

Gemisch auf Eis und neutralisiert mit Natronlauge. Das Sulfonierungsprodukt wird dann ausgesalzen und in einem Gemisch aus Alkohol und Äther aufgenommen. Durch Abdestillieren der Lösungsmittel erhält man ein hoch in saurer wässriger Lösung stark schäumendes Erzeugnis.

Herstellung

In 98 Gewichtsteile konzentrierte Schwefelsäure lässt man bei 0 bis 5° etwa 100 Gewichtsteile Äther und anschließen bei 10 bis 20° noch 40 Gewichtsteile 1,3-Butylenglykol langsam einfließen. Zu der Lösung gibt man bei 20° unter Rühren 95 Gewichtsteile Palmkernfettsäurechlorid und rührt dann noch etwa 1 1/2 Stunde lang. Das Gemisch wird auf Eis gegeben, mit Natronlauge neutralisiert und dann mit so viel Alkohol versetzt, dass eine 50%ige alkoholische Lösung entsteht, die durch Ausziehen mit Ligroin von geringen Mengen un sulfonierter Bestandteile befreit wird. Durch Aussalzen und Aufarbeiten erhält man ein in verdünnter saurer Lösung gut lösliches und stark schäumendes Erzeugnis.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von sauren Schwefelsäureestern höhermolekularer, Hydroxygruppen enthaltender Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man mehrwertige aliphatische Alkohole oder ihre mindestens zwei freie Hydroxygruppen enthaltende Derivate derart sulfoniert, dass mindestens eine Hydroxylgruppe mit Schwefelsäure verestert wird und die erhaltenen Sulfonierungsprodukte mit gesättigten aliphatischen oder hydroaromatischen Carbonsäuren oder ihren Derivaten umgesetzt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

TITEL PAGE

11763
Sept. 1939 - Jan. 1940 Verfahren zur Herstellung von
sauren Schwefelsäureestern
hoehermolekularer, Hydroxy-
gruppen enthaltender Verbindungen.
Preparation of acid
sulfonic-acid esters of high-
molecular compounds containing
hydroxy groups.

Frame Nos. 3795 - 3811

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

3795
B. Kretzschmar

An die
Pat. abt. Ludwigshafen

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

3795
K. Kreibitz

An die
Patentabteilung
der I.G.-FABRIK

Hauptlaboratorium 18.1.40

18. Januar 1940

U.S. 11763. - 1.65 586 IVd/121

Unsere oben genannte Anmeldung wurde von der Prüfungsstelle zurückgewiesen. In Rücksicht auf die geringe Bedeutung des Anmeldegegenstands wollen wir von einer Beschwerde absehen. Die Beschwerdefrist läuft am 18. Januar 1940 ab.

PATENTABTEILUNG LU.

gez. Schönberg

Verfahren zur Herstellung von Sulfon- oder Sulfon-

estern von radikalärer, Hydroxylgruppen enthaltender Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man mehrwertige hydroaromatische Alkohole oder ihre Salze bezüglich der Veresterbarkeit wie diese Alkohole verhalten oder Abkömmlinge mit aliphatischen oder hydroaromatischen Carbonsäuren oder deren veresternd wirkenden Abkömmlingen unter Abhaltung wenigstens einer Hydroxylgruppe oder veresterbaren Gruppe umsetzt und diese Hydroxylgruppe oder veresterbare Gruppe in einer beliebigen Stufe mit Schwefelsäure verestert oder von mehrwertigen hydroaromatischen Carbonsäuren abgeleitet, noch mindestens eine Hydroxygruppe oder veresterbare Gruppe enthaltende Carbonsäureester in Schwefelsäureester überführt."

654-8116-30134-120

Durchschlag

18. Jan 1940

3796

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

3796

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

Lu/O.

4.1.4.

Dr. Hen/b

9. Januar 1940.

O.Z. 11763.

Unter Berücksichtigung Ihrer Ausführungen in dem obigen Memo wollen wir von einer Beschwerdeerhebung in vorliegendem Falle absehen, da die mehrwertigen hydroaromatischen Alkohole auch technisch kaum für die Herstellung von Lana-Produkten in Frage kommen.

*gen. Kaufmann
R.*

Durchschlag

12-11-39

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

3796

...Fizikala

1

2

42

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

3797

3. Zirkular

Hauptabteilung

Patentamt

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Zeichen

Tag

4. 11. 1922

Betreff

C. 2. 6046

Wir senden Ihnen hiermit einen Beschluss der
Patentabteilung, in dem die Anwartschaft auf die
Patentabteilung, die Ihnen aus der Mitteilung mit Herrn
und Herrn in der Mitteilung bekannt ist, sehr schwierig
sein, von dem beschweresamt die Bekanntheit der Anmeldung
unter Anerkennung des Vorbestands der Stammanmeldung C. 2. 6046
zu erreichen. Immerhin hatten wir den Versuch nicht für aus-
sichtslos, wenn auch die Ansprüche in Patentanspruch der Anmeldung
C. 2. 6046 für den Gegenstand der vorliegenden ausgeschiedener
Anmeldung verhältnismässig stark sind. Wir bitten Sie jedoch,
bevor wir eine Beschwerde einreichen, uns mitzuteilen, ob die
Bedeutung des Anmeldegegenstandes es rechtfertigt, dass die
Kosten der Beschwerde und einer gegebenenfalls notwendig werden-
den mündlichen Verhandlung aufgewandt werden sollen. Soweit wir
wissen, war der Hauptzweck der Anmeldung, das Gebiet der land-
artigen Erzeugnisse möglichst abzudecken. Inzwischen hat sich
jedoch gezeigt, dass wir auch bei einer erfolgreichen Weiter-
führung aller von der uns eingereichten einschlägigen Anmel-
dungen nicht in der Lage sein werden, zu behaupten, dass die Be-
lempfwerke unbedingt nach einem uns geschützten Verfahren arbei-
teten. Die Angelegenheit kann daher nicht als ein genü-
gender Anlass, gegen das beschweresamt Beschwerde zu
erheben.

302-026-046-1109

I. G. Ludwigshafen
Patent-Abteilung

3798

Hauptabteilung

Unsere Zeichen

Blatt

Reichspatentamt

Berlin G.M.B.I. den 15. Dezember 1939.
Öffentliches Amt Nr. 103
Gebäude: 17 48 21

Patentnummer: J 65 588 IVd/120

Geschäftsnummer P. Nr.: 859 250

Verkehrsbescheinigungen sind bei allen Geschäfts-
und Zahlungen erforderlich.

Präsident: Gieseler,
Postfach: 2073 bei der Deutschen Reichsbank, Berlin.
Telefon: 2073 bei der Deutschen Reichsbank, Berlin.
und Ullrichstraße, Berlin.

in
I.G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft
in Ludwigshafen a./Rh.

Pat.-Abt. II 763

An Referent
Herr Dr. ...
z. Kennung u. Prüfung.
Unterschr. d. Ref.:

B e s c h l u ß

Die am 11. September 1939 eingegangene Patent-
anmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
in Frankfurt am M., betreffend: "Verfahren zur Herstel-
lung von sauren Schwefelsäureestern höhermolekularer,
Hydroxylgruppen enthaltender Verbindungen" wird auf
Grund des § 29 des Patentgesetzes zurückgewiesen.

G r ü n d e .

- 5 1 40 -
Anmeldungsgegenstand ist ein Verfahren zur Her-
stellung von sauren Schwefelsäureestern höhermoleku-
larer, Hydroxylgruppen enthaltender Verbindungen, das
dadurch gekennzeichnet ist, daß man mehrwertige hydro-
aromatische Alkohole oder ihre sich bezüglich der
Veresterbarkeit wie diese Alkohole verhaltenden Ab-
kömmlinge mit aliphatischen oder hydroaromatischen
Carbonsäuren oder deren veresternd wirkenden Abkömmlingen unter Erhaltung wenigstens einer Hydroxyl-
gruppe oder veresterbaren Gruppe umsetzt und diese
Hydroxylgruppe oder veresterbare Gruppe in einer belie-
bigen Stufe mit Schwefelsäure verestert oder von mehr-
wertigen hydroaromatischen Alkoholen und aliphatischen
oder hydroaromatischen Carbonsäuren abgeleitete, noch
mindestens eine Hydroxylgruppe oder veresterbare Gruppe
enthaltende Carbonsäureester in Schwefelsäure über-
führt.

Hauptlaboratorium
Anmeldung b. Spätestens
wird ein Jahr vor schriftliche Neußerung
nicht vorliegt, können wir die Verantwortung
für eine rechtzeitige und gründliche Entscheidung
nicht übernehmen.

G. D. G.
Zust.-Urk.

Gegen den Beschluß kann gemäß § 34 des Patentgesetzes innerhalb
eines Monats nach der Zustellung Beschwerde eingelegt werden. Diese muß
aber vor Ablauf der Frist beim Reichspatentamt eingegangen sein. Mit der
Beschwerde ist zugleich die tarifmäßige Gebühr von 20 RM unter Angabe
des Kassenzeichens und der Bezeichnung als Beschwerdegebühr an das Reichs-
patentamt, Amtsstufe möglichst bargelos zu entrichten. Erfolgt die
Zahlung nicht rechtzeitig, so gilt die Beschwerde als nicht erhoben.

Kel. Dat. Nr.
11 1938 10000

Beschluss-Tafel: 18. Januar 1940

3800

Dieser mit der Eingabe vom 12. Dezember 1939 vorgelegte Anspruch ist gegenüber dem Anspruch der ersten Unterlagen abgeändert; er umfaßt indessen eindeutig den Gegenstand des in den ersten Unterlagen eingereichten Anspruchs. Im Hinblick auf die nachstehenden Ausführungen braucht zunächst nicht nachgeprüft zu werden, ob der neu vorgelegte Anspruch ausschließlich einen einheitlichen Gegenstand betrifft, ob er über den Umfang des ursprünglich Offenbartenen erweitert ist und ob schließlich der Anspruch nicht aufgabenhaft ist. (Es läßt sich nämlich aus der vorgelegten Fassung nicht erkennen, welche besonderen Maßnahmen erforderlich sind, um bei der Veresterung des mehrwertigen Alkohols zu erreichen, daß nur eine freie Hydroxylgruppe und nicht etwa mehrere oder alle OH-Gruppen mit der Carbonsäure verestert werden).

Die Zurückweisung der Anmeldung hat vielmehr aus einem anderen, im Bescheid vom 5. Oktober 1939 angeführten Grunde zu erfolgen, nämlich der mangelnden Offenbarung des Gegenstandes der vorliegenden Anmeldung in substantiierter Form in den ersten Unterlagen der Anmeldung J 40 166 IVd/120, aus der die vorliegende Anmeldung unter Beanspruchung des dortigen Anmeldungstages ausgeschieden ist. Wie in der bereits angeführten Beschwerdeentscheidung vom 25. November 1937 (Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen, 1938, Seite 5) angegeben ist, begründet die Wahl eines allgemeinen Begriffes zur Kennzeichnung der Ausgangsstoffe eines chemischen Verfahrens in den ursprünglichen Anmeldungsunterlagen noch nicht allein einen unbedingten Anspruch auf Anerkennung eines dem großen Begriffsinhaltes entsprechenden Umfangs des ursprünglichen Anwendungsgegenstandes. Der gewählte Begriff muß auch durch eine hinter ihm stehende und für den Sachverständigen erkennbar hervortretende Erfindungswirklichkeit gedeckt sein.

Unter sinngemäßer Anwendung dieser Entscheidung in dem vorliegenden Falle kann nicht anerkannt werden, daß die in der vorliegenden Anmeldung beanspruchten Reihenfolgen der Umsetzungen durch eine dahinterliegende und für den Sachverständigen erkennbare hervortretende

Erfindungswirklichkeit gedeckt ist .

Den diesbezüglichen Ausführungen der Anmelderin

3801

- 3 -

Erfindungswirklichkeit gedeckt ist .

Den diesbezüglichen Ausführungen der Anmelderin in ihrer Eingabe vom 12. Dezember 1939 auf Seite 3, kann nicht beige-
stimmt werden, da gerade auf dem Gebiet komplizierter Kondensations- und Sulfonierungsreaktionen lediglich rein spekulativen Überlegungen bzw. vermutete Umsetzungsreaktionen nicht ohne weiteres zu Erzeugnissen führen, die denen entsprechen, die durch Beispiele belegten Wege erhalten sind. Die reinschriftliche Niederlegung von nur möglicherweise ~~stattfindenden~~ ^{Spekulationen} Umsetzungen kann lediglich als eine ~~Er-~~kenntnis, nicht jedoch als eine auf tatsächlich gefundenem beruhende Erfindung gewertet werden.

Bei dieser Sachlage war daher wie oben angegeben zu beschließen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

Dr. Möllering.

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

3803
Patentabteilung

11763

In das
Reichspatentar-
Berlin.

Hauptlaboratorium

Patentabt. Lu/0.

12. Dez. 1939.

I. 65 588 IVd/12o.
V.z.H.v. sauren Schwefelsäureestern höhermolekularer, Hydroxyl-
gruppen enthaltender Verbindungen.
Bescheid vom 5. Oktober 1939.

Mit Rücksicht auf den 1. Absatz des vorliegenden Bescheide legen wir beifolgend einen neuen Patentanspruch vor. Dieser Patentanspruch ist in verschiedener Richtung schärfer gefasst und entspricht nach unserer Meinung zweifelsfrei den gesetzlichen Anforderungen.

Zu dem letzten Absatz des Bescheids weisen wir darauf hin, dass in den ursprünglichen Unterlagen der Stammanmeldung zur Erläuterung des Begriffs eines Abkömmlings eines mehrwertigen Alkohols beispielsweise Äthylenchlorhydrin genannt ist. Es kann nicht zweifelhaft sein - besonders wenn man diese Angabe der Stammanmeldung berücksichtigt - dass unter Abkömmlingen mehrwertiger Alkohole auch solche zu verstehen sind, bei denen zwar weniger an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatome vorhanden sind als der Wertigkeit des betreffenden Alkohols entspricht, die sich jedoch bezüglich der Veresterbarkeit wie ein solcher mehrwertiger Alkohol verhalten. Andernfalls hätte der Ausdruck

Durchschlag

3027 1839

3803

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

3803

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Reichspatentar
Berlin

Lu/c. 12.12.39. 2

"oder ihre Abkömmlinge" in den Unterlagen der Stamm Anmeldung gar keine erkennbare Bedeutung in Zusammenhang mit dem Erfindungsgegenstand. Dasselbe gilt übrigens auch für die Erwähnung der Abkömmlinge der Carbonsäuren. Hier handelt es sich selbstverständlich um veresternd wirkende Abkömmlinge. Wir haben diesen Umstand in dem neuen Patentanspruch bereits berücksichtigt.

Bei diesem Sachverhalt können wir die Auffassung der Prüfungsstelle nicht teilen, dass für die Kennzeichnung eines Abkömmlings eines mehrwertigen Alkohols mindestens die eindeutige Erkennbarkeit wenigstens zweier - CO-Gruppen (OH-Gruppen?) - gefordert werden müsse. Vielmehr ist sowohl Äthylenchlorhydrin (das in den ursprünglichen Unterlagen der Stamm Anmeldung genannt ist) ebenso wie β -Chlorcyclohexanol eine Verbindung, die sich wie ein zweiwertiger Alkohol verestern lässt. Dies wird übrigens noch dadurch bewiesen, dass z. B. die Endstoffe nach den Beispielen der vorliegenden Anmeldung bei einfacher Verseifung ohne weiteres das entsprechende Cyclohexandiol liefern.

Zu dem letzten Absatz des Bescheides bemerken wir, dass der ursprüngliche Anspruch der Stamm Anmeldung zweifelsfrei auch die in der vorliegenden Anmeldung beanspruchte Ausführungsform des dort gekennzeichneten Erfindungsgegenstands offenbart. Der Umstand, dass durch bestimmte Änderungen des noch als schutzfähig anerkannten Gegenstands der Hauptanmeldung dieser Gegenstand uneinheitlich wurde und zu einer Teilung führte, brachte es mit sich, dass in der vorliegenden Anmeldung ^{die} behandelte, dort

184-2114-3228-123

Durchschlag

3804

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Reichspatentar
Berlin

Lu/c. 12.12.39. 3

3804

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
PatentabteilungReichspatentar
Berlin

Lu/v 12.12.39. 3

nur als Teil der allgemeinen Offenbarung des Patentanspruchs erscheinende Ausführungsform nunmehr in der vorliegenden Anmeldung in breiterem Rahmen geschildert und durch Ausführungsbeispiele belegt werden müsste. Keinesfalls darf dieser Sachverhalt jedoch dazu führen, dem Anmeldegegenstand die Erfindungswirklichkeit abzuspreehen. Der ursprüngliche Patentanspruch der Stamm~~an~~meldung ist die von dem Erfinder als Inhalt seiner erfinderischen Schöpfung niedergelegte Wiedergabe seiner Erkenntnis und daher der schärfste Ausdruck dessen, was er als neu und schutzfähig betrachtet und den Forderungen der patentamtlichen Übung entsprechend schriftlich zum Ausdruck gebracht hat. Die in der vorliegenden Anmeldung gegebene nähere Schilderung ~~des~~ Erfindungsteils zeigt seine Ausführbarkeit auf diesem besonderen Wege und bildet somit einen Beweis dafür, dass die in der Stamm~~an~~meldung niedergelegte Erkenntnis richtig war. Dass es sich im Übrigen bei dem Gegenstand der vorliegenden ausgeschiedenen Anmeldung um eine über die ursprüngliche Offenbarung der Stamm~~an~~meldung hinausgehende und somit auch im Rahmen einer abgezwigten Anmeldung unzulässige Erweiterung des ursprünglichen Anmeldegegenstands handle, hat die Prüfungsstelle selbst nicht behauptet. Im Übrigen verweisen wir auf unsere entsprechenden Ausführungen in Sachen der gleichzeitigen ausgeschiedenen Anmeldung I.65 587 IVd/12o.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Neuer Patent-
anspruch.

gez. Ho. Germann ppa. Kleber.

654-2514-2008-120

Durchschlag

3805

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung
12763.

3805

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

12763.

I. 69 588 I/d/12212. Dezember 1939.
Lu/G.Neuer Patentanspruch.

"Verfahren zur Herstellung von sauren Schwefelsäureestern höhermolekularer, Hydroxylgruppen-enthaltender Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man mehrwertige hydroaromatische Alkohole oder ihre sich bezüglich der Veresterbarkeit wie diese Alkohole verhaltenden Abkömmlinge mit aliphatisch oder hydroaromatischen Carbonsäuren oder deren veresternd wirkenden Abkömmlingen unter Erhaltung wenigstens einer Hydroxylgruppe oder veresterbaren Gruppe umsetzt und diese Hydroxylgruppe oder veresterbare Gruppe in einer beliebigen Stufe mit Schwefelsäure verestert oder von mehrwertigen hydroaromatischen Alkoholen und aliphatischen oder hydroaromatischen Carbonsäuren abgeleitete, noch mindestens eine Hydroxylgruppe oder veresterbare Gruppe enthaltende Carbonsäureester in Schwefelsäure überführt."

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
Gez. H. Sermann ppa. Kleber

64-2114-2004-129

Durchschlag

3806

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

3806

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

1. Nov. 1939

Dr. Ph/Ri.

10. November 1939

O.Z. 11 763 - J. 65 588 IV 4/12 o.Verfügung des Reichspatentamtes vom 5. Oktober 1939.

Die Uneinheitlichkeit des mit der Eingabe vom 3. Sept. 1937 eingereichten neuen Anspruchs unserer alten Anmeldung O.Z. 6046, war ohne Zweifel nicht dadurch gegeben, dass neben dem Oberbegriff der "Sulfierung", ein weiterer Begriff, nämlich der der zeitlichen Reihenfolge der Sulfierung (vorhergehende, gleichzeitige oder nachträgliche Sulfierung) eingeschaltet war, sondern dadurch, dass von den 3 Möglichkeiten der zeitlichen Reihenfolge der Sulfierung eine und zwar die nachträgliche Sulfierung auf Grund entgegengesetzter Literatur gestrichen worden musste und so die Einheitlichkeit dieses Begriffes zerstört worden war. Da uns bei der Einschränkung auf hydroaromatische Alkohole, wie sie in der vorliegenden Anmeldung vorgenommen wurde, keinerlei Literatur entgegensteht, die die nachträgliche Sulfierung von mit Carbonsäuren veresterten Hydroaromatischen Alkoholen beschreibt, können wir die vorhergehende, gleichzeitige bzw. nachträgliche Sulfierung beanspruchen unter Beibehaltung, sowohl der Einheitlichkeit des Begriffes der zeitlichen Reihenfolge der Sulfierung als auch der des Oberbegriffes der Sulfierung, wobei wir im Übrigen bei allen 3 Möglichkeiten Produkte der gleichen Zusammensetzung, die gleichzeitig Carbonsäure- und Schwefelsäureester sind, erhalten. Es steht demnach ausser Zweifel, dass der Anspruch dieser Anmeldung

- 2 -

Durchschlag

278-284-179

3807

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium10.11.39 2
Dr. Ph/Ri.

auf ein bestimmtes Verfahren, nämlich auf die Herstellung von

10.11.39 2
Dr. Fh/Ri.

auf ein bestimmtes Verfahren, nämlich auf die Herstellung von Schwefelsäureestern der Carbonsäureester mehrwertiger hydroaromatischer Alkohole gerichtet ist, wobei allerdings die Sulfierung vor, gleichzeitig oder nachher Umsetzung dieser hydroaromatischen Alkohole mit den Carbonsäuren stattfinden kann.

In der Annahme, dass ein mehrwertiger hydroaromatischer Alkohol wenigstens zwei Hydroxylgruppen besitzen muss, stimmen wir den Prüfer bei. Es ist jedoch nicht zugänglich, wenn durch Veresterung einer dieser Hydroxylgruppen, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, ein Produkt entsteht, das jetzt nur noch eine freie Hydroxylgruppe hat, dieses Produkt, das sich ohne Zweifel von einem mehrwertigen Alkohol ableitet, nicht mehr als ein Derivat eines mehrwertigen Alkoholes zu bezeichnen. Durch die in den Beispielen unserer Anmeldung beschriebene Umsetzung des Chlorcyclohexanols, z. B. mit Natriumpalmitat und anschließende Sulfierung der nach freien OH-Gruppe, wird ein Produkt erhalten, aus dem allein durch Verseifung der dem Chlorcyclohexanol zu Grunde liegende mehrwertige Alkohol ohne weiteres wiedergewonnen werden kann, was nicht ohne weiteres möglich wäre, wenn Chlorcyclohexanol nicht ein Derivat des Cyclohexanols wäre. Zu den übrigen Fragen bitten wir Sie, von sich aus, gegebenenfalls nach Rücksprache mit uns, Stellung zu nehmen.

M. F. Schmidt
Dr. Fh/Ri

Durchschlag

3807-10-10

11763 76

Reichspatentamt

Berlin 32061, den 5. Oktober 1939.

Patent Nr. 3807
13. Okt. 1939

Erfindung: J. 65 588. IV 4/12 o.

Erfinder: J. G. Farbenindustrie A. G.

Vertretung: J. G. Farbenindustrie A. G.



3809

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

O.S. 11763

An das
Reichspatentamt.
Berlin.

Dr. Haussmann
Kampmann
20.9.39

Patentabt. H/P.

19. September 1939

I 65 508 IV₄/12 o - Verfahren zur Herstellung von sauren Schwefel-
säureestern höhermolekularer, Hydroxylgruppen enthaltender Ver-
bindungen.

Bei Durchsicht dieser Anmeldung hat sich gezeigt, dass
die Bezeichnung "Cyclohexanol-o-palmitinsäureester" bzw. "-o-naph-
thensäureester" in Beispiel 1 und 2 verbesserungsbedürftig ist.
Wir bitten, sie zu ersetzen durch "Cyclohexan-o-diol-monopalmit-
insäureester" bzw. "Cyclohexan-o-diol-mononaphthensäureester".

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez.: Holjermann ppa. Schönberg

20. Sep. 1939

Durchschlag

3810

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Vertrieb: ...
Vertrieb im Ausland: ...

indem man Ester ungesättigter Fettsäuren und einwertiger Alkohole sulfonierte. Die nach dem vorliegenden Verfahren gewonnenen Produkte zeichnen sich vor den bekannten durch ein besseres Waschvermögen aus und besitzen ausserdem ein gutes Weichmachungsvermögen.

Beispiel 1.

Ein Gemisch aus 26 Gewichtsteilen o-Chlorcyclohexanol und 40 Gewichtsteilen Natriumpalmitat wird 12 Stunden lang unter Druck auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird von abgeschiedenem Kochsalz befreit und mit Äther versetzt. Zu der ätherischen Lösung des Cyclohexanol-o-palmitinsäureesters gibt man bei 0 bis -5° ein bei dieser Temperatur hergestelltes Gemisch aus 25 Gewichtsteilen Chlorsulfonsäure und 20 Gewichtsteilen Äther. Man rührt das Gemisch einige Zeit lang, bis eine Probe in Wasser klar löslich ist. Dann gibt man es auf Eis und stellt es durch Zusatz von verdünnter Natronlauge alkalisch ein. Durch Zugabe von festem Kochsalz wird das gebildete Sulfonierungsprodukt ausgeschieden; es kann durch Aufnehmen in einem Gemisch aus Alkohol und Äther von der wässrigen Lösung getrennt werden. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel erhält man ein auch in saurer wässriger Lösung klar lösliches, gut schäumendes Erzeugnis.

Beispiel 2.

Man erhitzt 26 Gewichtsteile o-Chlorcyclohexanol zusammen mit 35 Gewichtsteilen naphthensaurem Natrium 12 Stunden lang unter Druck auf 150°. Das Reaktionsprodukt wird mit etwa

der gleichen Menge Äther versetzt und von gebildetem Kochsalz befreit. Die erhaltene Ätherlösung, die den gebildeten Cyclohexanol-o-naphthensäureester enthält, wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise sulfoniert und aufgearbeitet, wobei ein ebenfalls in saurer Lösung gut lösliches, stark schäumendes Produkt erhalten wird.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von sauren Schwefelsäureestern höhermolekularer, Hydroxylgruppen enthaltender Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man mehrwertige hydroaromatische Alkohole oder ihre Derivate mit aliphatischen oder hydroaromatischen Carbonsäuren oder deren Derivaten derart umsetzt, dass mindestens noch eine Hydroxylgruppe des Alkohols nicht mit einer Carboxylgruppe reagiert hat, und die ^{Alkohole} vorher, gleichzeitig oder nachher mit Schwefelsäure verestert oder Carbonsäureester der genannten Art von beliebiger anderer Herkunft in Schwefelsäureester überführt.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

TITLE PAGE

11766
Aug. 1939 - Feb. 1941 Verfahren zur Herstellung von
Kondensationsprodukten.
Preparation of condensation
products.

Frame Nos. 3813 - 3855

Abschrift.

BEIORS-Sachen
Aktenzeichen I. St. 344

Hauptlaboratorium

1. 8. 12. u.

Die Patentkommission hat die in der Patentantragssache Nr. 11 978 100 vom 1. 12. 1911 eingereichte Patentschrift Nr. 11 978 100 mit dem Titel: "Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten" geprüft.

Zusatzpatent Nr. 11 978 101 vom 1. 12. 1911 ist der Sache angeschlossen.

Demnach ist die Sache zur Entscheidung von Sachverständigen zur Prüfung abzugeben. Es ist die Befragung abzugeben. Es ist die Befragung der Sachverständigen über die Erfindung abzugeben.

Die Befragung ist abzugeben. Es ist die Befragung der Sachverständigen über die Erfindung abzugeben. Es ist die Befragung der Sachverständigen über die Erfindung abzugeben.

Zur Abklärung der Sache ist die Befragung der Sachverständigen über die Erfindung abzugeben. Es ist die Befragung der Sachverständigen über die Erfindung abzugeben.

Präsident der Kommission
Dr. ...

1912

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

Patentabteilung

3814

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

Patentabteilung.

18.

Dr. Rau/Ri. 17. Juli 1940

Patentmeldung I. 65 544 IVa/12 o - 7169 o Lu -.
Schreiben Patentabteilung Höchst vom 6. Juli 1940.

Wie sich aus der Mitteilung von Höchst ergibt, ist unser Beispiel nur mit Reaktionszeiten von "mehreren Stunden" nachgearbeitet worden, während wir mehrere Tage angeben. Ausserdem wurde die Vorschrift für die Aufarbeitung des Produktes nicht befolgt. Wir halten es jedoch nicht für notwendig, hierauf Höchst gegenüber nochmals zurückzukommen.

*opt. Hauptmann
" R. (Rau)*

Durchschlag

I. G. Höchst
Patent-Abteilung

3815

An Patentabteilung,
Ludwigshafen.

H. Dr. Hausmann

*Dr. Hausmann
Patentabteilung*

I. G. Höchst
Patent-Abteilung

3815

An Patentabteilung,
Ludwigshafen.

Dr. Hansmann

Das Zeichen	Das Nachschick vom	Unser Zeichen	Das Datum
Lu./O.	10. Juni 1940.	Dr. I./K.	6. Juni 1940.

Patentnummer Patentanmeldung I. 65 544 IVd/120 - 7169 c Lu -

In Erledigung Ihres Schreibens vom 10. Juni 1940 teilen wir Ihnen nachstehend den Versuchsbericht über die Nacharbeitung des Beispiels 1 Ihrer Anmeldung I. 46 580 mit.

In 100 g eben-geschmolzenes Palmkernfettsäureamid wurden 20 g Paraformaldehyd unter guten Umrühren eingetragen und die erhaltene Mischung anschliessend eine weitere Stunde gerührt. Hierauf wurden in das Reaktionsgemisch 100 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in fein-gepulverter Form eingetragen und diese Mischung bei 110°C mehrere Stunden gerührt. 208 g Reaktionsprodukt wurden erhalten. 20,8 g wurden mit Aceton am Soxhlet erschöpfend extrahiert. In der Extraktionshülse verblieben nach dem Trocknen 12 g. Aus dem heissen Aceton schieden sich ab 1,5 g, die abfiltriert wurden, und 3,5 g nach Verdunsten der Acetonmutterlauge. Das acylierte aminomethansulfonsaure Natrium ist in Aceton unlöslich; es hätte sich daher in den 12 g Extraktionsrückstand befinden müssen. Wird eine Probe dieses Rückstandes in heissem Wasser gelöst und filtriert, so weist sie ein schwaches Schaumvermögen auf, das jedoch auf Zusatz von Salzsäure sofort verschwindet. Offenbar ist es auf spurenweise vorhandenes palmkernfettsaures Natrium zurückzuführen. Acyliertes aminomethansulfonsaures Natrium ist nicht entstanden.

PATENTABTEILUNG HOECHST

An Postamt

Gem. mit angelegter Kopie des von
Hochst angelegten Originals
wurde nach Nachprüfung der
II. Nachprüfung des
in der
I. Nachprüfung
Hochst

I. G. Höchst

Handwritten notes at the top of the page, partially obscured by a dark strip.

X

O

D

r

K

I. G. Höchst
Patent-Abteilung

Patentabteilung
Ludwigshafen

Handwritten initials and numbers: 117285, 117286, 117287, 117288, 117289, 117290, 117291, 117292, 117293, 117294, 117295, 117296, 117297, 117298, 117299, 117300

Des. Zeichen	Des. Nr.	Unters. Zeichen	Tag
Lu/O.	4.6.40.	Dr. F./Hn.	21. Juni 1940.

Patentnummer: I. 65 544 IVd/12 o (7169 o Lu).

F. F. V. Kondensationsprodukten.

Wir bestätigen den Empfang Ihres Schreibens vom 4.6.40.
Ihren Ausführungen stimmen wir zu und werden davon absehen, Aus-
landsmeldungen einzureichen.

PATENTABTEILUNG HÖCHST

Handwritten signature: M. i.

29. Juni 1940
9.22.40
24.6.40

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patent-Abteilung
Höchst.

Handwritten number: 6/7

Dr.-I. 30.5.40. 2576 Lu/O. 10. Juni 1940.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patent-Abteilung

Patentabteilung
Höchst.

6/7

Dr.-I. 30.5.40.

2576

Lu/O.

10. Juni 1940.

Anmeldung I. 65 544 IVd/12o (7169 o Lu.).
O. 2. 11766.

H. I. E.

Wir sind mit der vorgeschlagenen Nennung der Erfin-
der einverstanden, doch wäre es uns noch wertvoll zu wissen,
in welcher Weise das Beispielspiel 1 unserer Anmeldung I. 46 580
von Ihnen im einzelnen nachgearbeitet wurde.

PATENTABTEILUNG LU.

gez. S. 11766/7

38 10-1012-1016-709

Durchschlag

I. G. Höchst
Patent-Abteilung

3818

An Patentabteilung,
Ludwigshafen.

42

I. G. Höchst
Patent-Abteilung

3819

An Patentabteilung,
Ludwigshafen.

Das Zeichen	Das Nachrichten vom	Unseres Zeichens	Tag
Lu./O.	10. Juni 1940.	Dr. I./K.	6. Juni 1940.

Patentanmeldung I. 65 544 IVa/12o - 7469 c Lu -

6211766 *727279*
In Erledigung Ihres Schreibens vom 10. Juni 1940 teilen wir Ihnen nachstehend den Versuchsbericht über die Nacharbeitung des Beispiels 1 Ihrer Anmeldung I. 46 580 mit.

