

3981

11813

- 2 -

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

und zwar wird von der Eigenschaft dieser Verbindungen Gebrauch gemacht, dass sie eine dreifache Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung enthalten. Da sowohl Acetylenalkohole als auch Acetylenamine dreifache Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen enthalten und sie eben wegen dieser allen Acetylenen gemeinsamen Eigenschaft auch für die Durchführung der Erfindung brauchbar sind, bedeutet die Erwähnung dieser Verbindungen in der vorliegenden Anmeldung keine weitere Ausbildung des Gegenstands der Hauptanmeldung. Dass beispielsweise Alkohole von der Art des Propargylalkohols oder des Butin-1-ol-3 allgemein als einseitig substituierte Acetylene angesehen und auch so bezeichnet werden, geht übereinstimmend aus älteren und neueren Lehr- und Handbüchern der organischen Chemie hervor. Bei der Besprechung des Propinol-3 asserts sich beispielsweise Julius Schmidt auf Seite 121 seines kurzen Lehrbuchs der Organischen Chemie (1906) wie folgt: "Als Beispiel für Alkohole, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe ableiten, sei angeführt der Propargylalkohol, Propinol-3. liefert wie die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe mit ammoniakalischer Kupferchlorür- oder mit Silbernitratlösung explosive Metallverbindungen".

In Richter-Anschütz, "Chemie der Kohlenstoffverbindungen" 12. Auflage, Band 1, wird die Acetylenatur der Alkohole von der Art des Butin-1-ol-3 dadurch hervorgehoben, dass sie als "Acetylenalkohole" bezeichnet werden (s. Seite 169). Auch dort ist die Analogie zum Acetylen hervorgehoben (s. Ende des 1. Absatzes des Abschnittes "Acetylenalkohole" auf Seite 169).

In Bernthsens kurzem Lehrbuch der Organischen Chemie, 1924, werden einwertige ungesättigte Alkohole als Derivate des Acetylen bezeichnet (s. Seite 107 unten). Sie zeigen nach Bernthsen alle Eigenschaften ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

In J.v. Brauns Lehrbuch der Organischen Chemie, 1925, ist auf Seite 117 oben vom Propargylalkohol folgendermaßen die Rede: "Er bildet, wie alle Acetylene mit an der dreifachen Bindung befindlichem Wasserstoffatom, eine explosive Kupfer- und Silberverbindung".

Auch Karrer hebt auf Seite 113 seines Lehrbuchs der organischen Chemie, 6. Auflage, gerade die Eigenschaften der Alkohole mit dreifacher Kohlenstoffbindung hervor, die ihrem Charakter als Acetylen-derivate entsprechen.

Als

Durchschlag

1000 17003-2014-4110
P. 1000

3982

11813

- 3 -

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

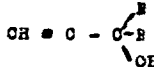
Als "monosubstituiertes Acetylen" wird der Propargylalkohol - und das gleiche muss naturgemäß auch für seine Homologen gelten - in dem ausführlichen Lehrbuch der organischen

I.G. FARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Als "monosubstituiertes Acetylen" wird der Propargylalkohol - und das gleiche muss naturgemäß auch für seine Homologen gelten - in dem ausführlichen Lehrbuch der organischen Chemie von Schlenk-Bergmann bezeichnet (a. Seite 160, Zeile 5 von unten).

Aus den vorstehend angeführten Lehr- und Handbuchstellen geht ganz eindeutig hervor, dass dreifach ungesättigte Alkohole nicht nur auf Grund ihres Formelbildes



als einseitig substituierte Acetylene anzusprechen sind, sondern dass sich auch die Fachwelt diese Betrachtungsweise allgemein zu eigen gemacht hat und die Alkohole sogar als "Acetylene" oder "einseitig substituierte Acetylene" bezeichnet. Wenn also in den ursprünglichen Unterlagen der vorliegenden Anmeldung von "Acetylenen" bzw. "einseitig substituierten Acetylenen" die Rede ist, so versteht die Fachwelt darunter nicht nur einseitig substituierte Acetylenkohlenwasserstoffe, sondern auch beispielsweise Propargylalkohol oder Butin-1-ol-3. Für die Acetylenamine gilt grundsätzlich genau das gleiche. Dass die vorliegende Anmeldung substituierte Acetylene als Ausgangsstoffe anführt, die nicht auch ausdrücklich in den ursprünglichen Unterlagen der Hauptanmeldung genannt waren, bedeutet keine Ausdehnung der Erfindung der Hauptanmeldung hinsichtlich der Definition der Ausgangsstoffe. Wir bitten die Prüfungsstelle, die Beibehaltung der Hinweise auf und Beispiele für Acetylenalkohole und -amine zu gestatten.

