenylacrylsäureester

./.

Die beschriebenen Reaktionen zwischen Acetylen und Kohlenoxyd einerseits und Verbindungen des beweglichen Wasserstoffatoms andererseits lassen sich sowohl in stöchiometrischer Arbeitsweise unter Einsatz von Metallcarbonylen als auch auf rein katalytischem Wege unter Verwendung von carbonylbildenden Metallen oder deren Verbindungen realisieren. In Falle der Arbeitsweise in stöchiometrischen Verhältnissen unter Verwendung von Metallcarbonylen als CO-Lieferanten ist gleichzeitige Anwesenheit von Säuren oder Halogenen erforderlich, um das Metall des Carbonyls als Salz zu binden. Der Reaktionsverlauf ist nach folgendem Schema ersichtlich, das die mit Hilfe von Nickelcarbonyl durchgeführten Umsetzungen veranschaulicht:

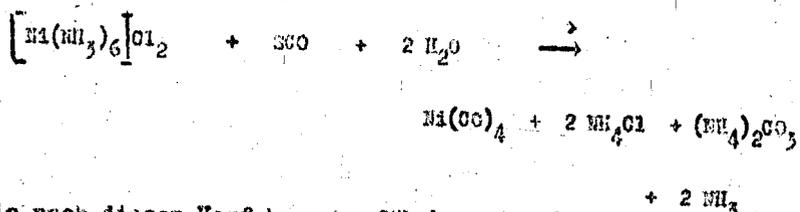
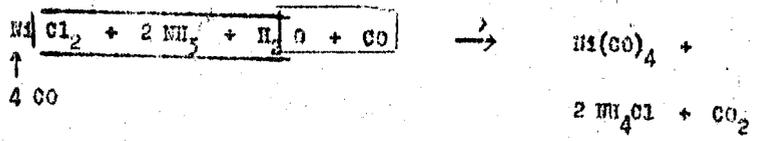


Als Carbonyl ist in erster Linie das Nickelcarbonyl geeignet. Cobaltcarbonyl liefert ähnliche Resultate, ist jedoch schwerer zugänglich. Leider versagte nach den bisherigen Versuchen die Reaktion völlig bei alleiniger Anwendung von Eisencarbonyl. Zur Salzbildung des in Nickelcarbonyl enthaltenen Nickels sind als Säuren besonders Halogenwasserstoffsäuren, Essigsäure sowie Phosphorsäure geeignet. Technisch verwendet man konzentrierte Salzsäure. Zweckmäßig werden die Säuren in wässriger Lösung verwendet. Arbeitet man z.B. bei der Herstellung von Acrylestern aus Nickelcarbonyl, Alkoholen und Säuren unter Anschluss von Wasser, so findet leicht durch die hydrierende Wirkung des bei der Reaktion entstehenden Wasserstoffs eine beträchtliche Bildung von Propionsäureestern statt, die merkwürdigerweise bei Anwesenheit von Wasser völlig unterbleibt.

Die Reaktion verläuft bereits außerordentlich stürmisch bei Temperaturen von 40°-42°. Der Umsatz ist praktisch quantitativ bei etwa 96%iger Ausbeute an Acrylsäurederivaten.

Auch für die Regeneration des Nickelcarbonyls aus dem gebildeten Nickelsalz -z.B. Nickelchlorid- fand Reppe ein höchst originelles Verfahren in der Weise, dass die Nickelchloridlösung zunächst mit etwas mehr Ammoniak als zur Bildung des komplexen Hexamminnickel-2-chlorid erforderlich ist, versetzt und dann mit CO bei etwa 80° und 50-100 Atü behandelt wird. Hierbei bildet sich quantitativ Nickelcarbonyl, während die darüberstehende wässrige Lösung neben überschüssigem Ammoniak, Ammoniumchlorid und Ammoniumcarbonat enthält. Durch Behandlung der wässrigen Phase mit Kalkmilch wird das freie und in Salzform gebundene Ammoniak zurückgewonnen und von neuem dem Prozess zugeführt. Diese einfache Überführung von Nickelsalzen in Nickelcarbonyl in wässriger Lösung, die in Rieseltürmen ohne weiteres kontinuierlich gestaltet werden kann, war nicht bekannt und stellt gegenüber der bisherigen Arbeitsweise nach dem metalllogischen Verfahren einen erheblich technischen Fortschritt dar.

Die Regenerierung der Nickelchloridlösung zum Carbonyl verläuft nach folgendem Schema:



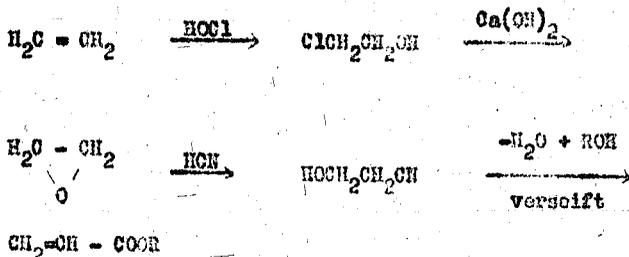
Die nach diesem Verfahren ausführbare Acrylestersynthese kann kontinuierlich im Sumpferfahren, in druckloser Arbeitsweise ausgeführt werden. Das stöchiometrische Verfahren ist auf Acetylenkohlenwasserstoffe anwendbar, ferner auf Alkinole, Alkindiole und deren Aether und Ester, sowie den acetylenrest tragende Amine und Merkaptane.

Es war naturgemäß das Bestreben des Erfinders, die neu aufgefundene Reaktion auch katalytisch durchzuführen, was sich als durchaus möglich erwies.

Als Katalysatoren sind Verbindungen des Nickels geeignet, in erster Linie die Halogenide. Das neue Verfahren arbeitet unter Anwendung von erhöhtem Druck und kann sowohl in homogener als auch gemischt homogen-heterogener Katalyse in kontinuierlichem Arbeitsgang durchgeführt werden, wobei Acrylester, Acrylamide usw. gewonnen werden.

Im Falle der Acrylester braucht man bei Ausübung des neuen katalytischen Verfahrens lediglich den betreffenden Alkohol in einem Druckturm bei Temperaturen von 150°-180° herabriesseln zu lassen -der Katalysator ist bereits in Alkohol gelöst- während gleichzeitig ein Acetylen-Kohlenoxydgemisch im Gleich- oder Gegenstrom durch die Apparatur zirkuliert. Am Fuss des Turmes kann ein sehr hochprozentiger Acrylester entnommen werden, der leicht auf Reinprodukt zu verarbeiten ist.

Der Fortschritt, der durch diese neue Fundamentalsynthese erzielt wurde, geht am bestens aus der Gegenüberstellung mit dem bisherigen Verfahren zur Gewinnung von Acrylestern hervor:



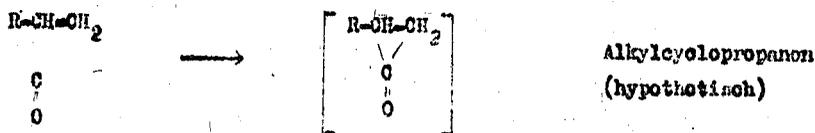
#### b) Olefine und Kohlenoxyd.

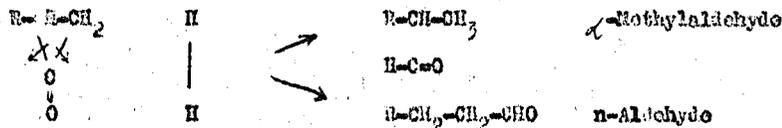
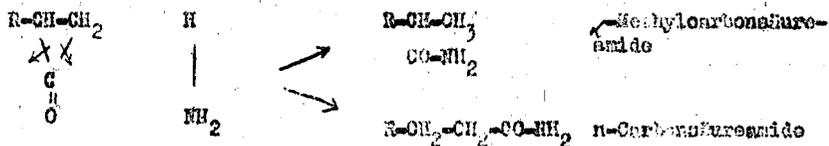
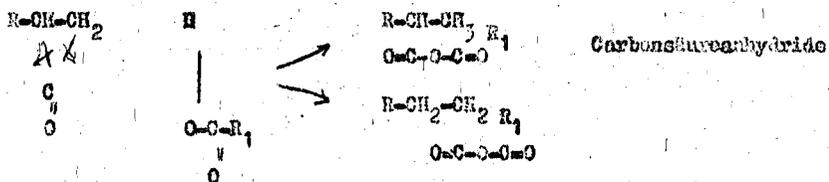
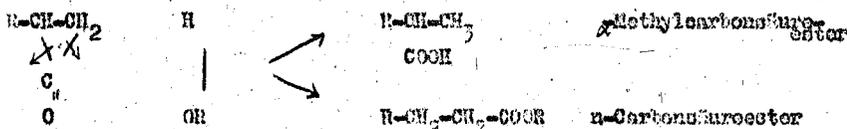
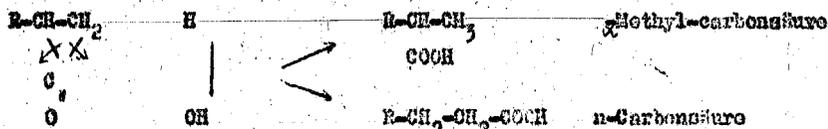
Aufgrund seiner Erfahrungen mit den Acetylenen und Kohlenoxyd ging Walter Heppe sofort dazu über, die gefundenen Reaktionskenntnisse auf die Olefine zu übertragen. Es war zu erwarten, dass in analoger Weise sich dann ein Cyclopropanon bilden würde, das in Gegenwart eines Akzeptors mit labilem Wasserstoffatom -wie Wasser, Alkoholen, Mercaptanen, Aminen, Carbonsäuren- zu einer Ringaufspaltung unter Ringbildung gesättigter Carbonsäuren, deren Estern, Thioestern, Amiden und Anhydriden führen würde.

In der Tat konnten die zu erwartenden Reaktionen realisiert werden, wobei sich zeigte, dass nach der Theorie der freien Drehbarkeit im Cyclopropanonring tatsächlich die Aufspaltung dieses Ringes im Gegensatz zum Cyclopropanon- in beiden möglichen Richtungen erfolgte, sodass nach -methylsubstituierten Reaktionsprodukten auch die Geradkettigen entstanden, wobei der Anteil der -methylsubstituierten Substanzen etwa 2/3 des gesamten Reaktionsproduktes beträgt.

Besonders bemerkenswert ist, dass der Cyclopropanonring auch durch Wasserstoff aufspaltbar ist, was ohne Kenntnis des wahren Sachverhaltes von anderer Seite ebenfalls gefunden wurde.

Eine Übersicht über die Reaktionen gibt die folgende Zusammenstellung:

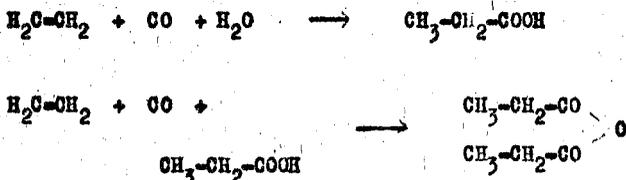




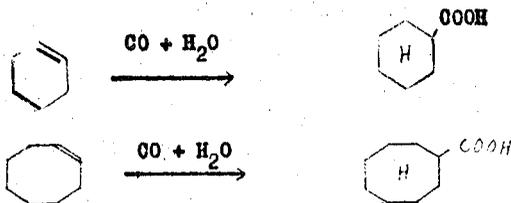
In analoger Weise wie bei den Acetylenen lassen sich auch bei den Olefinen die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten sowohl unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen von Metallcarbonylen bei Anwesenheit von Säuren als auch auf rein katalytischem Wege verwirklichen.

Das grösste Interesse hat natürlich hier die Carbonsäuresynthese aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasser, die unter Einsatz von Nickelcarbonyl als Katalysator bei 200-300° und 150-300 Atm ausserordentlich glatt verläuft.

Am wichtigsten ist hierbei die Gewinnung von Seifenfettsäuren aus den entsprechenden Crack- und Syntheseelefinen sowie des Propionsäureanhydrids, das für die Kunststoffindustrie Bedeutung hat. Besonders bemerkenswert ist, dass bei diesem Verfahren auch über die Säuren hinaus die Anhydride hergestellt werden können, sodass es möglich ist, je nach Wahl der Reaktionsbedingungen aus Aethylen Kohlenoxyd und Wasser sowohl die Propionsäure als auch das Propionsäureanhydrid zu erhalten, wie folgendes Schema zeigt:

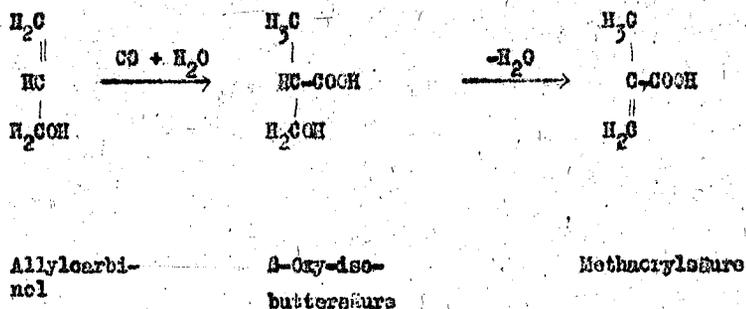


In gleicher Weise wie die aliphatischen Olefine reagieren cyclische Olefine. Z.B. entsteht aus Cyclohexen, Kohlenoxyd und Wasser die Hexahydrobenzoesäure; das durch partielle Hydrierung des Cyclooctotetraens (s.u.) erhältliche Cycloocten liefert die Cyclooctylcarbonsäure:



Aber nicht nur Olefinkohlenwasserstoffe geben bei der Behandlung mit CO unter Druck und dem Einfluss von Metallcarbonylen Carbonsäuren, sondern auch Olefinalkohle, Olefin-carbonsäuren und Olefinketone zeigen die gleiche Reaktion. Aus der Fülle der Beispiele sei hier nur der Allylalkohol herausgegriffen, der

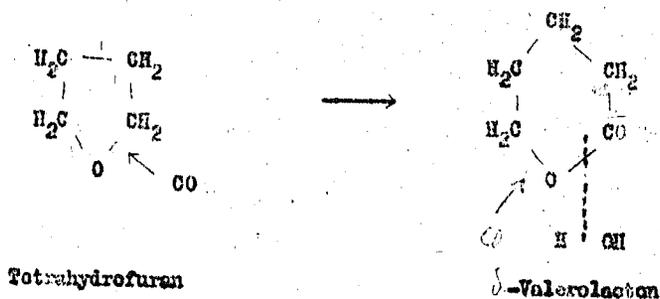
$\beta$ -Oxisobuttersäure liefert, die jedoch bereits während der Reaktion zu Methacrylsäure dehydratisiert wird:

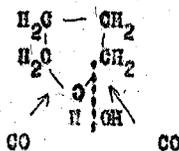


c) Reaktionen des Kohlenoxyds mit Alkoholen und Aethern

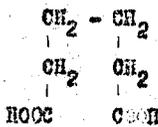
Unter Einsatz der Metallecarbonyle - insbesondere des Nickelcarbonyls gelingt es verhältnismässig leicht, Kohlenoxyd in aliphatische und cyclische Aether einzubauen. Im Gegensatz zu den Olefinen, bei denen bereits Nickelcarbonyl allein die Katalyse auszuführen gestattet, verlangt die analoge Umsetzung mit Aethern neben Nickelcarbonyl die gleichzeitige Anwesenheit von Halogenen.

Diese Erkenntnisse führten Walter Kopp zu einer neuen Synthese, der Adipinsäure aus Tetrahydrofuran. Sie verläuft nach folgendem Formelbild:





Tetrahydrofuran



Adipinsäure

Diese Synthese ist mit recht guten Ausbeuten im kontinuierlichen Arbeitsgang realisierbar. Sie bietet die Möglichkeit, den wichtigsten Polyamidbaustein auf billige und einfachste Weise frei von der Phenolbasis auf großstechnischem Wege zu gewinnen. In analoger Weise lässt sich das Tetrahydropyran in Pimelinsäure überführen.

Es bedarf wohl keines besonderen Hinweises, dass die den Aethern entsprechenden Dirole in gleicher Weise der beschriebenen Carboxylierung zugänglich sind. So liefert z.B. das Butandiol-1.4 mit 2 Mol Kohlenoxyd gleichfalls Adipinsäure und Hexandiol-1.6 Korksäure.

#### d) Neueste Reaktionen

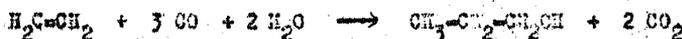
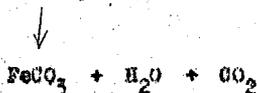
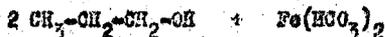
Schliesslich seien hier noch zwei von Reppe in allerjüngster Zeit (1941 und 1944) gefundene grundlegende Reaktionen wenigstens kurz erwähnt, die durch Verwendung der Metallecarbonylwasserstoffe als Katalysatoren ermöglicht werden.

Dies hatte zur Voraussetzung, die Metallecarbonylwasserstoffe - vor allem Cobaltcarbonylwasserstoff  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  und Eisencarbonylwasserstoff  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_5$  - erst einmal nach neuen Methoden in grösseren Mengen herzustellen, ihre physikalischen Konstanten zu bestimmen und ihr chemisches Verhalten zu studieren.