In 100 g eben geschmolzenes Palmkernfettsäureamid wurden 20 g Paraformaldehyd unter gutem Umrühren eingetragen und die erhaltene Mischung anschliessend eine weitere Stunde gerührt. Hierauf wurden in das Reaktionsgemisch 100 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in fein gepulverter Form eingetragen und diese Mischung bei 110°C mehrere Stunden gerührt. 208 g Reaktionsprodukt wurden erhalten. 20,8 g wurden mit Aceton am Soxhlet erschöpfend extrahiert. In der Extraktionshülse verblieben nach dem Trocknen 12 g. Aus dem heissen Aceton schieden sich ab 4,5 g, die abfiltriert wurden und 3,5 g nach Verdunsten der Acetonmutterlauge. Das acylierte aminomethansulfonsaure Natrium ist in Aceton unlöslich; es hätte sich daher in den 12 g Extraktionsrückstand befinden müssen. Wird eine Probe dieses Rückstandes in heissem Wasser gelöst und filtriert, so weist sie ein schwaches Schaumvermögen auf, das jedoch auf Zusatz von Salzsäure sofort verschwindet. Offenbar ist es auf spurweise vorhandenes palmkernfettsaures Natrium zurückzuführen. Acyliertes aminomethansulfonsaures Natrium ist nicht entstanden.

PATENTABTEILUNG HOECHST

77.7.1940

9-7-40

3819

3819

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

Patent-Abteilung.

Dr. Hau/E. 5. Juni 1940

Patentmeldung J 65 544 IV4/12 o(7169 o Lu) - O.Z. 11 766.
Schreiben Höchst vom 30.5.40 Dr.1/Hn.

Es würde uns interessieren, in welcher Weise Höchst das Beispiel 1 von O.Z. 7879 nachgearbeitet hat. Nach unseren Befunden tritt bei genügend langen Reaktionszeiten Kondensation ein. Wir sind jedoch auf Grund der neuerlichen Erklärung von Höchst mit einer Erfindernennung in der vorgeschlagenen Form einverstanden.

*Hauptmann
(Rippe)*

Durchschlag

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

Patentabteilung
Höchst.

Hauptmann 30.5.

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

Patentabteilung
Höchst.

Rezeptleber 30/5
zum Patent

Dr. I. Hin. 25.5.40.

Lu/O. *U. J. m.*
Mai 1940.

O.Z. 11766 - 1.65 544 IVd/12o.
H8.7169 c Lu.

Im Einverständnis mit den technischen Bearbeitern teilen ich Ihnen mit, dass es uns nicht erforderlich zu sein scheint, Auslandsanmeldungen einzureichen, besonders da man die Auffassung vertreten kann, dass es sich bei dem Verfahren nur um eine Ausführungsform der Erfindung des Hauptpatents handelt, die durch dieses schon mitgeschützt ist. Wir möchten Sie über die Entscheidung über die Einreichung von Auslandsanmeldungen Ihnen überlassen.

PATENTABTEILUNG LU.

gez. Schönberg

29.5.

13
30.5.40

20.5.40

Durchschlag

14236-100M-3120

F

1

I. G. Höchst
Patent-Abteilung

11 738
Dr. Hausmann

Patentabteilung

Ludwigshafen

Dr. Hausmann

Hauptlaboratorium

Zur gef. umgehenden Ausfertigung
an Patentabteilung Lu

8.6.40

1.5.40 Lu/O.	22.4.40.	Dr. I./Hm.	30. Mai 1940.
--------------	----------	------------	---------------

Patentanmeldung I.65 544 IVc/12 o (7169 c Lu.)
V.2.H.v.Kondensationsprodukten.

Wir entnehmen Ihrem Schreiben vom 22.4.40, dass Sie mit der
Nennung unserer Herren als Erfinder einverstanden sind, wenn nach-
gewiesen wird, dass es sich bei unseren Versuchen, die der Angabe
in den Referat von Herrn Dr. Mack zugrundeliegen, tatsächlich um
Natriumpyrosulfit gehandelt hat. Wir teilen Ihnen dazu mit, dass
sich in dem Labor. Journal von Herrn Dr. Mack unter dem 31.8.38 und
dem 5.9.38 folgende Angaben befinden:

" 60 g Laurinsäureacid techn. werden unter Schnellrühren
geschmolzen und 44 g wasserfreies K. bisulfit bei etwa 140°
eingedunst. Hiermit werden ohne Wärmeeinwirkung 10 Portionen
Zinnchloridhydr. eingebracht, und es wird auf 150-160° erhitzt...
Es schmilzt 45 g Igepon."

Zu Ihrem Hinweis auf das Beispiel 1 Ihrer Anmeldung I.46 580
(03.7279) bemerken wir, dass die angegebene Vorschrift nach unseren
Feststellungen nicht zur Igeponbildung führt. Wir sind der Auffassung,
dass diese Bekanntgabe nicht geeignet ist, zur Klarstellung der
hier vorliegenden Erfindungsfrage zu dienen, möchten aber von weiteren
Erörterungen absehen.

Wenn wir bis zum 7. Juni d.J. nichts weiter von Ihnen hören,
werden wir den beim Reichspatentamt eingereichten Erfindernamens-
antrag vom 7.2.40 zurückziehen und eine neue Erklärung abgeben, in
der wir Herrn Dr. Mack neben Herrn Dr. Hausmann nennen werden.

[Handwritten notes and signatures]
PATENTABTEILUNG HOCHST

Kulm 11/30

[Signature]

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

3822

An Hauptlaboratorium.

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

3832

An

Hauptlaboratorium.

Hausmann

Ihre Zeichen Dr.Hau.	Ihre Nachricht von	Unsere Zeichen LÜ	5. März 1940
-------------------------	--------------------	----------------------	--------------

Bezug O.Z. 1176b.

Auf eine entsprechende Anfrage hat uns die Patentabteilung höchst mitgeteilt, dass dort zu der Hauptanmeldung I. 62 835 in 22 Staaten Auslandsanmeldungen eingereicht worden sind. Uns scheint es nicht erforderlich zu sein, die vorliegende Anmeldung ebenfalls in so vielen Ländern einzureichen, zumal da man die Auffassung vertreten kann, dass es sich in vorliegenden Fall um eine Ausführungsform des verfahren des Hauptpatents handelt, die durch dieses schon mitgeschützt ist. Vielleicht rechtfertigt die heutige Lage und die weitere Entwicklung des Gebiets überhaupt nicht mehr die Entnahme so zahlreicher Auslandsanmeldungen.

Wir bitten Sie nun um Mitteilung, welche Vorschläge Sie für die gegebenenfalls einzureichenden Auslandsanmeldungen machen, oder ob Sie die Entscheidung hierüber dem Werk Höchst überlassen.

Ihre Äusserung erbitten wir bis zum 15. Mai 1940.

gez. Huber
Schönberg
Hölderermann.

Handwritten notes:
 1. ...
 2. ...
 3. ...
 4. ...
 5. ...
 6. ...
 7. ...
 8. ...

O. 2037

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

3833

Patentabteilung
Höchst.

Hausmann
Dr. Hausmann

Hauptlaboratorium

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

3823

Patentabteilung
Höchst.

Dr. Hausmann

Hauptlaboratorium

Dr. I./Hm.

18.3.40.

Lu/O.

20. April 1940.

0.2.11766 - I.65 544 IVd/12o.

Das in der vorliegenden Anmeldung beschriebene Verfahren war, wie wir Ihnen am 26.8.1939 mitteilten, als Beispiel 1 in unserer Anmeldung I.46 580 (O.2.7879) vom 18. Februar 1933 enthalten. Die hiesigen Arbeiten auf diesem Gebiet sind also wesentlich älter, als die bei Ihnen erst nach der Mitteilung der Ergebnisse von Oda durchgeführten Versuche. Im Übrigen ist in der angeführten Stelle des Referats (Seite 1, Zeilen 3 und 4 von unten) nur angegeben, dass Natriumbisulfit in die Schmelze eingebracht wurde. Hieraus ist nicht ohne weiteres zu entnehmen, dass es sich nicht um Natriumbisulfitlösung, sondern um festes Natriumpyrosulfit gehandelt hat. Mit der Nennung Ihrer Herren zusammen mit unseren Erfindern können wir daher nur einverstanden sein, wenn nachgewiesen würde, dass es sich tatsächlich um Natriumpyrosulfit gehandelt hat.

PATENTABTEILUNG LU.

gez. Schönberg

22 April 1940

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

3824

Patentabteilung.

Patentabteilung.

Dr. Hau/R1.

6. April 1940

O. Z. 11 766 - J. 65 544 IVd/12 o.

Schreiben I.G. Höchst/Patentabteilung vom 18. März 1940 (Dr. I./Hn.).

Wir verweisen darauf, dass das in der vorliegenden Anmeldung beschriebene Verfahren als Beispiel 1 unserer Anmeldung O. Z. 7849 vom 18. II. 1933 enthalten war. Die Ludwigshafener Arbeit auf diesem Gebiet sind also wesentlich älter, als die in Höchst erst nach der Mitteilung der Ergebnisse von Oda durchgeführten Versuche. An der angezogenen Stelle des Referates auf Seite 1, Zeilen 3 und 4 von unten, ist nur angegeben, dass Natriumbisulfit in die Schmelze eingeführt wurde. Dass es sich hier nicht um Natriumbisulfitlösung, sondern um festes Natriumpyrosulfit gehandelt hat, ist dieser Stelle nicht ohne weiteres zu entnehmen. Mit der Nennung der Höchster Herren zusammen mit unseren Erfindern könnten wir daher nur einverstanden sein, wenn dieser Nachweis, dass es sich tatsächlich um Natriumpyrosulfit gehandelt hat, noch erbracht würde.

*H. Hausmann
(R. Hoff)*

Durchschlag

I. G. Höchst
Patent-Abteilung.

3825

Eintragungsangabe
21. März 1940

Patentabteilung
Ludwigshafen.

H. Hausmann

I. G. Höchst
Patent-Abteilung

3825
Eingang
21. März 1940
K. H. H. H.

Patentabteilung
Ludwigshafen.

Dr. Hausmann
K

Das Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unser Zeichen	Tag
		Dr. I./Hn.	18. März 1940.

Dr. Hausmann
= 02.11766
Patentanmeldung I. 65.544 Ivd/12 o. V.z.H.v. Kondensationsprodukten.
(7169 c Lu.)

Königs-Kalor

Als Erfinder zu der obengenannten Patentanmeldung ist Herr Dr. Hans Hausmann dem Reichspatentamt gegenüber genannt worden. Wir gestatten uns, zu der Erfinderfrage folgendes zu bemerken:

In dem Referat unseres Herrn Dr. Mack vom 19.11.38, Seite 1, Zeile 4 und 3 von unten ist angegeben, dass man Laurylaminomethansulfosäure durch Einrühren von Natriumbisulfid und ^{para}-Formaldehyd in geschmolzenem Laurinsäureamid bei 150-160° herstellen kann.

Der Ausdruck "Natriumbisulfid" besteht für die feste Verbindung nicht zu Recht; vielmehr ist das technische Natriumbisulfid tatsächlich Natriumpyrosulfid. Wir verweisen auf die Arbeit von Foerster, Zeitschrift für phys. Chemie, Band 110 (1924) Seite 435 ff.

Wir weisen besonders hin auf Seite 471, Zeile 13, wo es heisst, dass für die Existenz eines dem als das Bisulfid NaHSO_3 anzuzurechnenden kristallisierten Hydrates (Natriumpyrosulfid) nicht der geringste Anhalt zu gewinnen ist. Seite 480, erste Zeile, heisst es, dass die Nichtexistenz des Salzes KHSO_3 auch hierdurch bestätigt wird. Auf Seite 485, letzter Abschnitt, finden sich Angaben über die Zusammensetzung der unter der Bezeichnung Natriumbisulfid im Handel befindlichen Produkte. In diesen kann nur Natriumpyrosulfid die Rolle des vereinfachten Bisulfids spielen. Nähere Einzelheiten finden sich auch noch auf Seite 490, erster Abschnitt. In der Schlusszusammenfassung auf Seite 496 kommt klar zum Ausdruck, dass keinerlei Anhalt für die Existenz der Bisulfite NaHSO_3 und KHSO_3 als kristallisierte Salze gefunden werden konnte.

Dr. Hausmann
21.3.40
Patentabteilung
Ludwigshafen

21. März 1940
3826

I. G. Höchst
Patent-Abteilung

3826

Patentabteilung
Ludwigshafen.

Tag 0.111
18.3.40. 2.

Patentabteilung
Ludwigshafen.

18.3.40. 2.

Die Resultate von Foerster sind zwar in den Sammelwerken (vgl. Ullmann) noch nicht berücksichtigt worden. Nach unseren Feststellungen finden sich aber in der Literatur bis in die neueste Zeit hinein keine Arbeiten, in denen den Angaben von Foerster widersprochen wird.

Unterstützt werden die Feststellungen von Foerster durch die Arbeit von Padda, Chem. Zentralblatt 1934(I), Seite 511. Bei der Sättigung einer konzentrierten Lösung von Natriumcarbonat mit SO_2 entsteht eine Verbindung, der ^{hier}Uspratt die Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NaHSO_3) zugeschrieben hatte. Foerster, Brosche und Norberg-Schulz haben gezeigt, dass dieses Salz in kristalliner Form nicht existiert. Sie haben jedoch die Möglichkeit des Vorhandenseins der Verbindung im gelösten Zustand nicht ausgeschlossen. Das zeigt nun der ^{Verfasser}Erfinder, indem er mittels des Raman-Effektes nachweist, dass das oben erwähnte Präparat die Eigenfrequenzen des SO_2 — zeigt. Ausserdem stellt der ^{Verfasser}Erfinder fest, dass die von Nisidem SO_2 zugeschriebenen Frequenzen 571 cm^{-1} und 1054 cm^{-1} von HSO_4^- herühren.

Wir sind der Auffassung, dass für den Gegenstand der obengenannten deutschen Patentanmeldung, soweit diese I.G.-intern gegenüber den Mitteilungen von Oda als Erfindung angesehen werden kann, Höchster Herren als Erfinder in Frage kommen.

Wir bitten um gefällige Stellungnahme.

PATENTABTEILUNG HÖCHST

Erstwert

Anlage: Referat

38
22
3827

Pfm.-Höchst, den 19. November 1938. Hle

Umsetzung von Fettsäureamiden mit Aldehyd- und
Ketonbisulfit-Verbindungen.

Inhaltsangabe:

Im folgenden wird berichtet, dass man zu Körpern mit IGépon-Eigenschaften kommt durch Kondensation von Fettsäureamiden mit Formaldehyd-Bisulfit-Natrium in der Schmelze bei etwa 155°, und gezeigt, dass dem Verfahren von Prof. Oda somit technische Bedeutung zukommt.

3828

Als man in der I.G. vor rund 10 Jahren begann, das Gebiet der IGépons zu bearbeiten und die bisher unübertroffene

Als man in der I.G. vor rund 10 Jahren begann, das Gebiet der Igepone zu bearbeiten und die bisher unübertroffene Marke Igepon T herausbrachte, unterzog man eine Reihe acylierter Aminoalkylsulfosäuren der Prüfung. Eine acylierte Methylamino-methansulfosäure beschreibt Beispiel 10 unseres Patents 655 999 aus dem Jahr 1930, und im Jahr 1935 wurden die Eigenschaften unseres Iglever-Produktes 314 im Vergleich zu Palmkernfettsäure-N-methylsulfid-Na (Igepon 702 K) untersucht. Dieses Iglever 314 ist das Kondensationsprodukt von Aminomethansulfosäure mit Oelsäurechlorid. Die Prüfung ergab, dass Iglever 314 für Weißwäsche Interesse bietet, aber gegenüber dem Standard, Igepon 702 K, keine nennenswerten Vorteile aufweist. Trotz geringerer Härtebeständigkeit handelt es sich hier um ein sehr gutes Waschmittel. Vom Standpunkt der Fabrikation aus konnte Iglever 314 erst dann Interesse gewinnen, wenn es wesentlich billiger als die Standard-Marke herzustellen war. Dies war aber damals in keiner Weise der Fall, und zwar aus folgenden Gründen: Aminomethansulfosäure ist nicht leicht zugänglich. Zudem erfordert ihre Umsetzung mit Oelsäurechlorid (nach Sphottens-Baumann) wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit grössere Ueberschüsse, ohne gute Ausbeuten zu geben.

Unter dem 24.1.38 machte der japanische Professor Oda die I.G. auf sein in Japan zum Patent angemeldetes Verfahren aufmerksam zur Darstellung eines Igepon-ähnlichen Körpers, bei welchem Fettsäureamid mit Formalin-Bisulfit kondensiert wird. Patentbeispiele oder Einzelheiten des Verfahrens gab er nicht bekannt. Unsere Aufgabe war es, festzustellen, ob dem Verfahren praktische Bedeutung zukame.

Wir vermuteten, dass der Igepon-ähnliche Körper von Oda sich von der Oelsäure ableite und unserem Iglever 314 entspreche, das sich vor allen Igeponen ähnlicher Art durch seine Weisswaschwirkung auszeichnet. Zum ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse auf dem Wege der Kondensation mittels Wasserabspaltung gelangten wir durch 20-stündiges Kochen von Stearinsäuremethylamid und Natriumbisulfit in Pyridinlösung. Wir erhielten ein Stearinsäure-Igepon der Formel: $C_{17}H_{35}CONH.OH_2SO_3Na$. Das entsprechende Laurinsäure-Igepon $C_{11}H_{23}CONH.OH_2SO_3Na$ konnte durch Einrühren von Natriumbisulfit und Paraformaldehyd in geschmolzenes Laurinsäureamid bei 150-160° hergestellt werden. Bei der weiteren Bearbeitung des Gegenstandes zeigte sich jedoch sehr bald, dass das technisch gangbare Verfahren nur bestehen konnte

29. März 1940

in der Kondensation von Fettsäureamid mit Formaldehyd-Bisulfit.
 Die Formel lautet: $C_{11}H_{23}CONH.OH_2SO_3Na$. Tatsächlich wurde auf diese Weise

in der Kondensation von Fettsäureamid mit Formaldehyd-Bisulfit im Schmelzfluss bei 150-160°. Tatsächlich wurde auf diese Weise sowohl das Laurinsäure- wie das Oelsäure-Igepon in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten. Damit war die von Oda beanspruchte Arbeitsweise nach verschiedenen Richtungen hin verwirklicht und darüber hinaus gezeigt, dass die Reaktion sich auch mit den Komponenten Aldehyd und Natriumbisulfit, sowie mit Methylolamid durchführen lässt.

Das in bester Ausbeute erhaltene Oelsäure-Igepon Oda ($C_{18}H_{33}NOH_2$, SO_2Na) war völlig klar wasserlöslich und schäumte sehr stark. Es wurde von unserer Coloristischen Abteilung sehr gut charakterisiert und zwar noch etwas besser als das inzwischen von Oda überänderte Muster.

Außer den erwähnten Umsetzungen mit Formaldehyd-Bisulfit-Natrium wurden auch solche mit Acetaldehyd und Aceton sowie mit Benzaldehyd durchgeföhrt; sie gaben aber bisher nur mässige Ausbeuten. Von Säureamiden wurden umgesetzt diejenigen der Oelsäure, Laurinsäure und einer C₁₂-Carbonsäure der Paraffin-oxidation.

Das der so naheliegende Gedanke der Kondensation unter Wasseraustritt nicht schon früher verwirklicht wurde, liegt vor allem daran, dass die Reaktion eine etwa 1stündige Anlaufzeit benötigt, bis sie, eben erkennbar, einsetzt. Ausserdem braucht man zur Umsetzung die ertauslich hohe Temperatur von zwischen 140-240° und zudem, nach bisheriger Erfahrung, mehr als 12 Stunden zur völligen Umsetzung.

Das Verfahren selbst ist billig: Man kann von wässrigen Formaldehyd und von Bisulfitlange ausgehen; Fettsäure führt man mit Ammoniakgas unter Druck leicht in ein 92%iges Säureamid über; die weitere Umsetzung des Säureamids in der Schmelze bietet, auch technisch, keine Schwierigkeiten.

Die japanische Anmeldung von Oda wurde in Deutschland auf Grund unserer Arbeiten in verbreiteter Form angemeldet. Sie trägt die Nr. 1 62 760 Ivd/Bm (7169).

Beschreibung einiger Versuche.

Oelsäure blond wird mit Ammoniak unter Druck in ein technisches Oelsäureamid mit einem Gehalt von 2,9% freier Säure verwandelt.

Gleiche Gewichtsteile Oelsäureamid und technisches

Formaldehyd-Bisulfit-Natrium werden unter Röhren auf 155° C

Formaldehyd-bisulfit-Natrium werden unter Rühren auf 155°C erhitzt. Nach 1 1/2 Stunden setzt unter geringer Temperaturerhöhung eine Reaktion ein. Die dünnflüssige Masse, die zunächst schwach schäumt, wird im Verlauf weiterer 3 Stunden zäh, kann aber noch gerührt werden. Eine Probe löst sich schon in kaltem Wasser, jedoch mit schwacher Trübung und weist ein ausgezeichnetes Schaumvermögen auf. Setzt man das Reaktionsprodukt eine gleichgroße Gewichtsmenge Kochsals zu und rührt weitere 2 Stunden bei 155°C , so erhält man ein gelblichweißes Pulver, das sich völlig klar und farblos in Wasser löst. Die Analyse des aus verdünnter Methanol-kristallisiertes Produktes stimmt mit der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ überein.

Bei der Herstellung von Seifenfettsäuren aus Paraffin enthält auch ein bedeutender Anteil an Carbonsäuren mit 3-11 C-Atomen an, die in gleicher Weise wie die Seifenfettsäuren zur Ausarbeitung des Verfahrens geeignet sind. Eine C₁₇-Säure wurde mittels Ammoniak in das entsprechende Säureamid von 79.87-89.0 übergeführt. 39 Gewichtsteile dieses C₁₇-Säureamids werden mit 64 Gewichtsteilen techn. Formaldehydbisulfit-Natrium 3 Stunden auf 155°C gehalten. Hierauf werden in das Reaktionsprodukt 100 g Kochsals fein verteilt. Dieses Gemisch wird unter Rühren 2 Stunden in einem Ölbad von $230-240^{\circ}$ erhitzt. Man erhält so ein klar wasserlösliches, gut schäumendes Reaktionsprodukt.

Textilchemische Prüfung: Siehe Anlage.

H. L. Muth

Anlage 1 Tabelle

3831

Tabelle

Verglichen wurden gleiche Mengen an wirksamer Substanz

	Igepon T hochkonz.	Original Oda	Produkt nach Versuch 1
Löslichkeit 1:20 } 30° C } 90° C	klar	schwach trüb klar	schwach trüb klar
Haltbarkeit mit } 20° DH 2 und 4 g wirks. Sub- } stanz/l. } 33° DH	klar	geringe Trübung	trüb, ohne Fällung
Alkalitätsschutzvermögen (Igepon T hochkonz. = 1)	1	1,35	1,35
Haltbarkeit 1) neutral 2) 2 g Soda/l 3) 2 g H ₂ SO ₄ /l		nicht geprüft	wie Igepon T ähnlich
Spärsäure { neutral (dest. H ₂ O (20° DH { soda- (dest. H ₂ O { alkali- (20° DH { lich		deutl. schwä- cher als Ige- pon T = Igepon T deutl. schwächer als Igepon T etwas schwächer als Igepon T	= Igepon T deutlich besser als Igepon T
Weisensäure { neutral (dest. H ₂ O (20° DH (Igepon T=1) { alkal. (dest. H ₂ O (20° DH	1 1 1 1	nicht geprüft	1,1 2,3 1,8 0,9

F

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Patentabteilung

Hochst

Handlaboratorium

8832

B. K. K. K. K. K.

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

8832
B. K. Zikalla

Patentabteilung
H. Schat

Dr. Hausmann

Hauptlaboratorium

2. 2. 40

Dr. I./Hn

20.12.39

Et/M

12.

~~Januar~~ 1940

Anmeldung I. 65 544 IVd/12c (7169 o Lu) O. Z. 11 766

Zur Erledigung der Verfügung des RPA vom 21.11.39
geben wir Ihnen folgende Unterlagen:

Die Verwendung von Pyrosulfit anstelle von Bisulfit
hat den Vorteil, daß hierbei überhaupt kein Wasser abgespalten
wird (vergl. Formelreihe auf S. 1 der Beschreibung). Wenn man
das abgespaltene Bisulfit ebenfalls ausnützt, dann wird insge-
samt nur die Hälfte derjenigen Wassermenge abgespalten, die
beim Verfahren des Hauptpatents gebildet wird. Dies ist zweif-
ellos ein Vorteil, weil man sofort bzw. ^{unmittelbar} ~~schon~~ als bei der
Arbeitsweise des Hauptpatentes trockene Produkte erhält.

Im Übrigen war es überraschend, daß die Reaktion mit
Pyrosulfiten überhaupt durchführbar ist, denn Pyrosulfite lie-
fern bekanntlich mit Aldehyden oder Ketonen keine Additions-
verbindungen von der Art der Bisulfitverbindungen, und es wäre
nach den Erfahrungen beim Verfahren des Hauptpatents eigentlich
anzunehmen gewesen, daß solche Additionsprodukte hierbei eine
Rolle als Zwischenstufen spielten.

Die Pyrosulfite sind durch Sättigen der Lösungen von
Sulfiten mit schwefliger Säure leicht zu erhalten (vergl. Gmelin-
Kraut, Handbuch der Anorganischen Chemie, 7. Auflage Band I, Seite
470, Zeile 5). Da bei dem vorliegenden Verfahren sämtlicher
Schwefel ausgenützt werden kann (gegebenenfalls durch Regene-

Durchschlag

1. Feb.

3833

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

3833

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

Patentabteilung Höchst

Et/M

1.40

2

rierung des Pyrosulfits durch Behandeln des abgespaltenen Bisulfits mit neuer schwefliger Säure), so ist das Verfahren auch nicht unwirtschaftlich.

Als Erfinder der vorliegenden Anmeldung ist unser Herr Dr. Hausmann zu nennen; einen Antrag auf Erfindernennung fügen wir bei.

Die zur Anmeldung gehörende Substanzprobe geht Ihnen gleichzeitig zu.

Patentabteilung Lu.

gez. SchEnberg

Anlagen:
Antrag auf Erfindernennung
1 Substanzprobe

Durchschlag

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

3834
Kontremusterbuch

Patentabteilung

25. Januar 1940

Dr. Sp. / Ri.
Dr. Hsu. / Ri.

23. Januar 1940

I. 65 544 IVa/12 o (7169 o Lu) O. 2. 11. 766.Schreiben I. G. Höchst / Patent-Abtlg. v. 20. 12. 1939 / Dr. I. / Hn.Verfügung des Reichspatentamtes vom 21. 11. 39.

Zu der Anfrage des Prüfers betreffs Verwendung von Pyrosulfiten bei dem Verfahren der vorliegenden Anmeldung bemerken wir folgendes:

Während in der Hauptanmeldung die Umsetzung durch Abspaltung von Wasser aus Aldehyd- oder Ketonbisulfitverbindungen bzw. deren Komponenten und Säureamiden stattfindet, war es sehr überraschend, dass die Reaktion auch unter Verwendung von Komponenten, die keine Aldehyd- bzw. Ketonbisulfitverbindungen geben können, durchführbar ist.

Da Alkalipyrosulfite durch Sättigen der Lösungen von Alkalisulfiten mit SO_2 leicht erhalten werden können (vgl. Gmelin-Kraut 7. Aufl. Bd. I Seite 470, Zeile 5) und nach obigen die Hauptanmeldung keinen Schutz für die Verwendung dieses Stoffes bietet, andererseits die Umsetzung mit dem Säureamid dadurch erleichtert wird, dass kein oder bei Ausnutzung des abgespaltenen Bisulfits nur die halbe Menge Wasser abgespalten werden muss, liegt u. B. eine patentfähige Erfindung vor.

Als Erfinder ist unser Herr Dr. HAUSMANN angegeben.

Anbei erhalten Sie noch die zur Anmeldung gehörige Substanzprobe mit der Bitte um Weiterleitung an die Patentabteilung Höchst.

Anlagen.

*guk. Spacht
Hf.
P.*

Durchschlag

3835

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

Abschrift, Nr. 7811

Reichspatentar

Berlin, den 11. November 1934

Aktenz.: J 65 544 IVa

I. G. Farbenindustrie A. G.
Patentabteilung
Frankfurt a. M. - Höchst

Ihr Zeichen: 7100

in Sachen der Patentanmeldung betreffend:

"Verfahren zur Herstellung von Kondensations-
produkten"

eingegangen am 21. August 1934.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12c
durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitge-
teilt, binnen z w e i Monaten sich zu äussern und
die Mängel zu beseitigen.

Es ist zunächst nicht ersichtlich, inwiefern
die Verwendung der weniger leicht zugänglichen und
wirtschaftlich anscheinend ungünstig ausnutzbaren
Pyrosulfite eine vorteilhafte Weiterbildung des Ver-
fahrens der Hauptanmeldung darstellen soll.

Bei Weiterverfolgung der Anmeldung sind die
zugehörigen Stoffproben und die Erfindernennung
einzureichen.

Entgegenstehendes Material wurde im übrigen
nicht ermittelt. Die Anmeldung wird als 4. Zusatz zu
J 65 538 IVd/12c geführt.

Prüfungsstelle für Klasse 12 c.
gez. Dr. Möllering.

Durchschlag

I. G. Höchst
Patent-Abteilung

3835
11706
Dr. Krzikalla

Patent-Abteilung
Telefon-Nr. 1234

I. G. Höchst
Patent-Abteilung

11706
Dr. Kraika
11/17/36

Patent-Abteilung
Zustimmung

F. Schöberl

Das Zeichen	Der Anmelder von	Die Anmeldung	Das Datum
	Fernrohrzellen	Patent	1. Dezember 1936
	V. 49.0.39	Patent	

Neuchmeldung 477 (als 7169cLu).
Verfahren zur Herstellung von Nordanaldehyd aus
3. Zusatzpatent ... (Anmeldung I 62 035 IV/36).

Wir bestätigen den Empfang Ihres Patentantrags vom 19.9. und
übersenden Ihnen als Anlage 5 Exemplare der eingereichten Anmeldung,
die wir am 30.9. durch Reichspatentamt abgemeldet haben. Wie wir
bereits Herrn Dr. Schöberl am Telefon mitteilen, haben wir in
Anwesenheit der Hauptanmeldung I 62 035 neue Unterlagen eingereicht, in
denen die Definition "Carbonhydrate, die wenigstens ein Wasser-
stoffatom an Stickstoff enthalten," vorgelassen worden ist, da un-
serer technischen Stellung festgestellt haben, dass die in Frage
stehende Reaktion nur bei unsubstituierten Amidin mit gutem Erfolg
durchführbar ist. Wir haben die vorliegende Zusatzanmeldung ent-
sprechend gefasst. 1 Exemplar der Anlage II der Hauptanmeldung
I 62 035 übersenden wir Ihnen zu Ihrer Unterrichtung.

In der Einleitung der Beschreibung haben wir bei dem Hinweis
auf die Hauptanmeldung I 62 035 nach dem Gegenstand des Anspruchs 2
der Hauptanmeldung angeführt und glauben, dass durch diese Fassung
das Verständnis des Patentanspruches erleichtert wird.

Wir bitten um Mitteilung, wer als Erfinder für die Zusatzan-
meldung in Frage kommt.

ERFINDERSTELLUNG HOCHST.

Erstausgabe

Anlagen: 5 Anlagen I (7169cLu)
1 Anlage II (7169).

1875

L. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt a. M. - Höchst am Main

77a

35

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt/Main-Hochst. am 30. 11. 1935

770.

zur Anmeldung

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

für ein Patent auf

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten

3. Zusatz zu Patent Nr. 635 IVa

Im Patent Nr. 635 IVa (Patentanmeldung I G 635 IVa) ist ein Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten beschrieben, bei dem Amide von Carbonsäuren, die mindestens ein aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundene Kohlenstoffatom in der Molekül besitzen, mit Aldehyd- oder Ketonbisulfidverbindungen oder deren Komponenten umgesetzt werden, oder bei dem man die aus Carbonsäureamid und Aldehyd gewonnene Oxymethylenverbindung Bisulfid einwirkt.

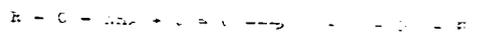
Es wurde nun gefunden, daß man die gleichen Kondensationsprodukte erhält, wenn man Amide von Carbonsäuren mit Gemischen von Aldehyden oder Ketonen und Pyrosulfiten umsetzt. Man kann auch zunächst die Carbonylverbindungen mit den Amidern zu den entsprechenden Additionsverbindungen und diese sodann mit den Pyrosulfiten umsetzen. Bei Verwendung von einem Mol Pyrosulfit auf ein Mol Carbonylverbindung und Carbonsäureamid verläuft die Umsetzung unter Abspaltung von Bisulfid vor sich, z.B. gemäß folgender Gleichung:



wobei R ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest mit mindestens

3 C-Atome, 4 H und 1 O wasserstoff- oder organische Reste mit zweck-
mäßig nicht mehr als 2 C-Atome und 1 ein anorganischer oder orga-
nisch- basischer Rest

Die Umsetzung verläuft vermutlich über folgende Zwischenstufen:



Das abgespaltene Bisulfid kann sich mit noch vorhandenem Carbo-
säureamid und Aldehyd bezw. Keton gemäß dem Verfahren der Haupt-
anmeldung umsetzen, weshalb man auch geringe Mengen Pyrosulfid
verwenden kann.

Die Durchführung der Umsetzung erfolgt zweckmäßig in
Abwesenheit von Wasser, es genügt bereits mäßig hohe Temperaturen.
in allgemeiner
bei höheren Temperaturen wird die Umsetzungsdauer/abgekürzt.

Bei Steigerung der Temperatur auf etwa 140° und darüber vollzieht
sich die Umsetzung verhältnismäßig rasch, sodaß sie bereits nach
einigen Stunden vollendet sein kann.