Die zur Anmeldung gehörende Erfindererklärung übersenden wir gleichfalls in der Anlage.

I.G. FARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlagen:

- 1 Neubeschreibung (doppelt)
- 1 Erfindererklärung.

gez. Pp. E. ... Pp. ...

Durchschlag

3984

3984

Reichspatentamt
Prüfungsstelle für Klasse 12 o
Anwesend:
Dr. Kraus
als Prüfer

Berlin, am 18. Oktober 1940.

In Sachen der Patentanmeldung J 65 757 IVa/ 12 o
Anmelderin:

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
erschieden heute auf Ladung zur Anhörung
für die Anmelderin

Herr Dr. Hans Freiensehner
und Herr Dr. Otto Hecht
ausgewiesen durch Vollmacht.

Mit den Erschienenen wurde der Gegenstand der Anmeldung
durchgesprochen.

Die Anmelderin wird in der Beschreibung das vorlie-
gende Verfahren gegenüber den Entgegenhaltungen als Erfindung
klar herauszustellen.

Im Anspruch sollen die näheren Umsetzungsbedingungen,
in den Beispielen noch die Ausbeuten angegeben werden. Gegen
das Zusatzverhältnis bestehen Bedenken, da die Weiterbildung
des Verfahrens in verschiedenen Richtungen erfolgt. Es sollen
als Ausgangsstoffe außer substituierten Acetylen auch drei-
fach ungesättigte Alkohole und Amine verwendet werden. Diese
Verbindungen sind aber nicht als substituierte Acetylene auf-
zufassen. Die Anmelderin wird sich dazu eingehend äußern.

Frist: 4 r e 1 Monate.
v. u. g.

gez. Dr. Kraus

20

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
O. Z. 11813 Patentabteilung 23.10.1940. Pr/Va. 3984

Herrn Direktor Dr. Reppe, Hauptlaboratorium

Herrn Direktor Dr. Reppe, *Dr. Hecht* *H* Hauptlaboratorium

Bericht

Über die mündliche Verhandlung am 18. Oktober 1940.

Anwesend seitens der Prüfungsstelle:

Regierungsrat Dr. Kraus,

seitens der I.G.:

Dr. Hecht und Dr. Freiensehner.

Der technische Fortschritt wurde vom Prüfer nicht mehr bestritten. Wir wurden lediglich gebeten, in der Beschreibung den Stand der Technik noch anzugeben und einige Änderungen sprachlicher Art vorzunehmen.

Gegen das Zusatzverhältnis erhob der Prüfer zwei Bedenken. Erstens, handle es sich um eine Erfindung, die der der Hauptanmeldung nebengeordnet sei, da Ester nicht dem Begriff "Säuren" über- oder untergeordnet, sondern nebengeordnet seien. Unseren Einwand, dass sich die Beschwerdesenate um den rein Ausserlichen Begriff der Nebenordnung überhaupt nicht kümmerten, sondern untersuchten, ob es sich um eine weitere Ausbildung der Erfindung handle, wie es das Patentgesetz verlangt, wies der Prüfer ab mit der Bemerkung, er habe sich an die alte Entscheidung zu halten, die bisher offiziell nicht durch eine andere Entscheidung überholt worden sei. Er hoffe im Interesse aller Prüfungsstellen zur Vermeidung von unnötiger Arbeit, dass bald einmal eine Entscheidung eines Beschwerdesenats ergeht, die diese Zwangsjacke für die

Durchschlag

24. Okt 1940

Prüfer beseitigt. Er nehme es uns nicht übel, wenn wir uns nicht mit der Ablehnung des Zusatzverhältnisses aus diesem

Prüfer beseitigt. Er nehme es uns nicht übel, wenn wir uns nicht mit der Ablehnung des Zusatzverhältnisses aus diesem Grunde einverstanden erklärten, und bat uns, ihm eine ausführliche Begründung unseres Standpunktes einzureichen. Vielleicht könne er dann das Zusatzverhältnis gewähren.