Dabei zeigte sich das überraschende Ergebnis, dass der Cobaltcarbonylwasserstoff zu den stärksten bekannten Säuren gehört (entspricht etwa  $\text{HCl}$  in der Säurestärke), und der Eisencarbonylwasserstoff sich wie eine mittelstarke einbasische Säure verhält.

Diese Substanzen brachte nun Reppe mit Olefinen und Acetylenen in Anwesenheit von Wasser zur Reaktion. Dabei zeigte sich die unerwartete Tatsache, dass im ersten Falle Alkohole, im zweiten Hydrochinon gebildet werden. Der Reaktionsverlauf ist in beiden Fällen kompliziert und im einzelnen noch keinesfalls geklärt.

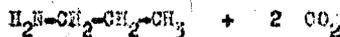
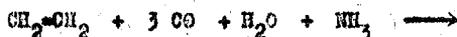
Die Bruttoformel für die Alkoholsynthese aus Olefinen ist folgende (illustriert am Beispiel des Aethylens):



Katalytische Reaktion

Auch hier kann man wieder den reaktionslenkenden Einfluss der Katalysatoren erkennen, denn wir erinnern uns, dass mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  als Katalysator Acetylen mit Kohlenoxyd und Wasser Propionsäure bzw. Propionsäureanhydrid liefert:

Setzt man in der obigen Reaktion die Carbonylwasserstoffe mit Ammoniak und Olefinen um, so resultieren Amine:

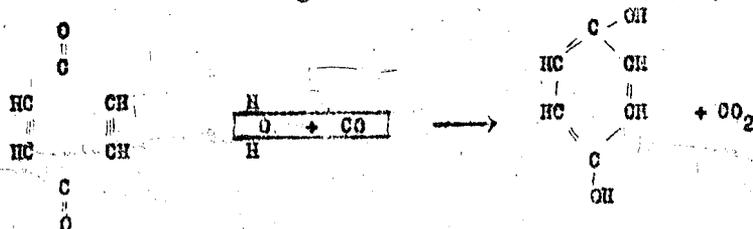


n-Propylamin

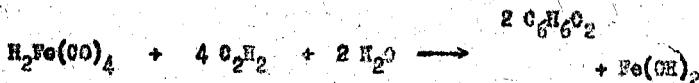
daneben entstehen auch Di- und Tripropylamin.

Bei der Übertragung dieser Reaktionen von Olefinen mit Metallcarbonylwasserstoffen glaubte der Erfinder, zu ungesättigten Alkoholen zu gelangen. Überraschenderweise bildeten sich aber Hydrochinon bzw. bei Verwendung substituierter Acetylene Hydrochinonderivate mit einer bisherigen Ausbeute von ca. 30%.

Die Bruttoreaktion kann folgendermassen formuliert werden:



Für die stöchiometrische Arbeitsweise lautet die Bruttogleichung etwa folgendermassen:



Die Erfolge bei der neuen Kohlenoxydchemie waren auch hier dem erstmaligen Einsatz bis dahin ungebräuchlicher Katalysatoren, in diesem Falle der Metallecarbonyle bzw. Metallecarbonylwasserstoffe oder ihrer Substitutionsprodukte, zuzuschreiben, ähnlich wie dies bei den Acthylierungsreaktionen durch die erstmalige Verwendung der Schwermetallacetylide als Katalysatoren erreicht wurde.

Aufgrund dieser Arbeiten wurde es möglich, aus kleinsten, leicht in beliebigen Mengen und billig zugängigen Bausteinen wie Kohlenoxyd, Acetylen, Äthylen, Wasserstoff, Wasser, Ammoniak usw. verhältnismässig kompliziert gebaute, äusserst reaktionsfähige und vor allem technisch wichtige Körperklassen aufzubauen.

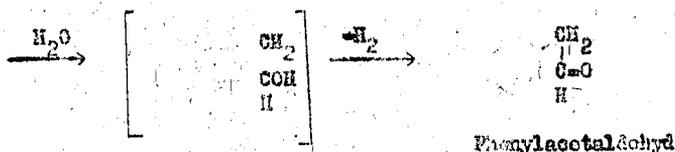
#### IV. Cyclische Polymerisation des Acetylens

Im Jahre 1940 führten systematische Versuche Walter Neppe zu einer Entdeckung von heute noch nicht zu überschender Tragweite. Es gelang ihm eine Polymerisation des Acetylens zum Cyclooctotetraen durchzuführen, das vor ihm nur von Willstätter durch eine lange Reihe komplizierter Folgereaktionen aus dem Naturprodukt Pseudopelletierin dargestellt werden konnte. Dabei betragen die Ausbeuten an Cyclooctotetraen, bezogen auf das eingesetzte Alkaloid, weniger als 1%. Neppe hat durch seine neue Synthese die technische Darstellung des Cyclooctotetraens ermöglicht.

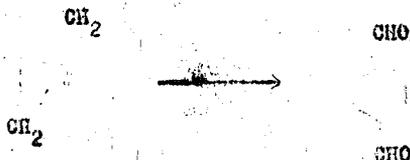
Die Synthese verläuft in der Weise, dass Acetylen unter Drucken von mehr als 20 Atü in einem indifferenten Lösungsmittel - am besten geeignet ist Tetrahydrofuran - in Gegenwart von besonders hergestellten Nickelverbindungen erhöhten Temperaturen ausgesetzt wird. Geeignete Katalysatoren sind z.B. Nickelcyanid, Nickelrhodanid oder Nickelacetessigester. Die Ausbeuten an Cyclooctotetraen sind bei dieser Arbeitsweise sehr hoch, da nur geringe Mengen harzartiger Bestandteile, offensichtlich Polymerisationsprodukte des Cyclooctotetraens selbst entstehen. Ausserdem bilden sich in geringer Menge höher siedende ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die in ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften den bisher unbekannteren höheren Ringhomologen des Cyclooctotetraens zu entsprechen scheinen. Die Aufklärung ihrer Konstitution konnte aber noch nicht zum Abschluss gebracht werden. Als Nebenprodukt entsteht ferner in kleinen Mengen Azulen, ein Isomeres des Naphthalins, das wohl durch Dehydratierung und Umlagerung des primär gebildeten Cycloodekapeptens entsteht. Als reine Substanz besitzt das Cyclooctotetraen (s.B. bei physikalischen Messungen) die Konstitution I. Auch die Hydratierungsreaktionen und die Umsetzung mit Benzoesäure lassen sich mit dieser Formel erklären. Die

meisten Reaktionen verlaufen aber unter Annahme der Konstitutionsformel II, wobei ausserdem eine Aufspaltung des Vier-Ringes erfolgen kann unter Bildung von Derivaten des Äthylbenzols. Hierher gehören z.B. Halogenierungsreaktionen und Diels-Aldersche Synthesen. Insbesondere die Umsetzungen mit Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbonsäureestern, Chinonen als dienophile Komponenten brachten wichtigste Erkenntnisse über die Reaktionsmöglichkeiten des Cyclooctotetraens.

Die Wasseranlagerung an Cyclooctotetraen liefert in praktisch quantitativer Ausbeute Phenylacetaldehyd, was mit Formel II unter Annahme einer gleichzeitigen Dehydrierung in Einklang gebracht werden kann:



Die dritte Form, nach der schliesslich das Cyclooctotetraen reagieren kann, muss zur Erklärung des Reaktionsmechanismus bei der Umsetzung mit Hypochlorit zugrundegelegt werden, wobei Terephthalaldehyd entsteht:

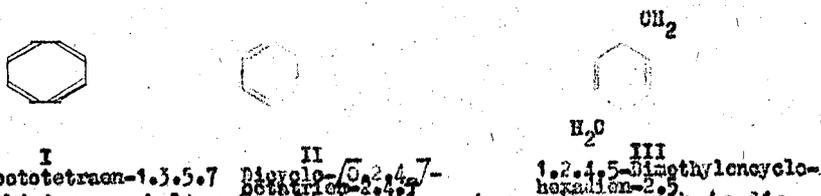


Wie schon erwähnt, gelingt es durch geringe Abänderung der Versuchsbedingungen die Menge des stets als Nebenprodukt anfallenden Azulens zu steigern, sodass dieser pharmakologisch besonders interessante Stoff synthetisch leichter zugänglich geworden ist. Das nach dem neuen Verfahren gewonnene Cyclooctotetraen wurde bereits in grösseren Mengen hergestellt und seine Eigenschaften und Umsetzungen studiert.

Hurd & Drake zweifelten lediglich aufgrund von Analogieschlüssen und ohne experimentelle Unterlagen an, dass im Cyclooctotetraen die vier Doppelbindungen in Konjugation stehen. Reppke konnte diese Arbeit -wie aus der beigelegten Tabelle ersichtlich ist- widerlegen, denn die physikalischen Eigenschaften des Cyclooctotetraens deuten tatsächlich auf das von Willstätter postulierte Cyclooctotetraen-1.3.5.7 (Formel I) hin. Dies geht besonders aus der Diskussion des Raman-Spektrums, dessen Linienarmut auf höchste Symmetrie schliessen lässt, hervor, sowie aus den von Mecke

durchgeführten, noch nicht veröffentlichten Untersuchungen des Ultrarotspektrums. Damit steht der Wert 0 für das Dipol-Moment im Einklang.

Chemisch verhält sich nun das Cyclooctotetraen teilweise gänzlich anders, sodass man zur Erklärung der Fülle der Reaktionen annehmen muss, dass das Cyclooctotetraen unter dem Einfluss gewisser Reagenzien nach folgenden drei Formelbildern reagieren kann:



Die bisher erzielten Resultate, die unter anderem auch in die Sieben-Ringreihe führten, können im Rahmen dieses Referates nicht einmal angedeutet werden. Aber schon heute lässt sich übersehen, dass die Cyclooctotetraen-Synthese völlig neue Wege nicht nur zur Erschliessung der Chemie des Acht-Ringes, sondern auch zur Gewinnung komplizierter Benzol-Derivate darstellt.

Die Erforschung aller dieser interessanten Reaktionen des Cyclooctotetraens vor allen Dingen auch seine Bearbeitung in stereochemischer Hinsicht sowie die Untersuchung aller Reaktions- und Umwandlungsprodukte wird ein grosses wissenschaftliches Laboratorium noch auf Jahre hinaus beschäftigen.

Abschliessend lässt sich sagen:

Es ist charakteristisch für den Wissenschaftler Walter R e p p e dass er in einer Zeit, in der die ganze Chemie nach dem Komplizierten strebt (Naturstoffe usw.), zurückkehrt zu einfachen und (entsprechend seiner Eigenart als industrieller Chemiker) billigen Grund- und Rohstoffen. Indem er auf die so entstandenen einfachen Derivate, die an sich bekannten Methoden oder auch seine neu entwickelten anwendet, eröffnen sich Wege, um zu ungezählten Produkten in greifbarer Menge zu gelangen und sie neuen praktischen Anwendungen zuzuführen.

### Der Techniker.

Es liegt im Wesen der industriell gebundenen Forschung, dass sie bei allen neuen Synthesen die Frage nach deren praktischen Anwendbarkeit stellt. Somit findet in der chemischen Industrie die Tätigkeit des Forschers nicht ihren Abschluss mit dem Auffinden und der wissenschaftlichen Auswertung seiner neuen Reaktionen, sondern ebenso wichtig und oft nicht minder schwierig ist die ihm zufallende Aufgabe, die Herstellungsverfahren für die auf Grund seiner Synthesen zugänglich gewordenen industriell verwertbaren Produkte aus dem Laboratoriumsmaßstab bis zur grosstechnischen Reife zu entwickeln. Es ist selbstverständlich, dass Fundamentalsynthesen, wie die von Walter Reppe gefundenen, die einen grossen Bereich der Chemie umspannen, zu einer beträchtlichen Zahl von bisher industriell nicht oder nur schwer herstellbaren Produkte führten. Es darf als ein besonders glücklicher Umstand angesehen werden, dass Walter Reppe in sich den chemischen Forscher mit dem erfolgreichen Techniker vereinigt. Nur aus dieser Synthese ist sein beispielloser Erfolg als technischer Gestalter seiner eigenen Verfahren zu verstehen. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass ihm hier seine umfassenden mathematischen, physikalischen und physikochemischen Kenntnisse, die ihm die Universitäten Jena und München vermittelt, sehr zugute kamen.

Es darf als eine besondere Tragik für die zurzeit schwer ringende deutsche chemische Industrie angesehen werden, dass es infolge der Kriegsereignisse nur gelungen ist, einen Teil der sich aus den Reppeschen Synthesen herleitenden neuen Verfahren in die Praxis überzuführen. Die Folgerung aus einer vollen Ausschöpfung der "Reppe-Chemie" für die Nachkriegszeit sind heute noch gar nicht abzusehen.

Im Rahmen dieses Referates können wir nur auf einen kleinen Teil der technischen Verfahren näher eingehen und müssen uns damit begnügen, auf die Fülle der in Ausarbeiten begriffenen Entwicklungsarbeiten nur stichwortartig hinzuweisen.

./.

Aus den bisherigen Darlegungen der wissenschaftlichen Leistungen Walter Keppe's wird die überragende Bedeutung, die das Acetylen einnimmt, ersichtlich. Dabei ist es vor allem die Tatsache des Arbeitens unter erhöhtem Druck, die auch dem Fachmann Staunen und Bewunderung abnötigt. Es muss als eine der größten Leistungen der modernen Verfahrenstechnik angesprochen werden; dass es Keppe gelungen ist, die technischen Voraussetzungen für ein gefahrloses Arbeiten mit Acetylen unter Druck zu schaffen. Auf die Fülle der Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Es sei nur darauf hingewiesen, dass es heute möglich ist, Acetylenmengen von einigen 100 cbm pro Stunde unter Drucken von 5-10 Atü bei Temperaturen von 100° C und darüber völlig gefahrlos ansaugen. In Versuchsaggregaten gelingt es im Technikumsstab auch Drucke von 30 Atü zu meistern. Diese Leistungen kann nur derjenige würdigen, der sich erinnert, dass vor Keppe's Arbeiten bereits Acetylen-Drucke von über 0,5 Atü als höchst gefährlich galten, die Anwendung von Drucken über 1,5 Atü aber verboten war.

Wenn es auch schwer ist, die Fülle seiner technischen Leistungen nach einer Rangfolge zu ordnen, so kann doch vielleicht als Walter Keppe's bedeutendste technische Tat die erfolgreiche Gestaltung seiner neuen Butadiensynthese ausgehend vom Butindiol über Butandiol und Tetrahydrofuran angesehen werden. Die Erzeugung des Butindiols geschieht dabei in Türmen von 18 m Länge und 1 1/2 m  $\phi$  unter einem Druck von 5 Atü mehr als 90%igen Acetylen. Die Türme enthalten etwa 25 cbm Katalysator, der ungerechnet auf reine Substanz ca. 2 % Acetylenkupfer trägt. Die Wärmerückgewinnung von 55 Kal je Mol gebildeten Butindiols wird durch verdampfendes Wasser und unter Druck angepumptes Acetylen (Kreisgas) abgeführt. Es handelt sich bei diesen Türmen um die größten für Kontaktprozesse jemals gebauten Drucktürme.

Besonderer Erwähnung bedarf auch die Synthese des Tetrahydrofurans aus der ca. 35%igen wässrigen Lösung des Butindiols. Durch Zusatz von 0,1 % Säure zu der Lösung und Behandeln mit Temperaturen von 250-300° C unter Drucken von etwa 100 Atü gelingt eine quantitative Wasserabspaltung trotz des Vorliegens der stark verdünnten wässrigen Lösung.

In der letzten Stufe des Butadienverfahrens erreichte Keppe gegen das alte Verfahren eine erhebliche Verbesserung durch Einführung eines Tetrahydrofuran-Kreislaufes. Die konsequente Übertragung dieses Gedankens brachte dem alten auch von Keppe technisch gestalteten "Konkurrenzverfahren" einen erheblichen Ausbeutegewinn in der Butadienstufe.

Zeitlich früher als das neue Butadienverfahren liegt die Ausarbeitung der Vinyläthersynthese zu einem großtechnischen Produktionsverfahren. Die Vinyläther werden unter Anwendung des von Keppe bereits 10 Jahre vorher erstmalig erprobten Sumpferfahrens (Aethylnoxyd) hergestellt. Drucke von 19 Atü Acetylen und erhebliche Kreisgasmengen werden dabei völlig gefahrlos gehandhabt. Dass auch bei der Aufnahme der Produktion des Koresin und Luvicans sowie der als Weichmacherkomponenten höchster Qualität verwendeten Dipropylätherdicarbonsäure und Thiodibutylsäure erhebliche aber erfolgreich gemeisterte Schwierigkeiten auftraten, sei nur beiläufig erwähnt.

Für eine grosse Zahl weiterer Synthesen hat Reppe bereits alle experimentellen Vorarbeiten geleistet, um auch sie im grössten Massstab erstellen zu können. Die Kriegsverhältnisse haben den geplanten Ausbau bisher verhindert. Es handelt sich dabei -um nur die wichtigsten zu nennen- um die Fabrikationen der Acryl-ester aus Acetylen, Kohlenoxyd und Alkoholen, der Alkohole aus Olefinen und Wasser, der Säuren aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasser, sowie des Cyclooctatetraens aus Acetylen.