Beispiel

100 Gewichtsteile Kokosfettureamid werden in einer
Kessel mit kräftigem Rührwerk geschmolzen, worauf man bei 100°
unter Rühren ein Gemisch von 100 Gewichtsteilen Natriumpyrosulfid
und 20 Gewichtsteilen Paraformaldehyd innerhalb kurzer Zeit einträgt.
Die Mischung wird dann bei 110° bis 120° gerührt, bis eine Probe
zur Hauptsache in warmem Wasser löslich ist, was nach einigen Tagen
der Fall ist. Hierauf löst man das Umsetzungsprodukt durch Kochen

O

D

A

K

42

42

in 50%igem Alkohol, wobei man durch Zugabe von Soda die Lösung schwach alkalisch macht; man filtriert sodann von geringen unlöslichen Anteilen ab und zieht durch Ausschütteln mit Äther etwa 2% Teile nicht umgesetztes Amid aus. Bei Zugabe von Äther und Kochsalzlösung tritt eine Trennung in zwei Schichten ein, die obere ätherische Schicht enthält das Umsetzungsprodukt in praktischer fälschbarer Form. Durch Eindampfen und Trocknen erhält man das Umsetzungsprodukt als fast weißes Produkt, das ein vorzügliches Waschvermögen besitzt.

Durch Steigerung der Temperatur auf 160° während der Umsetzung erhält man bereits nach 2-3 Stunden ein Erzeugnis von einer etwas dunkleren Farbe, das vollständig umgesetzt ist und einer Reinigung nicht mehr bedarf.

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten nach Patent ... (Patentanmeldung I 61 835 IVd/120), dadurch gekennzeichnet, daß man anstelle der Aldehyd- oder Ketonbisulfidverbindungen bzw. Bisulfid Gemische von Pyrosulfiditen Aldehyden oder Ketonen bzw. Pyrosulfiditen verwendet.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. ...

... ..

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

D.F. 111

FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

I. 62 51

zur Anmeldung

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

für ein Patent

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten

In der deutschen Patentschrift 651 99 ist ein Verfahren beschrieben, nach dem man Aminomethansulfosauren mit höhermolekularen Carbonsäuren oder ihren Derivaten umsetzt. Man erhält hierbei Umsetzungsprodukte, denen immer ein gewisser Anteil der der höhermolekularen Carbonsäuren entsprechenden Seifen beigemengt.

Es wurde nun gefunden, dass man in praktisch quantitativer Ausbeute zu analogen Kondensationsprodukten gelangt, wenn man Amide von Carbonsäuren, welche mindestens 1 aliphatische, oder cycloaliphatische gebundene Kohlenstoffatome im Molekül besitzen, mit Aldehyd- oder Ketonsulfidverbindungen bzw. deren Komponenten, gegebenenfalls in Anwesenheit von Lösungsmitteln, umsetzt. Die Reaktionsprodukte können auch substituiert oder in ihrem Kohlenstoffgerüst durch Heteroatome bzw. Heteroatomgruppen unterbrochen sein.

Als Amide, die sich zur Ausführung des vorliegenden Verfahrens eignen, seien beispielsweise die Amide folgender

Aldenylde, wie Acetaldehyd, Butyraldehyd, Isohexaldehyd, Benzaldehyd
oder Ketone, wie Aceton, sind brauchbar.

Erfindungsgemäss zu verwendende Bisulfite sind vor
allem die Alkali- und Ammoniumsulfite, die sich schwerlich gelöst
Kalium- und Natrium-

Das Verfahren kann ausgeführt werden, indem man ein
Amid in Schmelzfluss mit einem Aldenyl- oder Ketonbisulfid
zusammen unter guter Rührung erhitzt. Mischungen aus Aldenyl-
sulfid- und Ketonbisulfidverbindung können ebenfalls verwendet
werden. Man kann aber auch so vorgehen, dass man das Amid mit der
Komponente der Aldenyl- oder Ketonbisulfidverbindung umsetzt
ferner kann man das Amid erst in die Methylolverbindung über-
führen und dann mit einem Bisulfid zur Umsetzung bringen.

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, in die Schmelz-
flüssigkeit verteilt feste Stoffe als Verdünnungsmittel einzubringen.
Durch diese Massnahme ist eine gleichmässige Erhitzung des Reak-
tionsgutes gewährleistet, andererseits werden dadurch aus dem
Schmelzer, die mitunter schwer rührbar sind, leicht rührbar
Pulver erhalten. Als solche fein verteilte feste Stoffe kommen
in Frage Sand oder Kieselgur, die dann nach erfolgter Umsetzung
wieder aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden, oder Salze, wie
Kochsalz, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat.

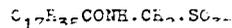
In manchen Fällen kann es zweckmässig sein, in Gegenwart
eines höhersiedenden organischen Lösungsmittels wie Xylol,
Dichlorbenzol oder Pyridin zu arbeiten. Bei den beiden zuerst
Genannten gelingt es dadurch, das auftretende Reaktionswasser

gerührt werden. Eine Probe löst sich schon in kaltem Wasser jedoch mit schwacher Trübung und weist ein ausgezeichnetes Schaumvermögen auf. Setzt man das Reaktionsprodukt mit einer grossen Gewichtsmenge Kochsalz zu und rührt weitere 4 Stunden bei 155° C. so erhält man ein gelbstichiges Pulver das völlig klar und farblos in Wasser löst. Die Analyse des verdünnten Methanol kristallisierten Produktes stimmt auf die Formel $C_{21}H_{37}CO.NH.CHO_2$.

Man kann anstelle von Oelsäureamid mit gleichem Erfolg Laurinsäureamid verwenden.

2.) 28 Gewichtsteile Oelsäureamid löst man in 30 Gewichtsteilen Xylol, trägt 30 Gewichtsteile Formaldehydsulfid (80%ig) ein und erhitzt unter Rühren an absteigender KÜHler auf 145-155° C. wobei das abdestillierende Xylol durch die gleiche ^{Menge} Xylol ersetzt wird. Um das Abdestillieren des Xylols und des Reaktionswasser zu erleichtern, kann man unter Verwendung eines schwachen Vakuum arbeiten. Nach mehrstündigem Rühren wird das Xylol mit Wasserdampf abgeblasen. Das Reaktionsprodukt löst sich klar unter starkem Schäumen in angewärmtem Wasser. Die Lösung bleibt auch bei Zugabe von verdünnter Salzsäure klar.

3.) 30 Gewichtsteile Stearinsäuremethyloamid werden in 150 Gewichtsteilen Pyridin gelöst und mit 10 Gewichtsteile techn. Natriumbisulfidpulver etwa 20 Stunden an Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Pyridins und Waschen des Rückstandes mit Benzol wird die Verbindung



durch Umkristallisieren aus Methanol rein erhalten. Weisse Pulver, das sich bei 275° C ohne eigentliches Schmelzen zersetzt.

4. 20 Gewichtsteile techn. Laurinsäureamid werden mit 45 Gewichtsteilen techn. Acetaldehydbisulfit-Natrium unter Rühren 4 Stunden auf 155°C erhitzt. Nach Umkristallisieren erhält man ein auch in saurer Lösung sehr stark schäumendes, klar wasserlösliches weißes Pulver. Für viele technische Zwecke ist es jedoch nicht so gut umzukristallisieren, man kann vielmehr auch das Rohprodukt verwenden.

5. Aus 84 Gewichtsteilen techn. Oelsäureamid und 136 Gewichtsteilen techn. Acetonbisulfit-Natrium erhält man durch Erhitzen (3/4 Stunden bei 155°C und 6/4 Stunden bei 180°C) in derselben Weise wie im Beispiele 4 ein Pulver mit den gleichen guten Eigenschaften.

6. 60 Gewichtsteile techn. Oelsäureamid werden mit 94 Gewichtsteilen techn. Benzaldehydbisulfit-Natrium 3 Stunden auf 150°C erhitzt. Das mittels Aceton extrahierte Reaktionsprodukt ist ein Pulver, das sich leicht und klar in Wasser löst. Diese Lösungen besitzen stark kapillaraktive Eigenschaften.

7. Bei der Herstellung von Seifenfettsäuren aus Paraffin fällt auch ein bedeutender Anteil an Carbonsäuren mit 5-11 C-Atomen an, die in gleicher Weise wie die Seifenfettsäuren zur Ausführung des Verfahrens geeignet sind. Eine C₁₁-Säure wurde mittels Ammoniak in das entsprechende Säureamid von Fp. $83-85^{\circ}\text{C}$ übergeführt. 39 Gewichtsteile dieses C₁₁-Säureamids werden mit 84 Gewichtsteilen techn. Formaldehydbisulfit-Natrium 3 Stunden auf 155°C gehalten. Hierauf werden in dem Reaktionsprodukt 100 g Kochsalz fein verteilt. Dieses Gemisch wird unter Rühren 2 Stunden in einem Ölbad von $30-240^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Man erhält s.

ein klar wasserlösliches, gut schäumendes Reaktionsprodukt.

8.) 280 Gewichtsteile des aus techn. Oxelsäure hergestellte Säureamids werden zu 220 Gewichtsteilen einer 90%igen Lösung von Formaldehydbisulfitverbindung hinzugegeben. Zur Entfernung des Wassers erhitzt man das Reaktionsgut unter Rühren und erhitzt dann noch bei 120-170° C solange, bis das Reaktionsprodukt in Wasser klar löslich ist, was mit Hilfe einer Probe leicht zu ermitteln ist. Das Produkt wird nach dem Erkalten zu einem weissen Pulver zerkleinert.

9.) Zu 510 Gewichtsteilen einer 50%igen neutralen Lösung von Natriumsulfit gibt man 175 Gewichtsteile Formalin, 35%ig, neutralisiert mit Schwefelsäure und dampft zu einem 80%igen Teig ein. 200 Gewichtsteile des erhaltenen 80%igen Formaldehydbisulfitteiges werden mit 150 Gewichtsteilen Kokosfettsäureamid gemischt. Nachdem das Wasser unter Rühren abgetrieben ist, erhitzt man bei 160° C weiter, bis das Reaktionsprodukt wasserlöslich geworden ist.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1.) Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man Amide von Carbonsäuren, welche mindestens 6 aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundene Kohlenstoffatome im Molekül besitzen, mit Aldehyd- oder Ketonbisulfitverbindungen bzw. deren Komponenten, gegebenenfalls in Anwesenheit von Lösungsmitteln, unter Erwärmen umsetzt.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die aus Carbonsäureamid und Aldehyd gewonnene Oxy-

methylverbindung Bisulfit einwirken lässt.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Gegenwart von fein verteilten fester Stoffen, insbesondere anorganischen Salzen, ohne Anwesenheit von Lösungsmitteln durchführt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

D. 3848
K. Kalla

Patentabteilung Höchst.

Kalla

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Dr. 3848
Patentabteilung

Patentabteilung Höchst.

Kampmann

28. 8. 39.

Sch/w.

20. August 1939

Neuanmeldung (Nr. 477)
Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten;
Zusatz zur Patentanmeldung I. 62 835 IVd/12 c.

In der Anlage übersenden wir Ihnen eine Neuanmeldung, die wir Sie bitten als Zusatz zu Ihrer Patentanmeldung I. 62 835 einzureichen. Es handelt sich um die Arbeitsweise des ehemaligen Beispiels 1 unserer Patentanmeldung I. 46 580 (O.Z. 7879) vom 17. Februar 1935. Dieses Beispiel wurde seinerzeit ohne Aufforderung des Patentamts von uns gestrichen, da wir die in ihm geschilderte spezielle Arbeitsweise der Allgemeinheit nicht bekanntgeben wollten. Wir halten es für richtig, die bestehende Lücke nunmehr durch die vorliegende Zusatzanmeldung zu schließen.

[Handwritten signature]
Dr. Ehrenspeiser
k

PATENTABTEILUNG LU

662. Schönberg

Anlage: 1 Neuanmeldung.

28. Aug. 1939

Durchschlag

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

3849

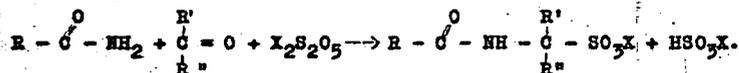
Anlage für Patentabt. Höchst.
Neuanmeldung.

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten;
Zusatz zum Patent (Anmeldung I. 62 835 IVd/12 o).

IVd/12 o

In der Anmeldung I. 62 835/ist ein Verfahren beschrieben, durch das man durch Kondensation von Aldehyd- oder Ketonbisulfitverbindungen bzw. deren Komponenten mit Carbonsäureamiden, die wenigstens ein Wasserstoffatom an Stickstoff und mindestens 6 aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundene Kohlenstoffatome im Molekül besitzen, zu acylierten Aminomethansulfonsäuren gelangt.

Es wurde nun gefunden, dass auch Gemische von Carbonylverbindungen mit Pyrosulfiten sich mit Carbonsäureamiden zu den gleichen Erzeugnissen umsetzen lassen. Man kann dabei auch zunächst die Carbonylverbindungen mit den Säureamiden zu den entsprechenden Additionsverbindungen und diese sodann mit den Pyrosulfiten umsetzen. Bei Verwendung von einem Mol Pyrosulfit auf je ein Mol Carbonylverbindung und Carbonsäureamid geht die Umsetzung unter Abspaltung von Bisulfit vor sich, z.B. gemäß folgender Gleichung:



R = ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest mit mindestens 5 C-Atomen,

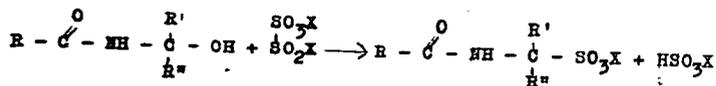
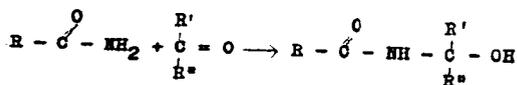
R' und R'' sind Wasserstoff oder organische Reste mit nicht mehr als 8 C-Atomen,

X ist ein anorganischer oder organischer basischer Rest.

Durchschlag

Die

Die Umsetzung verläuft vermutlich über folgende Zwischenstufen:



Das abgespaltene Bisulfit kann sich mit noch vorhandenem Carbon-
 säureamid und Aldehyd bzw. Keton gemäss dem Verfahren der Haupt-
 anmeldung umsetzen, weshalb man auch geringe Mengen/verwenden
 kann. Pyrosulfit

Die Durchführung der Umsetzung erfolgt zweckmässig in
 Abwesenheit von Wasser; es genügen bereits mässig hohe Temperatu-
 ren, bei höheren Temperaturen wird die Umsetzungsdauer im allge-
 meinen abgekürzt. Bei Steigerung der Temperatur auf etwa 140° und
 darüber vollzieht sich die Umsetzung verhältnismässig rasch, so-
 dass sie bereits nach einigen Stunden vollendet sein kann.

Beispiel.

100 Gewichtsteile Kokosfettsäureamid werden in einem
 Kessel mit kräftigem Rührwerk geschmolzen, worauf man bei 100°
 unter Rühren ein Gemisch von 100 Gewichtsteilen Natriumpolysul-
 fit und 20 Gewichtsteilen Paraformaldehyd innerhalb kurzer Zeit
 einträgt. Die Mischung wird sodann bei 110° bis 120° geführt, bis
 eine Probe zur Hauptsache in warmem Wasser löslich ist, was nach
 einigen Tagen der Fall ist. Hierauf löst man das Umsetzungsprodukt
 durch Kochen in 50%igen Alkohol, ~~wann~~ wobei man durch Zugabe von

Soda

Durchschlag

Sch./B.

3

Soda die Lösung schwach alkalisch hält; man filtriert sodann von geringen unlöslichen Anteilen ab und zieht durch Ausschütteln mit Ligroin etwa 25 Teile nichtumgesetztes Amid aus. Bei Zugabe von Äther und Kochsalzlösung tritt eine Trennung in zwei Schichten ein; die obere ätherische Schicht enthält das Umsetzungsprodukt in praktisch salzfreier Form. Durch Eindampfen und Trocknen erhält man das Umsetzungsprodukt als fast weissen Stoff, der ein vorzügliches Waschvermögen besitzt.

Durch Steigerung der Temperatur auf 160° während der Umsetzung erhält man bereits nach 3 bis 4 Stunden ein Erzeugnis von einer etwas dunkleren Farbe, das vollständig umgesetzt ist und einer Reinigung nicht mehr bedarf.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten gemäss der Anmeldung I.62 835 IVd/12 o, dadurch gekennzeichnet, dass man statt der Bisulfitverbindungen Bisulfite bzw. Gemische von Pyrosulfiten mit Aldehyden oder Ketonen oder Pyrosulfite verwendet.

Durchschlag

3852

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

Patentabteilung.

Durchschlag an
P.H.-Abteilung.

1939

3852

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

Patentabteilung.

Durchschlag an *Prof. Orthner*
T.H.-Abteilung.

11. Aug. 1939

11. Aug. 1939

Dr. Haw/zi. 11. August 1939

Einreichung einer Zusatzanmeldung zu J. 62 835 IVd/12 o.

In den Schreiben der T.H.-Abteilung an Herrn Professor Orthner vom 5. Juni 1939 wird auf Seite 2 auf die Arbeitsweise des Beispiels 1 unserer Anmeldung O.Z. 7879 verwiesen, die u. E. nicht unter den Schutzzumfang der Anmeldung J. 62 835 IVd/12o vom 3.11.38 fällt. Da wir auf dieses Beispiel versichtet haben, ohne vom Prüfer hierzu aufgefordert zu sein, um nicht auf die Umgehungsmöglichkeit für unsere Anmeldung O.Z. 6666 hinzuweisen, vgl. unser Memo vom 19. Dezember 1933, haben wir angeregt, diese Lücke nunmehr zu verschliessen, da unsere Absicht der Geheimhaltung durch die Arbeiten von ODA durchkreuzt worden ist.

Höchst bzw. Prof. Orthner hat uns auf unser Schreiben keinerlei Antwort zukommen lassen. Wir bitten daher die Patentabteilung um Nachprüfung unserer Ansicht und gegebenenfalls Weiterleitung eines Anmelde-Entwurfes an Höchst zur Einreichung als Zusatzanmeldung zu J. 62 835 IVd/12 o.

Anlage.

*Prof. Orthner
(Ch. Haas)*

Durchschlag

3852.A

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium Ludwigshafen a. Rh., den 11. August 1939

Entwurf.

Patentanmeldung.

3852A

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium
Ludwigshafen a. Rh., den 11. August 1939Entwurf.P a t e n t a n m e l d u n g .

In der Anmeldung J.62 835 IVd/12o ist ein Verfahren beschrieben, bei dem man durch Kondensation von Aldehyd- oder Ketonbisulfitverbindungen mit Säureamiden zu acylierten Aminomethansulfosäuren gelangt.

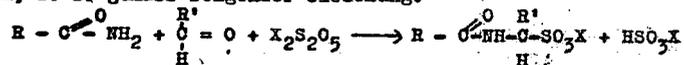
Es wurde nun gefunden, dass man hierzu nicht von den fertigen Bisulfitverbindungen auszugehen braucht, sondern dass auch Gemische von Carbonylverbindungen mit Pyrosulfiten der Formel



sich mit Carbonsäureamiden in der gleichen Weise umsetzen lassen, wobei man auch zunächst die Carbonylverbindungen mit den Säureamiden zu den entsprechenden Additionsverbindungen umsetzen kann, die ihrerseits mit den Pyrosulfiten reagieren.

Bei Verwendung eines Mols Pyrosulfit auf ein Mol Carbonylverbindung und Carbonsäureamid geht die Reaktion unter *Hydratbildung* von Bisulfit

vor sich, z. B. gemäß folgender Gleichung:



vermutlich über folgende Zwischenstufen:

- 2 -

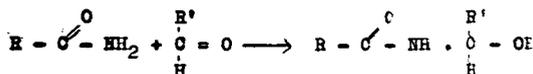
Durchschlag

M 27-206-339

3853

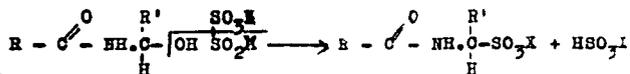
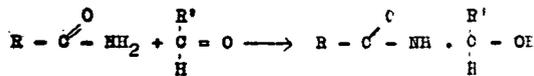
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium



I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium



Bei Verwendung von nur 1/2 Mol des Pyrosulfits kann sich das abgespaltene Bisulfit wieder an der Reaktion beteiligen, sodass im ganzen gesehen nur die Hälfte des Wassers abgespalten werden muss wie bei der Hauptanmeldung.

X kann hierbei ein beliebiges Kation darstellen, das nicht selbst mit den Carbonylverbindungen reagiert, wie insbesondere Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und ähnliche Verbindungen.

Zur Durchführung der Reaktion genügen bereits mässig hohe Temperaturen, die jedoch oft entsprechend längere Reaktionszeiten benötigen. Die Steigerung der Temperatur auf etwa 140° und darüber vollzieht sich der Umsatz wesentlich schneller und kann bereits nach einigen Stunden vollendet sein.

Beispiel:

100 Tl. Kokosfettsäureamid werden in einem Kessel mit kräftigem Rührwerk geschmolzen, und bei 100° unter Rühren ein Gemisch von 100 Tl. Natriumpyrosulfit und 20 Tl. Paraformaldehyd innerhalb

Durchschlag

- 3 -

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

kurzer Zeit eingetragen. Die Mischung wird sodann bei 110-120°

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

kurzer Zeit eingetragen. Die Mischung wird sodann bei 110-120°
 geführt, bis eine Probe zur Hauptsache in Wasser klar löslich ist,
 was nach etwa 5 Tagen der Fall ist. Hierauf nimmt man das Reak-
 tionsprodukt durch Kochen mit 50%igem Alkohol auf, wobei man
 durch Zugabe von Soda die Lösung schwach alkalisch hält, filtriert
 von geringen unlöslichen Anteilen ab und zieht durch Ausschütteln
 mit Migno etwa 25 Tl. nichtumgesetztes Amid aus. Durch Zugabe
 von Äther und Kochsalzlösung erhält man das Reaktionsprodukt salz-
 frei in der oberen Schicht, aus der es durch Einengen und Trocknen
 als fast weisse Substanz gewonnen werden kann. Es besitzt ein vor-
 zügliches Waschvermögen.

Durch Steigerung der Temperatur auf 160° während des Umsatzes er-
 hält man bereits nach 3-4 Stunden ein Produkt von einer etwas
 dunkleren Farbe, das vollständig umgesetzt ist und einer weiteren
 Reinigung nicht mehr bedarf.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Produkten gemäss Anmeldung
 J. 62 835 IV/120, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Carbon-

- 4 -

Durchschlag

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

Säureamide an Stelle von Aldehyd- und Ketonbisulfitverbindungen
 Carbonylverbindungen und Pyrosulfite gleichzeitig oder nachein-

3855

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

Säureamide an Stelle von Aldehyd- und Ketonbisulfitverbindungen
Carbonylverbindungen und Pyrosulfite gleichzeitig oder nachein-
ander zur Einwirkung gelangen.

Mr. Hauptmann

Durchschlag

TITLE PAGE

11769
Aug. 1939 - Oct. 1939 Verfahren zur Herstellung von
Superpolyamiden.
Preparation of superpoly-
amides.

Frame Nos. 3856 - 3870

3856

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

3858

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

Herrn Dr. Hopff,
Z.K.-Laboratorium.

Handwritten: R
Ja
27.10.1939

27.10.1939.

Erfindernennung zur Anmeldung O. Z. 11769.
Verfahren zur Herstellung von Superpolyamiden.

Aus dem umfangreichen Briefwechsel geht hervor, dass
als Erfinder der obengenannten Anmeldung nun nur die Herren

Dr. Ufer
und Dr. Mattauch

genannt werden. Als Mitarbeiter sind folgende Herren zu vermerken:

- Seitens des Z.K. Laboratoriums: Dr. Heints und Dr. Hopff
- " der Abteilung Kuro: Dr. Schwarz
- " des Hauptlaboratoriums: Dr. Ebel und Dr. Kröper.

Wir senden Ihnen beifolgend einen neuen Erfinderfrage-
bogen und bitten Sie, diesen entsprechend auszufüllen und von den
beiden Erfindern unterschreiben zu lassen. Die erste Ausfertigung
des Erfinderfragebogens legen wir ebenfalls mit der Bitte
um Rückgabe bei.

ges. Kühn

§ Col. Abt. Kuro
Hauptlaboratorium
Z. Anlagen.

27. Okt. 1939

634-8514-300M-329

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Coloristische Abteilung

3857

Patentabteilung Ia.

Herrn Direktor Dr. Reppe

Handwritten: Ebel E
Dr. Schumann

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Coloristische Abteilung

3857

Patentabteilung Ia.

Herrn Direktor Dr. Reppé

Jul E.

Dr. Niemann

Kuro-Dr. Schw/Co.d. 16. Oktober 1939.

Erfindernennung zur Anmeldung GZ. 11 769.
Verfahren zur Herstellung von Superpolyamiden.

Wir beziehen uns auf das uns in Durchschlag zugegangene Schreiben des IK-Laboratoriums Lu an Sie vom 3. Oktober d.J.

Wir sind in dieser Angelegenheit mit Herrn Dr. Hopff dahingehend übereingekommen, dass der erfinderische Beitrag dieser Anmeldung hinsichtlich der Verarbeitung und Verwendung dieser Produkte zum größten Teil von uns geleistet wurde. Es erscheint daher aus diesen Grunde unbedingt gerechtfertigt, neben Herrn Dr. Ufer auch von unserer Seite einen Erfinder mitzunehmen. Wir bitten Sie daher, neben Herrn Dr. Ufer auch Herrn Dr. Mattauch als Miterfinder anzugeben.

gez. Schwarz

gez. Kallek

IK-Labor. Ia.
Hauptlabor. Ia.

Durchschlag

17. Okt. 1939
[Signature]

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

3858

Patent-Abteilung Ia

Dr. Niemann

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

3858

Dr. Niemann
A

Patent-Abteilung Ia

Dr. Ebel E
R

KH/Si. 30-9-39 Z.K.-Laboratorium 3. Oktober 1939.
Dr. Sp./No.

Erfindernennung zur Anmeldung O.Z. 11 769
Verfahren zur Herstellung von Superspinnstoffen.

Wir sind mit Ihnen der Ansicht, daß die Zahl der Erfinder der obigen Anmeldung beschränkt werden muß. Unseres Erachtens würde es genügen, nur einen Herrn zu nennen und die übrigen in den Akten anzuführen.

Die Bedeutung der Anmeldung beruht auf ganz speziellen Kombinationen von Luran E mit ketopimelinsäurem Hexamethylenamin und ev. Dekalaminoxid. Die technisch brauchbaren Produkte sind sämtlich vom Z.K.-Laboratorium (Herrn Dr. Ufer und Herrn Dr. Heintz) ausgearbeitet worden.

Es erscheint uns als gerechtfertigt, wenn nur Herr Dr. Ufer als Erfinder genannt wird. Die Beiträge der übrigen Erfinder sind durch Nennung in Erfinderfragebogen genügend gewahrt.

ges. H o p f f

D.a. Color.-Abteilung, Kuro, Ia
Hauptlaboratorium Ia

Durchschlag

4. OKT. 1939
P. 7924

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

3859

Dr. Niemann

Z.K.-Laboratorium

Hauptlaboratorium

Dr. Nieffgen

Dr. Ebel

KURZ
HAUPTLABOR.

Dr. No./No. 18.9.39 (18.11.) KH/SL 30. September 1939.

Erfindung zur Anmeldung O.2. 11769.
"Verfahren zur Herstellung von Superpolyamiden".

Am dem am 15. September 1939 zugesandten Erfinder-
fragebogen, dem Schreiben des Hauptlaboratoriums vom 15. September
1939 an Sie und Ihren Schreiben vom 18. September 1939 an das
Hauptlaboratorium und vom gleichen Tage an uns ersehen wir, dass
eine gleichzeitig mit Ihnen das Hauptlaboratorium Kirschbrun-
geleitete am Ketonmellamin, Hexamethylendiamin und Amino-
capronamide hergestellt und der Color. Abteilung Kurz zur Prüfung
übergeben hat. Seitens des Hauptlaboratoriums ist in erster
Linie Herr Dr. Ebel und vielleicht auch Herr Dr. Kraeger erfin-
derisch beteiligt gewesen. Von Ihrer Abteilung haben ^{Sie} Herren
Dr. Hoff, Dr. Ufer und Dr. Heints erfinderische Beiträge zu der
Anmeldung O.2. 11769 geleistet. Ausgesprochen sind, wie wir den Er-
finderfragebogen entnehmen, an der Ausarbeitung auch die Herren
Dr. Schurz und Dr. Matthes von der Abteilung Kurz beteiligt
gewesen. In Ihrem Schreiben vom 18. September 1939 schlagen Sie
vor, die Herren Dr. Ufer, ~~Dr.~~ Heints und Dr. Ebel und einen
Herrn der Abteilung Kurz als Erfinder so nennend die Beiträge
der übrigen Herren nur in den Akten zu vermerken.

Vir sind der Ansicht, dass bei der Anmeldung, die
doch nur die Mithergabe bestimmter Diacarbonyluren bei der

Durchschlag

30. Sep. 1939 -2-

00

B

A

F

E

T

La-Laboratorium

Ka/Sa.

30.9.39

-2-

sonst bereits bekannten Herstellung von Mischsuperpolyamiden
betrifft, die Nennung von 4 Erfindern etwas reichlich ist, ins-
besondere könnten bei der Einreichung in Amerika ~~Erfindern~~
dieshalb seitens des Patentamts und später einmal seitens
des Gerichts Schwierigkeiten entstehen. Wir würden es für rich-
tiger halten, wenn die Zahl der als Erfinder zu nennenden Herren
beschränkt würde. Wir bitten Sie deshalb, noch einmal mit den
beteiligten Herren die Frage zu besprechen und uns mitzuteilen,
welchen bzw. welche Herren wir nun endgültig als Erfinder
angeben sollen.

ges. Kuhn

- K(iebs)
- K(oltermann).

Durchschlag

Patent-Abteilung La

Dr. Ebel

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

3861

Patent-Abteilung Ia

Z.K.-Laboratorium
Dr.Hp./Ho.

18. November 1939.

Erfindernennung zur Anmeldung O.Z. 11-769 / V.S.H.v.Superpolyamiden.
Schreiben des Hauptlaboratoriums vom 15.9.39 Dr.Re./Ri.

Wir geben Ihnen anbei Kenntnis von einem Memo des Hauptlaboratoriums vom 15.9.39 sowie unserer diesbezüglichen Antwort mit der Bitte, Herrn Dr. K b e l als Miterfinder zu nennen. Von unserer Seite bitten wir die Herren Dr. Ufer und Dr. Reints als Erfinder zu nennen. Der Erfinder der Abteilung Euro wird Ihnen gesondert mitgeteilt werden.

2 Anlagen

2. Abt. Abteilung Euro, Ia
Hauptlaboratorium Ia

ges. Hopff

19. Sep 1939

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen
Zwischenprodukten-Gruppe

3861

Hauptlaboratorium

Ihre Zeichen	Ihre Nummer	Unsere Zeichen	Datum
Dr. Re. / 11	15. 8	Lab.-Laboratorium Dr. Heintz	16. September 1935

Betreff: Unsere Anmeldung G.L. 11 765 / v. 2. 2. v. Superpolyamid

Auf Grund Ihres obigen Memos werden wir Herrn Dr. Ebe. als Mit-
erfinder bei der Anmeldung G.L. 11 765 nennen.

In Übrigen weisen wir darauf hin, daß die Bedeutung der vorliegenden
Anmeldung in der speziellen Kombination von 85 % Luran F und 15 % ketopimelinsäuren Hexamethyldiamin liegt. Bekanntlich haben die von Herrn Dr.
Kroeger der Abteilung Kuro bemusterten anders zusammengesetzten Mischkon-
densate aus Luran F und ketopimelinsäuren Hexamethyldiamin noch kein
praktisches Interesse gefunden. Erst die von Herrn Dr. Ufer und Herr
Dr. Heintz in Zusammenarbeit mit der Abteilung Kuro entwickelte Kombina-
tion obiger Zusammensetzung ergab ein Produkt, dessen Anmeldung bei der
Kuteko in Erwägung gezogen wurde.

Von unserer Seite werden die Herren Dr. Ufer und Dr. Heintz als
Erfinder genannt werden.

D.a. Patent-Abt.
Color.-Abt., Kuro

623 8207-304-375

3863

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

3863

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

Z.K.-Laboratorium.

s.Hd. des Herrn Dr. Hopff.

Dr. Ho/Hl.

15. Sept. 1939

Ihre Anschrift: S. 2. 11 759.

Nachdem die Synthese der Superpolyamide nach dem Du Pont-Verfahren des Z.K.-Labor. zur Bearbeitung überwiesen worden war, hat sich das Hauptlaboratorium auf darüber hinausgehende Arbeiten beschränkt. Es wurde z.B. vom Hauptlaboratorium mit Erfolg die Mischkondensation von Perölan mit Superpolyamid 66 bearbeitet. Im übrigen sollte die Bearbeitung auf Produkte beschränkt bleiben, die auf Grund unserer neuen Synthese zugänglich wurden. Im Zuge dieser Arbeit hat Dr. Ebel aus Butyrolakton bzw. Tetrahydrofuran Bernsteinsäure und hieraus Ketopivalinsäure hergestellt (11.4.39) und Dr. Kroeber, der für diese Superpolyamid-Arbeiten eingesetzt war, zur Verfügung gestellt. Die Mischpolymerizate, wie Perölan und Ketopivalinsäure-Benzothylendiamin, wurden am 10.7. der Color. Abtlg. Sammtart. Das Z.K.-Labor. hatte bereits ähnliche Produkte am 8.7. an die Color. Abtlg. gesandt. In einer Besprechung mit Dr. Schlack und Dr. Hagedorn, an der von Z.K.-Labor. Dr. Hopff und Dr. Vicat teilnahmen - die Besprechung fand am 26.4. im Hauptlabor. statt - wurde von Unterzeichneten auf die Zugänglichkeit der Ketopivalinsäure und ihre Verwertung für Superpolyamide hingewiesen. Herr Dr. Schlack bestellte daraufhin mit Schreiben vom 4.5.39 Ketopivalinsäure, die wir ihm allerdings lt. unserem Schreiben vom 11.5. nicht lieferten, mit der Begründung, dass die Vorräte an Ketopivalinsäure für Kunststoffsätze von uns aufgebraucht worden seien.