Der zweite Grund, weshalb das Zusatzverhältnis nicht gewährt werden könne, sei, dass hier eine Änderung in zwei Richtungen vorläge; erstens würden statt Wasser Alkohole und Phenole als Ausgangsstoffe verwendet, und zweitens wären ~~zwei~~ einseitig substituierte Acetylenverbindungen aufgezählt, die in der Hauptanmeldung nicht genannt worden seien. Die Anmeldung müsse daher entweder in eine selbständige umgewandelt werden, oder die Hinweise auf diese Acetylenverbindungen müssen gestrichen werden.

Wir wandten ein, dass der Begriff "substituierte Acetylene" ganz zweifellos auch Alkohole und Amine der Acetylenreihe umfasse, da es ja bei der Erfindung auf das Vorhandensein der dreifachen Bindung ankomme, die restliche Zusammensetzung des Moleküls aber keine Rolle spiele. Nach längerem Hin und Her erklärte sich der Prüfer bereit, auf diesen Einwand zu verzichten, wenn wir eine Literaturstelle nennen, in der Alkohole der Acetylenreihe als substituierte Acetylene bezeichnet worden sind.

Wiederholt bat uns der Prüfer, unsere Einwände gegen seine formellen Forderungen möglichst ausführlich zu begründen, da er sich dadurch gegenüber seinen vorgesetzten Stellen sichern könne, wenn er seine Forderungen fallen lasse.

gez. Freiensehner
gez. K(leber)
gez. H(oldermann).

Durchschlag

I. G. Ludwigsna
Patentab:

398

Hauptlaborator

Ihre Zeit

Ihre Zeichen

Umsatz 22

10.7.1911

Betreff: J. Z. 1181 - Verfahren zur Herstellung von Estern der Acrylsäure
und ihrer Substitutionsprodukte

In den Auslandsfragebogen zu vorgenannter Anmeldung
haben Sie als Erfinder die Herren Direktor Dr. Keppe und Dr. Simon
angegeben, während nach den Erfinderfragebogen von 1910/4. Herr
Direktor Dr. Keppe Alleinerfinder ist und Herr Dr. Simon neben den
Herren Dr. Keller, Dr. Woldan und Dr. Jos. Schmidt als Mitarbeiter
genannt =.

Wir bitten um Richtigstellung.

Die beiden Fragebogen legen wir mit der Bitte um Rück-
gabe.

Gew. Simon

Keppe

1. 7. 11

1. 7. 11

10. 7. 11

Anlage:

Mm. 1. 7. 11 im J. 11. 11

P. 11. 11

10. 7. 11

398

Daranschia.

Patentabteilung

Herrn Dr. Keppe

Patent-Abteilung

Durschschau.

Herrn Dir. Dr. R. R.

Fr./a

18.6.40

Dr. R.

2. Juni 1940

Neue Acrylsäuresynthese von Herrn Dir. Dr. R.

Wir nehmen Bezug auf Ihr Schreiben von 18.6.1940 Fr./a an Herrn Dir. Dr. AMBROS und teilen Ihnen mit, dass wir der Ansicht sind, dass während der Dauer des Krieges Auslandsanmeldungen bei diesem so wichtigen neuen Arbeitsgebiet nicht eingereicht werden sollten, da es sich hier um ein Pionierverfahren handelt, das auf keinen Fall während der Kriegsdauer zur Kenntnis des feindlichen Auslandes gelangen darf.

Die Überlegung gilt für alle zur Zeit von uns auf dem Acrylsäuregebiet eingereichten Anmeldungen:

- J. 65 347 IVa/12 o (O.2. 11 698) Herstellung von Acrylsäuren aus Acetylen, Metallkarbonylen und Wasser.
- J. 65 757 IVa/12 o (O.2. 11 813) Herstellung von Acrylethern aus Acetylen, Alkoholen und Metallkarbonylen.
- J. 65 758 IVa/12 o (O.2. 11 814) Herstellung von Acrylsäuren und oder ihren Estern durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd, Acetylen und Wasser bzw. Alkoholen.
- J. 66 167 IVa/12 o (O.2. 11 916) Herstellung von Acrylsäureamiden aus Acetylen, Aminen und Metallkarbonylen.
- J. 66 282 IVa/12 o (O.2. 11 958) Herstellung von Acrylsäureestern gemäss Anmeldung J. 65 757 unter Verwendung von Mineralsäuren.
- J. 66 373 IVa/12 o (O.2. 11 976) Herstellung von Acrylsäuren und Acrylsäureestern aus doppelt substituierten Acetylenen, Metallkarbonylen und Wasser bzw. Alkoholen.

Patent-Abteilung

Firma Acrylsäuresynthese v. h. Dr. ...