Seine ausgesprochene technische Veranlagung, die schon bald nach seinem Eintritt in die BASF in Erscheinung trat, setzte Walter Reppe nun nicht nur in den Stand, seine eigenen Verfahren in die Praxis überzuführen, sondern führte dazu, dass ihm an sich schon bekannte Verfahren zur technischen Ausarbeitung übertragen wurden. Diese Arbeiten tragen als gemeinsames Merkmal das erfolgreiche Bestreben, auf grundsätzlich neuen Wegen eine über den Spezialfall hinaus verallgemeinerungsfähige Lösung der gestellten Aufgaben zu suchen.

Es handelt sich hierbei um eine Reihe von Verfahren, die ausgehend von leicht zugänglichen Rohstoffen, wie Alkohol, Acetaldehyd und Acetylen, zu Produkten führten, die heute von allergrösster Bedeutung geworden sind. Sie umfassen -ohne damit ihren ganzen Umfang gerecht zu werden- Arbeiten auf dem Gebiet

1. der Umsetzungen des Acetaldehyds,
2. Herstellung und Umsetzungen des Acetylens,
3. Herstellung des Butadiens.

#### 1. Umsetzung des Acetaldehyds

Die Darstellung des Äthylalkohols aus Acetaldehyd geschah im Jahre 1924 noch auf umständliche Weise in vielen kleinen Kontaktöfen, die eine Übertragung auf ein grösseres Aggregat nicht zuliessen. Es war damit einer grosstechnischen, wirtschaftlichen Arbeitsweise die Grenze gesetzt. Es gelang Walter Reppe, diese Aufgabe so zu lösen, dass bis heute wesentliche Verbesserungen nicht vorgenommen werden konnten.

Im folgenden Jahr wurde auch die umgekehrte Reaktion dieser sogenannten Karbidapritsynthese, nämlich die Dehydrierung des Äthylalkohols zum Acetaldehyd bis zum halbertechnischen Stand durchgeführt. Auch für dieses Verfahren mussten die entsprechenden Apparaturen erst entwickelt werden.

Eine Reihe grundlegender Verbesserungen chemisch technischer Natur wurde an laufenden Verfahren erzielt. So stiens die großtechnische Herstellung des Acetaldots aus Acetaldehyd sowie die des Crotonaldehyds aus Acetaldol immer wieder auf Schwierigkeiten. Walter Reppe erkannte, dass diese Probleme noch der thermodynamischen Bearbeitung bedurften und konnte sie nach kurzer Zeit erfolgreich lösen.

Eine grosse technische Leistung stellt das Butanolverfahren dar, dessen Bedeutung heute noch die gleiche ist wie zur Zeit seiner ersten Durchführung. In ihm konnte Reppe zum ersten Mal seine originelle chemische und zugleich technische Erfassung von Problemen, die ihn bei allen seinen späteren Erfolgen auszeichnete, zur Entfaltung bringen.

Der durch Wasserabspaltung aus Acetaldol gewonnene Crotonaldehyd lässt sich durch Hydrierung in Butyraldehyd und Butanol überführen, von denen das Letzte auf dem Nahrungsmittelgebiet zu beständig wachsender Bedeutung gelangt war. Die Dehydrierung des Crotonaldehyds zum Butanol wurde von Reppe so vollkommen gelöst, dass das Verfahren ohne Abänderung noch heute so durchgeführt wird. Eine umwälzende technische Neuerung stellte die Entwicklung eines kontinuierlichen Destillationsverfahrens des Butanols dar, das damals vollkommen neuartig war und ebenso wie die Konstruktion der Butanolkontaktöfen für zeitlich folgende technische Verfahren als Vorbild genommen wurde.

## 2. Herstellung und Umsetzungen des Aethylens

Im Jahre 1926 wurde Aethylen noch nach der klassischen Methode durch Wasserabspaltung aus Aethylalkohol gewonnen. Walter Reppe verbesserte den wasserabspaltenden Kontakt und wandte sich im folgenden Jahr der Erschliessung einer neuen Aethylenbasis durch Cracking von Mittelölen zu. Es kam bis zur Planung einer technischen Anlage. Die Durchführung scheiterte aber an der Unmöglichkeit, eine Zollerlaubnis für die Mittelöle zu erlangen.

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden aber auf die Ausnutzung einer anderen Aethylenquelle aus Koksöfengas angewandt. Trotz deren geringen Konzentration von nur etwa 1% an Aethylen benutzte später eine Reihe von Werken das Verfahren, um so Aethylenoxyd, Glykol und andere Aethylenabkömmlinge aus Koksöfengas zu synthetisieren.

Eine weitere günstige Aethylenbasis stellte das Acetylen dar. Reppe unternahm die partielle Hydrierung eines eingehenden Studium und fand in der alkalischen Reduktion mit Zink ein Verfahren, das nicht nur die Überführung des Acetylens in Aethylen ermöglichte, sondern darüber hinaus eine allgemein anwendbare Methode zur partiellen Reduktion der Dreifachbindung bedeutete.

Dieses Verfahren wurde von der partiellen Hydrierung des Acetylen an Palladiumkatalysatoren in der Gasphase, an dessen Erfindung Walter Reppe maßgebend beteiligt war, übertroffen.



Mit dieser eleganten Synthese war der unsentable und nicht ungefährliche Weg der Umsetzung des Äthylenchlorhydrins mit Cyanidnatrium endgültig verlassen.

Durch die leichte Zugänglichkeit des Cyanhydrins war die Basis für die Acrylester geschaffen. Auch hier gelang es Walter Koppe, ein kontinuierliches Verfahren zu entwickeln, das in einem Arbeitsgang Wasserabscheidung, Verseifung und Veresterung ermöglichte. Besondere Schwierigkeiten brachte die Reinigung der Acrylester; sie liess sich aber auf elegante Weise lösen. Der dampfförmige Ester wird in Ethern gelöst, in denen im Gegenstrom Wasser herabrieselt, das den Alkohol aus dem azeotropen Esteralkohol-Gemisch herausnimmt. Diese Arbeitsweise erst gestaltete die Acrylesterherstellung rentabel.

Die aufgeführten Verfahren, an die sich noch eine Fülle wichtiger Produkte anschliessen liess, laufen trotz der ungleichen technischen Fortschritte der letzten Jahre ohne Abänderung wie sie vor zwei Jahrzehnten entwickelt worden sind und sprechen damit für ihre Vollkommenheit.

### 3. Herstellung des Butadiens

Als im Jahre 1925 das Problem der Herstellung des künstlichen Kautschuks durch die I.G. Farbenindustrie erneut aufgegriffen wurde, wandte sich Walter Koppe sofort den seinen Arbeiten nahestehenden Verfahren, das ausgehend vom Acetylol über Acetaldehyd, Acetaldehyd, 1.3-Butylenglykol zum Butadien führt, zu. In Konkurrenz zu diesem stand die thermische Spaltung des Cyclohexans, die aber vom Vierstufenverfahren bald überflüssig wurde. Wenn heute dieser Weg in grosstechnischem Massstab durchgeführt wird und nur durch das schon besprochene Koppe'sche 1.4-Verfahren überbritten worden ist, so darf man nicht vergessen, welche Schwierigkeiten zu überwinden waren, um die laboratorienmässig bekannten einzelnen Stufen zu diesem Prozessverfahren auszubauen.

Walter Koppe bearbeitete 1925 - 1928 sämtliche vier Stufen, bis sie die Reife erreichten, mit der sie unter geringen Abänderungen auch heute noch produzieren.

Eine hohe Leistung stellt die chemische Entwicklung und technische Ausarbeitung der zwei letzten Stufen, die Hydrierung des Acetaldehyds und die Wasserspaltung aus dem 1.3-Butylenglykol zum Butadien dar. Die Hydrierung des empfindlichen Aldehyds, das zur Bildung von Crotonaldehyd und höheren Aldehyden neigt, so durchgeführt zu haben, dass eine technische Fabrikation aufgebaut werden konnte, ist nur Walter Koppes unermüdlicher Arbeitskraft, vereint mit seinen immer neuen Initiationen zu verdanken.

Noch erhebliche grössere Schwierigkeiten bereitete die Wasserabscheidung aus dem 1.3-Butylenglykol zum Butadien. Wenn eine solche Reaktion rein chemisch gesehen einfach ausfällt, so steht man bei der technischen Durchführung, die ein reibungsloses von

jeden Mann bedienbares, dazu wirtschaftlich rentables Verfahren voraussetzt, oft vor unüberwindlich erscheinenden Schwierigkeiten. Hier bedeutete die Ausarbeitung des geeigneten Katalysators die Brücke zum Erfolg. Die bekannten Dehydratisierungskatalysatoren setzten die Ausbeute an Butadien infolge Nebenreaktionen stark herab. Gab ein neu entwickelter Katalysator gute Butadienausbeuten, so war seine Lebensdauer so kurz, dass er für eine Fabrikation ungeeignet war. Keppe's scharfe Beobachtungsgabe führte in unerwähllicher Eile zur Arbeit an einem Katalysator, der allen technischen Forderungen entsprach. Besonders bewährt haben sich die sauren Alkaliphosphate auf Graphit als Träger, denen als Spender freier Phosphorsäure noch phosphorsaurer Zinn, wie Butylamolphosphat, zugesetzt waren. Über diese wird das Glykol zusammen mit Wasserdampf geleitet. Der Butadienkontakt ist bis heute trotz der Bestrebungen zahlreicher Nachkämpfer unübertroffen geblieben.

Wie schon beschrieben, bewährte sich dieser Katalysator ebenfalls ausgezeichnet bei der Butadienherstellung aus 1,4-Butylenglykol.

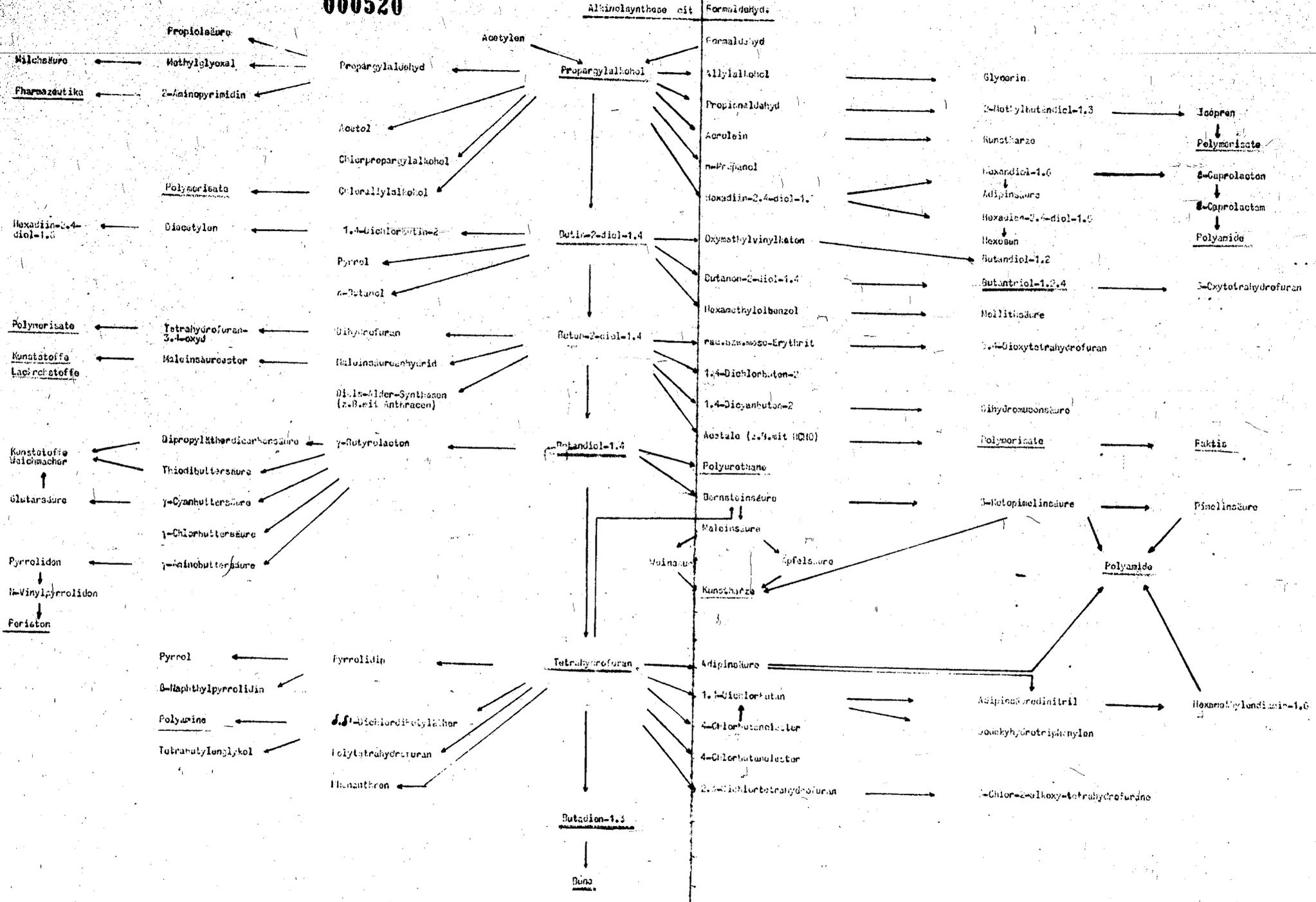
Auch die apparative Costaltung der Butadiensynthese wurde von Keppe bearbeitet. Eine besonders schwierige Aufgabe war die Überführung der Ausserabspaltung in den technischen Maßstab. Das 1,5-Butylenglykol verträgt infolge der ausserordentlichen Zersetzlichkeit keine merklichen Überhitzungen. Andererseits ist die Dehydratisierung aber eine stark endotherme Reaktion und benötigt laufend die Zufuhr von erheblichen Wärmemengen. Diese Umstände machten es notwendig, nur sehr kleine Temperaturdifferenzen im Reaktionsraum zuzulassen. Doch auch hier fand Keppe die geeignete Lösung, in der er die Reaktionsgefäße mit sehr grossen Heizflächen versah.

Keppe's Arbeiten in den Jahren 1925 - 1928 schufen die Voraussetzung für die Herstellung des Butadiens, wovon 1928 bereits 100 Tonnen im halbertechnischen Maßstab dargestellt werden konnten.

Sie haben den Versuch gemacht, in diesen wenigen Seiten aller Keppe's bisheriges Schaffen zu umfassen. Sie wissen, dass das Gelingen unvollkommen bleiben musste, weil die ganze Tragweite seines wissenschaftlichen und technischen Schaffens besonders in seinen Auswirkungen noch nicht zu überblicken ist. So kann der Sinn unseres Referates nur der einer Übersicht in ganz grossen Zügen sein. Wir hoffen, dass es diese Aufgabe erfüllt!

Gendorf, den 24. März 1945

000520

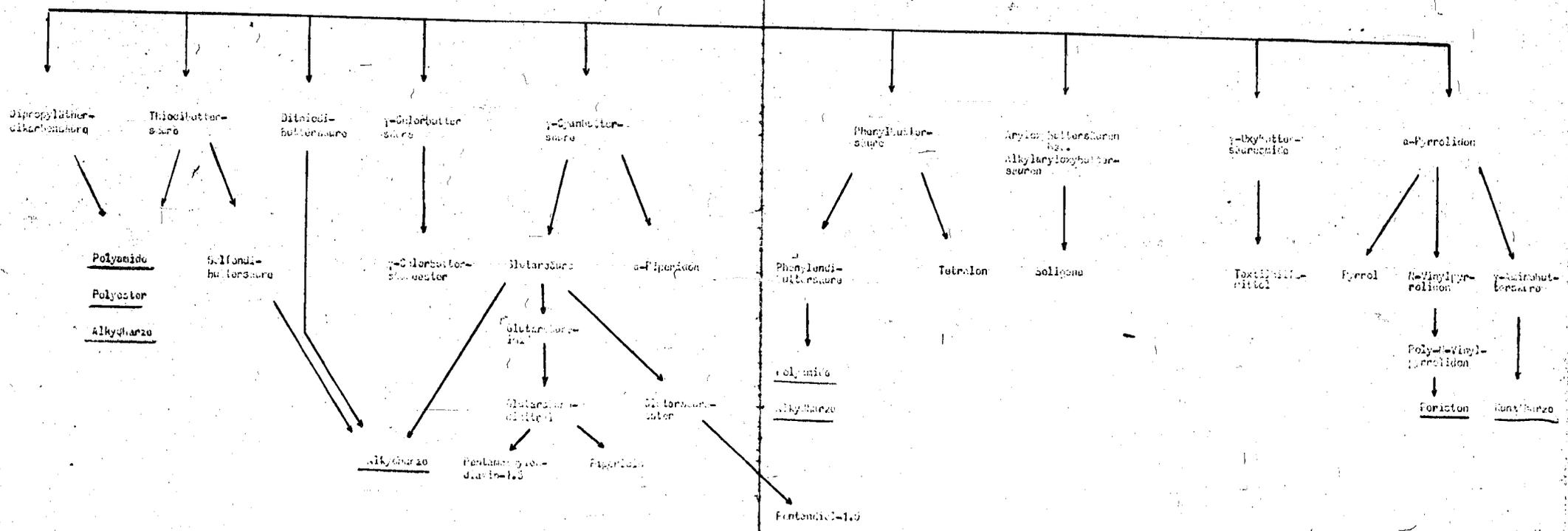




000521

Chloro- und  $\gamma$ -Butyrolactone.