Aus der Sachlage ergibt sich, dass die Verwendbarkeit der Ketopivalinsäure für Superpolyamide, insbesondere für Mischpolymerisationen, sowohl vom Hauptlaboratorium als vom Z.K.-Laboratorium gleichzeitig erkannt und besprochen wurde. Ich halte es deshalb für gerechtfertigt, dass der Sachbearbeiter des Hauptlaboratoriums Herr Dr. Ebel als Ziterfinder bei O. E. 11 759 genannt wird.

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen
Zwischenprodukten-Gruppe

386

An Hauptlaboratorium

Ihre Zeich.

Ihre Nachricht

Unsere Zeit
Z.K.-Laboratorium

15. August 1939

386

I. G. Ludwigshafen
Zwischenprodukten-Gruppe

An Hauptlaborator.

Dr. F. Müller
11.10.39

Ihre Zeich.

Ihre Nachricht

Unsere Zeich.

S.R.-Laboratorium

21. August 1939

Dr. Ullrich

Betreff: Neuanneide

Wir haben am 21.6.39 die in der Anlage beiliegende Anmeldung eingereicht, die auch die vor Ihnen am 10.7.39 der Color.-Abteilung Kurc benutzte Probe aus Diketopimelinsäure umfasst.

Wir bitten der Patent-Abteilung die be. Ihrer ausgeführten Beispiel mit dieser Säure nachzureichen.

Auf die Erfinderfrage werden wir nach Erhalt des Fragebogens zurückkommen.

Dr. F. Müller
11.10.39

Anlage: 1 Neuanneide

mm

Dr. F. Müller
23. Aug 1939
Dr. Ullrich

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. R. H. 3866

Zwischenprodukten-Gruppe
S.R.-Laboratorium
Dr. Ullrich
Color.-Abt. Dr.
Dr. Schw./Dr. R.

21.8.39

Zwischenprodukten-Gruppe
 Z. K.-Laboratorien
 Dr. Uff/s.
 Color.-Abt. Dr.
 Dr. Schu/Dr. B.

21.8.37

Verfahren zur Herstellung von linearen synthetischen Poly-
Kondensations-Produkten.

Die linearen synthetischen Polykondensations-Produkte aus der Reihe der Superpolyamide sind verhältnismäßig harte, hornartige Materialien, die einen scharfen Schmelzpunkt besitzen und die vor Erreichung des Schmelzpunktes einen plastischen Zustand nur innerhalb sehr enger Temperaturgrößen durchlaufen. Sie sind infolgedessen nicht wie die bisher bekannten thermoplastischen Produkte verarbeitbar. Weiterhin können sie durch Zugabe von Weichmachern mittel wegen ihrer Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht in weichere und zähere Einstellung gebracht werden.

Es sind ferner noch Produkte beschrieben worden, die durch Mischpolykondensation aus aliphatischen Diaminen und Dicarbonsäuren bzw. deren Salzen mit α - ω -Aminocarbonsäuren bzw. deren Derivaten, beispielsweise Lactamen, dargestellt werden können. Diese Mischpolykondensationsprodukte sind im Vergleich zu den zuerst beschriebenen Superpolyamiden durch ihre Weichheit sowie durch einen etwas verbreiterten plastischen Bereich unterhalb ihrer Schmelztemperatur ausgezeichnet.

Es wurde nun gefunden, dass man Mischpolykondensationsprodukte mit besonders wertvollen Eigenschaften und mit ausgezeichneter Verarbeitbarkeit erhalten kann, wenn man ω -Aminocarbonsäuren insbesondere ϵ -Aminocaproensäure oder deren Derivate wie ϵ -Aminocaproensäurelactam zusammen mit annähernd äquimolekularen Mischungen oder von Salzen aus Diaminen mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen und Keto- α - ω -Dicarbonsäuren oder deren Derivaten mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen zusammen kondensiert. Diamine, die für die Verwendung in Frage kommen, sind z. B. 1,6-Hexamethyldiamin, 1,7-Heptylmethyldiamin, 1,8-Oktamethyldiamin, 1,10-Dekamethyldiamin. Von den Ketodicarbonsäuren eignen

384-00-111-112
 Durchschlag

21.8.37

sich z.B. γ -Ketopimelinsäure, γ -Ketosebuzinsäure etc.. Auch Säuren, die mehrere Ketogruppen im Molekül enthalten, können angewandt werden.

Die Kondensation erfolgt in der üblichen Weise durch Erhitzen auf Temperaturen von 150 - 300°. Sie kann bei Atmosphärendruck, bei erhöhtem Druck oder im Vakuum ausgeführt werden. Zweckmäßig aber arbeitet man anfangs unter Druck und führt die Kondensation bei Atmosphärendruck oder vermindertem Druck zu Ende. Die Kondensation kann auch in Gegenwart von Lösungsmitteln wie Wasser oder in Gegenwart von Suspensionsmittel vorgenommen werden. Die Zugabe von Stabilisatoren wie geringe Mengen von Säuren z.B. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Adipinsäure, Sebasinsäure oder von Aminen wie Diäthylamin, Hexamethylendiamin etc. ist im allgemeinen zweckmäßig.

Die so erhaltlichen Misch-Superpolyamide können je nach ihrer Zusammensetzung weiche, schmierige bis hornartig, harte Beschaffenheit besitzen. Sie sind ferner durch einen ausserordentlich weiten Temperaturbereich, in dem sie plastische Eigenschaften haben, ausgezeichnet. Infolgedessen lassen sie sich leicht, wie die bisher bekannten thermoplastischen Kunststoffen verarbeiten. Besonders wertvoll erscheinen die Mischpolykondensationsprodukte aus Caprolactam mit einem geringen Anteil an Keto-pimelinsäure Hexamethylendiamin. Diese Produkte besitzen eine lederartige Beschaffenheit, sind hervorragend beständig gegen organische Lösungsmittel und haben wie bereits angeführt einen bei Superpolyamiden bisher nicht bekannten weiten plastischen Bereich. Die Mischkondensationsprodukte sind für eine Verwendung überall dort geeignet, wo hoher Erweichungspunkt, gute Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel ^{gegen} unter anderem auch aromatische und chlorierte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe aller Art gefordert wird. Ferner sind diese Mischpolykondensationsprodukte durch eine hervorragende mechanische Festigkeit bei ausgezeichneter Kältebeständigkeit gekennzeichnet. Es sei noch erwähnt, dass die

2014-4310-0234-1123

Durchschlag

21.8.37

21.8.59

beschriebenen Mischpolykondensationsprodukte in gleicher Weise wie die bekannten Superpolyamide einem Reckprozeß unterworfen werden können, wodurch die mechanische Festigkeit noch verbessert werden kann.

Aus den beschriebenen Mischpolykondensationsprodukten können sowohl nach dem Gieß-^{all}, auch nach dem Pressverfahren Folien bzw. Platten und Formkörper aller Art ohne und auch mit den verschiedensten Einlagen hergestellt werden. Weiterhin lassen sich Gegenstände nach dem Spritzgussverfahren und auch nach dem Spritzverfahren (Schneckenpresse) so z.B. Profile, Schläuche, Ränder usw. herstellen.

Erwähnt sei noch, dass auch eine Formgebung durch Gießen bzw. Verfahren der Schmelze gelingt.

Ein besonderer technischer Fortschritt liegt darin, dass die Formgebung nach dem Spritzverfahren in kontinuierlicher Weise möglich ist und dass hierbei weder eine Zersetzung unter Gasbildung, noch eine Abgabe gasförmiger Bestandteile erfolgt.

Die aus den beanspruchten Mischpolykondensationsprodukten herstellbaren Formkörper lassen sich mit Vorteil dort verwenden, wo die hohe mechanische Festigkeit, die Beständigkeit gegen Lösungsmittel, die Temperaturbeständigkeit in der Kälte und der Wärme, sowie die Weichheit bzw. Biegsamkeit Voraussetzung für eine technische Verwendung ist. So ganz in erster Linie genannt: Dichtungen, Membranen, Manschetten, Rohre, Schläuche, Auskleidungen und vieles andere. Ein besonderer Vorteil liegt noch darin, dass die beschriebenen Mischpolykondensationsprodukte durch eine hervorragende Haftfestigkeit beispielsweise auf Metallen gekennzeichnet sind.

Beispiel 3

400 Teile / -aminocapronsäurelactam

100 Teile / -ketopimelinsäures Hexamethylenamin

2014-2110-222-1123

Durchschlag

21.8.39

4

1,6 Teile Adipinsäure usw.

375 Teile Wasser

werden in einem Druckgefäß aus rostfreiem Stahl innerhalb 2 Std. auf 276° aufgeheizt, wobei der Druck durch Abblasen der entsprechenden Menge Wasserdampf auf 15 Atm. gehalten wird. Dann wird bei der gleichen Temperatur der Druck innerhalb 2 1/2 Std. langsam abgelassen und weiterhin 2 1/2 Std. auf dieser Temperatur bei Atmosphärendruck gehalten. Beim Abdrücken des so erhaltenen Polyamids durch eine an Boden des Druckgefäßes befindliche Öffnung in Wasser erhält man ein festes aber weiches Kondensat.

Ähnliche Resultate erhält man, wenn man 85 Teile ϵ -Aminocapronsäurelactam und 15 Teile ketopimelinsäures Hexamethyldiamin oder 80 Teile ϵ -Aminocapronsäurelactam und 20 Teile δ -ketosebacinsäures Hexamethyldiamin in der oben angegebenen Weise kondensiert. Auch Mischungen aus 80 Teilen ϵ -Aminocapronsäurelactam, 15 Teilen ketopimelinsäures Hexamethyldiamin und 5 Teilen des Lactams das durch Beckmann'sche Umlagerung des Oxims des α - β -Diolefinhydrantphtalins erhalten wird (Vergl. Anmeldung J. 65 182 IVd/120, O.Z. 11 661), können verwendet werden.

Beispiel 2

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte Mischpolykondensationsprodukt wird auf einer Schneckspritzmaschine zu einem Schlauch verspritzt. Hierbei haben sich als besonders vorteilhafte Temperaturen etwa 200° C in Schneckenraum und etwa 120° C in der Spritzdüse der Spritzmaschine erwiesen. Der Schlauch ist besonders geeignet zum Fortleiten von organischen Lösungsmitteln und Treibstoffen aller Art, wobei die Kriechfestigkeit auch eine Verwendung in nicht stationären Motoraggregaten zuläßt.

Beispiel 3

Mischpolykondensationsprodukte gemäß Anspruch 1 werden auf der Presse

Durchschlag

21.8.39

5

21.6.38 5

bei etwa 190° C verpresst. Nach dem Abkühlen erhält man eine dünne schmiegsame Folie, die in der anfallenden Form gegebenenfalls auch nach einem Streckprozess, als Dichtungsmembrane Verwendung finden kann. Die auf diese Weise erhaltenen Folien können auch für Ankleidungszwecke benutzt werden. Bei Ankleidungen auf Metallen erübrigt sich eine Zwischenschicht zur Vermittlung der Haftfestigkeit, weil das Material selbst eine ausgezeichnete Haftfestigkeit auf Metallunterlagen besitzt.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von linearen synthetischen Polykondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man α -Aminocarbonsäuren insbesondere Σ -Aminocarbonsäuren oder deren Derivate mit annähernd äquimolekularen Mischungen oder Salzen aus L - α -Diaminen mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen und Keto- α - β -Dicarbonsäuren mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen zusammen kondensiert.

2016-2210-2024-1128

Durchschlag

TITLE PAGE

11787
Sept. 1939 - May 1941 Verfahren zur Herstellung von N-
Vinylimidazolen.
Preparation of N-vinylimidazoles.
Frame Nos. 3871 - 3888

6

11787 TL
Reichspatentamt
Anmeldungs-Nr.: J 65 644 IVc/12 P

Erteilt am 24. Mai 1941
3871
Berlin SW 61, den 24. Mai 1941
Verfahren Nr. 3871
Güterstr. 87-103
Telefon Nr. 17 48 21

8

V

F

F

T

Reichspatentamt

Patentamt
2 JUN 1941
3871
Berlin 52061, den 24. Mai 1941
Güterstr. 97-103
Telefon: 17 48 21

Antragsteller: J 65 644 IVc/12 p

Schiffsnummer D.R.L.: 812 956

Die folgende Erfindung hat bei allen Eigenschaften
mit Befugnis erteilt.

Erfindungsgegenstand: 1/159

Erfindung ist im Reichspatentamt
am 14. März 1940 eingetragen.

Der Zeichner: O.Z. 11 787

Hausmann
an die I.G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein
Dr. Schlichting
Beifug B

Zuf die Anmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
in Frankfurt a. Main

wird ein vom 19. September 1939 an laufendes Patent unter der
Bezeichnung: "Verfahren zur Herstellung von N-Vinylimidazolen"

auf Grund der ausgelegten Unterlagen erteilt.

Das Patent führt die Nummer 708262

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung
abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und
Mähren erstrecken soll.

Prüfungsstelle für Klasse 12 D

Strübe

17. Juni 1941

D. D. G.
Auftr. - Empfänger
Zahlungsbefehrend
Hoch- u. Landesbank
Post-Bezeichnung

15 612 (neu)
1940 15000

V

Reichspatentamt

Patentamt
22. August 1940.
Berlin 52061, den
Güterstr. 97-103
Telefon: 17 48 21
3871
Dr. 57/11111

Antragsteller: J 65 644 IV c/ 12 p

3873

22. August 1940.

Reichspatentamt

J 65 644 IV c/ 12 p

Patentamt
Berlin SW 61, den 22. August 1940.
Südfriederstraße 97-103
Telefon: 17 43 21

Offenzeichen: _____

Name: I.G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,

in Frankfurt a.M.

Verfahrensberechtigter hat bei allen Einsichten und Befragungen zuzufügen.

Druckpatent-Erfindung,
Zeichner: Dr. J. Thier, Dr. J. Thier,
Chemiker: Dr. J. Thier bei der Reichspatentamt-Prüfungskommission
und Chemiker, Berlin.

Dr. Schlichting

Dr. Zeichen: _____

Handwritten: *Handwritten notes and stamps*

B e s c h l u ß.

Die Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,
in Frankfurt a.M. ist bekanntzumachen, und zwar in der
Klasse 12 p Gruppe 9 mit der Bezeichnung
"Verfahren zur Herstellung von N-Vinylimidazolen".
Anmeldetag ist der 18. September 1939.
Die Bekanntmachung erfolgt nach Ablauf der beantragten,
mit der Zustellung dieses Beschlusses beginnenden Aus-
setzungsfrist von 3 Monaten, wegen Zahlung der Bekannt-
machungsgebühr siehe Anlage. Für die Aussetzung auf länger
als 3 Monate bedarf es einer Begründung.

Zur Auslegung sind bestimmt:
Erfinderbenennung, eingegangen am 17. Juni 1940,
Beschreibung und 1 Patentanspruch, zuletzt eingegangen
am 17. Juni 1940.
Nachtrag zur Beschreibung (Beispiele 2-5) zuletzt einge-
gangen am 17. Juni 1940.

Prüfungsstelle für Klasse 12 p

Donle.

Kow

5. Sep 1940

G.D.S.
Einschreiben *Frank: 2. Nov 40*
Hst. Pat. 45
S. 1940.50000

3873

Reichspatentamt

J 65 644 IVc/ 12 p

Patentamt
Berlin SW 61, den 11. Mai 1940.
Südfriederstraße 97-103
Telefon: 17 43 21

Offenzeichen: _____

Reichspatentamt

3873

Berlin 32661, den 11. Mai 1940
Oldenburger Straße 97-103
Telefon: 17 49 21

Offiziell: J. 65.644 IVc/12 P

Name/Der:

In I.G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen a/Rh

Verfahren: 20713 bei der Chemischen Fabrik Dr. Carl
und Johannes Dreyfus.

Ordnungs-Nr.:
Dollfußstr. 10, 2. Stock
Telefon: 20713 bei der Chemischen Fabrik Dr. Carl
und Johannes Dreyfus.

Zur Zeichen: O.Z. 117-87

An Reinschrift
Antrag
Anmeldung
Antrag & Reil.

Erteilt Auf die Eingabe vom 13. März 1940.

Auf Grund der weiteren Prüfung kann die Bekanntmachung der Anmeldung nach § 30 des Patentgesetzes in Aussicht gestellt werden.

Für die auszuliegenden Unterlagen wird die aus den Anlagen ersichtliche Fassung vorgeschlagen. Mit den Änderungen wolle sich die Anmelderin

innen e i n s t m o n a t e einverstanden erklären und entweder die Anlagen unverändert zurückgeben oder zwei Reinschriften der hier als dann entbehrlichen Anlagen einreichen. - Falls Reinschriften nicht eingereicht werden, wird zur öffentlichen Auslegung das die Änderungen als solche enthaltende Stück benutzt werden, wodurch auch die gehenderten Stellen für jedermann erkennbar werden. Kann das Einverständnis nicht ausgesprochen werden, so ist der Widerspruch eingeleitet zu begründen.

In Falle des Einverständnisses hat die Anmelderin die nach § 26 Absatz 6 des Patentgesetzes erforderlichen Erklärungen binnen obiger Frist abzugeben. Hierfür gelten die anliegenden Bestimmungen.

Erteilt
Pat. 1 d. Patentamtliche Kosten entstehen dadurch nicht.
Eintragelben

Die sachliche Äußerung auf diesen Bescheid ist nur in einfacher Ausfertigung einzureichen; für mehrer Unterlagen (Beschreibung, Ansprüche, Zeichnungen) sind dagegen 2 Ausfertigungen erforderlich.
Die in diesem Bescheid geforderte Frist beginnt mit der Zustellung.
Anträge auf Verlängerung dieser Frist können nur bei ausreichen-der, wörtlich durch die Beibringung von Belegen gestützter Begründung bewilligt werden (s. Bekanntmachung, betr. Gewährung von Fristen im Patenteinleitungsverfahren vom 18. Januar 1935, abgedruckt in Blatt für Patente, Marken und Zeichnungen 1935, Seite 61).

Pat. 45 n. Nr. 34

10. Juni

3874

Erfolgt die Abgabe der Erklärungen nicht oder unvollständig, so kann die Anmeldung nicht bekannt gemacht werden und es ist mit ihrer Zurückweisung zu rechnen.

W

3874

- 2 -

Erfolgt die Abgabe der Erklärungen nicht oder unvollständig, so kann die Anmeldung nicht bekannt gemacht werden und es ist mit ihrer Zurückweisung zu rechnen.

Die vorgeschriebenen Proben sind einzureichen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 p.

Dr. Donle
Dr. Donle

- 1 Beschreibung P.A.Nr. 691 628 /
- 1 Nachtrag P.A.Nr. 171 391 /

Ze

387.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Registered Office: Frankfurt am Main, Germany. Branches: Berlin, Hamburg, Cologne, London, Lyons, Paris, Rotterdam, St. Petersburg, Vienna, Zurich, etc. Capital: 100,000,000 Mark. Shares: 100,000,000. Dividend: 5% p.a. (subject to approval of the Board of Directors). Prospectus available on request.

1. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Verfahren zur Herstellung von N-Vinylimidazol

Unser Zeichen: 1011/11

Ludwigshafen, den 10. September 1938. KL. 1

Verfahren zur Herstellung von N-Vinylimidazol

Zur Umwandlung von Imidazolen in N-Vinylimidazol lagerte man bisher an Imidazol, Äthylendioxyd an und führte an erhaltene N-Oxäthylimidazol mit konzentriertem Jodwasserstoff in das N-Jodäthylimidazol über oder lagerte man Äthylendioxydhydrin an Imidazol an und spaltete dann aus der Halogenäthylimidazolen mit methylalkoholischem Kali Halogenwasserstoff ab.

Es wurde nun gefunden, dass man N-Vinylimidazole wesentlich einfacher Weise in einem einzigen Reaktionsgang erhalten kann, wenn man Acetylen auf Imidazole in Gegenwart alkalisch reagierender Stoffe und bzw. oder Zink- oder Cadmiumsalze organischer Säuren als Katalysatoren bei erhöhter Temperatur einwirken lässt. Als alkalisch reagierende Stoffe sind in erster Linie die Oxyde und Hydroxyde von Alkali- und Erdalkalimetallen oder auch stark alkalisch reagierende Salze dieser Metalle mit schwachen Säuren zu nennen. Zweckmäßig verwendet man dies alkalisch reagierenden Stoffe gemeinsam mit Zink- oder Cadmium-

salze organischer Säuren. Man kann diese letztgenannten Salze aber auch für sich allein verwenden. Es eignen sich auch Alkalizinkate. Häufig ist es noch von Vorteil, wenn man alkalisch reagierender Stoffe und bzw. oder Zink- oder Cadmiumsalze in Gegenwart geringer Mengen tertiärer organischer Stickstoffbasen verwendet. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich gesteigert. Die anzuwendende Temperatur ist je nach den Katalysatoren verschieden. Am günstigsten haben sich Temperaturen zwischen 100 und 180° erwiesen, jedoch tritt die Reaktion häufig auch schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch bei höherer Temperatur grösser als bei niedriger.

Es ist überraschend, dass sich Imidazole durch Anlagerung von Acetylen so glatt in Vinylverbindungen verwandeln lassen: bei der gleichen Arbeitsweise tritt nämlich bei den meisten Aminen oder organischer Stickstoffbasen keine Bildung der entsprechenden Vinylverbindungen ein. Es ist lediglich bekannt, dass man Pyrrol und den Pyrrolring enthaltende organische Verbindungen und Diarylamine durch Behandeln mit Acetylen in Gegenwart von Alkali und gegebenenfalls ^{und:} Mitverwendung von Zink- oder Cadmiumverbindungen in die entsprechenden N-Vinylverbindungen überführen kann.

Die N-Vinylimidazole sind leicht nach den für die vorerwähnten N-Vinylverbindungen bekannten Verfahren polymerisierbar und liefern Polymerisate, die sich mit Vorteil in der Industrie der Lacke und plastischen Massen verwenden lassen.

Beispiel

In ein Druckgefäß von 1 Liter Inhalt mit Rührvorrichtung werden 1 kg Benzimidazol, 0,8 kg Tetrahydrofuran, 10 g Kaliumzinkat und einige Tropfen Pyridin gegeben. Dann werden 10 Atmosphären Stickstoff aufgebracht und das Ganze wird auf 100° erwärmt. Nun presst man Acetylen auf, bis der Druck auf 10 Atmosphären gesteigert ist und erhitzt auf 140°. Bei dieser Reaktion jeweils verbrauchtes Acetylen wird durch Nachpressen von frischem Acetylen ersetzt. Nach etwa 4-5 Stunden sind etwa 90 % der berechneten Menge Acetylen aufgenommen. Die weitere Acetylenaufnahme erfolgt nur noch sehr langsam. Es empfiehlt sich deshalb, die Reaktion zu diesem Zeitpunkt zu beenden. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch von Katalysator abfiltriert, das Tetrahydrofuran abdestilliert und das entstandene N-Vinylbenzimidazol unter 12 mm Quecksilberdruck destilliert. Zwischen 140 und 150° geht es als wasserklare Flüssigkeit über. Sein Pikrat schmilzt bei 194°. Durch nochmalige Destillation unter 12 mm Druck erhält man bei 144-148° ein analysenreines Produkt.

In gleicher Weise kann man das N-Vinyl-1,6-Naphthimidazol herstellen. Es tritt dabei jedoch schon teilweise Polymerisation ein.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von N-Vinylimidazolen, dadurch gekennzeichnet, dass man Acetylen in Gegenwart alkalischer reagierender Stoffe und bzw. oder Zink- oder Cadmiumsalze organischer Säuren als Katalysatoren auf Imidazole bei erhöhter Temperatur einwirken lässt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1. 05. 0-

11. 7. 19

In die Aufschlammung von 20 g. 2-Methyl-2-naphthol, 10 g. Kalium, 0,5 g. Zinkoxyd und 10 g. Natriumacetat wird 10 g. trockenes Nitrobenzol gegeben. Die Mischung wird bei 150° C. in einem Acetylen-Sauerstoff-Ochloch bei 20 g. Druck für 2 Stunden gepresst. Dann wird das Gemisch abgepresst und das Filtrat durch Verdampfen mit Wasser verdünnt. Die Lösung enthält ein wenig Nitrobenzol, welches durch Abdestillieren entfernt wird. Das verbleibende Nitrobenzol wird durch Abdestillieren entfernt. Das verbleibende Nitrobenzol wird durch Abdestillieren entfernt. Das verbleibende Nitrobenzol wird durch Abdestillieren entfernt.

21.

In ein Gemisch von 10 g. 2-Methyl-2-naphthol, 10 g. Kalium, 0,5 g. Zinkoxyd und 10 g. Natriumacetat wird 10 g. trockenes Nitrobenzol gegeben. Die Mischung wird bei 150° C. in einem Acetylen-Sauerstoff-Ochloch bei 20 g. Druck für 2 Stunden gepresst. Dann wird das Gemisch abgepresst und das Filtrat durch Verdampfen mit Wasser verdünnt. Die Lösung enthält ein wenig Nitrobenzol, welches durch Abdestillieren entfernt wird. Das verbleibende Nitrobenzol wird durch Abdestillieren entfernt. Das verbleibende Nitrobenzol wird durch Abdestillieren entfernt.

Beispiel

9 g 2- γ -Oxypropylbenzimidazol (aus o-Phenylendiamin und Butyrolacton werden mit 50 oder 100giger methylenalkoholischer Kalilauge zur Trockne gedampft, das so erhaltene trockene Kaliumsalz wird mit 93 g 2- γ -Oxypropylbenzimidazol, 4 g pulverisierten Kaliumhydroxyd, 2 g Zinkacetat, 2 g Tierkohle und etwas Pyridin in 0,89 kg Tetrahydrofuran aufgeschlösset. Bei 140° werden in einem Autoklaven 8 Atm. Stickstoff und 10 Atm. Acetylen aufgepresst und wird die zur Sättigung Acetylen nachgepresst. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergibt 51 g eines viskosen Produktes, das bei 10 mm zwischen 210 und 222° übergeht und beim Verreiben mit Dioxan erstarrt. Schmelzpunkt 112-114°. Das Produkt stellt das E-Vinyl-2- γ -oxypropylbenzimidazol dar.

Beispiel

80 g 1',2'-Naphtho-4,5-imidazol werden mit 5 g 1',2'-Naphtho-4,5-imidazolkalium, 2 g Kaliumhydroxyd, 1 g Zinkoxyd, 1 g Tierkohle und 2 Tropfen Pyridin in 100 ccm Tetrahydrofuran bei 130° in der Schüttelbombe mit Acetylen gesättigt. Durch Zugabe weiteren Tetrahydrofurans und Erhitzen werden die organischen Bestandteile in Lösung gebracht. Man filtriert von anorganischen Bestandteilen und befreit das Filtrat vom Lösungsmittel. Der Rückstand destilliert unter 5 mm Druck bei 219 bis 230°. Das so erhaltene E-Vinyl-1',2'-naphtho-4,5-imidazol schmilzt zwischen 30 und 38°. Ausbeute 34 g. Der Schmelzpunkt des Pikrates liegt bei 210 - 211°.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

(doppelt)

3880 ✓

LG. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung
26. Februar 1940

Dr. hr/B.

21. Februar 1940

O.Z. 11 787 - J. 65 644 IVc/12 p - Deutschland.
Verfügung des Reichspatentamts vom 14.12.1939.

Zur Erledigung obiger Verfügung geben wir Ihnen folgende Unterlagen:

Zu Absatz 1.

Zu Absatz 1 der Verfügung nennen wir Ihnen folgende Literaturstellen:

DEP. 618 120 (O.Z. 8282),
DEP. 636 213 Zusatz zu DEP. 618 120 (O.Z. 8744),
REISEHRIMMER: J.pr.Chem. 102, S. 45.

Zu Absatz 2.

An weiteren Beispielen geben wir Ihnen nachstehend die Darstellung von

1-X-Vinyl-imidazol-(glyoxalin)	Beispiel 2,
1-X-Vinyl-2-C-methylbensimidazol	" 3,
1-X-Vinyl-2-C- α -oxypropylbensimidazol	" 4,
1-X-Vinyl-1'.2'-naphtho-4.5-imidazol	" 5.

Beispiel 2.

25 g Glyoxalin, 5 g Glyoxalinalium, 0,5 g Zinkoxyd, 1 g festes Kaliumhydroxyd werden in 100 g getrocknetem Dioxan aufgeschlämmt und in einer Schüttelbombe bei 150° mit Acetylen-Stickstoff-Gemisch bis zur Sättigung mit Acetylen aufgepresst. Nach dem Absaugen von Anorganischen wird das Filtrat vom Dioxan durch Vakuumdestillation befreit. Mit Annahme eines geringen Rückstandes destilliert fast alles bei 13 mm Hg und 78 bis 79° als wasserhaltige Flüssigkeit.

Durchschlag

LG. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

3881

Patent-Abteilung
O.Z. 11 787 - J. 65 644 IVc/12 p - Deutschland.

21.2.40

II

Patent-Abteilung 21.2.40 II
O.F. 11 787 - J. 65 644 IVa/12 p. - Deutschland.

serklare Flüssigkeit mit auffallendem Basengeruch, der etwa an Isonitril erinnert. Sie stellt nach Analyse das Vinylglyoxalin.

Beispiel 1.

216 g o-Phenylendiamin werden in 250 g Eisessig zwischen 50 und 70° vorsichtig eingetragen und 2 Stunden gekocht. Bei 50° wird der Eisessig in Vakuum abgedampft und der Rückstand im nieder angelegten Claisenkolben unter dem Vakuum der Ölpumpe destilliert. Der Hauptanteil geht bei etwa 200° unter 2 mm über (202 g; Theorie 264 g). Smp. zwischen 189° und 205°. Man kann das mit Eisessig umgesetzte Diamin auch in überschüssigem konzentriertes Ammoniak mit Vorsicht eintragen. Dabei fällt der größte Teil des freien 2-Methylimidazols flockig aus. Abwaschen, neutral waschen und trocknen ergeben in etwas schlechterer Ausbeute als oben ein gutes Rohprodukt. Der Smp. des Pikrats des nach der Destillationsmethode dargestellten 2-Methylimidazols liegt bei 211° und lässt sich durch weitere Umkristallisation nicht mehr erhöhen.

Analysen:	gef.	C = 46,29
		H = 3,12
		N = 18,55
	ber. C ₁₄ H ₁₁ O ₇ N ₃ (361)	C = 46,34
		H = 3,04
		N = 19,35

Vinylierung des 2-Methylimidazols:

440 g 2-Methylimidazol, 25 g 2-Methylimidazolkalium, 0,5 g Piperidin, 4 g Tierkohle, 5 g Zinkoxyd werden mit 1,5 kg trockenem Tetrahydrofuran bei 130° mit Acetylen auf die übliche Art in Mikrostücken aufgepresst. Die Aufarbeitung wie in Beispiel 1 ergibt 360 g in Vakuum destilliertes reines N-Vinyl-2-methylimidazol, Smp. 36,5°; Kp. 1,5 mm = 152°; Pikrat Smp. 207/208° aus Methanol.

Analysen: Pikrat	gef.	C = 49,53
		H = 3,50
		N = 17,42
	ber. C ₁₆ H ₁₃ O ₇ N ₃ (387)	C = 49,60
		H = 3,37
		N = 18,0%

Durchschlag

Patent-Abteilung 21.2.40 III
O.F. 11 787 - J. 65 644 IVa/12 p. - Deutschland.

Patent-Abteilung

Pat.-Nr. 197-1-62 644 IVa/12 p. - Deutschland.

21.2.40

III

Beispiel 4.

5 g N-1-Oxypropylbenzimidazol ($C_{10}H_{12}O_2$, NO 176) werden mit 30 cm³ 10%iger methyalkoholischer Kalilauge zur Trockne gedampft und das trockene Kalisalz zu 95 g N-1-Oxypropylbenzimidazol, 4 g Kaliumhydroxyd pulverisiert, 2 g Zinkacetat, 2 g Tierkohle mit etwas Pyridin in 0,89 kg Tetrahydrofuran gegeben. Bei 140° werden in Rührschalen 5 atm. Stickstoff und 16 atm. Acetylen aufgesaugt und das Acetylen bis zur Sättigung nachgesaugt. Die Aufarbeitung ergibt 51 g eines viskosen Produktes, das bei 10 mm zwischen 210 und 222° übergeht und analysenrein ist.

gef.	C = 71,27
	H = 6,99
	N = 13,85
ber. $C_{12}H_{14}O_2$ (202)	C = 71,29
	H = 6,93
	N = 13,66

Emp. des mit Natrium verriebenen Produktes: 112 - 114°.

Den Reaktionen nach liegt das N-Vinyl-p-oxypropylbenzimidazol vor.

Beispiel 5.

20 g 1',2'-Naphtho-4,5-imidazol werden mit 5 g 1',2'-Naphtho-4,5-imidazolkalium, 2 g Kaliumhydroxyd, 1 g Zinkoxyd, 1 g Tierkohle und 2 Tropfen Pyridin in 100 cm³ Tetrahydrofuran bei 130° in der Behälterwanne mit Acetylen gesättigt. Bei einem Vakuum von 130 mm² werden 61 atm. aufgenommen (= etwa 6,5 Liter). Mit Tetrahydrofuran werden die organischen Bestandteile heiß in Lösung gebracht, von anorganischen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand destilliert im Vakuum von 5 mm bei 219 bis 230°. Man erhält wieder einen weichen Körper, der zwischen 30 und 38° schmilzt und analysenrein ist. Ausbeute 34 g.