J. 66 487 IVa/12 o (O. L. 1) 992 Herstellung v. Acrylsäureestern
 und Phosphorsäureestern aus Acetylen,
 Metallkarbonat, Wasser, Phosphor-
 oxyd, Schwefelsäure.

Sir bitten, nach Kriegsende sämtliche Anmeldungen in dieser Angelegenheit
 einreichen, in denen auch die Herstellung des Acetylens
 zum Patent angemeldet wurde.

3990

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Hauptlaboratorium 28.4.40.

11813.

In das
Reichspatentamt
Berlin.

Dr. Bocht

Patentabt. Fr/O.

22. April 1940.

I. 65 757 IVa/120.
V. S. H. V. S. Ester der Acrylsäure und ihrer Substitutionsprodukte.
Schutz vom 20. Januar 1940.

Die vorliegende Erfindung hat sich zur Aufgabe gesetzt, unter Verwertung der erstmals in der Anmeldung I. 65 361 IVa/120 dargelegten Erkenntnisse die bisherigen Verfahren zur Herstellung von Estern der Acrylsäure oder ihrer Substitutionsprodukte zu vereinfachen. Dies geschieht, in dem Acetylen oder Verbindungen der Acetylenreihe in Gegenwart von Alkoholen oder Phenolen mit Metallocarbonen umgesetzt werden. Das in den Carbonen gebundene Kohlenmonoxid verbindet sich dabei mit dem Acetylen und mit dem Rest des Alkohols oder des Phenols derart, dass eine Estergruppe unter Verwindung der 3-fachen Bindung in eine Doppelbindung entsteht. Die Erfindung ermöglicht also die Herstellung ungesättigter Säureester, beispielsweise der Acrylsäureester in einem Arbeitsgang aus Acetylen, einem Metallocarbon und einem Alkohol oder Phenol.

Betrachtet man nun einmal, welches Verfahren der Technik bisher beispielsweise zur Herstellung von Acrylsäureestern aus Acetylen zur Verfügung stand, so stellt man fest, dass hierzu nicht ein Verfahrensschritt, sondern eine ganze Reihe von unabhängig voneinander durchzuführenden Massnahmen erforderlich sind. Acetylen muss zunächst in Äthylen übergeführt werden. Aus diesem Grund gelangt man durch Anlagerung von unterchloriger Säure aus Äthylenchlorhydrin. Dieses wird in Äthylenoxyd über-

Durchschlag

23 April 1940

3991

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Reichspatentamt.

Fr/O.

.4.40. 2

Reichspatentamt.

Pr/O.

.4.40. 2

geführt. Das Äthylenoxyd gibt dann bei der Anlagerung von Blausäure Äthylenocyanhydrin, das durch Abspalten von Wasser in Acrylnitril übergeht. Aus dem Acrylnitril müssen dann noch die Ester der Acrylsäure in einem oder mehreren Arbeitsgängen hergestellt werden. Dies sind mindestens 6 verschiedene Verfahren im Gegensatz zu der einen einzigen Verfahrensstufe, die bei der vorliegenden Erfindung notwendig ist. Schon diese Gegenüberstellung zeigt, dass es sich nicht um eine geringfügige, im Rahmen des fachmännischen Könnens liegende Verbesserung eines an sich bekannten Herstellungsverfahrens handelt, sondern um einen grundsätzlich neuen Weg zur Herstellung der technisch ausserordentlich wichtigen Acrylsäureester.

Die Tatsache, dass dieses technisch ausserordentlich so einfache Verfahren bisher noch ^{von} keinem Chemiker vorgeschlagen worden ist, beweist auch, dass dem Fachmann der ~~vielerlei~~ Gedanke fernlag, Acrylsäureester auf diesem Weg herzustellen. Zwar hat man schon, wie aus dem Journal of the Chemical Society, London, 1936 I, Seiten 358/365, hervorgeht, aus Olefinen, Wasser und Kohlenmonoxyd oder aus Alkoholen und Kohlenmonoxyd in kleinen Mengen Carbonsäure bzw. Carbonsäureester erhalten. Die Haupterzeugnisse dieser bekannten Umsetzung sind aber nicht die erwünschten Ester, sondern Polymerisate der angewandten Olefine oder der durch die Wasserabspaltung aus den Alkoholen entstandenen Olefine. Die Carbonsäureester leiten sich auch nicht ausschließlich von Carbonsäuren ab, die einen Kohlenstoffatom mehr enthalten als das angewandte Olefin oder der angewandten Alkohole, sondern sie sind auch ~~offen~~ ^{offen} Erzeugnisse von Polymerisaten.