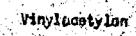
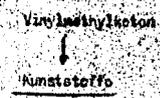
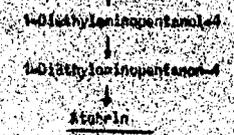
$\gamma$ -Butyrolacton



000522

Eineitige Umwertung:

Flanochin

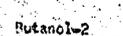
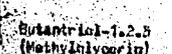
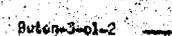
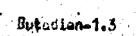
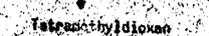
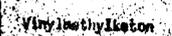
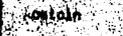
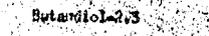
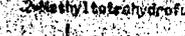
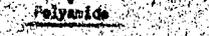
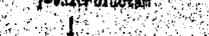
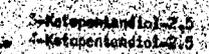


Zweifeltige Umwertung mit Acetaldehyd

Acetylen



Acetaldehyd



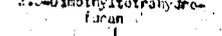
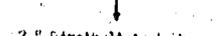
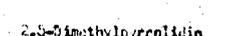
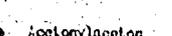
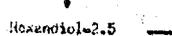
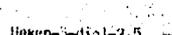
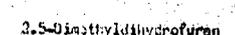
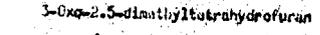
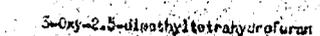
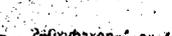
Zweieitige Umwertung:



Acetylen



Acetaldehyd



000523

Tabelle 4

Physikalische Daten des Cyclooctatetraens

	nach Willstätter	eigene Werte
Kp.	42,2 - 42,4/17 Torr.	45,5 - 45,8/17 Torr.
Fp.	-27°	-7,4°
$d_4^0$	0,945	-
$d_4^{20}$	0,925	0,9206
$n_D^{20}$	1,5389	1,5290
Mol-Refr. f.-D-Linie	35,20	35,17 (ber. $C_8H_8F_4 = 35,08$ )
Dielektri- zitätskon- stante $\epsilon$	-	2,74 bei 20° und $\sqrt{Htz}$ <sup>30p</sup>
Verbren- nungswärme Qp	-	1069,02 Kcal/Mol

Patentliste.

DRP 489 537	DRP 510 712	DRP 511 517	DRP 550 403
DRP 550 425	DRP 552 987	DRP 566 033	DRP 576 994
DRP 584 840	DRP 588 352	DRP 589 970	DRP 591 774
DRP 591 845	DRP 593 399	DRP 610 374	DRP 617 543
DRP 618 120	DRP 621 963	DRP 624 622	DRP 625 017
DRP 625 660	DRP 631 016	DRP 636 077	DRP 639 843
DRP 642 886	DRP 643 220	DRP 645 112	DRP 646 995
DRP 647 036	DRP 662 156	DRP 662 936	DRP 663 779
DRP 664 231	DRP 679 607	DRP 684 820	DRP 695 218
DRP 695 219	DRP 696 774	DRP 696 779	DRP 697 802
DRP 698 273	DRP 699 430	DRP 699 945	DRP 700 036
DRP 701 825	DRP 703 956	DRP 704 235	DRP 704 237
DRP 705 273	DRP 706 108	DRP 706 694	DRP 708 262
DRP 709 370	DRP 711 709	DRP 713 565	DRP 714 399
DRP 714 490	DRP 715 268	DRP 715 815	DRP 721 004
DRP 724 759	DRP 725 326	DRP 725 532	DRP 726 714
DRP 727 476	DRP 728 466	DRP 730 648	DRP 734 241
DRP 614 243			
AP 1827 285	AP 1998 413	BP 466 316	BP 497 959
EP 504 957	EP 508 543	EP 510 876	EP 510 902
EP 512 182	EP 50208/Zepat.	EP 806 715	EP 814 349
EP 842 577	EP 844 533	EP 845 600	EP 851 178
EP 853 148	EP 853 606	EP 858 185	EP 865 354
EP 865 428	Schweiz.P.220 204	Schweiz.P.220 208	

Anmerkung: Auslandspatente sind nur bei den Anmeldungen angegeben, die bisher in Deutschland nicht erteilt bzw. nur im Ausland eingereicht wurden.

000525

Bay 3518

Target 30/Opportunity - Gendorf

Item 3

### Lebenslauf

=====

Am 29.7.1892 wurde ich, Dr.phil.Julius Walter Reppe, als Sohn des Lehrers Rudolf Reppe und seiner Ehefrau Marie, geb.Schröder, in Göringen Kr.Eisenach geboren.

Nach Versetzung meines Vaters nach Apolda in Thüringen besuchte ich dort von Ostern 1899 bis Ostern 1902 die Bürgerschule und anschließend das Realgymnasium, das ich Ostern 1908 mit dem Berechtigungsschein zum einjährig-freiwilligen Dienst verließ. Von Ostern 1908 bis Ostern 1911 nahm ich an Unterricht der oberen 3 Klassen des Realgymnasiums zu Weimar teil und bestand dort das Abiturientenexamen, um mich dem Studium der Mathematik, Physik und Chemie zu widmen. S.S.1911 - S.S. 1912 studierte ich an der Universität Jena. In Jena war ich aktives Mitglied der Landsmannschaft "Hercynia", der ich heute noch in ihrer abgewandelten Form als "Kameradschaft Gustav Zunkel" angehöre. W.S.1912/13 - W.S. 1913/14 setzte ich meine Studien an der Universität München fort. Hier verstärkte sich meine schon in Jena erwachte Neigung zur Chemie. Ich gab meine ursprüngliche Absicht, das höhere Lehrfach zu ergreifen, auf und beschloss, Chemie als Hauptfach zu wählen und Chemiker zu werden. In München bestand ich das anorganische und organische Verbandsexamen. Im S.S. 1914 kehrte ich nach Jena zurück mit der Absicht, mein Studium an der Universität Jena zu beenden und unter der Leitung des Herrn Prof.Schlenk meine Doktorarbeit anzufertigen. Infolge Ausbruch des Weltkrieges, den ich von 1914 - 1918 teils an der Ost- und teils an der Westfront als Angehöriger der 7.Art.Mun.Kol. und der Feldartillerie-Regimenter 248 und 504 mitmachte (meine soldatische Ausbildung erhielt ich bei den Feldartillerie-Regimentern 55 und 19) wurden meine Studien unterbrochen. Am 17.2.1917 wurde ich zum Ltnt.d.R. befördert. Nach Beendigung des Krieges setzte ich Anfang 1919 meine Studien an der Universität München fort, bestand dort nach einer gewissen Einarbeitungszeit das Doktorandum und promovierte am 10.12.1920 zum Dr.phil. auf Grund einer unter Leitung von K.H.Meyer angefertigten Dissertations-Arbeit "Über die Reduktionsstufen der Diarylsalpersäure". Bereits während meiner Doktorarbeit war ich Assistent in einem der organischen

./.

000525

Bag 3518

Zettel 30/Opportunity - Gendler

Item 3

### Lebenslauf

Am 29.7.1892 wurde ich, Dr.phil.Julius Walter Reppe, als Sohn des Lehrers Rudolf Reppe und seiner Ehefrau Marie, geb.Schröder, in Göringen Kr.Eisenach geboren.

Nach Versetzung meines Vaters nach Apolda in Thüringen besuchte ich dort von Ostern 1899 bis Ostern 1902 die Bürgerschule und anschliessend das Realgymnasium, das ich Ostern 1908 mit dem Berechtigungsschein zum einjährig-freiwilligen Dienst verliess. Von Ostern 1908 bis Ostern 1911 nahm ich am Unterricht der oberen 3 Klassen des Realgymnasiums zu Weimar teil und bestand dort das Abiturientenexamen, um mich dem Studium der Mathematik, Physik und Chemie zu widmen. S.S.1911 - S.S. 1912 studierte ich an der Universität Jena. In Jena war ich aktives Mitglied der Landsmannschaft "Hercynia", der ich heute noch in ihrer abgewandelten Form als "Kameradschaft Gustav Zunkel" angehöre. W.S.1912/13 - W.S. 1913/14 setzte ich meine Studien an der Universität München fort. Hier verstärkte sich meine schon in Jena erwachte Neigung zur Chemie. Ich gab meine ursprüngliche Absicht, das höhere Lehrfach zu ergreifen, auf und beschloss, Chemie als Hauptfach zu wählen und Chemiker zu werden. In München bestand ich das anorganische und organische Verbandsexamen. Im S.S. 1914 kehrte ich nach Jena zurück mit der Absicht, mein Studium an der Universität Jena zu beenden und unter der Leitung des Herrn Prof.Sohlen meine Doktorarbeit anzufertigen. Infolge Ausbruch des Weltkrieges, den ich von 1914 - 1918 teils an der Ost- und teils an der Westfront als Angehöriger der 7.Art.Mun.Kol. und der Feldartillerie-Regimenter 248 und 504 mitmachte (meine soldatische Ausbildung erhielt ich bei den Feldartillerie-Regimentern 55 und 19) wurden meine Studien unterbrochen. Am 17.2.1917 wurde ich zum Ltnt.d.R. befördert. Nach Beendigung des Krieges setzte ich Anfang 1919 meine Studien an der Universität München fort, bestand dort nach einer gewissen Einarbeitungszeit das Doktorandum und promovierte am 10.12.1920 zum Dr.phil. auf Grund einer unter Leitung von K.H.Meyer angefertigten Dissertations-Arbeit "Über die Reduktionsstufen der Diarylsalpetersäure". Bereits während meiner Doktorarbeit war ich Assistent in einem der organischen

./.

Säle des chemischen Laboratoriums der Akademie der Wissenschaften in München und bekleidete in diesem Institut bis zum 5.3.1921 den Posten eines statsmässigen Assistenten.

Am 16.3.1921 trat ich als Chemiker in das Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen/Rh., ein. Hier war ich zunächst auf dem Gebiete der Azofarbstoffe beschäftigt, bearbeitete einige Fragen auf dem Gebiet der Farbstoff-Zwischenprodukte und wurde schliesslich mit der Gewinnung von Borneol aus Terpentinöl für die Kamphersynthese beauftragt, die ich bis zum halbtechnischen Masstabe durchführte. Am 1.1.1923 wurde ich in das Indigolaboratorium dieses Werkes versetzt. Neben der Bearbeitung einiger Fragen auf dem Gebiet des Tieftemperaturteers beschäftigte ich mich hauptsächlich mit der Gewinnung von Blausäure durch katalytische Wasserabspaltung aus Formamid. Es gelang mir, die erforderlichen Versuchsbedingungen für die technische Reife dieses Verfahrens zu ermitteln. Am 1.1.1924 wurde ich in den Betrieb der Indigoabteilung versetzt und zunächst der kurz vorher errichteten Karbid-Sprit-Fabrik zugeteilt, der das Lösungsmittellabor angegliedert war. Einrichtung und weiterer Ausbau dieses Laboratoriums gehörte zu meinem Aufgabenkreis.

Ich betrachte es als grosses Glück, dass ich während meiner nun folgenden Betriebstätigkeit, zuletzt als Stellvertreter des Abteilungs Vorstandes, nicht nur mit laufenden Fabrikationen zu tun hatte, sondern fast immer vor die Aufgabe gestellt war, neue Betriebe einzurichten. Auf diese Weise verlor ich einerseits nie den Zusammenhang mit dem Laboratorium, andererseits war es aber möglich, mir die Erfordernisse der chemischen Technik anzueignen und zugleich die vielen, in der chemischen Industrie sich ergebenden verwaltungstechnischen Fragen kennenzulernen.

Während meiner zehnjährigen Betriebstätigkeit befasste ich mich mit vielen Problemen, hauptsächlich technischer Natur, von denen ich nur die wichtigsten, die zum vollen technischen Erfolg geführt haben, herausgreifen möchte. Meine ersten betrieblichen Arbeiten erstreckten sich auf die die Synthese des Karbidsprits und des Butanols. Es war meine Aufgabe, diese Synthesen, die in vielen kleinen parallel geschalteten Aggregaten (Kontaktaschen) ausgeführt wurden, auf grössere noch zu entwickelnde Kontaktsysteme zu übertragen. Es gelang mir über mehrere Entwicklungsstufen hinweg ein technisches Grossaggregat für die Hydrierung des Acetaldehyds und Crotonaldehyds zu schaffen, bei dessen Konstruktion ich erstmalig neuartige Heiz- und Kühlvorrichtungen anwandte. Auch heute noch arbeiten diese Kontaktsysteme, mit denen ich mir meine ersten Betriebsproben verdiente, einwandfrei.

Der Butanolsynthese vorgängig war die technische Ausführung der Kondensation des Acetaldehyds zum Acetaldol und die Überführung des Aldols in Crotonaldehyd. Wenn auch diese Reaktionen als solche bekannt und in der Literatur beschrieben waren, so stiess doch ihre technische Durchführung auf erhebliche Schwierigkeiten. Nebenher liefen im Jahre 1924 Arbeiten über die partielle Hydrierung des Crotonaldehyds zum n-Butyraldehyd, dem wichtigen Zwischenprodukt für die Herstellung von Butylbutyrat und Butylaminen.

An die Synthese des Butanols schlossen sich im Jahre 1925 die Synthesen der Butylamine und Äthylamine an, die durch Hydrierung der entsprechenden Aldehyd-Ammoniakgemische in der Gasphase oder in flüssiger Phase gewonnen wurden. Verschiedene dieser Amine spielen seitdem eine grosse Rolle bei der Herstellung von Vulkanisationsbeschleunigern und des Butadien-Katalysators.

In den Jahren 1924/25 wurde ferner die Umkehrung des Karbid-Spirt-Prozesses, die Dehydrierung des Äthylalkohols zum Acetaldehyd, eingehend bearbeitet und auch im halbertechnischen Masstab nach Entwicklung entsprechender Apparaturen durchgeführt.

Auch die katalytische Hydrierung von Indigo zu Indigweiss gelang in den Jahren 1925/26 im technischen Ausmass nach Ausarbeitung geeigneter Katalysatoren und Apparaturen für die Kontaktherstellung.

Als im Jahre 1925 die Frage der Erzeugung künstlichen Kautschuks innerhalb der I.G. wieder Bedeutung gewann, erhielt ich die Aufgabe, die Synthese des Butadiens nach dem klassischen Vierstufenverfahren über Acetaldehyd, Aldol und 1,3-Butylenglykol technisch zu verwirklichen. Es gelang mir in dreijähriger intensiver Arbeit die technischen Unterlagen für dieses Verfahren zu schaffen. Im Jahre 1928 wurden bereits 100 Tonnen Butadien in halbertechnischen Versuchsaggregaten von mir hergestellt. Durch diese Arbeiten wurde erwiesen, dass das Vierstufenverfahren für die technische Bunaherstellung eingesetzt werden konnte und dass es allen damals bekannten Verfahren, z.B. der Butadiengewinnung durch Cyclohexan-krackung, bei weitem überlegen war. Es darf nicht verschwiegen werden, dass die Ausarbeitung technischer Verfahren für die einzelnen Stufen z.T. auf sehr erhebliche Schwierigkeiten stiess. Das gilt z.B. für die Hydrierung des ausserordentlich empfindlichen Aldols zum 1,3-Butylenglykol und ganz besonders für die Wasserabspaltung aus 1,3-Butylenglykol zum Butadien. Hier gelang es mir, einen speziellen Wasserabspaltungskatalysator auf völlig neuer Grundlage zu finden, der heute noch unverändert beibehalten ist. Auch die damals von mir entwickelte Konstruktion der Kontaktöfen für die katalytische Wasserabspaltung aus 1,3-Butylenglykol ist bis heute - trotz vieler Abänderungsvorschläge von anderer Seite - nicht übertroffen worden. Infolge des steilen Absinkens des Weltmarktpreises für Kautschuk wurde von einer bereits 1928 geplanten grösseren Buna-Fabrikation Abstand genommen. Die in den Jahren 1925/28 gesammelten Erfahrungen ermöglichten jedoch erst den schnellen Aufbau unserer Bunawerke im Rahmen des deutschen Aufrüstungsprogramms.