Das Produkt ist massenverständlich schwer in Methanol, und in Aceton löslich; aus heissem Natrium kann es umkristallisiert werden.

ber. 210 - 211° $C_{19}H_{15}O_2N_2$ (435) ber. N = 16,59, H = 6,07,
gef. N = 16,35, H = 5,89.

-/-

Durchschlag

3883

IG FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung
Q-2-11-787-3-65 644 IVc/12 p - Deutschland. 21-2-40 IV

zu Absatz 3.

Der Grund, weshalb bei Gegenwart von Tetrahydrofuran gearbeitet wird, ist der, dass die zu vinylierenden Verbindungen in Tetrahydrofuran leichter als in anderen Lösungsmitteln löslich sind. Die Reaktion ist selbstverständlich nicht auf die Verwendung von Tetrahydrofuran allein beschränkt.

J. J. Schenk
Soll
R

Durchschlag

1187 76
21. 04. 1939
Bismarck
H. Müller

3885

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

Dr. Niemann

Abschrift/Soht.

I.G. Wolfen, Patent-Abt. Photo und Kunstseide.

Dr. Schlichting

An die I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Patentabt. Ludwigshafen.

Betreff: I. 65 644 IV c/ 22 p - O.Z. 11 787.

Wir bitten, die zuständige Stelle zu veranlassen, wenn möglich an
unser Sensibilisierungs-Technikum eine Probe von ca. 20 g l-Vinyl-
2-methyl-benzimidazol zu übersenden.

Patentabteilung Photo und Kunstseide
gez. Unterschrift

Dr. Schlichting
29. Nov. 1939

29 Nov 1939
P. 2327

Durchschlag

3885A

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

Patentabteilung

3885A

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

Patentabteilung

-7.587-

Dr. Hx/Ri. 6. Sept. 1939

Neuanmeldung.

Anbei erhalten Sie den Entwurf zu einer Neuanmeldung
betr.:

"Verfahren zur Herstellung von N-Vinylimidazol" mit der Bitte um Prüfung u. weitere Behandlung.

gez. A. Hrubesch
" Schl(ichting)

Anlage.

Ist als Zusatzanmeldung zu den N-Vinylpatenten einzureichen.

gez. Reppe.

Durchschlag

280-1004-329

3886

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

Entwurf.

6.9.39. -
Dr. Hx/Ri.

Neuanmeldung!

Entwurf.

6.9.39. -
Dr. Hr/Ri.

Neuanmeldung!

"Verfahren zur Herstellung von N-Vinylimidazolen".

Das Einführen einer N-Vinylgruppe bei den Imidazolen ist nach den bis jetzt zur Verfügung stehenden Methoden ziemlich umständlich. Die üblichen Verfahren bestehen darin, dass man an Imidazole Äthylenoxyd oder Äthylenchlorhydrin anlagert. Man erhält das Oxyäthyl-N- bzw. das Halogen-N-imidazol. Das Oxyäthyl-N-imidazol muss mit konz. Jodwasserstoff erst in das Halogenid übergeführt werden, welches dann mit methylalkoholischem Kali unter Jodwasserstoffabspaltung in das Vinylderivat verwandelt werden kann (Meisenheimer u. Wieger, Journal f.prakt.Chemie 102, S.45). Es wurde nun gefunden, dass man "N-Vinylimidazole" in einem Reaktionsgange erhalten kann, wenn man Imidazole in Gegenwart von Katalysatoren mit Acetylen behandelt. Der Vorteil des neuen Verfahrens besteht darin, dass es möglich ist + bei Anwesenheit von alkalischen Katalysatoren oder unter den Reaktionsbedingungen basisch wirkender Verbindungen von II-wertigen Metallen + mit und ohne Lösungsmittel durch Aufpressen oder Einleiten von Acetylen in dem Masse, als es verbraucht wird, direkt die N-Vinylverbindungen der Imidazole darzustellen. Dabei spielt die Höhe der Temperatur

- 2 -

Durchschlag

274-304-77

keine sehr grosse Rolle, sodass je nach der Katalysatorzusammenstellung die Vinylierung oft schon bei gewöhnlicher

keine sehr grosse Rolle, sodass je nach der Katalysatorenzusammenstellung die Vinylierung oft schon bei gewöhnlicher Temperatur einsetzt. Nach oben sind die Reaktionstemperaturen durch das Einsetzen der Polymerisation beschränkt. Als sehr günstig haben sich jedoch Temperaturen zwischen 100 u. 180° erwiesen.

Die N-Vinylimidazole können meist nach dem Abfiltrieren des Katalysators sofort durch Destillation im Vakuum von noch unwesentlichen Beimengungen befreit werden. Die erhaltenen N-Vinylimidazole sind leicht polymerisierbar und liefern dabei nach den für ~~alle~~ anderen N-Vinylverbindungen bekannten Verfahren feste oder plastische Polymerisate, die sich mit Vorteil in der Industrie der Lacke und plastischen Massen verwenden lassen.

Beispiel:

Man presst in 4 Ltr.-Rührautoklaven 1 kg Benzimidazol in 0,8 kg Tetrahydrofuran 15 g Zinkat-Katalysator (hergestellt aus Zinkoxyd und Kaliumhydroxyd), einige Tropfen Pyridin mit 10 Atü

- 3 -

Durchschlag

275-224-778

Stickstoff auf und erwärmt auf 100°. Mit Acetylen erhöht man nun den Druck auf 25 Atü und geht mit der Temperatur weiter auf 140°. In 4 - 5 Stunden sind 80 - 90% des nötigen Acetylens aufgenommen, während die restliche Aufnahme nur langsam erfolgt. Es ist ratsam, hier den Versuch zu unterbrechen. Man filtriert vom Katalysator, destilliert das Tetrahydrofuran weg und erhält das N-Vinylbenzimidazol durch Vakuumdestillation bei einem Druck von 12 mm in der Fraktion zwischen 140 und 150° als wasserklare Flüssigkeit. Schmelzpunkt des Pikrats 194°. Nochmalige Destillation liefert es analysenrein. $K_p_{12} = 144 - 148^\circ$.

Beim 1,8-Naphthimidazol (Berimidin) erhält man unter gleichen Bedingungen das N-Vinylderivat in schon teilweise polymerisierter Form.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von N-Vinylimidazolen, dadurch gekennzeichnet, dass man Imidazole mit Acetylen in Gegenwart von Katalysatoren behandelt.

Durchschlag

TITLE PAGE

11795
Aug. 1939 - May 1940 Herstellung von Dinitrilen.
Preparation of dinitriles.
Frame Nos. 3889 - 3997

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

3889

3889

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

An Hauptlaboratorium

Handwritten notes:
402
K
Wasser
K
K

Handwritten:
Dr. B. B. B.

Ihre Zeichen Dr. Krö/Dr. Han/Er	Ihre Nachricht vom 4.3.1940	Unsere Zeichen Et/M	Tag 8. März 1940
------------------------------------	--------------------------------	------------------------	---------------------

Betreff O.2.11 795 - I.65 682 IVd/12o - Deutschland
Verfügung vom 27. Jan. 1940

Handwritten:
15/3

Wir sehen leider keine Möglichkeit, auf die vorliegende Anmeldung ein gültiges Patent zu erhalten. Die Umwandlung der Cyan-valeriansäure in Adipinsäure-nitril ist aus dem entgegengehaltenen amerikanischen Patent 2 144 340 bekannt. In der vorliegenden Anmeldung sind Cyanbuttersäure und Cyanvaleriansäure nebeneinander als für das Verfahren in gleicher Weise geeignete Ausgangsmaterialien genannt, und es ist auch nicht ersichtlich, daß bei der Cyanbuttersäure irgendwelche Schwierigkeiten oder ein andersartiger Reaktionsverlauf zu erwarten gewesen wären. Die bloße Feststellung, daß bei ihr das gewünschte Ergebnis ebenfalls erzielt wird, ist nicht schutzfähig. Die Tatsache, daß Cyanbuttersäure jetzt leicht zugänglich ist, ändert nichts daran, daß das vorliegende Verfahren gegenüber der amerikanischen Patentschrift 2 144 340 nicht mehr patentfähig ist. Wir schlagen daher vor, die Anmeldung zurückzuziehen, zumal uns das amerikanische Patent nicht daran hindert, Glutarsäuredinitril aus Cyanbuttersäure herzustellen. Überdies erhalten wir auf ein ev. entsprechendes deutsches Patent von DuPont, wenn eine Anmeldung vorliegen sollte, Lizenz im Rahmen des Superpolyamidvertrages.

Handwritten:
Einholt

Handwritten:
Klein

3890

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung!

6. März 1940

Dr. Krö/Dr. Man/fr. 4. März 1940.

O.Z. 11795 - I.65 682 IVb/12 o - Deutschland.

Verfügung des Reichspatentamts vom 27. Jan. 1940.

Nach dem entgegengehaltenen U.S.A.-Patent 2 144 340 ist das von uns angemeldete Verfahren für die Herstellung der Adipinsäure genau vorgeschrieben.

Es ist nun zu prüfen, ob eine Patentfähigkeit noch vorliegt, wenn man das Verfahren auf die leicht zugängliche Cyanbuttersäure beschränkt.

*Dr. Krö
" Man
" (Ripp)*

Durchschlag

Reichspatentamt

Berlin SW61, den
Einschreib. Nr. 97-103

27. Januar 1940

3890
Dr. Man

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 27. Januar 1940
Einführer Straße 97-103
Fernsprecher: 17 48 21

Dr. Hoffmann
3897

Patentzeichen: J 65 682 IVa/ 12 o

Klassifizierung:

Chemische Erfindung bei dem Charakter
mit Substanzen in Verbindung.

Verfahren, Erfindung,
Dreißigste: 92. 2. Klasse.

Erfindung: 200 73 bei dem Chemischen Reichspatentamt
und Chemisches Reichspatentamt.

Dr. Seiden: O. Z. 11795 Ia/O.

Am

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen a/Rh

Hauptlaboratorium

Handwritten signatures and initials

Patent

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Herstellung von Dinitrilen", eingegangen am 25. September 1939.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12 o durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen z w a i Monaten sich zu äußern.

Gegenüber der bekannten Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Leiten von Ammoniak zusammen mit Adipinsäureimid oder der isomeren ω -Cyanvaleriansäure in Dampfform bei 320 - 400° über Wasser abspaltende Beschleuniger gemäß der amerikanischen Patentschrift 2 144 340 (vgl. a. a. O., insbesondere den Anspruch 1) läßt das angemeldete Verfahren weder eine einwandfreie Abgrenzung noch, soweit es in dieser Patentschrift nicht völlig vorherbeschrieben ist, bestimmte patentbegründende Merkmale erkennen.

Eine Bekanntmachung der Anmeldung erscheint daher auf Grund der eingereichten Unterlagen nicht möglich.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

Die vorliegende Patentschrift ist eine Kopie der Originalpatentschrift, die dem Reichspatentamt am 25. September 1939 eingereicht wurde.

0 5 6

Einreiben

Handwritten signature: Dr. Hoffmann

8. Feb. 1940

Die sachliche Auswertung auf dieses Bescheid ist nur in einfacher Ausfertigung einzureichen; für neue Unterlagen (Beschreibung, Ansprüche, Erläuterungen) sind dagegen 2 Ausfertigungen erforderlich.
Die in diesem Bescheid gefetzte Frist beginnt mit der Zustellung. Auf Verlangen dieses Frists können nur bei ausreichender Begründung durch die Beibringung von Belegen geänderter Begründung bewirkt werden. (S. Bekanntmachung betr. Gewährung von Fristen im Patentrechtsverfahren vom 18. Januar 1935, abgedruckt im Blatt für Patente, Marken und Zeichenwesen 1935, Seite 6.)

Patentamt
1939 50000

Die günstigsten Temperaturen liegen zwischen 250 und 375°. Das Verfahren kann auch in ununterbrochenem Betrieb sowie bei vermindertem oder erhöhtem Druck durchgeführt werden.

Beispiel.

Cyanbuttersäure wird mit der 6-fachen Menge Ammoniak bei 325° verdampft und das Gemisch der Dämpfe bei der gleichen Temperatur über erhitztes Kieselgel geleitet. Man erhält neben Wasser ein Öl, das zu über 80 % aus Glutarsäuredinitril (Siedepunkt bei 17 mm Druck 149 bis 150°) besteht.

Patentanspruch.

Herstellung von Dinitrilen, dadurch gekennzeichnet, dass man Cyancarbonensäuren oder ihre funktionellen Abkömmlinge oder die mit den Cyancarbonensäuren isomeren Dicarbonsäureimide in Gegenwart von Ammoniak bei Temperaturen zwischen 250 und 450° über wasserabspaltende Katalysatoren leitet.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

K
O
D
A
K

97

3894

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

10. Aug. 1939
10 35 K

d. 9. August 1939.

Herrn Direktor Dr. Hoppe

Kennzeichnung.

Anliegend übergeben wir Ihnen den Entwurf zu einer neuen Patentschildung, betr.: "Verfahren zur Herstellung von Dinitriren" zur gefl. weiteren Bearbeitung.

Anlage.

geg. Klopfer
"Auchsen
"Herrmann)

Durchschlag

3895

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Entwurf.

Ludwigshafen a/Rh., den 9. August 1939.

Dr. Kröb/b

Neuanmeldung.

Betreff: Verfahren zur Herstellung von Dinitrilen.

Es wurde gefunden, dass man in guter Ausbeute Dinitrile erhält, wenn man Cyankarbonsäuren, deren Derivate, wie Ester oder Amide und, soweit die Cyankarbonsäuren zur Imidbildung befähigt sind, deren Imide in Dampfform bei Gegenwart von Ammoniak bei Temperaturen zwischen 250 - 450° über wasser-
absplittende Katalysatoren leitet.

Das Verfahren ist von besonderer technischer Bedeutung, da die Cyankarbonsäuren in bequemer Weise mit ausgezeichneter Ausbeute durch Aufspaltung von Laktonen mit Alkalicyaniden zugänglich sind.

Als Ausgangsmaterialien kommen z.B. in Frage Cyanbuttersäure, Cyanvaleriansäure, Cyanmethylbuttersäure u.s.w., deren Ester oder Amide, Glutarimid.

Als Katalysatoren eignen sich die gebräuchlichen wasser-
absplittenden Katalysatoren besonders Kieselgel. Die Reaktion lässt sich mit der zur Amidbildung nötigen Menge Ammoniak durchführen, doch wendet man zweckmässig einen Überschuss an.

-/-

Durchschlag

Die günstigsten Temperaturen liegen zwischen 250 - 375°.

Das Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich, bei niederen und höheren Drucken durchgeführt werden. Zur besseren Ausnutzung des Ammoniaks arbeitet man kontinuierlich, indem man das Ammoniak im Kreislauf anwendet.

Beispiel.

Cyanbuttersäure wird mit der 6-fachen Menge Ammoniak in einem Verdampfer bei 325° verdampft und die Dämpfe über einen auf 325° erhitzten Kieselgel geleitet. Im Kondensat erhält man neben dem abgespaltenen Wasser ein Gel, welches zu über 80 % aus reinem Glutardinitril vom Kp. 149 - 150° besteht.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Dinitrilen, dadurch gekennzeichnet, dass man Cyankarbonsäuren, deren Derivate, wie Ester oder Amide, oder, soweit die verwendeten Cyankarbonsäuren zur Imidumlagerung befähigt sind, deren Imide bei Gegenwart von Ammoniak bei Temperaturen zwischen 250-450° über wasserabspaltende Katalysatoren leitet.

Anmerkung:

Beispiele von Derivaten, wie Imid, Ester und anderen Cyankarbonsäuren werden nachgereicht.

M. H. Böhm
München

Durchschlag

TITLE PAGE

11803
Ang. 1939 - Jan. 1942 Verfahren zur Herstellung von
Aldehyden.
Preparation of aldehydes.

Frame Nos. 3898 - 3933

11803 72

Reichspatentamt

1 65 720 IVa/12 o

3898

Verf. 67361, den 30. November 1941.

Dat. 25.11.41

1803 72

3898

Reichspatentamt

Berlin ~~OT~~ 61, den 30. November 1941.
Deutscher Erfindungs- und
Patentgesetz vom 17. 10. 21

Anmeldungsnummer: 1 65 720 IVa/12 o

Geschäftsnummer D.M.: 546 004

I.G. Farbenindustrie
Akt. Ges. Pat. Abt.

Die Rechte sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

Hauptlaboratorium
10. 1. 42

Ludwigshafen a. Rh.

Veröffentlichungsnummer: 1/159

Telefonnummer: 93-2 Berlin

Postfach: 20073 bei der Reichspostverwaltung
und Fernsprechanstalt, Berlin.

Zur Zahlung: O.Z. 11 803.

B e s c h l u ß

Auf die Anmeldung der I.G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,
Frankfurt, Main

wird ein vom 3. Oktober 1939 an laufendes Patent unter der
Bezeichnung: "Verfahren zur Herstellung von Aldehyden"

auf Grund der ausgelegten Unterlagen erteilt.
Gemäß § 2 Absatz 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Er-
klärung abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Protektorat
Böhmen und Mähren erstrecken soll.
Das Patent führt die Nummer

717062

Die Priorität der Anmeldung ist

in Anspruch genommen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Handwritten signature

G. D. G.

MII

Zust. Amt - KEGELER

mit Sachungsbelehrung
D. 12 o

Pat. 16 a, (3) (alt)
3. 1939. 3000

1803 72

3898

Reichspatentamt

Berlin ~~OT~~ 61, den 31. Oktober 1940.
Deutscher Erfindungs- und
Patentgesetz vom 17. 10. 21

Anmeldungsnummer: 1 65 720 IVa/12 o

Patentamt

3899

Bonn EB 61, den 31. Oktober 1940

65 720 IVB/12 o

I. G. Farbenindustrie

Akt.-Ges., Pat.-Abtlg.

in Ludwigshafen a. Rh.

Hauptlaboratorium

Dr. Frieschmann

Beschluss

Die Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Frankfurt a. Main ist bekanntgemacht, und zwar in der Klasse 12 o, Gruppe 7/03 mit der Bezeichnung:

„Verfahren zur Herstellung von Aldehyden“.

Anmeldetag ist der 2. Oktober 1939.

Gemäß § 2 Absatz 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

Die Bekanntmachung erfolgt nach Ablauf der beantragten, mit der Zustellung dieses Beschlusses beginnenden Ansetzungsfrist von drei Monaten. Wegen Zahlung der Bekanntmachungsgebühr siehe Anlage. Für die Ansetzung auf länger als 3 Monate bedarf es einer Begründung.

Zur Auslegung sind bestimmt unter Genehmigung der beantragten Änderung der Beschreibung, Erfindernennung, eingegangen am 17. August 1940; Beschreibung und 2 Patentansprüche, eingegangen am 17. August 1940.

Erklärung in betreff Schutzrechtserstreckung auf das Protektorat Böhmen und Mähren, eingegangen am 30. Juli 1940.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

Dr. Schmals

Antf. 18.11.18

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 3900
Patentabteilung

O. 2. 11803

Hauptlaboratorium

16. Aug. 1940

An den
Reichspatentamt,

Dr. Trietschmann

Berlin.

Patentabt. ^{II} ~~III~~ / W. 46 August 1940.
I. 65 720 IV 6/12 o - "Verfahren zur Herstellung von Aldehyden."
auf den Antebescheid vom 28. März 1940.

Mit der von der Prüfungsstelle vorgeschlagenen Fassung der ausliegenden Unterlagen erklären wir uns einverstanden. Wir übersenden in der Anlage Reinschriften einer entsprechend geänder- ten Beschreibung, in die auch ein Hinweis auf die Herstellung des Essig-Niacins aufgenommen wurde. Ferner wurde der vorgeschlagene Anspruch 2 unverändert aufgenommen.

Die als entbehrlich bezeichneten Anlagen haben wir hier zurückbehalten.

Gleichzeitig übersenden wir die Erfindererklärung.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez: Holdermann ppa. Braun

ANLAGE
Reinschriften: (doppelt)
Erfindererklärung.

Durchschlag

16. Aug. 1940

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 3901
Patentabteilung

3901

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

C.P. 11805

1.65 780 IVa/12 a20. September 1939.
16. August 1940. Br/VVerfahren zur Herstellung von Aldehyden.

Bei der katalytischen Hydrierung von Alkoholen der Acetylenreihe von der allgemeinen Zusammensetzung



wobei R_1 Wasserstoff, ein Kohlenwasserstoffrest oder einen durch eine Hydroxylgruppe substituiereten Kohlenwasserstoffrest, z.B.

$-CH_2OH$ oder $-CH_2-CH_2OH$, bedeutet, erhält man je nach den Reaktionsbedingungen gesättigte Alkohole oder Alkohole der Olefinreihe. Die letztgenannten, teilhydrierten Verbindungen entstehen vorzugsweise bei Verwendung von Hydrierungskatalysatoren, die in ihrer Wirksamkeit geschwächt sind.

Es wurde nun gefunden, dass man bei der Hydrierung der oben gekennzeichneten Alkohole der Acetylenreihe in unerwarteter Weise nicht die entsprechenden hydrierten Alkohole, sondern in ausgezeichneter Ausbeute Aldehyde von der allgemeinen Zusammensetzung



erhält, wenn R_1 die oben angegebene Bedeutung hat, wenn man saure Hydrierungskatalysatoren verwendet oder mit nicht sauren Hydrierungskatalysatoren in saurem Mittel arbeitet.

- Bis

Durchschlag

3902

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

11805

Die verwendeten Katalysatoren müssen verhältnismäßig wenig wirksam sein, d.h. sie sollen die Aufnahme nur eines Mols Wasserstoff durch ein Mol des Alkohols bewirken. Geeignet ist beispielsweise fein verteiltes metallisches Palladium, das durch Reduktion seines Chlorids oder Nitrates hergestellt ist, oder fein verteiltes metallisches Eisen (auch sogenanntes Ramsy-Eisen; vgl. D.R. 206, Seite 606, Zentralblatt 1936, II, Seite 3797.), durch Giftwirkung geschwächtes Nickel oder Mischungen aus Palladium und Eisen.

Die Metalle werden zweckmäßig auf Träger, wie Bimsstein, Kieselsäuregel oder Kieselgur, aufgetragen. Für das Arbeiten in der Gasphase müssen die Katalysatoren sauer sein, d.h. es muss ihnen von der Herstellung her noch etwas Säure anhaften, oder man muss ihnen etwas Säure zufügen, oder man muss sie auf saure Träger, z.B. Kieselsäure, aufbringen. Durch geeignete Wahl des Katalysators und des Trägers ist es möglich, dass nur wenige Hundertteile teilesäure oder völlig hydrierter Alkohole entstehen.

Hydriert man in flüssiger Phase, so kann man ebenfalls durch Verwendung saurer, wenig wirksamer Hydrierungskatalysatoren die Aldehyde in guter Ausbeute erhalten. Es ist aber auch möglich, nicht saure Katalysatoren zu verwenden, wenn man die Viskosität, in der die Hydrierung stattfindet, anpasst. Der pH-Wert der Lösung liegt zweckmäßig zwischen 2 und 6.

Die Hydrierungsbedingungen können in weiten Grenzen geändert werden. Sie richten sich in einzelnen nach den Erfordernissen der zu hydrierenden Verbindung. Zweckmäßig wird bei Temperaturen zwischen 50° und 200° und bei Durchsätzen von 50 g bis 1000 g je Stunde und Liter Katalysatorraum gearbeitet. Die Hydrierung in der Gasphase kann in Anwesenheit von Verdünnungsgasen oder -dämpfen ausgeführt werden. Auch beim Arbeiten in der flüssigen Phase verfährt man zweck-

Durchschlag

mäßig

3903

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

- 3 -

11803

weinig Verdünnungsmittel an, z. B. Wasser oder organische Lösungsmittel, in denen sich der Alkohol löst und die selbst bei der Hydrierung keine Veränderung erleiden. Man kann das Verfahren auch bei erhöhtem Druck ausführen.

Beispiel 1.

Als Katalysator wird Palladium auf einem sauren Träger verwendet. Man stellt ihn in folgender Weise her: 5 g Palladiumchlorid werden in 200 g Wasser aufgelöst und mit 500 g Kieselgur (mit etwa 3% Eisen und 1,7% SO_2) angerührt. Der Brei wird eingedampft und das Pulver zu Pastillen gepresst. Diese werden bei 200° im Wasserstoffstrom reduziert.

In einem elektrisch auf 150° gehaltenen Verdampfer werden stündlich 30 g einer Mischung von 35 g Propargylalkohol und 15 g Wasser verdampft. Das Dampfgemisch wird zusammen mit 40 Litern Wasserstoff über 100 cem des oben beschriebenen Palladiumkatalysators, der auf 105° erhitzt ist, geleitet. Die das Umsetzungsgefäß verlassenden Dämpfe werden kondensiert. Der entstandene Aldehyd wird durch Destillation von Hexan und kleinen Mengen Allyl- und Propargylalkohol getrennt. Aus 500 g Mischung entstehen dabei 295 g Propionaldehyd, d. i. über 80% der berechneten Menge.

Beispiel 2.

Eine 35%ige wässrige Lösung von Butin-2-diol-1,4 wird in einem mit Zinkstein gefüllten Gefäß auf etwa 95° erhitzt und 60 g davon stündlich zusammen mit 30 Litern Wasserstoff über 100 cem des in Beispiel 1 beschriebenen Palladiumkatalysators bei einer Temperatur von 100-110° geleitet. Aus 1000 g der Butindiollösung erhält man so 250 g γ -Oxybutyraldehyd.

Patentansprüche.

Durchschlag

3904

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

11803

Patentansprüche.

Patentansprüche.

1) Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkohole der Acetylenreihe von der allgemeinen Zusammensetzung



worin R_1 Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest oder einen durch eine Hydroxylgruppe substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, einer katalytischen Hydrierung in Gegenwart saurer Hydrierungskatalysatoren unterwirft.

2) Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Hydrierung in flüssiger Phase nicht saure Hydrierungskatalysatoren anwendet und die Flüssigkeit anaquert.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gezi. Holdermann ppa. Braun

Durchschlag

B

A

F

E

T

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 3905

Patent-Abteilung

Hauptlaboratorium

1. Juni 1940

Dr. Tr/F/b

29. Mai 1940.

Q.S. 11803 - I. 65 720 IVa/12 o.

Verfügung des Reichspatentamts vom 29.5.40.

wir beziehen uns auf den letzten Absatz der obigen Verfügung und teilen Ihnen mit, dass die Herstellung des Sany-Eisens nach Compt. Rendus 206, 8.608 O 38, II, 8.5797 bekannt ist.

*1/18. Trischmann
" (Herrmann)
" Ruff*

Durchschlag

11803
Reichspatentamt
Berlin SW 61, den 28. März 1940
Patentamt
18. Mai 1940
3905
28. März 1940

11803 76

Patentamt
3 65 720 IV4/120

Patentamt
19. Mai 1940
28. März 1940
Brdp. 2061, den
Geldschein Nr. 103
(Geldschein) 17 43 21

Beauftragter:
Königliche Patentämter
und Reichspatentamt
Patentamt
Tollstraße, Nr. 1 Berlin
Telefon: 2073 bei der Reichspatentamt
und Reichspatentamt, Berlin

an
I. G. Farbenindustrie
A. G. Patentabteilung
Ludwigshafen a. Rh.

in Sachen: O. Z. 11 803.

Dr. Triebmann

in Sachen der Patentanmeldung, betreffend
"Verfahren zur Herstellung von Aldehyden", eingegangen
am 2. Oktober 1939.

Auf Grund der in Klasse 120 durchgeführten
Prüfung kann die Bekanntmachung der Anmeldung nach § 30
des Patentgesetzes in Aussicht gestellt werden, da
Neuheitserschließung nicht ermittelt wurde.

Für die auszuliegenden Unterlagen wird die
aus der Anlage ersichtliche Fassung vorgeschlagen. Mit
den Änderungen wolle sich die Anmelderin
binnen 4 Monaten
einverstanden erklären und entweder die Anlage unver-
ändert zurückgeben oder zwei Beinschriften der hier als
dann enthaltenen Anlage einreichen. Falls Beinschriften
nicht eingereicht werden, wird zur öffentlichen Ausle-
gung das die Änderungen als solche enthaltende Stück
benutzt werden, wodurch auch die geänderten Stellen für
jedermann erkennbar werden. Kann das Einverständnis
nicht ausgesprochen werden, so ist der Widerspruch ein-
gehend zu begründen.

Im Falle des Einverständnisses hat die An-
melderin die nach § 26 Absatz 6 des Patentgesetzes er-
forderlichen Erklärungen binnen obiger Frist abzugeben.
Patentamtliche Kosten entstehen dadurch nicht.
Erfolgt die Abgabe der Erklärungen nicht oder
unvollständig, so kann die Anmeldung nicht bekanntge-
macht werden, und es ist mit ihrer Zurückweisung zu
rechnen. Die Frist beginnt mit der Zustellung.

5 0 0
Einfach
Kst. par. 45
5 1940: 50000

Dr. H. C. ...

Patentamt
Tollstraße, Nr. 1 Berlin
Telefon: 2073 bei der Reichspatentamt
und Reichspatentamt, Berlin

Dr. H. Schmidt

22
1940

3907

- 2 -

Es wird vorgeschlagen, folgenden Patentanspruch 2 anzufügen:

2.) "Verfahren nach Patentanspruch 1), dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Hydrierung in flüssiger Phase nicht saure Hydrierungskatalysatoren anwendet und die Flüssigkeit ansäuert."

Im Absatz 2 auf Seite 2 ist eine Schriftstelle anzugeben, aus der die Herstellung von Raney-Eisen bekannt ist.

Prüfungsstelle für Klasse 12o.

H. Schmidt

Dr. Schmals.

Kre.

F

L

M

saure Hydrierungskatalysatoren verwendet oder ^{mit Hilfe spezieller Hydrierungskatalysatoren} in saurem ^{Medium} ~~Medium~~ ^{Arbeits} arbeitet.

Die verwendeten Katalysatoren müssen verhältnismäßig ^{wenig aktiv} wenig aktiv sein, d.h. sie sollen die Aufnahme nur eines Mols Wasserstoff durch ein Mol des Alkohols ^{begünstigen} begünstigen. Geeignet ist beispielsweise fein verteiltes metallisches Palladium, das durch Reduktion seines Chlorids oder Nitrates hergestellt ist, oder fein verteiltes metallisches Eisen (auch sog. ^{Raney-Eisen} Raney-Eisen), durch Giftwirkung geschwächtes Nickel oder Mischungen aus Palladium und Eisen.

Die Metalle werden zweckmäßig auf Träger, wie Bimsstein, Kieselsäuregel oder Kieselgur, aufgetragen. Für das Arbeiten in der Gasphase müssen die Katalysatoren sauer sein, d.h. es muss ihnen von der Herstellung her noch etwas Säure anhaften oder man muss ihnen etwas Säure zufügen oder man muss sie auf saure Träger, z.B. Kieselsäure, aufbringen. Durch geeignete Wahl des Katalysators und des Trägers ist es möglich, dass nur wenige ^{Prozente} ~~Prozente~~ ^{partiell} oder völlig hydrierter Alkohole entstehen.

Hydriert man in flüssiger Phase, so kann man ebenfalls durch Verwendung saurer, ^{wenig aktiver} wenig aktiver Hydrierungskatalysatoren die Aldehyde in guter Ausbeute erhalten. Es ist aber auch möglich, nicht saure Katalysatoren zu verwenden, wenn man die Flüssigkeit, in der die Hydrierung stattfindet, ansäuert. Der pH-Wert der Lösung liegt zweckmäßig zwischen 2 und 6.

Die Hydrierungsbedingungen können in weiten Grenzen ^{geändert} geändert werden, ^{die} sie richten sich im einzelnen nach der ^{Natur} ~~Natur~~ der

der zu hydrierenden Verbindung. Zweckmäßig wird bei Temperaturen zwischen 50° und 200° und bei Durchsätzen von 50 g bis 1000 g ~~1/2~~ Stunde und Liter Katalysatorraum gearbeitet. Die Hydrierung in der Gasphase kann in Anwesenheit von Verdünnungsgasen oder -dämpfen ausgeführt werden. Auch beim Arbeiten in der flüssigen Phase wendet man zweckmäßig Verdünnungsmittel an, z.B. Wasser oder organische Lösungsmittel, in denen sich der Alkohol löst und die selbst bei der Hydrierung keine Veränderung erleiden. Man kann das Verfahren auch bei erhöhtem Druck ausführen.

Beispiel 1.

Als Katalysator wird Palladium auf einem sauren Träger verwendet. Man stellt ihn in folgender Weise her: 5 g Palladiumchlorid werden in 200 g Wasser aufgelöst und mit 500 g Kieselgur (mit etwa 3 % Eisen und 1,7 % SO_4) angerührt. Der Brei wird eingedampft und das Pulver zu Pastillen gepresst. Diese werden bei 200° im Wasserstoffstrom reduziert.

In einem elektrisch auf 150° geheizten Verdampfer werden stündlich 50 g einer Mischung von 35 g Propargylalkohol und 15 g Wasser verdampft. Das Dampfgemisch wird zusammen mit 40 Litern Wasserstoff über 100 cm des oben beschriebenen Palladiumkatalysators, der auf 105° erhitzt ist, geleitet. Die das Umsetzungsgefäß verlassenden Dämpfe werden kondensiert. Der entstandene Aldehyd wird durch Destillation von Wasser und kleinen Mengen Allyl- und Propargylalkohol getrennt. Aus 500 g Mischung entstehen dabei 295 g Propionaldehyd, d.i. über 80 % der Theorie. *benzylaldehyd*

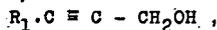
Beispiel 2.

Beispiel 2.