Dass Acetylene mit Metallcarbonylen und Alkoholen oder Phenolen nahezu vollständig in Acrylsäureester übergeführt werden, war nun aber nach Kenntnis dieses Stands der Technik durchaus keine Selbstverständlichkeit. Auch wenn es bekannt war, dass sich bei der Herstellung von Carbonsäuren häufig durch Mitverwendung von Alkoholen in einem Arbeitsgang auch die Carbonsäureester herstellen liessen, so war der Fachwelt doch nicht die

DurchschlagReichspatentamt.

Pr/O.

.4.40. 3

Reichspatentamt.

Fr/C.

.4.40.

3

angemeldete Erfindung an die Hand gegeben, denn die Entstehung von Acrylsäure aus Acetylenen und Metallocarbonylen gehörte ja, wie insbesondere unsere Darlegungen in Sachen der Anmeldung I.65 361 IVc/12a zeigen, nicht zum Stand der Technik. Die Wirkung des angemeldeten Verfahrens ist ausserordentlich überraschend, denn die Polymerisationsfreudigkeit des Acetylens ist jedem Chemiker bekannt. Ausserdem reagiert Acetylen mit Alkoholen auch schon unter milden Bedingungen unter Bildung von Vinyläthern. Es ist daher überraschend, dass Acetylen bei der Umsetzung mit Metallocarbonylen und Alkoholen oder Phenolen weder in die bei den Olefinen beobachteten Polymeren übergehen noch Vinyläther liefern, sondern gerade Acrylsäureester.

Auch ist es bemerkenswert, dass das Umsetzungserzeugnis des angemeldeten Verfahrens eine Anlagerungsverbindung von je 1 Mol Alkohol oder Phenol und Kohlenoxyd ist und nicht etwa ein Dicarbonsäureester, wie man ihn, wenn man die von der Prüfungsstelle angenommene Analogie zwischen der bekannten und der hier beanspruchten Umsetzung als zutreffend unterstellte, erwarten müsste. Sind doch die Acrylsäureester, die aus Acetylenen, Alkoholen oder Phenolen und Carbonylen entstehen, selbst noch olefinisch und daher für eine Umsetzung mit Kohlenoxyd und Alkohol, die zu Bernsteinsäureestern führen würde, besonders geeignet.

Die vorstehenden Ausführungen zeigen, dass die von der Prüfungsstelle entgegengehaltenen Schrifttumstellen die angemeldete Erfindung nicht so beschreiben, dass danach ihre Benutzung durch andere Sachverständige möglich erscheint. Die in der Anmeldung erstmals vorgeschlagene Lösung der Aufgabe, Acrylsäureester auf einem einfacheren Weg als bisher herzustellen, ist daher nicht eine handwerkemässige Verbesserung üblicher Reaktionen, sondern eine wahrhafte erfinderische Leistung.

Sollte die Prüfungsstelle trotz unserer Ausführungen noch Bedenken gegen die Patentfähigkeit der vorliegenden Erfindung haben, so bitten wir, uns in einer mündlichen Verhandlung

Durchschlag

3993

3993

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Reichspatentamt.

Er/O.

.4.40.

4

Gelegenheit zu geben, die für die Patentfähigkeit sprechenden Gründe noch eingehender darzulegen. Eine solche Verhandlung könnte zweckmässig auch eine Besprechung über den Gegenstand der Hauptanmeldung I.65 361 IVc/12o einschliessen.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. i.V. K. Zihalla gez. ppa. Schönberg

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 94

Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

Patent-Abteilung.

Dr. Ht/E.

7. März 1940

J. 65 757 IVc/12 o - O.2. 11 813 - Deutschland.
Antbescheid des Reichspatentamts vom 20.1.1940.

Der Prüfer zitiert in seinem Antbescheid die gleiche Literatur und gibt die gleichen Argumente an, die er im Antbescheid vom gleichen Tage gegen unsere Hauptanmeldung J 65 361 (O.2. 11 698) angeführt hat. Wir verweisen bezüglich der Widerlegung der Literaturstellen, die mit dem Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch nicht das Geringste zu tun haben, auf unsere ausführlichen Darlegungen in Sachen der Patentanmeldung J 65 361 (O.2. 11 698).

Fall Sie es für zweckmäßig halten, bitten wir Sie, auch in der Angelegenheit dieser Anmeldung einen Antrag auf mündliche Verhandlung zu stellen, falls der Prüfer durch unsere Widerlegungen Ihrer Ansicht nach noch nicht überzeugt sein dürfte.