Ein anderes Arbeitsgebiet, das mit den bisher angeführten Arbeiten mehr oder weniger parallel lief, war die Verwertung des Äthylens, das in unserem Werk z.B. für eine Indigosynthese (Oxäthylanilinschmelze) und zur Herstellung von Gelbkreuz im ersten Weltkrieg Verwendung gefunden hatte. Ich schaltete mich damals in diese Arbeiten ein, als es sich darum handelte, Äthylenchlorhydring statt nach dem bisher ausgeführten Verfahren aus Äthylen, Calciumhypochlorit und Kohlensäure nach einem von Gomberg angegebenen Weg unmittelbar aus Äthylen, Chlor und Wasser zu gewinnen. Die technische Ausgestaltung des Gomberg'schen Verfahrens führte mich im Oktober 1924 zur Entwicklung einer neuartigen technischen

Arbeitsweise zur Durchführung von Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten. Ich kam damals auf die Idee, das Chlorhydrin in hohen, mit Wasser gefüllten Türmen durch gleichzeitiges Einleiten von Chlor und Äthylen herzustellen, wobei der Äthylenüberschuss im Kreislauf geführt, Frischwasser kontinuierlich auf den Turmkopf aufgegeben und eine ca. 4 - 5%ige Chlorhydrinlösung kontinuierlich am Turmfuss über Syphons abgezogen wird. Diese Arbeitsweise hat bei sehr hohen Zeitraum-Ausbeuten den Vorteil der Vermeidung grosser Gasräume (Explosionsgefahr für Überchlorierung) und des Wegfalls der Innenrührung und damit unerwünschter Korrosionen. Sie ermöglicht ferner die unmittelbare Abtrennung von Nebenprodukten (Äthylenchlorid,  $\beta$ - $\beta'$ -Dichlordiäthyläther usw.), sowie die Abführung der erheblichen Reaktionswärme durch Verdampfung der genannten Nebenprodukte und eines geringen Teils des Wassers. Die Türme stellen sich automatisch auf die für den technischen Reaktionsverlauf optimale Temperatur von ca. 50°C ein, während Gomberg als besonders vorteilhaft eine Reaktionstemperatur von 0°C empfiehlt. Das neu entwickelte Turmverfahren erwies sich bald als Schlüsselverfahren für die gesamte Äthylenchemie. Darüber hinaus wurde es das Vorbild für viele andere technische Prozesse, z.B. für die Herstellung von Acetaldehyd aus Acetylen, für die Oxydation des Paraffins zu Paraffinfettsäuren, für die Sulfochlorierung von Paraffinen usw. (Sumpffverfahren). Die neue Arbeitsweise verursachte im technischen Apparatewesen eine gewisse Revolutionierung. Da sie nicht patentiert wurde, gehörte sie bald zum "Stand der Technik".

Nachdem Äthylenchlorhydrin technisch verhältnismässig einfach zugänglich war, gingen wir an die technische Fabrikation des Glykols und der Glykoläther, die ursprünglich direkt aus Chlorhydrin durch Umsetzung mit Soda bzw. Alkalialkoholat fabriziert wurden. Bald wurde jedoch der Weg über Äthylenoxyd (Umsetzung von roher ca. 5%iger Äthylenchlorhydrinlösung mit Kalmiloh) beschritten. Die technische Ausgestaltung dieses Weges, insbesondere die Reingewinnung von Äthylenoxyd, war damals meine besondere Aufgabe. Die zunächst angewandte Methode, Äthylenoxyd mit Wasser bzw. Alkoholen zu Glykol bzw. Glykoläthern unter dem katalytischen Einfluss von Schwefelsäure drucklos umzusetzen, wurde bald auf meinen Vorschlag hin auf das Druckverfahren ohne Anwendung von Katalysatoren umgestellt. Diese Verfahrensweise wurde dann in technischem Masstab unter meiner Beratung kontinuierlich ausgestaltet.

Weiterhin beschäftigte ich mich im Rahmen der Äthylenchemie mit der Herstellung des Äthylens aus Sprit (Kontaktverbesserungen). Auch die Krackbasis wurde herangezogen und versucht, durch Krackung von Mittelöl (1926-27) niedere Olefine, wie Äthylen und Propylen zu gewinnen. Diese Arbeiten wurden bis zu einer technischen Anlage vorgetrieben, mussten jedoch infolge der Unmöglichkeit, eine Zollerfüllung für Mittelöl zu erlangen, wieder abgebrochen werden. Sie gestatteten uns jedoch das Studium der Trennung der mittleren Olefine einerseits durch gemeinsame Überführung in Chlorhydrine und in die entsprechenden Oxyde, die dann einer fraktionierten Destillation unterworfen wurden, andererseits durch Verflüssigung der Olefine selbst und Trennung nach Linde. Es gelang auf diese Weise in Zusammenarbeit mit der Firma Gesellschaft für Lindes-Eismaschinen, Hüllriegelskreuth, geeignete Anlagen für die Olefinfraktionierung zu bauen. Die

hier gewonnenen Erkenntnisse wurden dann auf die Trennung des Olefingemisches, das bei der Fraktionierung des Koksofengases anfällt, ausgedehnt und gestattet eine Verwertung des Koksofengasäthylens, das zwar in erheblichen Mengen anfällt, jedoch nur in sehr kleiner Konzentration - etwa 1% - im Koksofengas auftritt. Alle die bei der Äthylengewinnung und Äthylenverarbeitung gewonnenen Erfahrungen ermöglichten es uns, im Ruhrgebiet die Chemische Fabrik Holten und unser Werk Zweckel auf Basis des Äthylen des Koksofengases aufzubauen. Später kamen noch eine Reihe weiterer Werke hinzu. Durch die technische Erschliessung der Äthylenchemie wurde nicht nur ein neues Arbeitsgebiet der chemischen Technik begründet, sondern darüber hinaus Fabrikationen geschaffen, die im gegenwärtigen Krieg überragende Bedeutung erlangt haben (z.B. Diglykol als Pulver- und Sprengstoffgrundlage).

Die weitere Bearbeitung des Äthylen bzw. des Äthylenoxyds führte zur Fabrikation der Oxyäthansulfosäure, des Acrylnitrils und der Acrylester. Oxyäthansulfosäure, ein wichtiger Bestandteil des Igepons A, wurde von uns aus Äthylenoxyd und Natriumbisulfid nach dem in der Literatur bekannten Weg technisch hergestellt.

Für Acrylnitril entwickelten wir ein Verfahren der katalytischen Wasserabspaltung aus Äthylencyanhydrin, das seinerseits durch Umsetzung von Äthylenoxyd mit Blausäure gewonnen wurde. Für alle diese an sich in der Literatur bekannten Wege mussten neue technische Apparaturen und Verfahrensmöglichkeiten geschaffen werden. Ich brauche nicht besonders zu erwähnen, dass für Acrylnitril, das für die Herstellung von Perbunan und verschiedener Kunststoffemulsionen eine erhebliche Rolle spielt, noch weitere Verwendungsmöglichkeiten gesucht wurden (z.B. Additionen an Amino-, Hydroxyl, Merkapto- u.a.-Gruppen). Ferner wurde im Rahmen der Styrolarbeit die Herstellung von Äthylbenzol aus Benzol und Äthylen unter dem katalytischen Einfluss von Aluminiumchlorid eingehend studiert und schliesslich ein einfaches drucklos arbeitendes Turmverfahren für die Äthylbenzolfabrikation entwickelt (1933).

Die Synthese der Acrylsäureester führten wir über den bereits erwähnten Weg des Äthylencyanhydrins durch. Hier gelang es mir, mit meinen Mitarbeitern ein kontinuierliches Verfahren (Rieselverfahren im Turm) zu entwickeln, dem sich ein kontinuierliches Waschverfahren ebenfalls in Türmen zur Reingewinnung der Acrylester anschloss.

Schliesslich beschäftigte ich mich noch mit einem anderen Weg zur Äthylengewinnung, nämlich der partiellen Hydrierung von Acetylen, das ebenfalls von grösster technischer Bedeutung wurde und berufen war, unsere Äthylenlücke im Kriege zu schliessen.

Als Stellvertreter des Abteilungsvorstandes lag mir ausserdem die Überwachung der auf Basis Äthylen arbeitenden Betriebe (Äthylen, Äthylenchlorhydrin, Glykol, Diglykol, Polyglykole, Glykoläther etc.) ob. Ausserdem gehörten zu dieser Abteilung und damit zu meinem Aufgabenkreis folgende Fabrikationen:

Emulsionspolymerisate,  
Lösungsmittel (Butanol, Butylacetat usw.),  
Amine,  
Butyraldehyd,  
Acrylester,  
Styrol,  
Polystyrol.

Alle die genannten Arbeiten waren mehr oder weniger durch die Bedürfnisse des Werkes vorgezeichnet. Sie erforderten, abgesehen von der teilweise recht schwierigen Kontaktentwicklung, verhältnismässig wenig Grundlagenforschung. Ihr besonderer Wert und ihre Bedeutung liegen jedoch auf technischem und fabrikatorischem Gebiet.

Etwa um das Jahr 1928 begann ich dann selbständige Arbeiten, die damals völlig ausserhalb des Rahmens der Arbeitsgebiete des Werkes lagen und u.a. zu der Entwicklung einer neuen Chemie des Acetylen führten. Ich stellte mir damals die Aufgabe, die Vinyläther mit in den Kreis der für die Kunststoff-Erzeugung geeigneten Monomeren (Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylester) mit einzubeziehen. Es gelang mir schliesslich durch doppelte Umsetzung von Vinylchlorid mit Alkoholaten Vinyläther in technisch brauchbarer Weise herzustellen und ihre Eigenschaften, vor allem ihre Polymerisationsfähigkeit zu studieren. Bald fand ich ein Verfahren zur Herstellung der Vinyläther aus Acetylen und Alkoholen unter Druck unter dem katalytischen Einfluss von Alkalien bzw. Alkoholaten. Diese Entdeckung stellte sich bald als allgemein gültiges Verfahren zur Einführung von Acetylen in hydroxylgruppenhaltige organische Verbindungen heraus (Vinylisierung). In gleicher Weise lassen sich, wie ich zeigen konnte, Merkaptoverbindungen und bis zu einem gewissen Grad auch Amino-Verbindungen vinylieren und die so gewonnenen Vinylverbindungen polymerisieren (z.B. N-Vinylcarbazol  $\rightarrow$  Luvican). Bei Verwendung von Zink- oder Cadmium-Salzen organischer Säuren als Katalysatoren entstehen im Falle der Phenole Oxystyrole in polymerer Form (z.B. Koresin). Mit diesen Katalysatoren war es auch möglich ganz allgemein Fettsäuren mit C 4 in die entsprechenden Vinyl-ester überzuführen und eine neue Gruppe polymerisationsfähiger Verbindungen zu erschliessen.

Am 1.1.1934 wurde ich mit der Leitung des neu zu gründenden Zwischenprodukten-Kunststoff-Laboratoriums (Z.K.-Labor) beauftragt, das ich aus kleinsten Anfängen heraus innerhalb von 4 Jahren zum modernsten Laboratorium des Werkes Ludwigshafen ausgestaltete. Meine Arbeiten in diesem Laboratorium, in dem ich bald mit ca. 20 Mitarbeitern tätig war, dienten neben der Weiterführung und Erweiterung der früher über die Vinylisierung gesammelten Erkenntnisse der Überführung der Vinylisierung in den halbertechnischen Massstab. Es entstanden in den neu geschaffenen technischen Räumen dieses Laboratoriums die ersten grösseren kontinuierlich arbeitenden Apparaturen für Acetylen-Druck-Reaktionen (Vinyläther, Vinylcarbazol, Phenol-Acetylen-Harze). Auch der technischen Ausgestaltung der Polymerisation der vielen neuen Vinyl-Verbindungen schenkte ich besonderes Augenmerk (Polymerisation der Vinyläther in Block und Emulsion und in Mischung mit anderen Komponenten, Polymerisation des N-Vinylcarbazols). In gleicher Weise waren meine Bemühungen auf die Einführung der vielen neuen Produkte in die Praxis, Schaffung verkaufsfähiger Typen für die verschiedensten Verwendungszwecke und Erschliessung weiterer Absatzmöglichkeiten, gerichtet. Daneben bearbeitete ich mit meinen Mitarbeitern viele andere Probleme, z.B. Emulsionspolymerisation des Butadiens, Herstellung neuer Produkte auf dem Leuchtstoff- und Textilhilfsmittel-Gebiet, Verwertung des jetzt leicht zugänglichen Acrylnitrils etc.

Anfangs 1937 begann ich mit Versuchen, Acetylen mit Formaldehyd zu Butindiol bzw. Propargylalkohol auf katalytischem Wege zu kondensieren. Die Versuche blieben lange Zeit ergebnislos, führten jedoch zur Auffindung der Umsetzungsmöglichkeit des Acetylen mit Alkylolaminen zu substituierten Propargylaminen und Aminobutinen. Auch zeigte sich, dass sekundäre Amine leicht mit Acetylen zu Aminobutinen reagieren können, wenn, wie im Falle der Alkylolamine, Schwermetallacetylide als Katalysatoren zur Anwendung kommen. Schliesslich gelang auch die Synthese des Butindiols aus Acetylen und dem technischen, ca. 30%igen wässrigen Formaldehyd unter dem katalytischen Einfluss von Acetylen-Kupfer. Mit dieser Butindiol-Synthese war die Möglichkeit einer neuen Synthese des Butadiens: Acetylen + Formaldehyd  $\rightarrow$  Butindiol  $\rightarrow$  Butandiol-1.4  $\rightarrow$  Butadien gegeben.

Am 1.1.38 übernahm ich die Leitung des Hauptlaboratoriums der I.G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen am Rhein und somit des grössten Forschungsinstituts der I.G. Farbenindustrie, dessen Arbeitsgebiete sich praktisch auf alle Richtungen der chemischen Wissenschaft und Technik erstreckten. Hiermit war mir die Möglichkeit gegeben, mit einem grossen, sich ständig erweiternden Stab von Mitarbeitern (zeitweise bis zu 85 Chemikern) auch das neuerschlossene Acetylen-Gebiet in grosszügiger Weise in Angriff zu nehmen und die Einrichtungen zu schaffen, die es gestatteten, die neuen Synthesen vom kleinsten Laboratoriumsstab bis zur technischen Grossfabrikation durchzusetzen. Zunächst wurde die neue Butadien-Synthese in Angriff genommen und die Unterlagen für die technische Herstellung von Butindiol, Butandiol, Tetrahydrofuran und Butadien ermittelt. Hieran schlossen sich Versuche in neu erstellten halbertechnischen und technischen Anlagen, die schliesslich mit dem Bau der Ludwigshafener grosstechnischen Anlage für zunächst 30 000 Tonne Buna ihren Abschluss fanden. Gegenüber dem bisher ausgeübten klassischen Vierstufen-Verfahren zur Butadiengewinnung bietet das neue Verfahren vielerlei Vorteile. Zunächst fällt auf, dass der Acetylen-Verbrauch, theoretisch gesehen, nur die Hälfte beträgt, da der halbe Kohlenstoffanteil des Butadiens dem Formaldehyd und somit dem energetisch wesentlich günstiger liegenden Wassergas-Prozess entfällt. Praktisch ist jedoch bei der Buna-Erzeugung infolge besserer Ausbeuten in den einzelnen Stufen des neuen Verfahrens nur etwa  $\frac{1}{4}$  des nach dem Vierstufen-Verfahren benötigten Acetylen erforderlich, d.h. mit einem Karbidofen kann nach dem neuen Verfahren fast viermal soviel Buna erzeugt werden als nach dem klassischen Vierstufen-Verfahren. Über die Massnahmen, die es uns gestatten die Butindiolsynthese im grössten technischen Ausmass mit absoluter Sicherheit gefahrlos durchzuführen (jedes der 8 Aggregate hat 18 m Länge bei 1,5 m lichter Weite und fasst je ca. 25 m<sup>3</sup> Kontakt, auf dem je 2000 kg Acetylenkupfer fixiert sind; Ströme reinen Acetylen zirkulieren bei 5 atü und 1000°C durch die einzelnen Aggregate), kann erst zur gegebenen Zeit berichtet werden.

Es war mir sofort klar, dass mit dieser neuen Synthese, die übrigens bald auch auf andere Aldehyde und Acetylene übertragen werden konnte, eine neue technische Chemie erschlossen war. Denn die jetzt möglichen Folgereaktionen der einzelnen Stufen

der neuen Butadiensynthese führten auf technisch leicht gangbaren Wegen zu einer Unzahl von Produkten, die entweder völlig neu waren oder bisher nur als Laboratoriumskuriositäten ein beschauliches Dasein fristeten. Es ist im Rahmen dieses kurzen Schriftstückes nicht möglich auf Einzelheiten einzugehen, ich erinnere hier nur an die technische Zugänglichkeit von Tetrahydrofuran, Pyrrolidin, Butyrolakton und Pyrrolidon. Die neuen Alkinol-Synthesen dürften sich auf allen Verwendungsgebieten der chemischen Technik äusserst fruchtbar erweisen, auf dem Gebiet der Kunst- und Lackstoffe und Weichmachungsmittel in gleicher Weise wie auf dem Gebiet der Zwischenprodukte, Textilhilfsmittel, Pharmazeutika und Photographika.

Es gelang mir unter anderem auch die Vinylierung von Säureamiden, insbesondere eines cyclischen Säureamids, des Pyrrolidons, zum N-Vinyl-Pyrrolidon durchzuführen, dessen Polymeres ich unter anderem als Blutersatzflüssigkeit vorschlug (Periston).

Meine weiteren Arbeiten beschäftigten sich mit der Frage der Kombinationsmöglichkeit des Acetylen mit dem billigen Kohlenoxyd, das ja u.a. auch bei der Karbid-Erzeugung in grossen Mengen anfällt. Das Ergebnis dieser Arbeiten war eine neue Synthese der Acrylsäure und ihrer Derivate (Acrylester, Acrylamide, Thioacrylsäureester, Acrylsäureanhydrid), die sowohl in stöchiometrischer Arbeitsweise durch Umsetzung von Acetylen mit Wasser, Alkoholen usw. und Nickelcarbonyl bei Anwesenheit starker Säuren (Salzsäure) als auch katalytisch unmittelbar aus Wasser, Alkoholen usw. unter der Einwirkung eines Acetylen-Kohlenoxyd-Gasgemisches bei Anwesenheit bestimmter Nickel-Katalysatoren verwirklicht wurde. Die bei den Acetylenen erarbeiteten Erkenntnisse und Arbeitstheorien (Propenonring-Theorie) übertrug ich dann auf die Olefine, die ganz allgemein unter der Einwirkung von Nickelcarbonyl oder Nickeljodid als Katalysator mit Kohlenoxyd unter Druck und Wasser bzw. Alkoholen oder Aminen zu den entsprechenden Karbonsäuren, deren Estern oder Amiden umgesetzt werden konnten. Die Reaktionsbedingungen sind hierbei wesentlich milder als von den Amerikanern angegeben wurde, die ausdrücklich die Abwesenheit von Carbonylen bei diesen Reaktionen fordern. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass Olefine mit Kohlenoxyd und Wasser unmittelbar zu den entsprechenden Säureanhydriden umgesetzt werden können. Im einfachsten Falle kann aus Äthylen, Kohlenoxyd und Wasser unmittelbar Propionsäureanhydrid gewonnen werden.