Eine 35 %ige wässrige Lösung von Butin-2-diol-1,4 wird in einem mit Bimsstein gefüllten Gefäß auf etwa 95° erhitzt und 60 g davon stündlich zusammen mit 30 Litern Wasserstoff über 100 cm des in Beispiel 1 beschriebenen Palladiumkatalysators bei einer Temperatur von 100 - 110° geleitet. Aus 1000 g der Butindiollösung erhält man so 250 g β -Oxybutyraldehyd.

Patentanspruch:

1.) Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkohole der Acetylenreihe von der allgemeinen Formel *Zuführung*



worin R₁ Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest oder einen durch eine Hydroxylgruppe substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, einer katalytischen Hydrierung in Gegenwart saurer Hydrierungskatalysatoren ~~oder in saurem Medium~~ unterwirft.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Hauptlaboratorium

O.Z. 11 803

Fr/Va.

Herrn Dr. FREIENSEHNER gez. Fr.

Erfinderfragebogen.O.Z. 11 803.

Titel der Erfindung:

"Verfahren zur Herstellung von Aldehyden"

1.) Datum der Erfindung:

Mai 1939

2.) Hier ist die Aufgabe und ihre Lösung zu bezeichnen, das Zustandekommen der Erfindung ausführlich zu schildern unter Angabe der von Dienstvorgesetzten erteilten Weisungen und Richtlinien, der Vorarbeiten des Betriebs- und - bei mehreren Erfindern - der Art und des Umfangs ihrer Mitarbeit.

Herr Dir. Dr. REFFE stellte die Aufgabe, Propargylalkohol und Butindiol partiell zu Allylalkohol bzw. Butendiol zu hydrieren. Herr Dr. TRIESCHMANN hat bei diesen Versuchen beobachtet, dass sich die Reaktion auch so lenken lässt, dass Proionaldehyd und Oxybutyraldehyd entstehen. Auch Herr Dr. JUTZ hat derartige Beobachtungen bei der Hydrierung technischer Lösungen von propargylalkoholhaltiger Butindiol-Lösungen und anschließend daran auch der reinen Körper bei der Hydrierung gemacht. Die Versuche, die 3-fach ungesättigten Alkohole mit Hilfe saurer Katalysatoren überwiegend in die Aldehyde überzuführen, hat Herr Dr. TRIESCHMANN in gemeinsamer Arbeit mit Herrn Dr. REICHENEDER durchgeführt.

3.) Wer sind demnach die Erfinder ?

(Die Angabe geschieht mit der Versicherung, dass weitere Personen Ihres Wissens am Zustandekommen der Erfindung nicht beteiligt sind.)

Dr. Hans-Georg TRIESCHMANN

Dr. Erich JUTZ

Dr. Franz REICHENKEDER

4.) Soll einer der Erfinder bei der Bekanntmachung der Anmeldung und der Erteilung in der Patentschrift nicht genannt werden ? (Es müsste dann dieser Erfinder einen Antrag ausfüllen, dass seine Nennung unterbleibe).

Nein

5.) Angabe etwaiger Mitarbeiter, die ohne eigentlich erfindetisch tätig zu sein, bei der Bearbeitung mit Erfolg beteiligt waren, also nur in den Akten, aber nicht auf der Patentschrift genannt werden, nebst kurzer Schilderung der Art ihrer Mitarbeit.

Unterschrift des Abteilungs-
Vorstandes oder des Labora-
toriumsleiters:

H. Trieschmann
E. Jutz

Unterschrift der (des)
Erfinder(s):

H. Trieschmann
E. Jutz
F. Reichenkeder

Ludwigshafen a. Rh., den 5. Dezember 1939.

A
K
87

3914

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

Hauptlaboratorium.

M

Pr./Zr/b

21.9.39

Zr/Va-

27. September 1939.

Neuanmeldung Nr. 495:
"Verfahren zur Herstellung von Aldehyden".

Wir haben den Anmeldeentwurf unter Berücksichtigung Ihrer Ausführungen vom 21.9.1939 in der aus der Anlage ersichtlichen Weise umgearbeitet. Wir bitten Sie um beschleunigte Prüfung, Richtigkeitsbestätigung und Rückgabe des Entwurfs. Im Beispiel 1 bitten wir Sie noch einige Einzelheiten über die Aufarbeitung des Umsetzungsgemischs aufzuführen.

gez. Freiensehner

gez. K(ieker).

Anlage:

1. Neuanmeldeentwurf.

*neu bearb. 28.9.39
29.9.39
K.*

*Birchler
Sie haben
28.9.39*

Durchschlag

27.9.1939

3915

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

3915

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

Fr/Va.

18.9.39.

Dr.Tr/b

21. Sept. 1939.

Neuanmeldung Nr. 495.Verfahren zur Darstellung aliphatischer Aldehyde.

Unter einem "sauren" Katalysator versteht man einen Katalysator, der entweder auf einem sauren Träger, z.B. Kieselsäure, aufgebracht ist, oder aber der auf Grund seiner Herstellung noch saure Bestandteile enthält. So enthält, wie ausdrücklich angegeben, der Träger unseres Katalysators, der zudem noch in der Hauptsache aus Kieselsäure besteht, 1,7 % SO_2 . Ausserdem ist er aus PbCl_2 hergestellt, wodurch — jedenfalls anfangs — ein gewisser HCl -Gehalt bedingt ist. Die Reaktion geht ausschliesslich mit solchen Katalysatoren. Wird z.B. ein gleicher Kontakt, wie er in der Anmeldung beschrieben ist, mit Wasserglas angerührt (als Bindemittel), so tritt die Umlagerung in den Aldehyd nicht ein.

In Beispiel 3 der Anmeldung O.S. 10 682 ist ein Katalysator erwähnt, der in-aktiviertes Nickel auf Bimsstein enthält. Wenn dieser Katalysator nach Angabe des Patentes nicht zum Oxibutyraldehyd, sondern lediglich zum Butandiol führte, so war der Kontakt vermutlich in unserem Sinne nicht sauer. Die Anmelder haben auch von der p_{H} -Abhängigkeit im Sinne unserer Anmeldung nichts gewusst, da sie sonst eine Andeutung darüber zweifelsohne gemacht hätten.

In der Anmeldung O.S. 10 912 ist zwar auf "Palladium auf Kieselgur" hingewiesen, jedoch kein Beispiel geliefert. Das von uns gebrachte Beispiel zeigt aber, dass bei Anwendung eines sauren Katalysators (aus PbCl_2) auf ausserdem sauren Träger die gleichseitige Umlagerung des partiell hydrierten Alkohols in den Aldehyd stattfindet.

Vom man unsere "sauren" Katalysatoren mit Wasser ansücht, so ist das p_{H} des Waschwassers unter 6,0, was sicher auf noch vorhanden wenn nicht der Träger allein sauer —/— ist

Durchschlag

3916

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Dr.Tr/b

21.9.39.

II.

Patent-Abteilung.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium
Dr. Fr/b

21.9.39. II.

Patent-Abteilung.

Betreff: Neuanmeldung Nr. 495.

handen gewesene Salzsäure in Katalysator zurückzuführen war.

Da die Aldehyde ja ausschliesslich aus den entsprechend partiell hydrierten Alkoholen durch Wasserstoffwanderung entstanden sein können, müssen alle Verfahren, bei denen solche partiell hydrierten Alkohole entstehen, dann, wenn der Kontakt oder die Lösung sauer sind, den entsprechenden Aldehyd geben. Deshalb sind unsere Kontakte, abgesehen von dem sauren Charakter, auch die gleichen wie in den Anmeldungen O.E. 10 682 und O.Z. 10 912.

Über den Begriff "saure Katalysatoren" siehe z.B. in dem Buch von F. KROGIL "Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse" Seite 443 "Dioxan aus Ethylenoxyd unter Verwendung saurer Katalysatoren", Seite 579 "Keton aus Glykolen unter Verwendung saurer oder neutraler Katalysatoren". Hier auf S. 579 steht in 1. Absatz, letzte Zeile "dass schwach saure Wirkung durch Zusatz von kolloidaler Kieselsäure erreicht wird".

Dr. Frischmann
"Krogiel"
"K"

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

An Hauptlaboratorium.

Dr. Frischmann
hier im Original
Dr. Frischmann

3917

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

An Hauptlaboratorium.

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
Dr.Tr/Ri.	18.8.39	Fr/Va.	18. September 1939.

Betreff Neuanmeldung Nr. 495
"Verfahren zur Darstellung aliphatischer Aldehyde".

Wir übersenden Ihnen in der Anlage unseren vorläufigen Entwurf für die obenbezeichnete Neuanmeldung mit der Bitte um Prüfung.

Die Fassung des Anspruchs bedarf noch der Abgrenzung gegenüber den älteren Anmeldungen O.Z. 10 682 und O.Z. 10912, in denen die katalytische Hydrierung des Butindiols beschrieben ist. Beispiel 3 der Anmeldung O.Z. 10682 beschreibt nämlich bereits die Verwendung eines in seiner Aktivität geschwachten Nickel-Katalysators auf Bimsstein; dieser Katalysator entspricht also völlig der ^{oben} auf Seite 2 des anliegenden Entwurfs gegebenen Katalysatorzusammensetzung. Der von Ihnen als besonders geeignet bezeichnete und in den Beispielen ausschließlich verwendete Katalysator, Palladium auf Kieselgühr, ist auf Seite 2, Zeile 16 von O.Z. 10912 ausdrücklich erwähnt. Auch viele andere der dort genannten Katalysatoren fallen unter die in der vorliegenden Anmeldung gegebene Katalysatordefinition. Wir bitten Sie um Aufklärung, warum man mit dem gleichen Katalysator verschiedene Ergebnisse erhält.

Ferner bitten wir Sie uns Literatur zu nennen, aus der hervorgeht, was man unter "neutralen" und "sauen" Hydrierungskatalysatoren versteht. Wenn diese Bezeichnungen keine in der Technik allgemein anerkannte Bedeutung haben,

wird

18. Sep. 1939
P. 7826

1275-2728-316-349

3918

I. G. Ludwigshafen
Patent-AbteilungHauptlaboratorium.

Unsere Zeichen Fr/Va. Tag 18.9.39 Blatt 2

I. G. Ludwigshafen
Patent-Abteilung

3918

Hauptlaboratorium.

Unsere Zeichen Pr/Va. Tag 18.9.39 Blatt 2

wird das Patentamt sich mit dieser Definition der Katalysatoren
in der vorliegenden Anmeldung nicht zufrieden geben.

Anlage:

1 Neuansmeldungsentwurf.

18.8.39 1834

3919

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

Patentabteilung.

18. Aug. 1939
Rusch

Herrn Direktor Dr. Rogge

Dr. Tz/Rf.

18. August 1939

Kennzeichnung.

Wir bitten Sie, beiliegenden Entwurf einer Patentanmeldung betr.:

Verfahren zur Darstellung aliphatischer Aldehyde und Oxyaldehyde

vorbereiten zu wollen.

Dr. W. Winkler
(H. Winkler)

Clare.

Durchschlag

3920

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

17.8.39

17.8.39 -
Dr. Tr./Ri.

Entwurf.

Neuanmeldung!

Verfahren zur Darstellung aliphatischer Aldehyde und
Oxyaldehyde.

Die partielle Hydrierung von Acetylenalkoholen oder -Glykolen
der allgemeinen Formel



wobei E_1 selbst wieder eine Hydroxylgruppe enthalten kann (wie
-CH₂OH oder -CH₂-CH₂OH) wie z.B. Propargylalkohol oder Butindiol
(1.4) gelingt, wenn man diese Substanzen in reiner Form oder in
einem geeigneten Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur in Gegen-
wart von Wasserstoff über Katalysatoren leitet.

Wir haben nun die ganz unerwartete Beobachtung gemacht, dass bei
Wahl geeigneter Katalysatoren nicht der entsprechende partiell
hydrierte Alkohol entsteht, sondern in ausgiebiger Ausbeute
ein Aldehyd der Formel



als Katalysatoren kommen z. B. in Betracht: fein verteiltes Metal-

- 2 -

Durchschlag

liches Palladium, das durch Reduktion seines Chlorids oder Nitrates hergestellt ist, fein verteiltes metallisches Eisen (auch Raney-Eisen) vergiftetes Nickel u.ä. Hydrierungskatalysatoren mehr. Die Metalle werden zweckmässig auf Träger wie Bimsstein, Kieselgel, Kieselgur o.ä. aufgetragen. Voraussetzung für das Gelingen der Reaktion ist, dass der Katalysator 1.) so wenig aktiv ist, dass die Reduktion nicht zum gesättigten Alkohol führt und 2.) neutral oder am besten sogar sauer ist. Es ist möglich, den Katalysator so zu wählen, dass nur wenige Prozente partiell hydrierter oder durchhydrierter Alkohol entsteht.

Ein geeigneter Katalysator wird z. B. auf folgende Weise hergestellt:

5 g Pd Cl₂ werden in 200 g Wasser aufgelöst und mit 500 g Kieselgur angerührt. Das Kieselgur enthält etwa 3% Eisen und 1,7% SO₃.

Der Brei wird eingedampft und das Pulver in Pastillen gepresst.

Der Kontakt wird bei 200° in H₂-Strom reduziert.

Mit grossem Erfolg werden auch Mischungen aus Pd und Fe - wie im obigen Beispiel angegeben - verwendet.

- 3 -

Durchschlag

Die Versuchsbedingungen können in weiten Grenzen variiert werden und richten sich im einzelnen nach der Natur der zu hydrierenden Substanz. Es ist zweckmäßig bei Temperaturen zwischen 50° und 200° zu arbeiten bei Durchsätzen von 50 g bis 1000 g pro Stunde und Liter Kontaktraum. Als Verdünnungsmittel kommen neben Wasser auch noch andere Lösungsmittel in Betracht, in denen sich ^{der} Alkohol löst und die selbst bei der Reaktion keine Veränderung erleiden. Man kann das Verfahren drucklos und unter Druck ausführen.

Beispiel 1:

In einem elektrisch auf 150° geheizten Verdampfer werden stündlich 50 g einer Mischung von 35 g Propargylalkohol und 15 g Wasser verdampft und das Dampfgemisch zusammen mit 40 Ltr. Wasserstoff über 100 cm des oben beschriebenen Kontaktes, der auf 95° erhitzt ist, geleitet. Aus 500 g Mischung entstehen dabei 295 g Propionaldehyd, d. i. über 80% der Theorie.

Beispiel 2:

In einem mit Bimsstein gefüllten Porzellanrohr werden stündlich 60 g einer 35%igen Lösung von Butindiol in Wasser auf ca. 90° C erhitzt und rieseln dann zusammen mit stündlich 30 Ltr. Wasserstoff über 100 cm des oben beschriebenen Kontaktes bei einer Temperatur von 95 - 100° C. Aus 1000 g Butindiollösung werden erhalten 270 g Oxybutyraldehyd.

Durchschlag

Patentanspruch:

Verfahren zur Darstellung aliphatischer Aldehyde und Oxyaldehyde dadurch gekennzeichnet, dass man Acetylenalkohole oder - Glykole der allgemeinen Formel



in Gegenwart von Wasserstoff über Hydrierungskatalysatoren leitet, die Neutral oder -besser - sauer reagieren.

Dr. Wischnewski

Durchschlag

Aktenexemplar

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

I.G. Farbenindustrie A.G.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung ✓

Patentabteilung

Photo und Kunstseide

W o l f e n . - F i l a m f a b r i k .

Dr. Tr/Soh 15. September 42.

Q.Z. 11803 / J. 65.720 IVd/12 e.

Ihr Schreiben vom 7.8.42 an die Patentabteilung Lu.

Der in dem Patent genannte γ -Oxybutyraldehyd ist seinerseits von uns bei der Ausarbeitung des Beispiels 2 in einer Menge von ca. 500 g hergestellt worden und inzwischen für andere Versuche verbraucht. Wegen Mangel an Labor.-Arbeitskräften sind wir zu unserem Bedauern augenblicklich nicht in der Lage, eine Sonderanfertigung vorzunehmen. Wir hoffen, zu einem späteren Zeitpunkt, wenn unsere Labor.-Kräfte weniger angespannt sind, Ihren Wünsche entsprechen zu können.

I.G. LUDWIGSHAFEN/RH.
HAUPTLABORATORIUM.

gez. Repps

Durchschlag

87

I. G. Wolfen
Patent-Abteilung Photo und Kunstseide

3925

Chemische Fabrik Aktiengesellschaft

Patentabteilung

Dr. Trieschmann

10 AUG 342

Unsere Nummer von

Unsere Zeichen
Bent/20.

WOLFEN (Patentamt)
München

428-174/120

Wir bitten Sie, die nachbeiliegende Stelle zu veranlassen, und
sowie in der Urwidlung genannten

1-Oxybutyraldehyd eine Menge von etwa 20-250 g

zur Nachschleife zu übergeben.

Patent-Abteilung Photo und Kunstseide

Handwritten signature

10 AUG 342

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

3926

Handwritten signature

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

39:6
Wickmann

Hauptlaboratorium.

Hr. Dr. Truschmann

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
		Er/O.	24. Juli 1940.

Betreff O.Z. 11803 USA.

In der Anlage übersenden wir Ihnen unseren handschriftlichen Entwurf für die Neuanmeldung in USA. Falls Sie seit dem Einreichen der deutschen Anmeldung weitere Versuche, insbesondere solche mit anderen Ausgangsstoffen und anderen Katalysatoren gemacht haben, bitten wir Sie, uns entsprechende weitere Beispiele mitzuteilen. Die bisherigen Beispiele erläutern nur einen Katalysator.

Weiterhin bitten wir um Mitteilung, ob die Umsetzung, wie wir annehmen, bei höheren Wasserstoffdrücken mehr in der Richtung der Alkoholbildung verläuft und ob die von uns in den Ansprüchen 3-5 angegebene obere Druckgrenze von 30 Atmosphären den praktischen Erfahrungen entspricht. Weiterhin bitten wir um Mitteilung, ob und welche Erfahrungen über die Temperaturgrenzen inzwischen gesammelt wurden.

Heinmann

Neuanmeldungs-
entwurf.

25. Juli 1940
R. 2948

39 7

IG FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Hauptlaboratorium.

Hr/O.

24. Juli 1940.

O. S. 11603 USA.

In der Anlage übersenden wir Ihnen unseren handschriftlichen Entwurf für die Neuanmeldung in USA. Falls Sie seit dem Einreichen der deutschen Anmeldung weitere Versuche, insbesondere solche mit anderen Ausgangsstoffen und anderen Katalysatoren gemacht haben, bitten wir Sie, uns entsprechende weitere Beispiele mitzuteilen. Die bisherigen Beispiele erläutern nur einen Katalysator.

Weiterhin bitten wir um Mitteilung, ob die Umsetzung, wie wir annehmen, bei höheren Wasserstoffdrücken mehr in der Richtung der Alkoholbildung verläuft und ob die von uns in den Ansprüchen 3-5 angegebene obere Druckgrenze von 50 Atmosphären den praktischen Erfahrungen entspricht. Weiterhin bitten wir um Mitteilung, ob und welche Erfahrungen über die Temperaturgrenzen inzwischen gesammelt wurden.

gez. Freilensehner/H.

Neuanmeldungs-
entwurf.

Durchschlag

Durchschlag

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. ³⁹²⁸
Hauptlaboratorium

Patentabteilung

Er/O.

24. 7. 1940

Dr. Er/Ri.

27. Juli 1940

Q.Z. 11 803.

Es ist wichtig, dass bei höheren H_2 -Drucken die Reaktion mehr
in Richtung der Alkoholbildung verläuft. Als obere Druckgrenze
ist 30 at verträglich.

Die in der deutschen Anmeldung genannte Temperaturgrenze soll
beibehalten werden.

Prof. Trischmann
" (Mannmann)
" (Rippe)

Durchschlag

Hauptlaboratorium

Lu.O.Z. 11803

I 14,710

3930

Hauptlaboratorium

Lu.O.Z. 11803 I 14,710
39-20
Nicht
ann

Duplika

Division 6, Room 4898 - C
Trieschmann et al
Serial No. 358,424
Filed September 26, 1940
For PREPARATION OF ALDEHYDES.

Dr. Trieschmann
K

New York, N.Y., July 22, 1941.

Hon. Commissioner of Patents.
S i r:

With reference to the last two paragraphs of the Office Action of April 12, 1941 applicants are submitting herewith a new oath, containing the required averments with respect to the one year period of prior patenting, publication and public use. The remaining objections of the Examiner will be dealt with within the statutory period, i.e. on or before October 12, 1941.

Respectfully,

Attorneys for Applicants. -

7/25/41

SENT BY HUTZ AND JOSLIN NEW YORK
TO I.G. FARBEN LUDWIGSHAFEN

3980
Nicht
ann

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

3930

Dr. Trieschmann
Hauptlaboratorium
Herrn

Rutz and Joslin,
New York.

No. 600

Ludwigshafen a. Rhein, den 20. Oktober 1941.
Fr/Va.

Hans-Georg Trieschmann et al - Ser.No. 358.424 - O.Z. 11803 -
I. 14.710 G.

Wir nehmen an, dass Sie auf den Bescheid vom 12. April ds. Js. bereits ein responsive Amandment gegeben haben und insbesondere die beiden Änderungsvorschläge des Prüfers im Absatz 1 und 2 der Verfügung berücksichtigt haben. Dabei bemerken wir, dass die Formel, die der Prüfer im zweiten Absatz des Bescheids vorschlägt, auch nicht richtig ist, da zwischen dem dreifach gebundenen Kohlenstoffatom und dem H.OH ein Kohlenstoffatom fehlt. Zu den formellen Zurückweisungen schlagen wir folgende Änderungen der Ansprüche vor:

In Anspruch 1, letzte Zeile, und in den Ansprüchen 2 und 3, vorletzte Zeile, bitten wir, hinter "catalyst" einzufügen which is capable of promoting only the addition of one molecular proportion of hydrogen to one molecular proportion of the alcohol of the acetylene series. In den Ansprüchen 2 und 3 bitten wir, hinter dieser Einfügung noch einzufügen and which catalyst is. In Anspruch 1 bitten wir, in der vorletzten Zeile hinter "hydrogen einzusetzen under acid conditions. In der letzten Zeile dieses Anspruchs ist dann dieser Ausdruck zu streichen.

Die vorstehend vorgeschlagene Änderung bringt eine genauere Definition der für das Verfahren der Anmeldung in Betracht kommenden Hydrierungskatalysatoren. Sie stützt sich auf die Ausführungen im ersten Absatz auf Seite 2 der Beschreibung. Um dem Einwand des Prüfers zuvorzukommen, dass die vorgeschlagene Definition funktionell sei, bitten wir darauf aufmerksam zu machen, dass die Definition durchaus nicht auf dem erwünschten Ergebnis aufgebaut ist. Vielmehr gibt die Definition nur an, dass man die Eignung eines Katalysators für das vorliegende Verfahren in sehr einfacher Weise dadurch feststellen kann, ob er bei der Hydrierung von Alkinolen unter üblichen Bedingungen, beispielsweise in neutralem Medium, nur 1 Mol Wasserstoff oder mehr als 1 Mol Wasserstoff zur Anlagerung an die dreifache Bindung veranlasst. Wenn sich hierbei ergibt, dass ein Katalysator die Anlagerung von nur 1 Mol Wasserstoff begünstigt, dann kann er für das angemeldete Verfahren, das ja eine Hydrierung unter nicht üblichen Bedingungen bedeutet, angewandt werden.

In

23. Okt. 1941

3931

Herrn Rutz and Joslin,
New York.

Herren Hutz and Joslin,
New York.

In den Ansprüchen 1 bis 5 bitten wir, jeweils in der zweiten Zeile hinter "treating" einzufügen at temperatures between 50 and 200° C. Damit wird der im vierten Absatz des Bescheids erhobene Einwand beseitigt.

In den Ansprüchen 4 und 5 bitten wir, die Worte "applied to an acid carrier" zu ersetzen durch deposited on silicio acid. Damit ist auch die im 5. Absatz des Bescheids vorgebrachte Beanstandung erledigt.

Der vom Prüfer verlangte neue Eid ging Ihnen mit unserem Schreiben vom 22. Juli ds. Js. zu.

Die vom Prüfer angeführte Literatur hat den Ansprüchen nicht entgeggehalten worden, woraus wir entnehmen, dass auch der Prüfer nicht der Ansicht ist, dass die Patentfähigkeit des angemeldeten Verfahrens durch diese Patentschriften beeinträchtigt wird. Wir überlassen es Ihnen, ob Sie die vorstehend angeregten Änderungen in einem supplemental Amendment einreichen wollen, oder ob Sie es vorziehen, den nächsten Bescheid des Prüfers zu erwarten.

Hochachtungsvoll

I. G. PAPPENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. I. V. Krzikalla *pro. Kleban*

3032

DEPARTMENT OF COMMERCE
BUREAU OF PATENT AND TRADEMARKS

Application for a patent filed with the EXAMINER in
the name of

John and Joseph
201 Fifth Avenue
New York, N.Y.

APPLICANT: John and Joseph
No. 120,424
Filed September 26, 1930
CLASSIFICATION: PREPARATION OF ALKYLIDES
MAILED MAY 12 1931

This application has been examined and the following

references are made of record:
British patent 226,322 (issued) Sept. 18, 1928 264-642 4 pgs.
British patent 200,944 (5 pages) Jan. 26, 1929 264-642

In Example 1, page 3, line 15, the phrase "15 parts of water" is ambiguous. The ingredients of the mixture should be stated in definite units such as "15 grams of 95 percent alcohol and 15 cc. of water."

In claim 1 to 4, the general formula $R-COC-OR_2O$ is obviously incorrect and should be changed to $R-COC-H_2OR$ in accordance with the general formula appearing on page 1, line 15.

Claim 2 to 5 are rejected on the ground of undue breadth in the term "hydrogenation catalysts". Obviously the applicants' disclosure is a hydrogenation and rearrangement reaction which is accomplished through the use of specially treated catalysts.

Claims 1 to 5 are rejected on the ground of undue breadth as to conditions of temperature. On page 2, beginning with the recitation in the examples given, the use of temperatures is mentioned for vapor phase reaction. Reasonable ranges of temperature will probably greatly affect

Claims 1 to 5 are rejected on the ground of undue

02-11803
11/13/31

3033

...the phrase "ballot" shall be "acid carrier"
...clearly indicate special treatment of the ballot
...it. "Applied" should be applied and "acid" should
...changed to some less apt designation. The carrier
...this application is informal in that the date is
...in accordance with Rule 46 as to applications. The
...period is now one year. (See Rev. 4826 U. S. C.)
...A new date is therefore required.

Acting Director

DUE FOR REPLY: OCT 12 1941

U. S. DEPARTMENT OF COMMERCE
BUREAU OF STANDARDS
WASHINGTON, D. C.

TITLE PAGE

11812
Aug. 1939 - June 1940 Verfahren zur Herstellung von
Aminotrisazofarbstoffen.
Preparation of aminotrisazo
dyestuffs.

Frame Nos. 3934 - 3960

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN a.S. 1934

Patentabteilung

7.10.39. Fr/Va.

10

Handwritten signatures and initials, including "Kalka" and "Van".

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN 8934

Patentabteilung

7.10.39. Fr/Va.

Aktennotiz.

D. an:
Hauptlaboratorium

O. Z. 11812

"Verfahren zur Herstellung von Aminotriazoifarbstoffen".

Bei der Einreichung der oben bezeichneten Anmeldung wurde geprüft, ob eine Überschneidung mit der älteren Anmeldung I 65 339 IVd/S m von Höchst vorliegt. Dies ist nicht der Fall, da die Höchst-Anmeldung auf ein Färbverfahren und die vorliegende Anmeldung auf ein Herstellungsverfahren gerichtet ist. Farbstoffe des in unserer Anmeldung beanspruchten Aufbaues werden auch in der Höchst-Anmeldung nicht erwähnt, sodass es bei der deutschen Amtspraxis nicht möglich wäre, Beispiele, die das Färben mit Aminotriazoifarbstoffen erläutern, in die Höchst-Anmeldung nachzureichen.

gez. Freiensehner

gez. K(leber).

9. Okt. 1939

Durchschlag

3935

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

L. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: C. 2-11812

Industriegasse a. Rhein, den 1. Oktober 1959.
P. Va.

Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfatresten.

Es wurde gefunden, dass man wertvolle Ammoniumsulfatreststoffe erhält, wenn man Ammoniumsulfatreste der Zusammensetzung



wobei x einen ammetischen Rest mit einer Nitrogruppe oder einer Acylamino-Gruppe, und z und t Naphthylreste bedeuten, dargestellt, mit einer Ammoniumsulfatreststoffe kuppelt und in Rest x die Nitrogruppe reduziert oder die Acylamino-Gruppe verestert. Dabei sollen die Ausgangsstoffe so ausgewählt werden, dass der Endproduktstoff mindestens 2 Sulfonamido-Gruppen enthält.

In Ammoniumsulfatreststoffen der angegebenen allgemeinen Formel gelangt man beispielsweise, indem man die Mann-Verbindung eines vorzugsweise in o-Stellung zur Ammino-Gruppe von halogenierten Gruppen (z. B. Nitroamino, z. B. das 1-Nitro-4-amino-2-nitrobenzol, 1-amino-3-nitrobenzol oder

dessen

12. Okt. 1959

deren Methyl- oder Methoxyabkömmlingen oder Sulfonsäuren, oder auch/^{der}1-Amino-3- oder -4-oxynitrobenzole, oder die Diazoverbindung eines Monoacyldiaminobenzols, das in o-Stellung zur freien Aminogruppe vorzugsweise von beizenziehenden Gruppen frei ist, z.B. des 1-Amino-4-acetylaminobenzols, 1-Amino-2-methyl-4-oxalylaminobenzols oder 1-Amino-3-acetylaminobenzols, mit einem weiter diazotierbaren Aminonaphthalin oder einer Sulfonsäure davon vereinigt. Hierfür eignen sich beispielsweise 1-Aminonaphthalin und seine kupplungsfähigen Sulfonsäuren oder auch 1-Amino-2-methoxynaphthalin-6-sulfonsäure. Besonders vorteilhaft ist es, die Kupplung mit einer Aminooxynaphthalinsulfonsäure, z.B. mit 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure oder 1-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, in der Weise vorzunehmen, dass die Diazogruppe in o-Stellung zur Oxygruppe der Kupplungskomponente tritt.

Die Diazoverbindung des Monoazofarbstoffs wird sodann mit einem weiter diazotierbaren Aminonaphthalin oder einer Sulfonsäure davon gekuppelt. Hierbei verwendet man zweckmäßig eine von Oxygruppen freie Kupplungskomponente, z.B. 1-Aminonaphthalin, 1-Aminonaphthalin-6- oder -7-sulfonsäure oder ein Gemisch dieser Säuren.

Die Aminodisazofarbstoffe können auch so hergestellt werden, dass man zunächst einen Farbstoff der Formel $B - N = N - C - NH_2$, wobei B und C die oben angegebene Bedeutung haben, herstellt und diesen mit der Diazoverbindung

eines

eines Nitroaminobenzols oder eines Monoacyldiaminobenzols vereinigt.

Der auf eine der vorstehend geschilderten Weisen oder sonstige Weise hergestellte Aminodisazofarbstoff wird diazotiert und mit einer Aminooxynaphthalinsulfonsäure vereinigt. Hierbei können ausser Aminooxynaphthalinsulfonsäuren selbst auch N-Substitutionsprodukte dieser Säuren verwendet werden, z.B. 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure oder 2-Acetylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure.

Die Kupplung zum Trisazofarbstoff kann in saurem, neutralem und alkalischem Medium bewirkt werden. Der Trisazofarbstoff wird dann, wenn der Rest A eine Nitrogruppe enthält, reduziert, beispielsweise mit Natriumsulfid. Enthält Rest A eine Acylaminogruppe, so wird aus dieser durch alkalische oder saure Verseifung der Acylrest abgespalten.

Die erhaltenen Aminotrisazofarbstoffe eignen sich zum Färben von Cellulosefasergut oder Wolle, besonders auch zum Färben von Mischungen aus Cellulosefasern, z.B. Viskosezellwolle und Wolle. Hierbei erhält man meist auf beiden Faserarten gleichstarke Töne von gleichem Farbton. Die Echtheiten der Färbungen werden wesentlich verbessert, wenn man sie mit Oxydationsmitteln, z.B. Salzen der Chromsäure oder Wasserstoffperoxyd, Persulfaten oder -boraten, und mit Kupfer-, Chromi- oder Kobaltsalzen oder Mischungen dieser, nachbehandelt. Besonders vorteilhaft ist die, gegebenenfalls gleichzeitige, Behandlung mit Bichromaten und Kupfersalzen.

Beispiel 1:

Beispiel -

Eine wässrige Diazolösung aus 1 Mol diazotierter 1-Amino-4-nitrobenzol lässt man langsam bei 5 - 8° in eine Mischung aus 1 Mol 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, 100 ccm 40 %iger Natronlauge und 1600 ccm etwa 12 %iger Natriumcarbonatlösung unter Rühren einlaufen. Nach beendeter Kupplung wird der gebildete Monoazofarbstoff ausgesalzen und abgesaugt. Er wird in Wasser gelöst und durch Zugabe von Natriumnitrit in saurer Lösung diazotiert. Zu der Diazolösung gibt man langsam eine Lösung von 1 Mol 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure in 2 Litern Wasser und 100 ccm 40 %iger Natronlauge, stopft durch Zusatz von 1,6 Litern einer 20,5 %igen Natriumacetatlösung langsam bis zur neutralen Reaktion gegen Kongo ab und rührt 15 Stunden lang. Man gibt zu der Farbstofflösung Salzsäure und diazotiert weiter. Die Diazoverbindung des Disazofarbstoffs wird abgesaugt und in Wasser aufgeschlämmt. Hierzu fügt man eine Lösung von 1 Mol 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure in 2 Litern Wasser und 100 ccm 40 %iger Natronlauge, gibt dann Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu und stopft wieder durch Zugabe von Natriumacetat bis zur neutralen Reaktion gegen Kongo ab, rührt noch 15 Stunden, salzt aus und saugt ab.