*geg. Hecht
R. H. H.*

Durchschlag

Reichspatentamt

Berlin 6361, den
20. Januar 1940
Geführter Erich 11-103
Verfasser: 17.02.41

Antbescheid: J 65 757 IVc/12 o

Dr. Ht/E.
3995/Jan

3996

- 2 -

Das Vorliegen einer patentfähigen Erfindung
kann somit nicht anerkannt werden.

Prüfungsstelle für Klasse 12 p.

J. Krauß
Dr. Krauß

26

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

3997

Ø Hauptlaboratorium

O. 3. 11813

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Dr. Hoent H.

15. 1. 40

Patentabt. Fr/Va.

Januar 1940.

I. 65 757 IVc/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von Estern der Acrylsäure und ihrer Substitutionsprodukte"; Zusatz zu Patent ... (Anmeldung I 65 761 IVc/12 o.).

Wir bitten, die nachstehenden Beispiele in unsere oben bezeichnete Anmeldung aufzunehmen:

"Beispiel 4:

372 Teile Äthylenglykol, 300 Teile Eisessig und 500 Teile Cyclohexan werden in ein Druckgefäß aus Edelstahl, aus dem die Luft ~~und~~ Stickstoff verdrängt worden ist, eingefüllt. Nach Zugabe von 260 Teilen Nickelcarbonyl werden dann nacheinander 4 Atmosphären Stickstoff und 4 Atmosphären Acetylen aufgepresst. Man erhitzt langsam auf 70° bis 75° und presst Acetylen in dem Maße nach, wie es verbraucht wird. Im Laufe von 2 Stunden werden so 218 Teile Acetylen aufgenommen. Nach beendeter Acetylenaufnahme wird die Umsetzungslösung vom ausgefallenen Nickelsalz, das aus Nickelacetat neben wenig Nickelacrylat besteht, abgeseugt. Das Filtrat wird destilliert. Hierbei werden nach einem Vorlauf von 123 Teilen von Kp. 4 mm = 40° bis 75°, der im wesentlichen aus Eisessig und ein

wenig

25. 1. 1940

Durchschlag

wenig Glycerinester besteht, 107 Teile einer bei 4 mm

zwischen 75 und 76° übergehenden Fraktion und 468 Teile ein

wenig Glycerinester besteht, 107 Teile einer bei 4 mm zwischen 75 und 76° übergehenden Fraktion und 466 Teile einer bei 4 mm zwischen 76 und 85° siedenden Fraktion erhalten. Diese letzte Fraktion wird nochmals destilliert; man erhält als Hauptfraktion vom Kp. 1 - 2 mm = 66° bis 68° 79 Teile Äthylenglykoldiacrylat.

Beispiel 5.

45 Teile Butandiol-1,4, 60 Teile Eisessig, 200 Teile Toluol und 0,5 Teile Phenyl-β-naphthylamin werden in einen Rührgefäß auf 40° erwärmt. Man lässt 43 Teile Nickelcarbonyl tropfen und leitet in der in Beispiel 3 beschriebenen Weise Acetylen ein. Nach etwa 15 Stunden hört die Acetylenaufnahme auf; insgesamt werden 26 Teile Acetylen aufgenommen. Man versetzt nun die Umsetzungsmischung mit 100 Teilen Wasser und rührt unter Eiskühlung 1 Stunde lang. Die wässrige Schicht, die die Nickelsalze enthält, wird abgetrennt. Die Lösung des Acetylen in Toluol trocknet man mit Natriumsulfat, dampft das Toluol bei etwa 15 mm ab und fraktioniert. Das erhaltene Butandiolacrylat bildet die Hauptfraktion vom Siedebereich 80 bis 100° bei 6 mm. Ausserdem erhält man noch 12 Teile Butandiolmonoacrylat vom Kp. 5 mm = 103 - 115°.

Beispiel 6.

46 Teile Glycerin und 75 Teile Eisessig werden in der in Beispiel 5 beschriebenen Weise, jedoch ohne Verdünnungsmittel, mit Nickelcarbonyl und Acetylen bei 30 bis 35° behandelt. In 8 Stunden ist die Umsetzung beendet. Man erhält den entstandenen Acrylester sofort in polymerer Form. Er ist in vielen Lösungsmitteln, z.B. in Ketonen und besonders gut in Äthylchlorhydrin, löslich.