Die Erfahrungen, die bei der Karbonsäure-Synthese aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasser mit Carbonylen als Katalysatoren gemacht wurden, wandte ich auch auf die Herstellung von ein- bzw. mehrbasischen Karbonsäuren aus Alkoholen bzw. Glykolen und Kohlenoxyd, sowie auf deren cyclische Äther an. Zum Beispiel liess sich auf diese Weise leicht aus Tetrahydrofuran, Kohlenoxyd und Wasser Adipinsäure gewinnen; 1,6-Hexandiol liefert glatt Korksäure, sodass auf Basis der Alkinol-Synthese die wichtigen Bausteine der Polyamid-Chemie unabhängig von dem anderweitig dringend benötigten Phenol gewonnen werden können.

Im Laufen meiner weiteren Arbeiten wurden auch die Carbonylwasserstoffe (Eisen- und Kobaltcarbonylwasserstoff) herangezogen, deren typisch saurer Charakter sich bald erwies. Ich fand neue Methoden, die die Gewinnung beliebiger Mengen dieser bisher nur

in kleinstem Masstab herstellbaren Verbindungen durch Behandlung wässriger Lösungen der Ammoniak-Komplexe der Eisen- und Kobalt-Halogenide mit Kohlenoxyd unter Druck bei ca. 100°C gestattet und die genaue Festlegung ihrer physikalischen Konstanten und ihres Reaktionsverhaltens ermöglichten. Es eröffneten sich z.B. unter Einsatz des Eisenkarbonylwasserstoffs als Katalysator neue Synthesen primärer Alkohole aus Olefinen + Kohlenoxyd und Wasser, ferner neue Verfahren zur Alkylierung von Ammoniak und von primären und sekundären Aminen. Schliesslich gelang es unter anderem Hydrochinon aus Acetylen, Kohlenoxyd und Wasser in bisher ca. 30%iger Ausbeute aufzubauen.

Erwähnenswert ist die vor wenigen Jahren von mir aufgefundene Synthese quaternärer Vinylammonium-Verbindungen, die eine einfache Herstellungsmethode dieser im allgemeinen schwer zugänglichen Körperklasse eröffnete. Hiernach gehen tertiäre Amine bzw. ihre Salze bei der Behandlung mit Acetylen unter Druck ohne Anwendung von Katalysatoren bereits bei verhältnismässig niederen Temperaturen mit hervorragenden Ausbeuten in quaternäre Vinylammonium-Verbindungen bzw. deren Salze über, z.B. erhält man aus ca. 30%igem wässrigem Trimethylamin und Acetylen unter Druck in glatter Reaktion bei ca. 60°C Trimethylvinylammoniumhydroxyd (Neurin).

In letzter Zeit wurde auch die Synthese von Alkoholen durch Anlagerung von Wasser an niedere Olefine unter hohen Drucken (z.B. Äthylalkohol aus Äthylen und Wasser, Propylalkohol aus Propylen und Wasser) soweit durchgearbeitet, dass sie technisch einsetzbar ist.

Auf ein weiteres ebenso interessantes wie wichtiges Forschungsgebiet kann ich nur kurz hinweisen. Im Zuge der vielen mit Acetylen versuchten Reaktionen fand ich die überraschende Tatsache, dass es unter dem Einfluss bestimmter Katalysatoren möglich ist, vier und mehr Acetylen-Moleküle zu cyclischen Polyolefinen zusammen zu lagern und u.a. auf diese Weise aus Acetylen unmittelbar Cyclooctatetraen mit guter Ausbeute herzustellen. Auf die Theorie der angewandten Katalysatoren kann ich hier nicht eingehen. Ich brauche nicht besonders zu betonen, dass wir uns nun eingehend mit der genauen Festlegung der physikalischen Konstanten (es handelt sich in der Tat um das wahre 1.3.5.7-Cyclooctatetraen) sowie mit den ausserordentlich interessanten Reaktionen dieses Körpers eingehend beschäftigt und bereits ganz erhebliches Material gesammelt haben. Bietet doch die neue Synthese des Cyclooctatetraens die Möglichkeit, auch von Seiten der Technik her in die Chemie des Achtrings vorzudringen.

Meine Arbeitsrichtung und das Ziel meiner Arbeiten läuft, wie die obigen kurzen Andeutungen zeigen, darauf hinaus, aus kleinsten Bausteinen, wie Acetylen, Äthylen, Wasser, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Formaldehyd, Ammoniak etc. wertvolle, meist energiegeladene und somit äusserst reaktionsfähige Stoffe herzustellen, wobei unter Zuhilfenahme spezieller Katalysatoren neue Reaktionsmöglichkeiten aufgefunden werden müssen. Der zweite, keinesfalls einfachere Teil meiner Arbeiten besteht darin, diese neu aufgefundenen Synthesen über die verschiedenen Entwicklungsstufen hinweg unter Einsatz meines hervorragend geschulten tech-

nischen Stabes zur technischen Reife zu bringen und die Fabrikation aller äusseren Hemmungen zum Trotz durchzusetzen.

Am 1.4.1937 wurde ich Prokurist und am 1.4.1939 zum Direktor der I.G.Farbenindustrie A.G. ernannt.

Im Oktober und November 1937 hatte ich Gelegenheit anlässlich einer Studienreise nach den Vereinigten Staaten einen Einblick in die dortige Grossindustrie zu tun und die amerikanischen Verhältnisse kennen zu lernen. Im Mai 1938 nahm ich an dem internationalen Chemiker-Kongress in Rom teil.

Orden und Ehrenzeichen: E.K.I und II von 1914, Hausorden der Wachsamkeit oder vom weissen Falken II.Abt. mit Schwertern, Verwundeten-Abzeichen in Silber für dreimalige Verwundung, Frontkämpferkreuz, K.V.K. II und I.

Am 16. 12. 1942 wurde ich zum Mitglied der Kaiserl. Leopold. Carolin. Deutschen Akademie der Naturforscher zu Halle a.d.S. ernannt.

Ich bin seit 5.8.1922 verheiratet mit Elfriede Reppe geb. Hebler. Der Ehe ist am 16. 3. 1926 ein Sohn Hans-Gerhard entsprossen, der Chemie studiert und sich z.Z. bei der Wehrmacht befindet.

Gendorf, den 22.3.45

Bag 4111

000535

Target 30/4.03

J. G. Farber - Leidsinghoffer

Oppan Testing Laboratory

1. Folder on liquid-fuel standards for army and navy
2. Folder on test methods of fuels and lubricants for the army

4111

4111 - 1

000538

Brennstoff-Normen

Brennstoff-Normen.

Zentralbüro für Mineralöl GmbH.

Technische Abteilung  
TA Ulr/Kl.

Techn. Prüfst.

24. NOV. 1944

Erl. ....

Weissig, den 8.11.1944

Ullersdorfer Str.18 b

Post: Dresden-Bad Weisser Hirsch

000537

An alle Vertriebsabteilungen,  
Prüfstellen z.Kennntnis

Rundsohr. TA Nr.269

u.die Herren Althof/Raudnitz, Hoffmann/Berlin, Vieweg/Derben

Betr.: Beschaffenheitsbedingungen für Wehrmacht

Die unter dem 1.9.44. von uns herausgegebenen Beschaffenheitsbedingungen für Vergaser- und Dieselkraftstoffe wurden mehrfach geändert, worüber Sie jeweils durch entsprechende Rundschreiben benachrichtigt wurden. Damit Zweifelsfragen ausgeschlossen sind, bzw. eine schnelle Orientierung möglich ist, wollen wir nachstehend nochmals kurz zusammenfassen, welche Qualitäten im Augenblick geliefert werden müssen:

1.) Vergaserkraftstoff

Hierbei sind bis auf spez.Gewicht, Kältebeständigkeit und Färbung alle Daten massgeblich, die in den Beschaffenheitsbedingungen vom 1.9.44. festgelegt wurden. Das spez.Gewicht wurde inzwischen auf höchstens 0,820/15° festgesetzt. Die Kältebeständigkeit wurde allgemein auf unter -30° festgelegt, darf aber in Einzelfällen zwischen -25° und -30° liegen. Die Färbung wird allgemein violett

*Ne. Dr. Roth*

durchgeführt. Demzufolge liefern wir also z.Zt. VK an die Wehrmacht ab, der violett gefärbt ist, ein spez.Gewicht bis zu 0,820/15° aufweisen darf und eine Kältebeständigkeit von unter -25° zeigen muss. Hierbei ist es gleichgültig, welche Qualitätssorte zur Ablieferung gelangt.

2.) Dieselmkraftstoff

Für Dieselmkraftstoff sind bis auf das spez.Gewicht und Kältebeständigkeit die Beschaffenheitsbedingungen vom 1.9.44. massgeblich. Das spez.Gewicht wurde inzwischen auf höchstens 0,900/15° festgesetzt. In der Kältebeständigkeit werden im Gegensatz zu VK Unterschiede zwischen Westen und Osten gemacht, und zwar erhält der Westen Qualität -10° und der Osten Qualität -20°. Demzufolge liefern wir also z.Zt. für den Westen DK mit Stockpunkt unter -10° und Filtrierbarkeit b. -25° nicht über 60 Sec. Für den Osten liefern wir eine Qualität mit Stockpunkt unter -20° und Filtrierbarkeit b. -15° nicht über 60 Sec. Die sogenannte Winterqualität mit Stockpunkt unter -30° ist bisher noch nicht eingeführt.

*Th. Langemann / f. M. Reich*  
Th. Langemann / f. M. Reich

M 1505/170/XI/44

000538

An alle Prüfstellen

000539

ZENTRALBÜRO FÜR MINERALÖL GMBH BERLIN  
Verwaltung Dresden, TA Str./ba

An

19.7.1944

Blatt

Betreff

Beschaffenheitsbedingungen für Marinelieferungen

Die Beschaffenheitsbedingungen der Lieferungen von Dieselmotorkraftstoff haben einige Ausnahmegenehmigungen erfahren, die wir neu zusammengestellt haben. Zu Ihrer gefl. Orientierung übersenden wir Ihnen ein Exemplar dieser Beschaffenheitsbedingungen, die für den persönlichen Gebrauch der Herren Prüfstellenleiter bestimmt sind. Eine Vervielfältigung und Weitergabe an Dritte - auch auszugsweise - darf nicht erfolgen.

Wir bitten Sie, uns den Empfang der Beschaffenheitsbedingungen zu bestätigen.

Techn. Prüfst.

21. JULI 1944

Erl. ....

Technische Abteilung

Anlage

Herrn Dr. Roth  
Herrn Köhler

1/1

000540

Beschaffenhheitsbedingungen für Dieselkraftstoffe zur Lieferung  
an die Marine

	Dieselmkraftstoff	Treiböl 40
Aussehen	Klar Farbton nach Ostwald: mind. 4-5	-
Mechanische Verunreinigungen	müssen fehlen	
Dichte bei 20°C (entspr. " 15°C)	0,84 - 0,87 <sup>1)</sup> (0,839 - 0,877)	nicht über 0,88 ( " " 0,887)
Viscosität bei 20°C (Vogel-Ossag)	1,2 bis 2,6 EG	
Trübungspunkt <sup>2)</sup>	fliessend und frei von Ausscheidungen bei +0°C	
Flammpunkt FM DVM	nicht unter 55°C " " 70°C	nicht unter 40°C " " 55°C
Neutralisationszahl	nicht über 1,5	
Schwefelgehalt	nicht über 1,0 Gew.%	
Unterer Heizwert	nicht unter 9.900 WE/kg	
Zündwilligkeit <sup>2)</sup>	nicht unter 35 Cetanzahlen	
Wassergehalt	nicht über 0,5 Gew.%	
Aschegehalt	nicht über 0,05 Gew%	
Verkokungsrückstand nach Conradson <sup>2)</sup>	nicht über 0,5 Gew.%	
Mineralsäuren	müssen fehlen	
Siedeverhalten <sup>2)</sup>	bis 350° mind. 70 Vol%	
Emulgierbarkeit	negativ	-
Wasserfarbstest	wasserhell	-

1) Ist in Ausnahmefällen Einhaltung der spez. Gewichte nicht möglich, so dürfen Lieferungen innerhalb der für Treiböl 40 genannten Grenzen ausgeführt werden, jedoch nur nach Kiel oder Gotenhafen,

2) Ausnahmegenehmigungen auf der Rückseite beachten.

b.w.

Die Beschaffenheitsbedingungen erfahren ab sofort folgende Änderungen:

Trübungspunkt: Fließend und frei von Ausscheidungen bei +10°C mit Ausnahme von Lieferungen nach Norwegen, wofür +5°C vorgeschrieben wird.

Zündwilligkeit: Nicht unter 32 Cetanzahlen

Verkokungsrückst. nach Conradson: Nicht über 0,8 Gew.%

Siedeverhalten: Bei 350°C mindestens 60 Vol.%

Die vorstehenden Erleichterungen sind durch die derzeitige Kraftstofflage bedingt. Da sie zu Schwierigkeiten im motorischen Betrieb führen können, treten bei Besserung der Kraftstofflage die umstehenden Vorschriften wieder in Kraft.

TA Ulr./ba  
5. Juli 1944.

M 1505

000541

*H. Th. Roth*

000542

Techn. Prüfst.  
24. OKT. 1944  
Erl. ....

Zentralbüro für Mineralöl GmbH  
Verwaltung Dresden

Weissig, den 17.10.1944  
Ullersdorfer Str. 18 b  
Post: Dresden Bad-Weisser Hirsch

Rundschreiben an alle VA'n und  
Prüfstellen sowie die Herren:

Rundschreiben TA-Nr. 263

Althof, Raudnitz, Hoffmann, Berlin, Vieweg, Derben.

Betr.: Gembo-Sprit für die Wirtschaft.

Durch Fernschreiben von Vk-Dk-Leitung vom 14.10.44 wurden Sie bereits davon verständigt, daß infolge veränderter Gesamtsituation die Wirtschaftsware im Verhältnis

35 Gew.	∫	Grundbenzin
40 "	"	Benzol
25 "	"	Treibstoffspiritus

herzustellen ist.

Eine Zusammenlagerung mit anderen sprithaltigen Kraftstoffen kann in jedem beliebigen Verhältnis erfolgen.

Bei Zusammenlagerung dieser neuen Mischung mit spritfreien Kraftstoffen darf das Verhältnis maximal ein Drittel Gembo-Sprit zu zwei Drittel spritfreiem Kraftstoff betragen.

Verwaltung Dresden  
Techn. Abteilung

*H. Th. Roth*  
*H. Th. Roth*

M 1505/200/X/44

000543

Techn. Prüfst.  
20. OKT 1944  
Erl.

Zentralbüro für Mineralöl GmbH

Weissig, den 10.10.1944  
Ullersdorfer Str. 18 b  
Post: Dresden, Weisser Hirsch

An alle Vertriebsabteilungen

Rundschreiben 260

Betr.: Beschaffeneheitsbedingungen

Aufgrund einer Absprache mit dem  
sowohl Vergaserkraftstoffe als auch  
qualität abliefern. Wir bitten Sie  
zugegangenen Beschaffeneheitsbedi-  
Änderungen vorzunehmen.

Betr.: Beschaffeneheitsbedingunge-  
ferung an die Marine.

Mit dem OKM wurde vereinbart, daß ab 1.10.44 in Bezug auf die  
bungspunkt eine Änderung eintritt. Wir müssen jetzt wieder so wie  
früher eine Qualität liefern, die einen BPA von mindestens +0 auf-  
weist. Wir bitten Sie, in den Ihnen zugegangenen Beschaffeneheits-  
bedingungen vom 5.7.44 entsprechende Änderung vorzunehmen.

D/an alle Prüfstellen

Zentralbüro für Mineralöl GmbH.

*W. Weisser Hirsch*

*W. Weisser Hirsch*

Techn. Prüfst.

20. OKT. 1944

Erl.

. 000543

Zentralbüro für Mineralöl GmbH

Weissig, den 4.10.1944  
Ullersdorfer Str. 18 b  
Post: Dresden Bad-Weisser Hirsch

An alle Vertriebsabteilungen

Rundschreiben TA Nr.260

Betr.: Beschaffenheitsbedingungen für Wehrmacht.

Aufgrund einer Absprache mit dem OKM können wir bis auf weiteres sowohl Vergaserkraftstoffe als auch Dieselmotorkraftstoffe in Sommerqualität abliefern. Wir bitten Sie daher, in den Ihnen kürzlich zugegangenen Beschaffenheitsbedingungen vom 1.9.44 entsprechende Änderungen vorzunehmen.