Zur Reduktion des Trisazofarbstoffs schlämmt man die erhaltene Farbstoffpaste in 10 Litern Wasser auf, gibt Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zu, erwärmt auf

1181:

auf 50° und versetzt dann mit einer Lösung von 400 g Natriumsulfid in wenig Wasser. Man rührt 3 Stunden lang bei 50°. Stumpft durch Einleiten von Kohlendioxyd ab, salzt den gebildeten Aminotrisazofarbstoff aus, saugt ab und trocknet ihn. Er färbt aus neutralem Bade ein Mischgewebe aus 70 % Wolle und 30 % Zellwolle in brauner Toner, die durch eine Behandlung mit einer Lösung von Kupfersulfat und Kaliumbichromat sehr echt werden.

Ähnliche Färbungen erhält man mit einem Aminotrisazofarbstoff, der bei sonst gleicher Zusammensetzung als letzte Kupplungskomponente 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure enthält.

Beispiel 2:

Eine Diazolösung aus 1 Mol 1-Amino-4-oxalylaminobenzol in 2,5 Litern Wasser kuppelt man in alkalischem Medium mit 1-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, salzt aus, saugt ab und diazotiert erneut. Die Diazoverbindung des Monoazofarbstoffs wird mit 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure gekuppelt, der Aminodisazofarbstoff in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise diazotiert und mit 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure gekuppelt. Die erhaltene Farbstoffpaste wird in 20 Litern Wasser und 100 ccm 40 %iger Natronlauge aufgeschlämmt, auf 95° erhitzt und nach und nach mit einer Lösung von 1250 g Natriumhydroxyd in etwa 1 Liter Wasser versetzt. Nach 10 Minuten langem Rühren bei 95 - 100° kühlt man auf 60° ab. Man gibt nun 3 Liter 36,5 %iger Salzsäure zu, bis die Reaktion

der

1181:

der Lösung schwach alkalisch gegenüber Brillantgelb ist. Der Aminotrisazofarbstoff wird ausgesalzen, abgesaugt und ge-

der Lösung schwach alkalisch gegenüber Brillantgelb ist. Der Aminotrisazofarbstoff wird ausgesalzen, abgesaugt und getrocknet. Er färbt Zellwolle-Wolle-Mischgewebe in tiefer Korinthatönen, die durch eine Nachbehandlung mit Kupfer- und Chromsalzen sehr echt werden.

Die nachstehende Tafel zeigt eine Reihe weiterer nach der Erfindung herstellbarer Trisazofarbstoffe und die mit ihnen auf Wolle-Zellwolle gemischten nach einer Behandlung mit Kupfer- und Chromsalzen erhaltenen Färbungen:

<u>Trisazofarbstoff:</u>		<u>Farbton:</u>
1. 1-Amino-4-nitrobenzol	$\xrightarrow[\text{sauer}]{\text{alk.}}$	1-Amino-5-oxy-
naphthalin-7-sulfonsäure	$\xrightarrow[\text{sauer}]{\text{sauer}}$	1-Amino-
naphthalin-6-sulfonsäure	$\xrightarrow[\text{sauer}]{\text{sauer}}$	2-Amino-
5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, reduziert.		braun
2. 1-Amino-4-nitrobenzol	$\xrightarrow[\text{sauer}]{\text{alk.}}$	2-Amino-8-oxy-
naphthalin-6-sulfonsäure	$\xrightarrow[\text{sauer}]{\text{sauer}}$	1-Amino-
naphthalin-6-sulfonsäure	$\xrightarrow[\text{sauer}]{\text{sauer}}$	2-Amino-
5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, reduziert.		braun
3. 1-Amino-4-oxalylaminobenzol	$\xrightarrow[\text{sauer}]{\text{alk.}}$	1-Amino-
5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure	$\xrightarrow[\text{sauer}]{\text{sauer}}$	1-Amino-
naphthalin-6/7-sulfonsäure	$\xrightarrow[\text{sauer}]{\text{sauer}}$	1-Amino-5-oxy-
naphthalin-7-sulfonsäure, verseift.		braun
4. 1-Amino-4-oxalylaminobenzol	$\xrightarrow[\text{sauer}]{\text{alk.}}$	1-Amino-
5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure	$\xrightarrow[\text{sauer}]{\text{sauer}}$	1-Amino-
naphthalin-6/7-sulfonsäure	$\xrightarrow[\text{sauer}]{\text{sauer}}$	1-Amino-8-
oxynaphthalin-5-sulfonsäure, verseift.		braun

Trisazofarbstoff:Farbton:

5. 1-Amino-4-nitrobenzol $\xrightarrow{\text{alk.}}$ 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure $\xrightarrow{\text{sauer}}$ 1-Aminonaphthalin-6/7-sulfonsäure $\xrightarrow{\text{sauer}}$ 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, reduziert. braun
6. 1-Amino-4-nitrobenzol $\xrightarrow{\text{sauer}}$ 1-Aminonaphthalin-6/7-sulfonsäure $\xrightarrow{\text{sauer}}$ 1-Aminonaphthalin-6/7-sulfonsäure $\xrightarrow{\text{sauer}}$ 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, reduziert. rotbraun
7. 1-Amino-3-nitrobenzol $\xrightarrow{\text{alk.}}$ 1-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure $\xrightarrow{\text{sauer}}$ 1-Aminonaphthalin-6/7-sulfonsäure $\xrightarrow{\text{sauer}}$ 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, reduziert. braun
8. 1-Amino-3-nitrobenzol $\xrightarrow{\text{alk.}}$ 1-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure $\xrightarrow{\text{sauer}}$ 1-Aminonaphthalin-6/7-sulfonsäure $\xrightarrow{\text{sauer}}$ 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, reduziert. braun
9. 2-Amino-1-oxy-5-nitrobenzol $\xrightarrow{\text{alk.}}$ 1-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure $\xrightarrow{\text{sauer}}$ 1-Aminonaphthalin-6/7-sulfonsäure $\xrightarrow{\text{sauer}}$ 1-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure. braun

Patentanspruch:

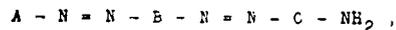
3940

- 5 -

1181:

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Aminotrisazofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man Aminodisazofarbstoffe der allgemeinen Formel



worin A einen aromatischen Rest mit einer Nitrogruppe oder einer Acylaminogruppe und B und C Naphthylreste bedeuten, diazotiert, mit einer Aminooxynaphthalinsulfonsäure kuppelt und im Rest A die Nitrogruppe reduziert oder die Acylaminogruppe verseift. Die Ausgangsstoffe sollen so ausgewählt werden, dass der fertige Farbstoff mindestens 2 Sulfonsäuregruppen enthält.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

3941

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

3941

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

A. Okt. 1939

Dr. Ad./Ri. 2. Oktober 1939

Neuanmeldung Nr. 478.

Den Anmeldeentwurf geben wir Ihnen anbei unterschrieben zurück. Wir bitten Sie, die aus der Anlage ersichtlichen Änderungen bzw. Ergänzungen im Entwurf der Neuanmeldung vorzunehmen. Die Farbstoffe, die als erste Komponente J-Säure enthalten, beabsichtigen wir vorerst nicht anzumelden.

Wir haben Ende Mai 1939 eine Echtheitsverbesserung der Farbstoffe auf der Faser durch Behandeln mit Chromiersalzen und nachfolgender Oxydation (z.B. Chlorlösung) sowie auch mittels Kobaltchlorür und Kaliumbichromat ("Höchster Chromiersalz") erzielt. Es ist eine deutliche Echtheitsverbesserung festzustellen, die sich aber auf den Farbton ungünstig auswirkt. Weitaus grössere Echtheitsverbesserungen liessen sich bei unseren Prüfungen durch Behandlung mit einer Mischung aus Kupfersulfat und Kaliumbichromat und Fluorchrom erzielen. Im Hinblick auf die uns heute bekannt gewordene Höchster Anmeldung J. 65 339 haben wir jedoch den Entwurf so abgeändert, dass nunmehr anstelle von Bichromat allgemein Oxydationsmittel erwähnt sind.

Die Höchster Anmeldung behandelt vor allem Monoazofarbstoffe, daneben Diazo-farbstoffe, während wir uns vor allem mit Trisazo-farbstoffen beschäftigen und einige Diazo-farbstoffe gerade herstellen, um zu prüfen, ob der gesuchte Effekt auch dort auftritt.

Der wesentliche Unterschied zwischen unserer und der Höchster Anmeldung besteht darin, dass die Farbstoffe nach Höchster Anmeldung die Gruppe N₂-R-N₂ → direkt auf J-Säure gekuppelt enthalten, während wir Zwischenkomponenten haben (mit B und C bezeichnet). Weiterhin benutzen wir auch mit gutem Erfolge andere

- 2 -

Durchschlag

3942

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

An Patentabteilung.

2.10.39

2

Dr. Ad./Ri.

3942

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

An Patentabteilung.

2.10.39 2
Dr. Asd/Rl.

Aminonaphtholsulfosäuren als zur J-Säure und zur "Metallisierung" vorzugsweise Kupfer- und Chromsalze.

Zur Frage, ob die Hüchster oder unsere Farbstoffe bessere Echtheitseigenschaften haben, kann erst nach eingehender Prüfung Stellung genommen werden. Die Echtheitseigenschaften werden aber im selben Verhältnis stehen, wie auch sonst zwischen Mono- und TrisazoFarbstoffen.

H. Asd
Bl.
W.

Anlage.

Durchschlag

3970-334-179

3943

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

Anlage zu Memo an Patentabteilung.

2.10.39 -
Dr. Asd/Rl.

3948

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

Anlage zu Memo an Patentabteilung.

2.10.39

Dr. Asd/R1.

Ändern bzw. ergänzen Sie bitte im Neuanmeldungsentwurf folgendes:

Seite 3, Absatz 2, Zeile 7,

nach "wenn man sie mit Mischungen von das Folgende streichen
und dafür setzen:

Chromaten

~~Chromaten~~ oder anderen Oxydationsmitteln" und Kupfer- und/oder
Chrom- oder Kobaltsalzen nachbehandelt".

Seite 4, Absatz 2, Zeile 8:

Er färbt aus neutralen Bädern

Seite 4, Absatz 2, Zeile 10:

Kupfersulfat und Kaliumbichromat.

Seite 6:

in Beispiel 3 bis 9 statt 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure ist
zu setzen: 1-Aminonaphthalin-6/7-sulfonsäure.

Seite 6, Farbton von 5 : braun

" " " 6 : rotbraun

" " " 7 : braun

" " " 8 : braun

" " " 9 : braun

(9 wird gekuppelt mit 1,5,7-Aminonaphthalinsulfonsäure)

Durchschlag

276-204-179

3944

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

Patentabteilung.

3944

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

Patentabteilung.

Fr/Va.

14. 9. 39

Dr. Dm/Ri.

19. Sept. 1939

Neuanmeldung Nr. 478.
"Verfahren zur Herstellung von Färbungen".

Nach Mitteilung unserer Coloristischen Abteilung sind einige unter die obengenannte Anmeldung fallende Polyazofarbstoffe von grösserem Interesse, weshalb wir bitten, unseren Neuanmeldungs-entwurf vom 11. August 1939 weiterzubearbeiten. Die erforderlichen Ausführungsbeispiele geben wir Ihnen in der Anlage.

Wir bitten noch zu prüfen, ob es zweckmässiger ist, das Schutz-
begehren auf ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen zu
richten.

Anlagen.

H. D. Ri.
Dr. Dm.
Ri.

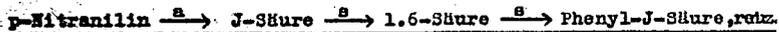
Durchschlag

3945

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

19.9.39
Dr. Dm/Ri.

3945

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium19.9.39
Dr.Dm/Ri.Beispiel 1:

Eine 1 Mol diazotiertes 4-Nitranilin enthaltende gekühlte wässrige Lösung lässt man langsam bei 5-8° in eine Mischung aus 1 Mol 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, 100 ccm Natronlauge (M=100) und 1600 ccm Sodälösung (M= 800) unter Rühren einlaufen. Nach beendeter Kupplung wird der gebildete Azofarbstoff durch Aussalzen und Absaugen isoliert.

Zu dem mit Natriumnitrit in saurer Lösung diazotierten Azofarbstoff gibt man dann langsam eine Lösung von 1 Mol 1-Aminonaphthalin-6-sulfosäure in 2 Ltr. Wasser und 100 ccm Natronlauge (M= 100) hinzu, stumpft mit 1,6 Ltr. Natriumacetatlösung (M=400) langsam bis zur kongoneutralen Reaktion ab und lässt 15 Stunden rühren. Die Farbstofflösung wird dann salzsauer gestellt und weiter diazotiert. Wenn ausdiazotiert, wird die Diazoverbindung durch Absaugen isoliert, in Wasser aufgeschlämmt und eine Lösung von 1 Mol 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure in 2 Ltr. Wasser und 100 ccm Natronlauge, mit Essigsäure schwach sauer ge-

- 2 -

Durchschlag

3946

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium19.9.39
Dr.Dm/Ri.

2

19.9.39 2
Dr. Em/Ri.

stellt, zugegeben. Man stumpt wieder mit Natriumacetat bis zur kongenutralen Reaktion ab, lässt noch 15 Stunden rühren und isoliert wie üblich.

Zur Reduktion schlämmt man die erhaltene Farbstoffpaste in 10 Ltr. Wasser auf, stellt mit Natronlauge schwach alkalisch, gibt bei 50° eine Lösung von 400 g Natriumsulfid in wenig Wasser zu, lässt 3 Stunden bei 50° rühren, stumpt durch Einleiten von Kohlensäure ab, salzt den gebildeten Endfarbstoff aus, saugt ab und trocknet ihn. Auf Wollstra liefert der Farbstoff nach dem Nachbehandeln mit Kupfer- und Chromsalzen gleichzeitig oder nacheinander ein gleichmäßiges ^{sattes} sattes Braun.

Die Kombination

p-Nitranilin \xrightarrow{B} J-Säure \xrightarrow{B} 1.6-Säure \xrightarrow{B} J-Säure, reduziert liefert ebenfalls auf Wollstra nach der Nachbehandlung mit Kupfer- und Chromsalzen ein ^{sattes} sattes Braun.

Durchschlag

278-288-779

3947

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

19.9.39 3

Dr. Dm/R1.

Beispiel 2:

Oxalylphenylendiamin \xrightarrow{a} M \xrightarrow{c} Cleve \xrightarrow{d} J-Säure, vers.

1 Mol diazotiertes 1-Amino-4-oxalylaminobenzol gelöst in 2.5 Ltr. Wasser kuppelt man alkalisch auf M-Säure, anschliessend sauer auf Cleve-Säure und schliesslich sauer auf J-Säure. Zur Verseifung wird die erhaltene Farbstoffpaste in 20 Ltr. Wasser und 100 cem Natronlauge (N= 100) aufgeschlämmt, auf 95° aufgeheizt, nach und nach mit einer Lösung von 1250 g Ätznatron in etwa 1 Ltr. Wasser versetzt, 10 Minuten bei 95 - 100° geführt, dann auf 60° abgekühlt, mit 3 Ltr. wässriger Salzsäure (N= 100) schwach brillantgelb-alkalisch gestellt. Der erhaltene Farbstoff, wie üblich isoliert, färbt Wollstra nach der Behandlung mit Kupfer- und Chromsalzen tief korinthisch.

Anstelle der gemäss Beispiel 2 gewählten Ausgangsstoffe können auch die in folgender Tabelle aufgeführten Ausgangsstoffe ver-

- 4 -

Durchschlag

3948

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

19.9.39. 4

Dr. Dm/R1.

19.9.39. 4

Dr. Dm/Ri.

wendung finden:

Tabelle

Ph ₁	A	B	Ph ₂
p-Nitroanilin	H	Clavo (6/7)	H
" "	J	1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure bzw. 1,7-Säure	J
p-Nitroanilin-o-sulfonsäure	T		Phenyl - J - Säure
4-oxyp-phenylendiamin	1-Amino-8-oxynaphthalin	2-Naphthylamin	γ - Säure
2-Nitro-p-phenylendiamin	4-sulfonsäure		Phenyl - γ - Säure
2-Nitro-3-aminophenol	bzw.		1-Amino-8-oxynaphthalin
2-Aminophenol	3-Sulfonsäure, 1-Amino-		4-sulfonsäure
4-Aminolysin	8-oxynaphthalin-3,6-di-		bzw.
Vanillin	sulfonsäure		1,8,2-Säure
Chloranilin			
4-Nitro-2-toluidin			
4-Aminonaphthalin			
3-Säure			
6-Säure			

Es entstehen jeweils Farbstoffe, die im Gemisch von Wolle und Zellwolle gleichmäßig blau, braun oder korinth anfärben, wenn die Färbungen mit Kupfer und Chromsalzen gleichzeitig oder nacheinander nachbehandelt werden.

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen

3941

Patentabteilung

An Hauptlaboratorium

Handwritten notes:
104
Handwritten text

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	am
Dr. Asd/fr.	11.8.1939	Pr. 11	14. September 1939.

Betreff: Neuanmeldung No. "Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen"

Wir bitten um Mitteilung, ob Sie unter den vorzeitigen Verhältnissen darauf Wert legen, dass Ihr Neuanmeldungsantrag vom 11. August 1939 weiter bearbeitet wird. Bejahendenfalls bitten wir um einige Ausstellungsbeispiele.

Nach unseren Feststellungen hat man die von Ihnen im einzelnen aufgeführten Farbstoffe noch nicht hergestellt.

Handwritten signature

K139

14. Sep. 1939
P. 7864

3950

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

Herrn Direktor Dr. Reppo

12. AUG. 1939
9²⁴ L

Dr. Asd/fr. 11. August 1939.

Neuanmeldung.

/ Beifolgend übergeben wir Ihnen den Entwurf einer Neuanmeldung mit der Bitte, zu prüfen, ob das gefundene Verfahren schutzfähig ist. Wir sind damit beschäftigt, den Umfang der Anmeldung noch festzustellen.

Anlage.

apr. Asendorf
" (Kühler)

Durchschlag

3951

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Entwurf.

Ludwigshafen a. Rh., den 11.8.1939.
Dr. Asd/fr.

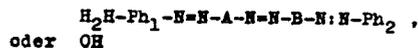
3951

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Entwurf.Ludwigshafen a. Rh., den 11.8.1939.
Dr. Asd/fr.Neuanmeldung.Betr.: "Verfahren zur Herstellung von Färbungen".

Verfahren zur Herstellung von Färbungen, dadurch gekennzeichnet, dass man auf das Färbegut Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel



worin Ph_1 ein Phenylrest, A und B aromatische oder aromatisch-heterocyclische Reste, Ph_2 den Rest einer Aminonaphtholsulfosäure bedeutet, aufbringt und mit einer Mischung eines Chromats mit Kupfer- und/oder Chromisalzen nachbehandelt.

Wir haben gefunden, dass Trisazofarbstoffe der obigen allgemeinen Formel in substantiver Färbung auf Wolle und Viskose gleichmäßig deckende, konstante Farbtöne ergeben, die sich ferner durch überraschend gute Echtheiten auszeichnen, wenn man die Färbungen auf der Faser mit einer Mischung aus Chrom- und Kupfersalzen nachbehandelt.

Bisher stellten wir folgende Farbstoffe der beschriebenen Art dar und prüften sie, bzw. gaben sie zur Prüfung an die Coloristische Abteilung weiter:

-/-

Durchschlag

1017-204-130

3952

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

- 2 -

p-Nitranilin \xrightarrow{a} J-Säure \xrightarrow{b} Cleve-Säure \xrightarrow{c} J-Säure, reduziert
(braun) (J.1819/15, 3.5.39)

p-Nitranilin \xrightarrow{a} γ -Säure \xrightarrow{b} Cleve-Säure \xrightarrow{c} J-Säure, reduziert
(braun)

p-Nitranilin \xrightarrow{a} M-Säure \xrightarrow{b} Cleve-Säure \xrightarrow{c} J-Säure, reduziert
(braun)

Oxalylphenylendiamin \xrightarrow{a} M-Säure \xrightarrow{b} Cleve-Säure \xrightarrow{c} J-Säure,
verseift (braun)

Oxalylphenylendiamin \xrightarrow{a} J-Säure \xrightarrow{b} Cleve-Säure \xrightarrow{c} J-Säure,
verseift

Oxalylphenylendiamin \xrightarrow{a} γ -Säure \xrightarrow{b} Cleve-Säure \xrightarrow{c} J-Säure,
verseift

Oxalylphenylendiamin \xrightarrow{a} M-Säure \xrightarrow{b} Cleve-Säure \xrightarrow{c} M-Säure,
verseift

Oxalylphenylendiamin \xrightarrow{a} M-Säure \xrightarrow{b} Cleve-Säure \xrightarrow{c} 1,8,5-Säure,
verseift

p-Nitranilin \xrightarrow{a} M-Säure \xrightarrow{b} 1,6-Säure \xrightarrow{c} J-Säure, reduziert

p-Nitranilin \xrightarrow{a} J-Säure \xrightarrow{b} γ -Naphthylamin \xrightarrow{c} J-Säure, red.

p-Nitranilin \xrightarrow{a} J-Säure \xrightarrow{b} 1,6-Säure \xrightarrow{c} Phenyl-J-Säure, red.

p-Nitranilin \xrightarrow{a} M-Säure \xrightarrow{b} 1,6-Säure \xrightarrow{c} M-Säure, reduziert

p-Nitranilin \xrightarrow{a} Cleve-Säure \xrightarrow{b} Cleve-Säure \xrightarrow{c} J-Säure, red.

m-Nitranilin \xrightarrow{a} M-Säure \xrightarrow{b} Cleve-Säure \xrightarrow{c} J-Säure, reduziert

m-Nitranilin \xrightarrow{a} M-Säure \xrightarrow{b} Cleve-Säure \xrightarrow{c} Phenyl-J-Säure, red.

auch solche Farbstoffe wie:

J-Säure \xrightarrow{b} Cleve-Säure \xrightarrow{c} Cleve-Säure \xrightarrow{d} M-Säure

Durchschlag

-/-

p-Anisidin \xrightarrow{a} J-Säure \xrightarrow{b} 1,6-Säure \xrightarrow{c} 1,8,5-Säure

p-Anisidin \xrightarrow{a} J-Säure \xrightarrow{b} 1,6-Säure \xrightarrow{c} M-Säure

p-Anisidin \xrightarrow{a} J-Säure \xrightarrow{b} 1,6-Säure \xrightarrow{c} 1,8,5-Säure

p-Anisidin \xrightarrow{a} J-Säure \xrightarrow{b} 1,6-Säure \xrightarrow{c} M-Säure

J-Säure \xrightarrow{a} M-Säure \xrightarrow{b} Cleve-Säure \xrightarrow{c} J-Säure

p-Amino-salicylsäure \xrightarrow{a} M-Säure \xrightarrow{b} Cleve-Säure \xrightarrow{c} J-Säure
(rotbraun)

scheinen den Effekt zu geben.

Bisher haben wir etwa 60 Farbstoffe dieser Typen aufgebaut.

Prof. Prandl

Durchschlag

K

87



6.10.

Wallstradler ³⁸²³ 3829

Verzeichnis

- 1. 4.1. Klausur buch
- 2. 6.1. 2. Klausur buch
- 3. 11. 1. Klausur buch

B

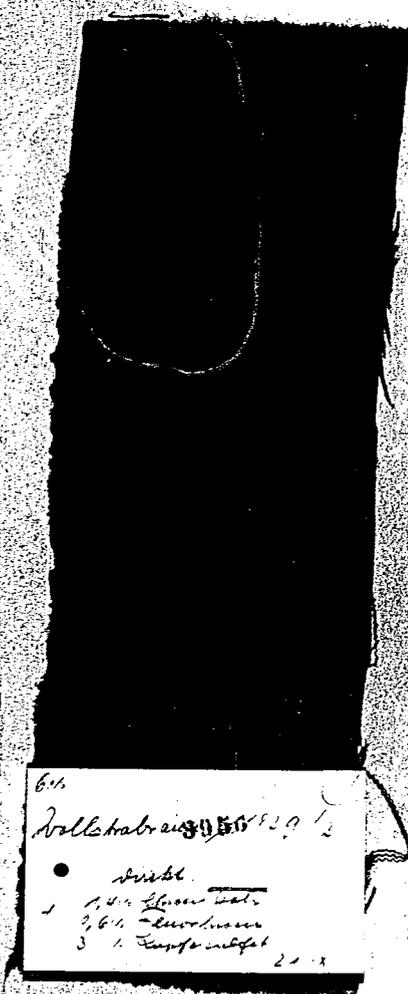
A

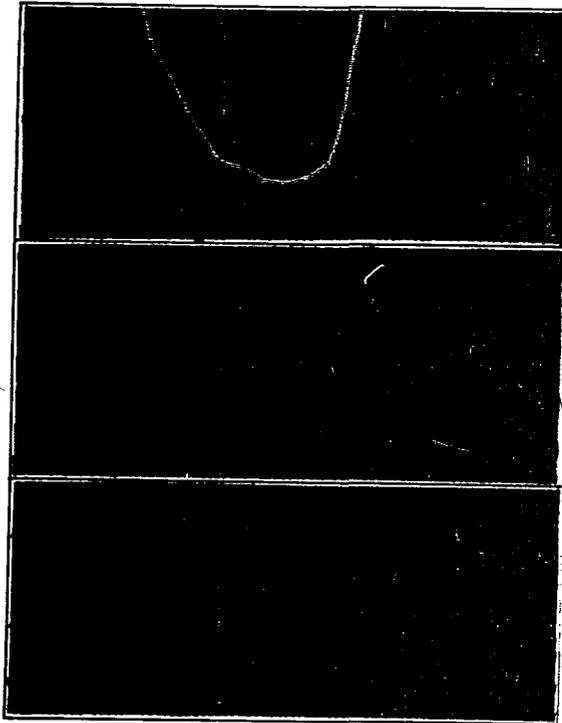
F

6 1/2
Wellstrabrun 3953 2
1839/4

• Artek
1,4% allnon. Isoli
9,6% Flauto. Isoli
3 7/8 Kump. Isoli. 1200X

F
E
T
Y
A



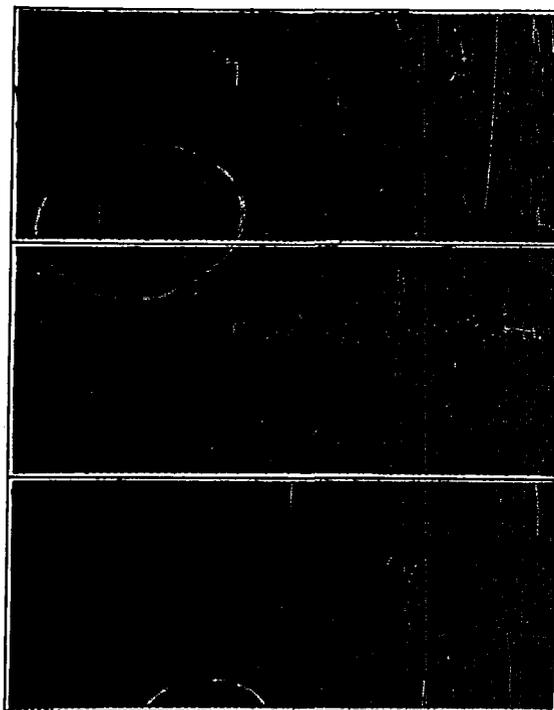


200-000-300

F

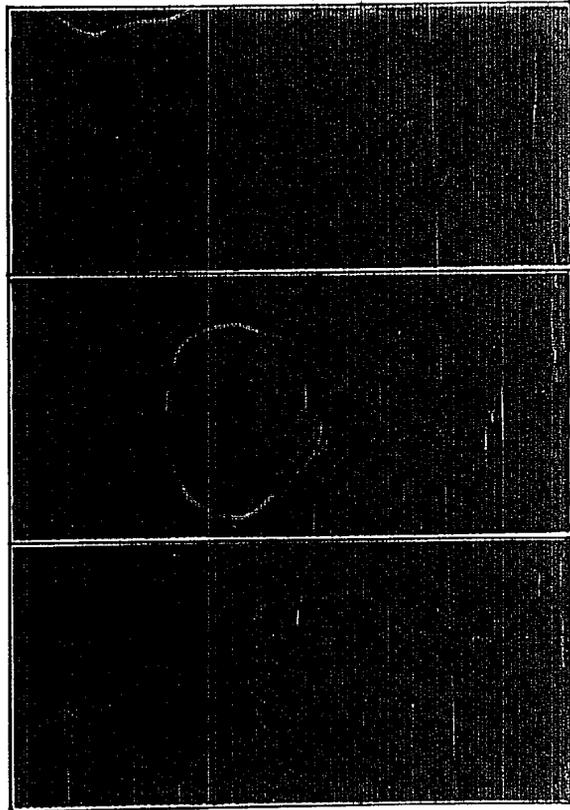
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft: Ludwigshafen a. R.

808



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rh.

3959

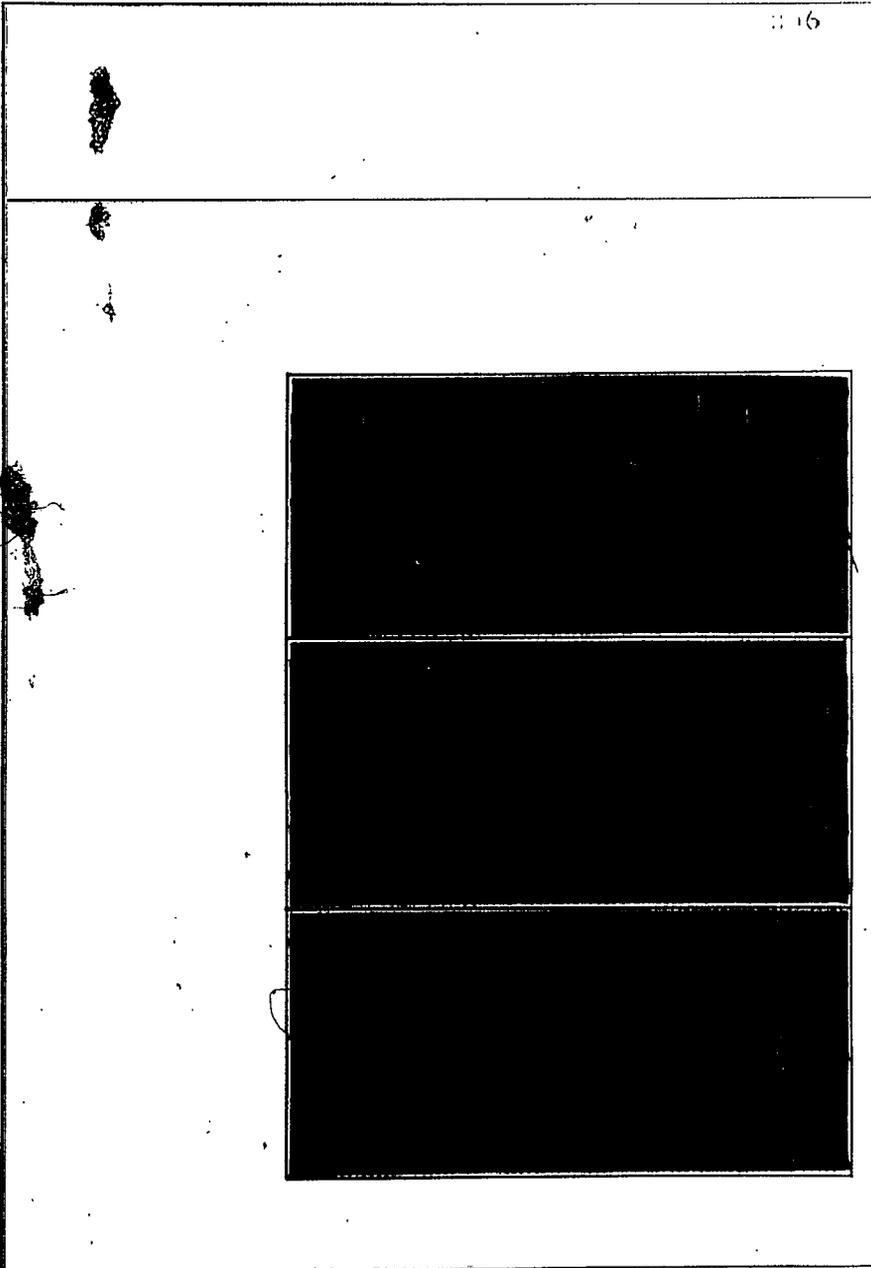


2559-200-399

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rh.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rh. 1941

116



208-000-308

11813

11813
Sept. 1939 - March 1943

Verfahren zur Herstellung von
Ethern der Acrylsäure und ihrer
Substitutionsprodukten.
Preparation of esters of
acrylic acid and its substitu-
tion products.

Frame Nos. 3961 - 4031

24

11813 72

Reichspatentamt

3961

Patentamt, den 30. Juni 1942
Deutsche Patent 72-105
Zus. gedr. 11-42-21

Reichspatentamt

3901

Patentamt, den 20. Juni 1942
Berlin, Straße 7. 100
Telefon 100 11

Patentzeichen: J 65 757 IVa/12 o

Erfinder:

Bediende Chemiker der I.G. Farben
und Zeitschriften

Reichspatentamt, Berlin
Postfach: Nr. 7 Berlin
Telefon: 243 bei der Deutschen Reichspatentamt
und Reichspatentamt, Berlin.

Patentzeichen: O.Z. 11. 813

Reichspatentamt
I.G. Farbenindustrie

Aktienges.

Hauptlaboratorium in Ludwigshafen A. d. R.