604-2514-200M-323

angeben!
Durchschlag

Äthylchlorhydrin

Äthylchlorhydrin, löslich. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erhält man zusammenhängende Filme.

Beispiel

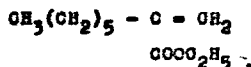
Ethylenchlorhydrin, löslich. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erhält man zusammenhängende Filme.

Beispiel

Durch eine Mischung von 800 Teilen Benzol, 300 Teilen Dekahydro-2-naphthol und 30 Teilen Eisessig, das auf 30° erwärmt ist, leitet man in der in Beispiel 3 beschriebene Weise langsam Acetylen, während man allmählich 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 eines Siedeintervalls von 110 bis 115° bei 14 mm über. Als nächste Fraktion erhält man den Dekahydro-8-naphthol-2-carboxylester vom Siedebereich von 135° bis 138° bei 14 mm Druck.

Beispiel 8:

Eine Lösung von 30 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. Anschließend 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 Destillation der ätherischen Lösung liefert nach dem Abdampfen des Äthers den bei 10 mm zwischen 95° und 102° übergelenden Okten-7-carbonsäure-7-äthylester



Beispiel 9:

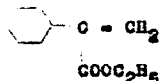
Durchschlag

Beispiel 2

Ein Gemisch von 120 Teilen Äthylalkohol, 5 Teilen

Beispiel 9

Ein Gemisch von 120 Teilen Äthylalkohol, 5 Teilen Eisessig und 11,5 Teilen Nickelcarbonyl wird allmählich bei 50° unter guter Rührung mit 26 Teilen Phenylacetylen versetzt. Dann wird noch 3 bis 4 Stunden auf 70 bis 75° erhitzt. Nach dem Destillieren der leichtflüchtigen Anteile bei etwa 30 mm Druck gießt man die alkoholische Lösung in viel Wasser und Äther aus. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der gebildete Atropasäureäthylester



durch Vakuumdestillation gereinigt (KP-17 mm = 124° bis 125°).

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez.: Holdermann fpa. Schönbauer

Doppelt.

Durchschlag

Patent-Abteilung 1040
15. J. 1900

ferner zu Akte.

23/40

Patent-Abteilung

15. Jan. 1940

James B. M. K.
23/40

Dr. Ht/B.

12. Januar 1940

Q.3. 11 813 - J. 65 757 IVc/12 c - Deutschland.

Vir übersenden Ihnen im Nachgang zu unserem Schreiben vom 9.8.40 weitere Beispiele zur vorliegenden Anmeldung, die die Umsetzung von Alkoholen mit Nickelcarbonyl und Acetylen sowie substituierten Acetylenen zu Acrylsäureestern betreffen. Wir bitten gleichzeitig vorzumerken, dass das in unserem Schreiben vom 5.1.40 in gleicher Sache nachgereichte Beispiel 3 (Herstellung von Acrylsäurebutylester aus Butanol, Nickelcarbonyl und Acetylen in salzsaurer Lösung) zum Beispiel 2 der abgesonderten Neuansmeldung No. 4/40 gemacht wird. Dementsprechend muss das mit unserem Schreiben vom 9.1.40 nachgereichte Beispiel 4 (Umsetzung von Äthylenglykol) zum Beispiel 3, das Beispiel 5 (Umsetzung von Butandiol-1.4) zum Beispiel 4 und das Beispiel 6 (Umsetzung von Glycerin) zum Beispiel 5 gemacht werden.

Die neuen Beispiele betreffen die Umsetzung von Äthylalkohol mit Hexylacetylen, Phenylacetylen und Diphenylacetylen sowie weiterhin die Umsetzung von Dekalol mit Acetylen und Nickelcarbonyl.

Beispiel 3.

In 800 Teilen Benzol werden 508 Teile Dekalol gelöst und mit 30 Teilen Essigsäure versetzt. Das Gemisch wird auf 38° erwärmt und in der in vorhergehendem Beispiel beschriebenen Weise langsam Acetylen durchgeleitet unter allmählicher Zugabe des Nickelcarbonyls. Durch Kühlung wird die Temperatur dauernd auf 39 bis 41° gehalten. In etwa 4 Stunden ist die Reaktion beendet.

Vom ausgeschiedenen Nickelacetat wird abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Nach dem Abdestillieren des Benzols geht zunächst unverändertes Dekalol innerhalb eines Siede-

-/-

Durchschlag

Patent-Abteilung

Q.3. 11 813 - J. 65 757 IVc/12 c - Deutschland

12.1.40

II

Dr. Ht/B.