Betr.: Beschaffenheitsbedingungen für Dieselmotorkraftstoffe zur Lieferung an die Marine.

Mit dem OKM wurde vereinbart, daß ab 1.10.44 in bezug auf Trübungspunkt eine Änderung eintritt. Wir müssen jetzt wieder so wie früher eine Qualität liefern, die einen BPA von mindestens +0 aufweist. Wir bitten Sie, in den Ihnen zugegangenen Beschaffenheitsbedingungen vom 5.7.44 entsprechende Änderung vorzunehmen.

D/an alle Prüfstellen

Zentralbüro für Mineralöl GmbH.

*H. Weidmann*

*W. Ritz*

Mindestdaten zur Freigabe von Vergaser- und Dieselkraftstoff für die Wehrmacht.  
Winter 1944/45 ab 1. Nov. 1944

1.

Vergaserkraftstoffe (Fahrbenzin-Tel, Gembo-Tel und Gembo).a) Osten

1) Farbe	violett (bis 31.10.44. rot)
2) Spez.Gew./15°C	mind. 0,710 höchst. 0,795
3) OZ (CFR-Motor-Methode)	mind. 71,5
4) Abdampfdruckstand	höchst. 10 mg/100 ccm b. 220°C
5) Bleigehalt	höchst. 0,08 Vol.-% Tel
6) Überg.b. 75°C incl. Verl.	höchst. 40 Vol.-%
7) " " 100°C " "	mind. 20 Vol.-%
8) Dampfdruck/Reid b. 40°C	mind. 0,20 höchst. 0,80 kg/qcm
9) Kältebeständigkeit	b. -30° frei von Kristallen (bis 31.9. -10° u.v. 1.10. bis 31.10. -20°C)

b) Westen und Süden

1) Farbe	rot
2) Spez.Gew./15°C	mind. 0,710 höchst. 0,795
3) OZ (CFR-Motor-Methode)	mind. 71,5
4) Abdampfdruckstand	höchst. 10 mg/100 ccm b. 220°C
5) Bleigehalt	höchst. 0,08 Vol.-% Tel
6) Überg.b. 75°C incl. Verl.	höchst. 40 Vol.-%
7) " " 100°C " "	mind. 20 Vol.-%
8) Dampfdruck/Reid b. 40°C	mind. 0,20 höchst. 0,80 kg/qcm
9) Kältebeständigkeit	b. -20° frei von Kristallen (bis 31.10. -10°C)

2.

Dieselmkraftstoffa) Osten

1) Spez.Gew./15°C	mind. 0,800 höchst. 0,865
2) Flammpunkt (PM)	nicht unter + 21°C
3) Neutralisationszahl	höchst. 0,4
4) Korrosion Zink	höchst. 4 mg Gewichtsabnahme
5) Cetanzahl (motorisch)	mind. 45
6) Stockpunkt	n.üb. -30°, (bis 30.9. -10° u.v. 1.10. bis 31.10. -20°C)
7) Filtrierbarkeit	200 ccm n.üb. 60 Sek. b. -25° (bis 30.9. -5° u.v. 1.10. bis 31.10. -15°C)

b) Westen und Süden

1) Spez.Gew./15°C	mind. 0,800 höchst. 0,865
2) Flammpunkt (PM)	nicht unter + 21°C
3) Neutralisationszahl	höchst. 0,4
4) Korrosion Zink	höchst. 4 mg Gewichtsabnahme
5) Cetanzahl (motorisch)	mind. 45
6) Stockpunkt	n. üb. -20°C (bis 31.10. -10°C)
7) Filtrierbarkeit	200 ccm n.üb. 60 Sek. b. -15° (bis 31.10. -5°C)

Für OKW Reserve und Norwegen behalten die Mindestdaten v. 1.3.44. Gültigkeit.

1.9.44.  
Ulr/Kl.

M 1505



1.9.44 Ulr/Dg.

000546

Beschaffenheitsbedingungen für Vergaserkraftstoffe  
zur Lieferung an die Wehrmacht  
Winter 1944/45

Frontgebiet	Osten		Westen und Süden
Lieferzeit	vom 1.10. bis 31.10.44 +)	ab 1.11.44	ab 1.11.44 +)
Allgemein	Die Kraftstoffe müssen klar, frei von ungelöstem Wasser und festen Fremdstoffen sein und dürfen Kupfer nicht angreifen.		
Farbe	rot	violett	rot
Dichte b. 15°C	0,710 bis 0,795		
OZ (Motormetnone)	72 <sup>1)</sup>		
Übergang bis 75°C	höchstens 40 Vol.% einschl. Destillat-Verlust		
" 100°C	mindestens 20 " " " " " "		
" 210°C	mindestens 95 " " " " " "		
Dampfdruck/keid bei 40°C	0,20 - 0,80 kg/qcm		
Ablampfdruckstand	nicht über 10 mg/100 ccm (220°C)		
Kältebeständig- keit	bis -20°C 2) klar und frei von Kristallen	bis -30°C 2) klar und frei von Kristallen	bis -20°C 2) klar und frei von Kristallen
Wärwert	größer als 7.500 KJ/Ltr.		
Schwefelgehalt	nicht über 0,8 Gew.%"		
Bleigehalt	nicht über 0,05 Vol.% Tel		

1) Mindest-OZ: 71,5

2) Der durch gelöstes Wasser bedingte Trübungspunkt ist auf dem Untersuchungsbericht zu vermerken.

+) Bis zu diesen Terminen kann Sommerkraftstoff lt. Beschaffenheitsbedingungen vom 1.3.44 geliefert werden.

1.9.44 Ulr/Dg.

000547

Beschaffenhheitsbedingungen für Dieselmkraftstoffe  
zur Lieferung an die Wehrmacht  
Winter 1944/45

Frortgebiet	O s t e n		Westen und Süden
Lieferzeit	vom 1.10. bis 31.10.44 +) ab 1.11.44		ab 1.11.44 +)
Allgemein	Der Dieselmkraftstoff muss frei von festen Fremdstoffen sein		
Dichte b/15°C	0,800 - 0,865		
Zähigkeit nach Engler bei 20°C/ Vogel-Ossag	1,1 - 2 EG		
Stockpunkt:	nicht über -20°C	nicht über -30°C	nicht über -20°C
Filtrierbarkeit	-15°C 200 ccm n. über 60 sec.	-25°C 200 ccm n. über 60 sec.	-15°C 200 ccm n. über 60 sec.
Flammpunkt Pensky Martens	nicht unter 21°C		
Neutralisationszahl	nicht über 0,4		
Korrosion/Zink	nicht über 4,0 mg Gewichtsabnahme		
Schwefelgehalt	nicht über 1,0 Gew.%		
Unterer Heizwert	nicht unter 9,900 kcal/kg		
Zündwilligkeit	nicht unter 45 Jetanzahlen		
Wassergehalt	nicht über 0,5 Gew.%		
Aschengehalt	nicht über 0,05 Gew.%		
Verkokbarkeit	nicht über 2% Gew.% Kok und Hartasphalt (Hagenmann-Hammerich) bzw. nicht über 0,5 Gew.% Kok (Conradsontest)		
Siedeverhalten	bis 360°C mindestens 80 Vol.%		
Mischbarkeit	alle Dieselmkraftstoffe müssen miteinander mischbar sein.		

+ ) Bis zu diesen Terminen kann Sommerkraftstoff lt. Beschaffenhheitsbedingungen vom 1.3.44 geliefert werden.

Techn. Prüfst.

7. JUNI 1944

000548

Zentralbüro für Mineralöl GmbH  
TA Af/ba.-

Dresden, den 31.5.44

An alle Vortriebsabteilungen  
z.Hd. Herren Qualitätsfacharbeiter  
und an die Prüfstellen z.K.

Betr.: Beschaffenheitsbedingungen für Vergaserkraftstoffe zur Lieferung  
an die Wehrmacht Sommer 1944 vom 1.3.44

Aufgrund der augenblicklichen Versorgungslage wurden im Einvernehmen  
mit OKH Wa Prüf 6/IVa mit Wirkung vom 24.5.44 folgende Ausnahmerebedin-  
gungen festgelegt:

Einheitlich für Fabrbenzin-Tel, Gembo-Tel und Gembo:

Spez.Gewicht/15°C	nicht unter 0,710
Übergang bis 75°C	höchstens 30 Vol.-%
" " 100°C	mindestens 30 "
Dampfdruck/Reid b. 40°C	nicht über 0,155 kg/cm <sup>2</sup> 0,65 qcm
Heizwert	größer als 7500 WE/Ltr.
Bleigehalt:	Falls die Einhaltung der MOZ 72 (Mindest-MOZ 71,5) eine Erhöhung des Bleigehaltes über den bisherigen Ausnahmewert (nicht über 0,06 Vol.-% Tel) erforderlich macht, ist für jeden Einzelfall durch TA Dresden die Sonder- genehmigung des OKH Wa Prüf 6 einzuholen.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, dass die vorgenannten Aus-  
nahmerebedingungen nur in wirklich begründeten Fällen in Anwendung kommen  
dürfen, die eine Einhaltung der Beschaffenheitsbedingungen vom 1.3.  
nicht gestatten. Grundsätzlich soll unter Ausschöpfung aller Möglich-  
keiten die Einhaltung der Bedingungen vom 1.3. angestrebt werden.

Zentralbüro für Mineralöl  
G.m.b.H.

*[Handwritten signature]*

*G. Lange*  
*G. Roth z. Verbe*

Techn. Prüfst.

8. MAI 1944

Erl.

000549

Zentralbüro für Mineralöl  
G.m.b.H.  
TA Ulr./ ba.-

Dresden, den 28.4.44

Rundbrief an alle Vertriebsabteilungen  
z.Hd. VA Leitung und alle  
Prüfstellen.

Betr.: Beschaffenheitsbedingungen

It. Schreiben vom 28.3.44 hat uns das OKH/HWA Sondergenehmi-  
gung erteilt, das zurzeit von uns hergestellte Gemisch Bo mit  
einem Schwefelgehalt bis zu 0,4 Gew.% abzuliefern. Wir bitten  
Sie daher, in den Beschaffenheitsbedingungen vom 1.3.44, die  
wir Ihnen mit Schreiben vom 10.3.44 zugehen liessen, bei  
Gemisch Bo unter "Schwefelgehalt" noch einzutragen:

"nicht über 0,4 Gew.%.

Zentralbüro für Mineralöl G.m.b.H.

*Krumm* *W. Brück*

*Dr. R. R. R.*

*[Handwritten signature]*

**Mindestdaten zur Freigabe von Vergaser- und Dieselmotorkraftstoff  
für die Wehrmacht  
(Sommer-1944)**

1. Wehrmacht allgemein einschliesslich Italien

000550

a) Fahrbenzin-Tel

1) Farbe	rot
2) Spez.Gewicht b. 15°C	mind. 0,720 höchst. 0,780
3) OZ (CFR-Motor-Methode)	mind. 71,5
4) Abdampfdruckstand	höchst. 10 mg/100 ccm bei 220°C
5) Bleigehalt	höchst. 0,06 Vol.-% Tel
6) Übergang bis 75°C einschl.Verl.	höchst. 25 Vol.-%
7) " " 100°C " "	mind. 30 Vol.-%
8) Dampfdruck/Reid bei 40°C	mind. 0,20 höchst. 0,60 kg/qcm

b) Gem-Bo-Tel

1) Farbe	rot
2) Spez.Gewicht b. 15°C	mind. 0,740 höchst. 0,780
3) OZ (CFR-Motor-Methode)	mind. 71,5
4) Abdampfdruckstand	höchst. 10 mg/100 ccm bei 220°C
5) Bleigehalt	höchst. 0,06 Vol.-% Tel
6) Übergang bis 75°C einschl.Verl.	höchst. 25 Vol.-%
7) " " 100°C " "	mind. 38 Vol.-%
8) Dampfdruck/Reid bei 40°C	mind. 0,20 höchst. 0,60 kg/qcm

c) Gemisch-Bo

1) Farbe	rot
2) Spez.Gewicht b. 15°C	mind. 0,753 höchst. 0,795
3) OZ (CFR-Motor-Methode)	mind. 71,5
4) Abdampfdruckstand	höchst. 10 mg/100 ccm bei 220°C
5) Bleigehalt	höchst. 0,06 Vol.-% Tel
6) Übergang bis 75°C einschl.Verl.	höchst. 25 Vol.-%
7) " " 100°C " "	mind. 45 Vol.-%
8) Dampfdruck/Reid bei 40°C	mind. 0,20 höchst. 0,60 kg/qcm
9) Kältebeständigkeit	bis -20°C frei von Kristallen

d) Dieselmotorkraftstoff

1) Spez.Gewicht b. 15°C	mind. 0,800 höchst. 0,865
2) Flammpunkt (PM)	NDK über +55°C SDK 2 nicht unt. +21°C
3) Neutralisationszahl	höchst. 0,4
4) Korrosion Zink	höchst. 4 mg Gewichtsabnahme
5) Cetanzahl (motorisch)	mind. 45
6) Stockpunkt	nicht über -10°C
7) Filtrierbarkeit	200 ccm nicht über 60 Sek. bei -5°C

2. Wehrmacht Holland und Norwegen (Sommer und Winter gültig)

a) Fahrbenzin-Tel

1) Spez.Gewicht b. 15°C	mind. 0,710 höchst. 0,780
2) OZ (CFR-Motor-Methode)	mind. 71,5
3) Abdampfdruckstand	höchst. 10 mg/100 ccm b. 220°C
4) Bleigehalt	höchst. 0,06 Vol.-% Tel
5) Übergang bis 75°C einschl.Verl.	mind. 25 u. höchst. 35 Vol.-%
6) " " 100°C " "	mind. 30 Vol.-%
7) Dampfdruck/Reid bei 40°C	mind. 0,40 höchst. 0,70 kg/qcm
8) Farbe	gelb

b) Gem-Bo-Tel

1) Spez.Gewicht bei 15°C	mind. 0,735 höchst. 0,780
2) OZ (CFR-Motor-Methode)	mind. 71,5
3) Abdampfdruckstand	höchst. 10 mg/100 ccm bei 220°C
4) Bleigehalt	höchst. 0,06 Vol.-% Tel
5) Übergang bis 75°C einschl. Verl.	mind. 25 u. höchst. 35 Vol.-%
6) " " 100°C " "	mind. 38 Vol.-%
7) Dampfdruck/Reid bei 40°C	mind. 0,40 höchst. 0,70 kg/qcm
8) Kältebeständigkeit	bis -40°C frei von Kristallen
9) Farbe	gelb

c) Dieselmotorkraftstoff

1) Spez.Gewicht bei 15°C	mind. 0,800 höchst. 0,865
2) Flammpunkt (PM)	NDK über +55°C SDK nicht unter + 21°C,
3) Neutralisationszahl	höchst. 0,4
4) Korrosion Zink	höchst. 4 mg Gewichtsabnahme
5) Cetanzahl (motorisch)	mind. 45
6) Stockpunkt	nicht über -35°C
7) Filtrierbarkeit	200 ccm nicht über 60 Sek. bei -30°C

\* OKW Reserve (Sommer und Winter gültig)a) Fahrbenzin-Tel

1) Spez.Gewicht bei 15°C	mind. 0,720 höchst. 0,780
2) OZ (CFR Motor-Methode)	mind. 71,5
3) Abdampfdruckstand	höchst. 10 mg/100 ccm bei 220°C
4) Bleigehalt	höchst. 0,06 Vol.-% Tel
5) Übergang bis 75°C einschl. Verl.	höchst. 25 Vol.-%
6) " " 100°C " "	mind. 30 Vol.-%
7) Dampfdruck/Reid bei 40°C	mind. 0,40 höchst. 0,60 kg/qcm
8) Farbe	gelblich (durch Telzusatz)

b) Gem-Bo-Tel

1) Spez.Gewicht bei 15°C	mind. 0,740 höchst. 0,780
2) OZ (CFR-Motor-Methode)	mind. 71,5
3) Abdampfdruckstand	höchst. 10 mg/100 ccm bei 220°C
4) Bleigehalt	höchst. 0,06 Vol.-% Tel
5) Übergang bis 75°C einschl. Verl.	höchst. 25 Vol.-%
6) " " 100°C " "	mind. 38 Vol.-%
7) Dampfdruck/Reid bei 40°C	mind. 0,40 höchst. 0,60 kg/qcm
8) Kältebeständigkeit	bis -40°C frei von Kristallen
9) Farbe	gelblich (durch Telzusatz)

c) Dieselmotorkraftstoff

1) Spez.Gewicht bei 15°C	mind. 0,800 höchst. 0,865
2) Flammpunkt (PM)	NDK über +55°C SDK 2 nicht unter +21°C
3) Neutralisationszahl	höchst. 0,4
4) Korrosion Zink	höchst. 4 mg Gewichtsabnahme
5) Cetanzahl (motorisch)	mind. 45
6) Stockpunkt	nicht über -40°C
7) Filtrierbarkeit	200 ccm nicht über 60 Sek. bei -35°C

000552

**Beschaffensbedingungen für Dieseldkraftstoffe  
zur Lieferung an die Wehrmacht (auch It.)  
Sommer 1944  
(Gültig ab 15.3. 1944)**