Dr. Kocht

Beschluss

Die Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Frankfurt a. Main ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 12 o, Gruppe 21 mit der Bezeichnung:

"Verfahren zur Herstellung von Estern der Acrylsäure und ihrer Substitutionserzeugnisse,"
Zusatz zu Patent (Anmeldung J 65 361 IVa/12 o-21).
Anmeldetag ist der 7. Oktober 1939.

Gemäß § 2 Absatz 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

Die Bekanntmachung erfolgt nach Ablauf der beantragten, mit der Zustellung dieses Beschlusses beginnenden Aussetzungsfrist von drei Monaten. Sofern Zahlung der Bekanntmachungsgebühr, siehe Anlage, für die Aussetzung auf länger als drei Monate bedarf, bedarf einer Begründung.

Zur Auslegung sind bestimmt unter Aufnahme des Beispiels 10 in die Beschreibung:

Erfindernennung, eingegangen am 15. März 1941.

Schutzerklärung Böhmen und Mähren, eingegangen am 31. Juli 1940,

1 Nachtrag zur Beschreibung Beispiel 10, eingegangen am 12. November 1941,

Beschreibung und 1 Patentanspruch, zuletzt eingegangen am 12. November 1941.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

o. v. o.

Einschreiben

Kat. Pat. 45
4. 1942. 50000

Dr. Kraus

20. Juli 1942

3961c

Patentabt.Pr/Va.den 4.1942

I.65 757 IVc/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von Estern der Acrylsäure und ihrer Substitutionserzeugnisse";
Zusatz zum Patent ... (Anmeldung I.65 361 IVc/12 o).

Wir bitten, das aus der Anlage ersichtliche Beispiel, das die Umsetzung des auf Seite 1, Zeile 12, der ursprünglichen Unterlagen bereits erwähnten Vinylacetylen erläutern, in die Anmeldung aufzunehmen.

Anlage: I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
1 Nachtrag (doppelt)

gez Heidermann ppa. Klewe

11. April 1942

Hauptlaboratorium

O.Z.11813

An das Reichspatentamt,
Berlin.

Hecht

3

11. April 1942

C.2.11813

1. 65 757 IVc/12

27 April 1942.
Fr/Va.

B e s c h r e i b u n g

"Beispiel 11"

In einem Rührgefäß erwärmt man eine Mischung von 400 Teilen konzentrierter Salzsäure, 900 Teilen Athylalkohol und 5 Teilen Hydrochinon auf 40° ~~er~~ und lässt unter gutem Rühren 171 Teile Nickelcarbonyl im Verlauf von 8 Stunden Zutropfen, wobei man gleichzeitig Vinylacetylen zusammen mit Stickstoff durch das Reaktionsgemisch leitet. Nach Beendigung der Umsetzung verdünnt man mit Wasser und zieht drei mal mit Äther aus. Nach dem Abdampfen des Äthers fraktioniert man und erhält so 137 Teile des dimeren Butadiencarbonsäureesters (Kp.₂ = 135-137°). Als zweite Fraktion erhält man einen unter 2 mm Druck zwischen 140 und 170° siedenden Ester, der bei längerem Stehen kristallisiert. Er schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigester oder Cyclohexan bei 110°. Es handelt sich der Analyse nach wahrscheinlich um ein durch Diensynthese entstandenes Addukt von Buten-1,3-carbonsäure-2,3-monoäthylester an Vinylacetylen. Der Rückstand ist hochpolymerer Butadiencarbonsäureester. Die Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Nickelcarbonyl, beträgt etwa 40 % an dimeren Butadiencarbonsäureester, sowie 4 % an dem Addukt, während der Rest aus höheren Polymerisaten besteht.

Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen bei gewöhnlicher Temperatur, so ist das Ergebnis ähnlich."

Doppelt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Klever

Durchschlag

1942-221-444-421
PATENT

Patent-Abteilung.

Dr. Rt/Dr. J. Schm/b.

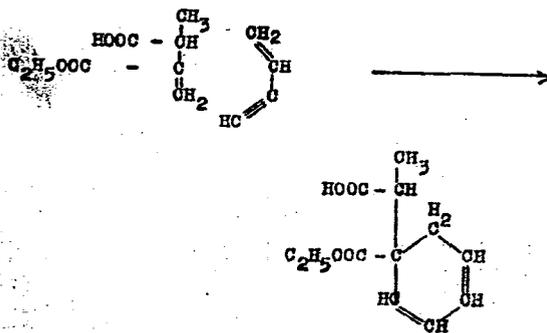
20.2.42.

II.

I. 65757 IVe/12o - O. Z. 11813.

Berechnet: 66,6% C; 8,0% H; 25,4% O; M = 252; H₂-Z.: 159.
 Gefunden: 66,71% C; 8,00% H; 25,7% O; M = 236; H₂-Z.: 159.

Eine 2. Fraktion ging über bei 2 mm Druck zwischen 140 und 170°, die bei längerem Stehen kristallin erstarrt. Die Kristalle werden aus Essigester oder Cyclohexan umkristallisiert und zeigen den Schmelzpunkt 110°. Das erhaltene Produkt entsteht durch Kondensation von dem Monoäthylester der Buten-1-dicarbonssäure-2.3 mit Vinylacetylen nach folgendem Schema:



(Der Monoäthylester der Buten-1-dicarbonssäure-2.3 entsteht durch Umsetzung von 1 Mol Vinylacetylen und 2 Mol Kohlenoxyd in Form von in situ nascendi zerfallendem Nickelcarbonyl und nachträgliche Abspaltung einer Alkoholgruppe in salzsaurem Medium).

Berechnet: 64,4% C; 7,14% H; 28,6% O; SZ: 251; H₂-Zahl: 179.
 Gefunden: 64,37% C; 7,35% H; 28,4% O; SZ: 247; H₂-Zahl: 194.

Der Rückstand ist hochpolymerer Butadiencarbonssäureester. Die Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Nickelcarbonyl, beträgt etwa 40% an dimerem Butadiencarbonssäureester, sowie 4% an der oben beschriebenen Esterssäure, während der Rest aus Polymerisaten besteht.

gez. Jos. Schmidt
 " Hecht
 " R(eppe)

Durchschlag

Patent

3965

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

Frist: 14. November 1941

Ø Hauptlaboratorium

O.2.11813

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

11. Nov. 1941
Hr. Dr. Hecht
Dr. J. Schmidt

Patentabt. Pr/Va. den 14. Nov. 1941.

I.65 757 IVa/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von Estern der
Acrylsäure und ihrer Substitutionsersetzungen";
Zusatz zum Patent ... (Anmeldung I.65 361 IVa/12 o.)

Auf den Amtsbescheid vom 18. Juli 1941.

Mit der von der Prüfungsstelle für die anzulegenden
Unterlagen vorgeschlagenen Fassung sind wir einverstanden. In
der Anlage geben wir die von der Prüfungsstelle übersandte Be-
schreibung unverändert zurück.

In der Anlage überreichen wir ferner ein Beispiel für
die Umsetzung eines heterocyclischen Alkohols. Die Endstoff-
proben gehen dem Reichspatentamt mit gleicher Post zu. Wir
machen darauf aufmerksam, dass einige der Ester durch Zusatz
von Polymerisationsverhinderern stabilisiert sind, damit sie
in monomeren Zustand ankommen.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. ppa. Kleber
gez. i.V. J. Szikalla

Anlagen:

P.A. 202 564

1 Nachtrag (doppelt)
1 Endstoffprobenverzeichnis
Endstoffproben (gesondert).

Durchschlag.

12. Nov. 1941

3966

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

0.3.11813

I.65.757 IVc/12 c.

1941.
Fr/Va.

Bechtrag:

Sir bitten, das nachstehende Beispiel 10 in unsere
Anmeldung aufzunehmen:

"Beispiel 10:

Auf eine Mischung von 204 Teilen Tetrahydrofurfuryl-
alkohol, 120 Teilen Eisessig, 600 Teilen Toluol und 20 Teilen
Phenyl-*S*-naphthylamin, das die Polymerisation verhindern soll,
lässt man in einem Rührgefäß Acetylen einwirken, während man
86 Teile Nickelcarbonyl im Laufe von 8 Stunden zutropfen lässt.
Die Temperatur hält man zwischen 35 und 40°. Wenn alles Nickel-
carbonyl eingetragen ist, dampft man bei schwachem Unterdruck
das Toluol und den Eisessig ab und fraktioniert den Rückstand
im Hochvakuum. Man erhält 253 Teile des Acrylsäureesters des
Tetrahydrofurfurylalkohols ($R_p \cdot 0,5 = 60 - 80^\circ$). Die Ausbeute
beträgt 81 %, bezogen auf die eingesetzte Menge Tetrahydro-
furfurylalkohol."

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. i.V. *Skalla* gez. ppa. Kleber

Doppelt.

Durchschlag

Patent-Abteilung

Dr. Ht/Dr. J. Schm/R. 22.9.41

Dr. P.-Ann. J. 63 757 IVc/12 o - O.R. 11 813.
Antragsbescheid des Reichspatentamts vom 18.7.1941.

vorgeschlagenen
Mit den von Prüfer Fein stilistischen Änderungen erklären wir
uns einverstanden.

Die von Prüfer verlangten Substanzproben werden gesondert gelie-
fert.

Ausserdem erhalten Sie nachstehend noch ein neues Beispiel 10,
das die Umsetzung eines heterocyclischen Alkohols mit Ni-Carbo-
nyl und Acetylen beschreibt. Als Alkohol diente der Tetrahydro-
furfurylalkohol von $Kp. 0,5 = 55$ bis 57° .

Beispiel 10.

204 Teile Tetrahydrofurfurylalkohol, 120 Teile Eisessig, 600 Teil-
le Toluol und 20 Teile Phenyl- β -naphthylamin, das als Stabili-
sator dient, werden in einem Rührkolben mit Acetylen umgesetzt,
wobei man durch eine Tropfbürette 86 Teile Ni-Carbonyl im Ver-
laufe von 8 Stunden Zutropfen lässt. Die Reaktionstemperatur
hält man zwischen 35 und 40° . Wenn alles Nickelcarbonyl eingetra-
gen ist, dampft man bei schwachem Vakuum das Toluol und den Eis-
essig ab und fraktioniert den Rückstand im Hochvakuum. Man er-
hält 253 Teile Tetrahydrofurfurylacrylat. Der Acrylster des
Tetrahydrofurfurylalkohols geht bei $0,5$ mm zwischen 60 und 80°
über. Die Ausbeute beträgt 81% , bezogen auf eingesetzte Menge
Tetrahydrofurfurylalkohol.

Der besonders leicht polymerisierende Acrylsäurephenylester ge-
mäss Beispiel 2 der Anmeldung wurde zwecks Stabilisierung mit
Phenol versetzt, worauf wir bei Abendung der Proben hinzuwei-
sen bitten.

gez. Hecht

" H(eppe)

Durchschlag

FORM 204-441
1938/37

Reichspatentamt

J 65 757 IVc/12 o

Berlin, den 18. Juli 1941

3968

Patentamt, P. 1/20

3968

Reichspatentamt

Berlin, den 18. Juli 1941.

Offenlegen: J 65 757 IVc/12 o

Patentart: Erfindung

Name/Der: _____

I.G. Farbenindustrie

Akt.-Ges.

Hauptlaboratorium

Ludwigshafen a. Rh.

Bestimmte Angaben sind bei dem Einlegen zu beibringen.

Verfahren: 1-1-1
Telefon-Nr.: Nr. 2 Berlin
Telefax-Nr.: 3072 bei der Deutschen Reichspatentverwaltung
und Reichspatentamt, Berlin.

Jhr. Zeichen: O.Z. 11 813
Fr./Va.

Herrn Direktor Dr. Ropp
Dr. Hecht
Dr. J. ...

An Reforen: Auf die Eingabe vom 14. März 1941.
Herrn Dr. ... Auf Grund der weiteren Prüfung kann die Bekannt-
machung der Anmeldung nach § 30 des Patentgesetzes in Aus-
sicht gestellt werden.

Für die auszulegenden Unterlagen wird die aus der
Anlage ersichtliche Fassung vorgeschlagen. Mit den Ande-
rungen wolle sich die Anmelderin

binnen eines Monats
einverstanden erklären und die Anlage unverändert zurück-
geben. Kann das Einverständnis nicht ausgesprochen wer-
den, so ist der Widerspruch eingehend zu begründen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.
Die Bedenken gegen das Zusatzverhältnis werden im
Hinblick auf die Ausführungen der Anmelderin in obiger
Eingabe fallen gelassen.

Es ist noch ein Beispiel in die Unterlagen aufzunehmen,
in welchem R ein heterocyclischer Rest ist, vgl. Beschrei-
bung Seite 2, Zeile 6.

Die vorschrittsmäßigen Proben - soweit es sich um
neue Ester handelt - sind einzureichen.
Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Dr. Krauß

Anlage:
4 Beschreibung } P.A.Nr. 202 564/41
1 Anspruch

Der Niederzug bis Spiegels 319.
Falls die Wahl eine kinematische
sein sollte, könnte es zu Verwirrungen
in der rechtlichen und technischen
Begründung
22 & 41
Prüfungsabteilung

G.D.G.
Einschreiben

Kst. Pat. 45
6.1941.50000

Pat. 11. Sept 41

Sk

23. Aug. 1941

O. Z. 116:

I. 69 757 IVa/1:

6. Oktober 1937
1937
25/78.Verfahren zur Herstellung von Estern d.
Acrylsäure und ihrer Substitutionserzeugnisse.

Zusatz zum Patent (Anmeldung I. 61 36. IVa/11 6)

Gegenstand des Patents (Anmeldung I. 61 36. IVa/12 o) ist ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und ihren Substitutionserzeugnissen, bei dem man Acetylen oder einseitig substituierte Acetylene in flüssiger oder gasförmiger Phase auf Metallcarbone in Anwesenheit von Wasser und organischen Säuren, gegebenenfalls in Mischung mit anorganischen Säuren, bei niedriger oder erhöhter Temperatur unter gewöhnlichen oder erhöhten Druck einwirken lässt.

Es wurde nun gefunden, dass sich diese Umsetzung auch auf organische Verbindungen mit Hydroxylgruppen, nämlich Alkohole, z. B. Athylalkohol, Cyclohexanol oder Benzylalkohol oder Phenole, wie Kresol oder Pyrogallol, übertragen lässt, wobei man unmittelbar die Ester der Acrylsäure oder, wenn man von einseitig substituierten Acetylenen ausgeht, die Ester substituierten Acrylsäuren erhält. Geeignete einseitig substituierte Acetylene sind beispielsweise Methyl-, Vinyl-, Isopropenyl- oder Phenylacetylen, Propargylalkohol und dessen Homologe, wie Butin-1-ol-3 oder 2-Aminobutane, wie

2-Dimethylaminobutan-3

2-Dimethylaminoacetyl- oder 2-phenylaminoacetyl-

Die Umsetzung verläuft beispielsweise bei Verwendung von Acetylen nach folgender Gleichung:



wobei R einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aryloxy- oder auch einen heterocyclischen Rest bedeutet. Man darf vor unvollständigen Reaktionen aus. Es können nur eine oder, wie bei Acetylen, auch mehrere Hydroxygruppen verestert werden.

Die Umsetzung wird unter grundsätzlich gleichen Bedingungen wie beim Veranschaulichen des Hauptpatents durchgeführt. Hier sind beispielsweise die Carbonyle des Nickels, Kobalts, Eisens, Wolframs und Molybdäns geeignet; besonders vorteilhaft ist es, Nickelcarbonyl zu verwenden. Man kann bei Einwirktemperatur oder wenig erhöhter Temperatur arbeiten oder die Umsetzung bei höheren Temperaturen bis beispielsweise 250° ^{Rein} arbeiten. In Anwesenheit von organischen Säuren, auch kann zusätzlich noch in Mischung mit Mineralsäuren, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, gearbeitet werden. Als organische Säure können beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Phthalsäure in Betracht.

Ferner können auch hier zur Aktivierung der Umsetzung Schwermetalle, Schwermetallsalze, z.B. Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Nickel-, oder Acetylide der Schwermetalle der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems eingesetzt werden. Hierfür eignen sich auch Jodverbindungen, wie Ethyljodid. Es kann vorteilhaft sein, der Umsetzungsmischung polymerisationsverhindernde Stoffe zuzusetzen, wie Chinone, Kupferacetat oder die Chloride des Arzenn.

O.2.11813

Arsene, Antimon und Stibium.

Die Reaktion kann mit Acetylen oder mit Acetylen, das mit inertem Gasen, wie Stickstoff oder Methan, verdünnt ist, ^{Gas} bei gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck in flüssiger oder ^{in der} Gasphase fortlaufend oder unterbrochen durchgeführt werden. Man kann auch in Anwesenheit von inertem Verdünnungsmittel, z.B. Athern, Estern, Kohlenwasserstoffen oder Chlorkohlenwasserstoffen, arbeiten. Durch das Zusatz von Setzmitteln kann man beim Arbeiten in flüssiger Phase die Acetylenaufnahme beschleunigen. Man kann auch Mischungen von Wasser und Alkoholen oder Phenolen mit den Metallecarbonylen und Acetylen umsetzen, wobei man dann Mischungen der freien Acrylure mit deren Estern erhält.

Es ist bereits bekannt, dass man durch Umsetzen von Kohlenoxyd mit Olefinen und Wasser oder mit Alkoholen gesättigte Carbonsäuren oder Carbonsäureester erhält. Derartige Umsetzungen sind beispielsweise beschrieben in Journal of the Chemical Society, 1936, Band 1, Seiten 358 - 369 und in den amerikanischen Patentschriften 1 924 762 bis 1 924 769.

Nach der vorliegenden Erfindung ist es möglich, Ester ungesättigter Carbonsäuren in einem Arbeitsgang herzustellen, während man bei den bisher angewandten Verfahren stets mehrere Umsetzungen ausführen musste. Dabei ist es überraschend, dass überhaupt eine Umsetzung zwischen den Acetylenen und dem in den Metallecarbonylen gebundenen Kohlenoxyd eintritt, da bei der Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasser Metallecarbonyle schädlich sein sollen und ihre Anwesenheit vermieden werden soll.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1:

Beispiel 2:

800 Teile wasserfreier Äthylalkohol, 300 Teile Eisenpigment und 260 Teile Nickelcarbonyl füllt man in ein mit Wasser gefülltes

Beispiel 1.

800 Teile wasserfreier Äthylalkohol, 300 Teile Eisessig und 260 Teile Nickelcarboxyl fällt man in ein mit Rührer versehenes Druckgefäß aus Edelstahl. Man presst dann nacheinander 6 Atmosphären Stickstoff und 6 Atmosphären Acetylen auf und rührt bei 40 - 45°, bis der Druck nicht mehr abnimmt. Das verbrauchte Acetylen wird durch Hochpressen von frischem Acetylen ergänzt, während die Temperatur zur Abführung der bei der Reaktion auftretenden Wärme durch Röhren auf 40 - 45° gehalten wird. Nach etwa einer Stunde ist die Acetylenaufnahme beendet und die berechnete Menge von 150 Teilen Acetylen aufgenommen. Die erhaltene dunkelgrüne, klare Lösung wird fraktioniert destilliert; wobei man 1041 Teile einer zwischen 75 und 80° siedenden Fraktion erhält, die aus 540 Teilen Acrylsäureäthylester, 477 Teilen Alkohol und 24 Teilen Essigsäure besteht. Die nachfolgende Fraktion vom $Kp_{25} = 40 - 45^\circ$ enthält nur noch 12 Teile Acrylsäureäthylester, der Rest besteht hauptsächlich aus Essigsäure neben geringen Mengen des dimeren Acrylsäureäthylesters. Die Ausbeute an Acrylsäureäthylester entspricht etwa 90% der berechneten Menge. Man kann den Ester durch Auswaschen mit Wasser vom Alkohol befreien und dann das in Wasser gelöste Wasser durch Ausfrieren entfernen.

Beispiel 2.

500 Teile Phenol und 100 Teile Eisessig füllt man mit 112 Teilen Nickelcarboxyl in ein mit Rührer versehenes Druckgefäß aus Edelstahl. In der im Beispiel 1 beschriebenen Weise presst man Acetylen und Stickstoff bei 25 - 35° ein. Das Acetylen wird stürmisch aufgenommen, sodass die Umsetzung nach kurzer Zeit beendet ist. Die erhaltene grüne, gallertartige Masse versetzt man mit der zwei- bis dreifachen Menge Äthylalkohol und fällt dann das als Nickelacetat vorliegende Nickel

Nickel durch Zugabe von 50 Teilen 99%iger Phosphorsäure als unlösliches Phosphat aus. Man filtriert ab, destilliert ab. Filtrat und erhält nach dem Abdestillieren des Alkohols 480 Teile einer Fraktion von $\text{Kp. } 50 - 60^\circ$, die neben Phenol 210 Teile Acrylsäurephenylester enthält.

Beispiel 2

In ein mit Rückflusskühler und Rührer versehenes Gefäß gibt man 300 Teile Ethylalkohol und 100 Teile Niacin und verdrängt die Luft durch Acetylen. Das Ganze wird dann auf etwa 40° gehalten. Man lässt 50 Teile Nickelcarbonsäure allmählich Zutropfen (innerhalb etwa zweier Stunden). Durch Absorption des Acetylenes setzt eine sehr stürmische Reaktion ein, während der man einen kräftigen Acetylenstrom in das Reaktionsgefäß derart einleitet, dass kein Unterdruck entsteht. Das Endgemisch enthält 115 Teile Acrylsäureäthylester, entsprechend einer Ausbeute von 97,4%, berechnet auf den C-Gehalt des Nickelcarbonsäure. Die Reinigung des Acrylsäureäthylesters aus dem Alkohol-Ester-Gemisch erfolgt in üblicher Weise durch Destillation (Kp. $70 - 75^\circ$). Auswaschen mit Wasser und Ausfrieren, wie im Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 3

372 Teile Ethylenglykol, 300 Teile Niacin und 500 Teile Cyclohexan werden in ein Druckgefäß aus Edelstahl aus dem die Luft durch Stickstoff verdrängt worden ist, eingefüllt. Nach Zugabe von 260 Teilen Nickelcarbonsäure werden dann nacheinander 4 ^{at} Atmosphären Stickstoff und 4 ^{at} Atmosphären Acetylen aufgepresst. Man erhitzt langsam auf 70° bis 75° und presst Acetylen in dem Maße nach, wie es verbraucht wird. In Laufe von 2 Stunden

2 Stunden werden ca. 211 Teile Acetylen aufgenommen. Nach beendeter Acetylenaufnahme wird die Gaszusammensetzung von ausfallendem Nickelzinn, das aus Nickelacetat neben wenig Nickelacrylat besteht, abgelesen. Das Filtrat wird destilliert. Hierbei werden nach einem Vorlauf von 120 Teilen von $Kp. 4 \text{ mm} = 40^\circ$ bis 75° , das in wesentlicher Weise aus Wasser und ein wenig Glykolester besteht, 107 Teile einer bei 4 mm zwischen 75° und 76° übergehenden Fraktion und 468 Teile einer bei 4 mm zwischen 76° und 85° siedenden Fraktion erhalten. Diese letzte Fraktion wird nochmals destilliert; man erhält als Hauptfraktion von $Kp. 1-2 \text{ mm} = 65^\circ$ bis 50° 73 Teile Ethylenglykoldiacrylat.

Beispiel 5.

49 Teile Butandiol-1,4, 60 Teile Wasser, 200 Teile Toluol und 6,5 Teile Phenyl-*n*-naphthylamin werden in einem Rührgefäß auf 40° erwärmt. Man lässt 40 Teile Nickelcarbonsäure tropfen und leitet in der im Beispiel 3 beschriebenen Weise unter Rühren Acetylen ein. Nach etwa 15 Stunden hört die Acetylenaufnahme auf; insgesamt werden 26 Teile Acetylen aufgenommen. Man versetzt nun die Gaszusammensetzung mit 100 Teilen Wasser und führt unter Eiskühlung 1 Stunde lang die wässrige Schicht, die die Nickelzinn enthält, wird abgetrennt. Die Lösung des Esters in Toluol trocknet man mit Natriumsulfat, dampft das Toluol bei etwa 15 mm ab und fraktioniert. Das erhaltene Butandiol-^(16 Teile)diacrylat bildet die ~~größere~~ ^{größere} Fraktion von Siedebereich 80 bis 100° bei 6 mm ~~in einer~~ ^{in einer} ~~Fraktion~~ ^{Fraktion}. Außerdem erhält man noch 12 Teile Butandiolmonocrylat von $Kp. 3 \text{ mm} = 103 - 115^\circ$.

Beispiel 6.

46 Teile Glycerin und 75 Teile Wasser werden in der

1181

in Beispiel 5 beschriebenen Weise, jedoch ohne Verdünnungsmittel, mit Nickelcarbonsäure und Acetylen bei 30 bis 35° behandelt. In 6 Stunden ist die Gaszusammensetzung beendet. Man erhält in 40 Teilen

in Beispiel 5 beschriebenen Weise, jedoch ohne Verdünnungsmittel, mit Nickelcarbonyl und Acetylen bei 30 bis 35° behandelt. In 6 Stunden ist die Umsetzung beendet. Man erhält in 4) hoher Ausbeute den entstandenen Acrylsäurepolymerester ~~in polymerer Form~~ zunächst in ~~polymerer Form~~ ^{in polymerer Form}, nach kurzem Stehen erhält man das Polymer, das in vielen Lösungsmitteln, z.B. in Estern und besonders gut in Äthylchlorhydrin, löslich ist und bei Verdunsten des Lösungsmittels zusammenhängende Filme liefert.

Beispiel 7.

Durch eine Mischung von 800 Teilen Benzol, 308 Teilen Dekahydro-8-naphthol und 50 Teilen Eisessig, die auf 35° erwärmt ist, leitet man in der in Beispiel 3 beschriebenen Weise langsam Acetylen, während man allmählich 43 Teile Nickelcarbonyl zugebt. Durch Kühlung wird die Temperatur dauernd auf 39 bis 41° gehalten. In etwa 4 Stunden ist die Umsetzung beendet. Man filtriert vom ausgeschiedenen Nickelacetat ab und destilliert das Filtrat. Nach dem Abdestillieren des Benzols geht zunächst unverändertes Dekahydronaphthol innerhalb einer Siedebereichs ^{bereichs} von 110 bis 115° bei 14 mm über. Als nächste ^{mit dem} Fraktion erhält man den Dekahydro-8-naphtholacrylsäureester vom Siedebereich von 135° bis 138° bei 14 mm Druck in einer Ausbeute von 88 %, der ausserordentlich leicht polymerisiert.

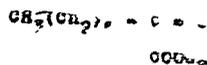
Beispiel 8.

Eine Lösung von 50 Teilen Hexylacetylen in 80 Teilen Äthylalkohol fügt man allmählich zu einer Lösung von 200 Teilen Äthylalkohol, 10 Teilen Eisessig und 19,5 Teilen Nickelcarbonyl bei 30 bis 35° unter Rühren. Abschließend erhitzt man noch 3 bis 4 Stunden auf 60°. Nach dem Abdestillieren des größten Teils des Alkohols im Vakuum bei etwa 50° nimmt man die eingedampfte alkoholische Lösung mit viel Wasser auf und Äthert aus.

Die

Die Destillation der ätherischen Lösung liefert nach dem Ab-

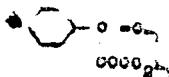
Die Destillation der ätherischen Lösung liefert nach dem Abdampfen des Äthers den bei 10 mm zwischen 90 und 102° übergehende Oxten-7-carbonsäure-7-Äthylester



Die Ausbeute beträgt

Beispiel

Ein Gemisch von 120 Teilen Äthylalkohol, 5 Teile Essigsäure und 11,5 Teilen Nickelcarboxyl wird allmählich bei 50° unter gutem Rühren mit 20 Teilen Phenylacetylen versetzt. Dann wird noch 3 bis 4 Stunden auf 70 bis 75° erhitzt. Nach dem Abdestillieren der leichtflüchtigen Anteile bei etwa 30 mm Druck gießt man die alkoholische Lösung in viel Wasser und äthert aus. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der gebildete Propansäureäthylester



durch Vakuumdestillation gereinigt (Kp_{17 mm} = 124° bis 125°). Die Ausbeute beträgt

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Estern der Acrylsäure und ihrer Substitutionsersetzungen in Weiterbildung des Verfahrens nach Patent ... (Anmeldung I. 69 361 IVc/12 o), dadurch gekennzeichnet, dass man hier Acetylen oder einseitig substituierte Acetylene in flüssiger oder gasförmiger Phase auf Metallcarboxyle bei Anwesenheit von Alkoholen oder Phenolen

und

397

182

und von organischen Säuren. Gegebenenfalls in Mischung mit anorganischen Säuren, unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck und bei niedriger oder erhöhter Temperatur einwirken lassen.

I. O. F. A. B. B. I. S. T. R. I. A. A. N. T. I. E. R. G. E. M. E. I. S. C. H. A. P.

Erreicht:

F

I

L

M O O

Porten... 7.09.118

3978

- Beispiel 1 Ammoniumchlorid
(mit Hydrochlorium stabilisiert)
- Beispiel 2 Ammoniumplumbum $K_{p,95} = 58^\circ$
(Magn) $5\frac{1}{2}\%$ mit Plumbum stabilisiert
- Beispiel 3 Ammoniumnitrat (Beispiel)
(wie 1)
- Beispiel 4 Ammoniumnitrat der Äthylenglykols
~~Äthylenglykols~~ (Kaliumchlorid)
(Klein) $K_{p,2-3} = 70^\circ - 71^\circ$
- Beispiel 5 Ammoniumnitrat - 1,4 - diäthylol
 $[K_{p,0,6} = 73^\circ - 86^\circ]$ (Kaliumchlorid)
(D. J. H. - dr.)
- Beispiel 6 Ammoniumnitrat der Glykols (Kaliumchlorid)
 $K_{p,2-3} = 118^\circ$ (Klein)
- Beispiel 7 Ammoniumnitrat - Äthylenglykols -
Äthylenglykols (D. F. H. - dr.)
(Kaliumchlorid)
- Beispiel 8 Ammoniumnitrat - 2 - Äthylenglykols - 7 - Äthylenglykols
(D. F. H. - dr.)
 $K_{p,8} = 96^\circ - 102^\circ$ (unstabiler)

Beispiel 9

Propansäureäthylester

3978

$K_p 17 = 124^\circ - 125^\circ$

(Dr. Schmidt) (Instabilität)

Beispiel 10

Angelsäureethylester

Dr. Schmidt $K_p 15 = 55^\circ - 70^\circ$

~~Instabilität~~ (Nutzlos)

3980
Dr. H. H. H. H.

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

Frist: 28. MÄRZ 1941

O.S. 11815

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Ø Hauptlaboratorium

14. März 1941

Patentabt. Fr/Va. den 14. März 1941.

I. 65 757 IVc/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von Estern der Acrylsäure
und ihrer Substitutionsprodukte".

Auf den Amtsbescheid vom 22. Oktober 1940.

Bezugnehmend auf die mündliche Verhandlung vom 18. Oktober 1940 und den Bescheid vom 22. Oktober 1940 übersenden wir in der Anlage neue zusammenhängende Unterlagen. Sie enthalten die mit der Prüfungsstelle in der mündlichen Verhandlung vereinbarten Änderungen sowie einen Hinweis auf den Stand der Technik und den technischen Fortschritt gegenüber den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung ungesättigter Carbonsäureester.

Die von der Prüfungsstelle gegen das Zusatzverhältnis geäußerten Bedenken gründen sich darauf, dass in der vorliegenden Anmeldung als Ausgangsstoffe auch Acetylenalkohole und Acetylenamine beansprucht werden, während in der Hauptanmeldung zwar substituierte Acetylene als Ausgangsstoffe genannt, aber Acetylenalkohole und Acetylenamine als Vertreter dieser Klasse von Verbindungen nicht erwähnt werden. Nach Ansicht der Prüfungsstelle sind Acetylenalkohole und Acetylenamine nicht als substituierte Acetylene aufzufassen.

Diese Begründung ist nicht stichhaltig. Voraussetzung für die Durchführbarkeit der vorliegenden Erfindung ist die Anwendung von Acetylen und einseitig substituierten Acetylenen,

und

Durchschlag

14. März 1941

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

3980
Dr. H. H. H. H.

3980
14. März 1941

Frist: 28. März 1941

O.S. 11813
An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Dr. Hecht HA
K

Ø Hauptlaboratorium
14. März 1941

Patentabt. Fz/Va. den 14. März 1941.

I. 65 757 IVc/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von Estern der Acrylsäure
und ihrer Substitutionsprodukte".

Auf den Amtsbescheid vom 22. Oktober 1940.

Bezugnehmend auf die mündliche Verhandlung vom 18. Oktober 1940 und den Bescheid vom 22. Oktober 1940 übersenden wir in der Anlage neue zusammenhängende Unterlagen. Sie enthalten die mit der Prüfungsstelle in der mündlichen Verhandlung vereinbarten Änderungen sowie einen Hinweis auf den Stand der Technik und den technischen Fortschritt gegenüber den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung ungesättigter Carbonsäureester.

Die von der Prüfungsstelle gegen das Zusatzverhältnis geäußerten Bedenken gründen sich darauf, dass in der vorliegenden Anmeldung als Ausgangsstoffe auch Acetylenalkohole und Acetylenamine beansprucht werden, während in der Hauptanmeldung zwar substituierte Acetylene als Ausgangsstoffe genannt, aber Acetylenalkohole und Acetylenamine als Vertreter dieser Klasse von Verbindungen nicht erwähnt werden. Nach Ansicht der Prüfungsstelle sind Acetylenalkohole und Acetylenamine nicht als substituierte Acetylene aufzufassen.

Diese Begründung ist nicht stichhaltig. Voraussetzung für die Durchführbarkeit der vorliegenden Erfindung ist die Anwendung von Acetylen und einseitig substituierten Acetylenen,

und

Durchschlag

14. März 1941

3981

11813