	Dieseldkraftstoff	Sonderdieseldkraftstoff
Allgemein	Der Dieseldkraftstoff muss frei von festen Fremdstoffen sein	
Dichte bei 15°C	0,810 <sup>1)</sup> - 0,865	
Zähigkeit n. Engler b. 20°C/Vogel-Ossag	1,1 - 2 EG	
Stockpunkt <i>BPA</i>	nicht über -10°C	
Filterbarkeit	200 ccm nicht über 60 sec. bei -5°C	
Schmelzpunkt Pensky/Martens	über +55°C	nicht unter +21°C
Neutralisationszahl	nicht über 0,4	
Korrosion/Zink	nicht über 4,0 mg Gewichtsabnahme	
Schwefelgehalt	nicht über 1,0 Gew.%	
Unterer Heizwert	nicht unter 9.900 WE/kg	
Wendwilligkeit	nicht unter 45 Cetanzahlen	
Wassergehalt	nicht über 0,5 Gew.%	
Aschengehalt	nicht über 0,05 Gew.%	
Verkokbarkeit	nicht über 2,0 Gew.% Kok und Hartasphalt (Hagemann-Hammerich) bzw. nicht über 0,05 Gew.% Kok (Guredsonstest).	
Kälteverhalten	bis 360°C mind. 30 Vol.%	
Mischbarkeit	Alle Dieseldkraftstoffe müssen miteinander mischbar sein	

1) Annahme 0,800

000553

**Beschaffenheitsbedingungen für Vergaserkraftstoffe  
zur Lieferung an die Wehrmacht (auch Italien)  
Sommer 1944  
(Gültig ab 15.3.44)**

	Fahrbenzin-Tel	Gemisch-Bo-Tel (mind. 20 Gew.% Bo	Gemisch-Bo (mind. 35 Gew.% Bo
<b>Allgemein</b>	Die Kraftstoffe müssen klar, frei von ungelöstem Wasser und festen Fremdstoffen sein und dürfen Kupfer nicht angreifen.		
<b>Farbe</b>	rot		
<b>Dichte b. 15°C</b>	0,720 - 0,780	0,740 - 0,780	0,753 - 0,780
<b>OZ (Motormethode)</b>	72 <sup>2)</sup>	72 <sup>2)</sup>	72 <sup>2)</sup>
<b>Überg. bis 75°C</b>	höchst. 25 Vol.%	höchst. 25 Vol.%	höchst. 25 Vol.%
"    "    100°C	mindest. 30 Vol.% 3)	mindest. 38 Vol.% 3)	mindest. 45 Vol.% 3)
"    "    200°C	mindest. 95 Vol.%	mindest. 95 Vol.%	mindest. 95 Vol.%
<b>Dampfdruck/Reid bei 40°C</b>	0,20-0,60 kg/qcm	0,20 - 0,60 kg/qcm	0,20 - 0,60 kg/qcm
<b>Abdampfrückstand</b>	nicht über 10 mg/100 ccm (220°C)		
<b>Kältebeständigkeit</b>	bis -20°C (klar und frei von Kristallen 4)		
<b>Heizwert</b>	grösser als 7.500 WE/Ltr.	grösser als 7.650 WE/Ltr.	grösser als 7.700 WE/Ltr.
<b>Schwefelgehalt</b>	nicht über 0,2 Gew.%		
<b>Bleigehalt</b>	nicht über 0,04 Vol.% Tel <sup>5)</sup>		

In der Zeit vom 15.3. bis 15.4. kann neben der Sommerqualität auch Winterqualität gemäss Beschaffenheitsbedingungen vom 2.1.43 geliefert werden.

- 1) Ausnahme bis 0,795
- 2) Mindest-OZ 71,5
- 3) Der Dest. Verlust wird bei allen Übergängen mit eingerechnet.
- 4) Der durch gelöstes Wasser bedingte Trübungspunkt ist auf dem Untersuchungsprotokoll zu vermerken.
- 5) Vorübergehende Ausnahme: nicht über 0,06 Vol.% Tel.

TA Ulr/Dg. 1.3.1944

Techn. Prüfst.  
14. MRZ. 1944  
Erl.

000554

TA/12

Zentralbüro für Mineralöl  
G.m.b.H. - TA Ulr/Dg.

Dresden, den 10.3.1944

Rundbrief  
an alle Prüfstellen

Betr.: Beschaffungsbedingungen

Wir überreichen Ihnen anliegend die jetzt gültigen Wehrmachtsbeschaffungsbedingungen für

VK und DK Sommer 1944.

Ferner fügen wir die Mindestdaten zur Freigabe von Vergaser- und Dieselkraftstoffen bei, und zwar betreffen diese Mindestdaten alle Qualitäten für Wehrmacht-Allgemein, einschliesslich Italien, Wehrmacht Holland und Norwegen und OKW-Reserve. Alle bisher in Ihrem Besitz befindlichen Mindestdaten werden hiermit ungültig. Dagegen haben die Beschaffungsbedingungen für OKW-Reserve-Bestände und zur Lieferung nach Norwegen und Holland vom 20.7.43 bzw. 5.8.43 nach wie vor Gültigkeit.

Sowohl die Beschaffungsbedingungen als auch die Mindestdaten sind nur für den Dienstgebrauch in Ihrer Dienststelle bestimmt und dürfen - auch auszugsweise - an Dritte nicht weitergegeben werden. Dem Empfang bitten wir, uns zu bestätigen.

Technische Abteilung.

*[Handwritten signature]*

Anlagen

*[Handwritten signature]*  
*[Handwritten signature]*

*[Handwritten initials]*

000555

Technische Lieferbedingungen der Zentralbüro für Mineralöl G.m.b.H.

I. Vergaserkraftstoff

- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| 1.) Äussere Beschaffenheit           | Der Kraftstoff muss klar und frei von ungelösten Wasser und festen Fremdstoffen sein.                  |
| 2.) Farbe                            | wasserhell   |
| 3.) Spez. Gewicht (Wichte)           | keine Vorschrift   |
| 4.) Siedeverhalten                   |  |
| a) Sommerqualität                    |  |
| bis 75°C einschl. Dest. Verl.        | nicht mehr als 25 Raum% <sup>1)</sup>  |
| " 100°C                              | nicht unter 30 "   |
| " 200°C                              | " " 95 "   |
| b) Winterqualität                    |  |
| bis 75°C einschl. Dest. Verl.        | nicht mehr als 40 Raum% <sup>1)</sup>  |
| " 100°C                              | nicht unter 30 "   |
| " 200°C                              | " " 95 "   |
| 5.) Dampfdruck                       |  |
| a) Sommerqualität                    | nicht mehr als 0,60 kg/qcm   |
| b) Winterqualität                    | nicht mehr als 0,80 kg/qcm   |
| In der Zeit vom 1.X.-15.II.          | nicht weniger als 0,6 kg/qcm   |
| 6.) C <sub>3</sub> -Gehalt           | Der Kraftstoff muss praktisch frei von C <sub>3</sub> -Kohlenwasserstoffen sein (nicht über 0,1 Gew.%) |
| 7.) Abdampfrückstand                 | nicht mehr als 10 mg/100 ccm b.110°C   |
| 8.) Lagerbeständigkeit / Bombentest: | nicht mehr als 20 mg Harze/100 ccm   |
| 9.) Säurewert                        | nicht mehr als 2,0   |
| 10.) Korrosion                       | Der Kraftstoff darf Kupfer nicht angreifen.  |
| 11.) Gesamtschwefel                  | nicht über 0,2 Gew.%   |
| 12.) OZ (Motormethode)               | möglichst hoch.  |

<sup>1)</sup> Ausnahme für Synthese-Benzin: nicht über 45 Raum%

Diese Bedingungen gelten insoweit, als nicht mit den einzelnen Werken über die zuständige Arbeitsgemeinschaft Abweichungen vereinbart sind.

TA Af/ba.-1.11.1943

Technische Lieferbedingungen der Zentralbüro für Mineralöl G.m.b.H.I. Vergaserkraftstoff

- |      |                                  |  |
|------|----------------------------------|--|
| 1.)  | Aussere Beschaffenheit           | Der Kraftstoff muss klar und frei von ungelöstem Wasser und festen Fremdstoffen sein.                  |
| 2.)  | Farbe                            | wasserhell   |
| 3.)  | Spez. Gewicht (Wichte)           | keine Vorschrift   |
| 4.)  | Siedeverhalten                   |  |
|      | a) Sommerqualität                |  |
|      | bis 75°C einschl. Dest. Verl.    | nicht mehr als 25 Raum% <sup>1)</sup>  |
|      | " 100°C                          | nicht unter 30 "   |
|      | " 200°C                          | " " 95 "   |
|      | b) Winterqualität                |  |
|      | bis 75°C einschl. Dest. Verl.    | nicht mehr als 40 Raum% <sup>1)</sup>  |
|      | " 100°C                          | nicht unter 30 "   |
|      | " 200°C                          | " " 95 "   |
| 5.)  | Dampfdruck                       |  |
|      | a) Sommerqualität                | nicht mehr als 0,60 kg/qcm   |
|      | b) Winterqualität                | nicht mehr als 0,80 kg/qcm   |
|      | In der Zeit vom 1.X.-15.II.      | nicht weniger als 0,6 kg/qcm   |
| 6.)  | C <sub>3</sub> -Gehalt           | Der Kraftstoff muss praktisch frei von C <sub>3</sub> -Kohlenwasserstoffen sein (nicht über 0,1 Gew.%) |
| 7.)  | Abdampfrückstand                 | nicht mehr als 10 mg/100 ccm b. 110°C  |
| 8.)  | Lagerbeständigkeit / Bombentest: | nicht mehr als 20 mg Harze/100 ccm   |
| 9.)  | Säurewert                        | nicht mehr als 2,0   |
| 10.) | Korrosion                        | Der Kraftstoff darf Kupfer nicht angreifen.  |
| 11.) | Gesamtschwefel                   | nicht über 0,2 Gew.%   |
| 12.) | OZ (Motormethode)                | möglichst hoch.  |

1) Ausnahme für Synthese-Benzin: nicht über 45 Raum%

Diese Bedingungen gelten insoweit, als nicht mit den einzelnen Werken über die zuständige Arbeitsgemeinschaft Abweichungen vereinbart sind.

Techn. Präfist.

Zentralbüro für Mineralöl GmbH

000557

Berlin, den 11.10.1943  
TA Af/ba

Erl. ....

An alle Vertriebsabteilungen  
und Prüfstellen zur Kenntnis.

Rundschreiben TA Nr.227

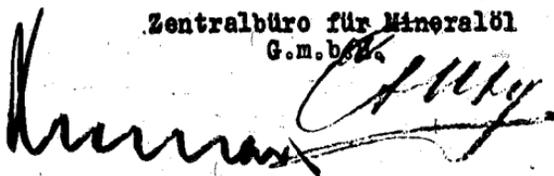
Betr.: VK-Wehrmachtlieferung / Winter

Wir weisen der Ordnung halber nochmals darauf hin, dass lt. Beschaffenheitsbedingungen für Vergaserkraftstoffe zur Lieferung an die Wehrmacht in der Zeit vom 1.11.43 bis 28.2.44 ein Kraftstoff mit Dampfdruck "nicht unter 0,50 kg/cm<sup>2</sup>" zu liefern ist. Wir werden in unseren Freigaben ab sofort eine Kennzeichnung der freigegebenen Mengen vornehmen durch den Zusatz

bzw. "geben wir frei für Oktober"  
"geben wir frei für Tiefwinter".

Wir bitten, dafür zu sorgen, dass ab 1.11.43 nur noch solche Mengen zur Ablieferung kommen, die von uns ausdrücklich für Tiefwinter freigegeben sind. Die Qualitätssachbearbeiter der VA'en, welche selbständig Freigaben erteilen, werden gebeten, ihre Freigaben nach den gleichen Richtlinien zu kennzeichnen und diese Kennzeichnung in ihrer wöchentlichen Freigabemeldung mitaufzunehmen.

Zentralbüro für Mineralöl  
G.m.b.H.



*Handwritten notes:*  
F. Lingen  
G. Dr. Penz  
G. Dr. Roth  
G. Dr. ...

Techn. Prüfst.

15. OKT. 1943

Erl. ....

000558

Zentralbüro für Mineralöl GmbH.

Berlin, den 13.10.43  
TA 12/ba.-

Hundbrief an alle Vertriebsstellen  
z.H. VA - Leitung, sowie  
Prüfstellen der ZB GmbH.

Betre.: Beschaffungsbedingungen / Marine

In der Anlage übersenden wir Ihnen die neu ausgearbeiteten  
Beschaffungsbedingungen für Dieselkraftstoffe zur Lieferung  
an die Marine. Diese Beschaffungsbedingungen sind, wie  
Ihnen bekannt, für den persönlichen Gebrauch Ihrer Arbeits-  
sachbearbeiter bestimmt und dürfen - auch ausnahmsweise - an  
Dritte nicht weitergegeben werden.

Wir bitten um Eingangsbestätigung. Die Beschaffungsbedin-  
gungen für Marine vom 10.6.43 sind damit ungültig.

Zentralbüro für Mineralöl G. m. b. H.

Anlage

Techn. Prüfst.

15. OKT 1943

Erl.

000559

**Beschaffungsbedingungen für Dieselmotortreibstoffe zur Lieferung an die  
M a r i n e .**

	Diesel- kraftstoff	Treiböl 40
Aussehen	klar	-
Mechanische Verun- reinigungen	müssen fehlen	
Dichte bei 20°C (entspr. 15°C)	0,84 - 0,87 <sup>x)</sup> (0,839 - 0,877)	nicht über 0,88 ( " " 0,887)
Viskosität bei 20°C (Vogel-Ossag)	1,2 bis	2,6 EG
Trübungspunkt	fließend u. frei von Ausscheidungen bei ± 0°C	
Flammpunkt FM DVM	nicht unter 55°C " " 70°C	nicht unter 40°C " " 55°C
Neutralisationszahl	nicht über 1,5	
Schwefelgehalt	nicht über 1,0 Gew.%	
Unterer Heizwert	nicht unter 9.900 WE/kg	
Zündwilligkeit	nicht unter 35 Cetanzahlen	
Wassergehalt	nicht über 0,5 Gew.%	
Aschegehalt	nicht über 0,05 Gew.%	
Verkokungsrückstand nach Conradson	nicht über 0,5 Gew.%	
Mineralsäuren	müssen fehlen	
Siedeverhalten	bis 350°C mind. 70 Vol.%	
Emulgierbarkeit	negativ	-
Wasserfarbtest	wasserhell	-

x) Ist in Ausnahmefällen Einhaltung der spez. Gewichte nicht möglich, so dürfen Lieferungen innerhalb der für Treiböl 40 genannten Grenzen ausgeführt werden, jedoch nur nach Kiel oder Gotenhafen.

TA Af/ba.-13.10.1943

Zentralbüro für Mineralöl  
G.m.b.H. TA Af/ba.-

000560

Berlin-Charlottenburg 9, 22.9.1943  
Adolf Hitler-Platz 7-11.

Betr.: Mindestdaten zur Freigabe....

Bei den "Mindestdaten zur Freigabe von Vergaserkraftstoffen vom 14.8.1943 für die Wehrmacht zur Lieferung nach Norwegen und Holland" ist ein Fehler unterlaufen. Es muss heissen:

- a) Fahrbenzin Tel  
1) Spez. Gewicht bei 15°C      mind. 0,710    höchst. 0,780
- b) Gembo Tel  
1) Spez. Gewicht bei 15°C      mind. 0,735    höchst. 0,780

Wir bitten, die in Ihrem Besitz befindlichen Exemplare entsprechend abzuändern.

Zentralbüro für Mineralöl G.m.b.H.

~~Kilger~~

~~Flury~~

9



**Beschaffungsbedingungen für Vergaserkraftstoffe  
zur Lieferung an die Wehrmacht in Italien  
Winter 1943/44  
(gültig 1.10.43 - 31.3.44)**

000562

	Fahrbenzin-Tel	Gemisch-Bo Tel (mind. 20 Gew.-% Bo)
Allgemein	Die Kraftstoffe müssen klar, frei von ungelöstem Wasser und festen Fremdstoffen sein und dürfen Kupfer nicht angreifen	
Farbe	rot	
Dichte bei 15°C	0,720 - 0,780	0,740 - 0,780
Oktanzahl (M.M.)	72 <sup>1)</sup>	
Übergang b. 75°C einschl. Verlust	nicht über 25 Vol.-%	nicht über 25 Vol.-%
"    b. 100°C	"    unt. 30 "    "	"    unt. 38 "    "
"    b. 200°C	"    "    95 "    "	"    "    95 "    "
Dampfdruck/Reid bei 40°C	0,20 - 0,60 kg/qcm	
Abdampfrückstand	nicht über 10 mg/100 ccm (220°C)	
Kältebeständigkeit	bis -40°C frei von Kristallen <sup>2)</sup>	
Heizwert	> 7.500 WE/Ltr.	> 7.650 WE/Ltr.
Schwefelgehalt	nicht über 0,2 Gew.-%	
Bleigehalt	nicht über 0,04 Vol.-% Tel. <sup>3)</sup>	

1) Mindest-OZ = 71,5

2) Der durch gelöstes Wasser bedingte Trübungspunkt ist in dem Untersuchungsbericht zu vermerken

3) Vorübergehende Ausnahme: nicht über 0,06 Vol.-% Tel

TA Af/ba.-10.8.1943