Patent-Abteilung

O.J. 11 813 - J 65 797 IVa/12 o - Deutschland

12.1.40

II

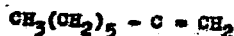
Dr. Ht./E.

Intervalle von 110° bis 115° bei 14 mm Über. Der Dekalylester zeigt einen Siedebereich von 135° bis 138° bei 14 mm und eine Verseifungszahl von 268.

Beim Zusatz von geringen Mengen Benzoylperoxyd ^{oder} anderen Peroxyden geht der Ester leicht in feste Polymerisate über.

Beispiel 6.

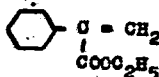
30 Teile Hexylacetylen werden in 80 Teilen Alkohol gelöst. Die erhaltene Lösung wird zu einer Lösung von 200 Teilen Alkohol, 10 Teilen Eisessig und 19,5 Teilen Nickelcarbonyl allmählich bei 30 bis 35° unter Rühren hinzugefügt und anschließend noch 3 bis 4 Stunden auf 60° erhitzt. Zur Aufarbeitung wird nach dem Abdestillieren des grössten Teils des Alkohols im Vakuum bei etwa 50° die eingedampfte alkoholische Lösung mit viel Wasser aufgenommen und angesäuert. Die Destillation der ätherischen Lösung liefert nach dem Abdampfen des Äthers den bei 10 mm zwischen 96° und 102° übergehenden Okta-7-Carbonsäure-7-Äthylester



Die Ausbeute beträgt 10 g, was 20% der berechneten Menge entspricht.

Beispiel 7.

Ein Gemisch von 120 Teilen Alkohol, 5 Teilen Eisessig und 11,5 Teilen Nickelcarbonyl wird allmählich bei 50° unter guter Rührung mit 26 Teilen Phenylacetylen versetzt. Nach Zugabe des Phenylacetylen wird noch 3 bis 4 Stunden auf 70 bis 75° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des flüchtigen Anteils bei ca. 30 mm Druck und niedriger Temperatur wird eingedampft, die alkoholische Lösung mit viel Wasser gegossen und angesäuert. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der gebildete Atropasäureäthylester



Durchschlag

Patent-Abteilung

O.J. 11 813 - J 65 797 IVa/12 o - Deutschland.

12.1.40

III

Dr. Ht./E.

4003

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
HauptlaboratoriumPatent-Abteilung 12.1.40 III
O.3.11 813 - J 65 797 IVc/12 o - Deutschland. Dr. Ht./E.

durch Vakuumdestillation gereinigt. Er zeigt einen Siedepunkt
 $Kp_{17\text{ mm}} = 124^{\circ}$ bis 125° . Die Ausbeute beträgt 14,8 g, entspre-
 chend 33% der Theorie.

Beispiel 8.

Eine Lösung von 36 Teilen Diphenylacetylen in 250 Teilen abs.
 Alkohol werden allmählich zu einer Lösung von 11,5 Teilen Nickel-
 carbonyl und 5 Teilen Eisessig in 80 Teilen abs. Alkohol bei 35
 bis 50° hinzugefügt und anschließend noch im Laufe von 3 bis
 4 Stunden bis auf 70° erhitzt. Nach dem Einengen im Vakuum wird
 die alkoholische konzentrierte Lösung in Wasser eingetragen,
 die wässrige Lösung wird mit Äther extrahiert und der Äther-
 extrakt in üblicher Weise aufgearbeitet. Der Rückstand des
 Ätherextraktes siedet bei 1,2 mm Hg zwischen 145° und 149° und
 stellt den Äthylester der α -Phenylazinsäure dar. Die Ausbeute
 beträgt 27,8 g, was 54,5% der Theorie entspricht.

Das Beispiel 5 wurde von Herrn Dr. GOLDAN, die Beispiel 6 - 8
 von Herrn Dr. SINGH geliefert.

gez. HECHT
 " R(eppe).

Hier ist die Einreichung einer Anmeldung für
 doppelseitig substituierte Acetylene erfor-
 derlich, um deren Entwurf wir bitten.

gez. R(eppe).

Durchschlag

4004

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

4004

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.
HauptlaboratoriumPatent-Abteilung
10 Jan 1940

Dr. Ht./E.

9. Januar 1940

O. Z. 11 813 - J 65 757 IVc/12 o - Deutschland.

Wir übersenden Ihnen nachstehend die zur Abrundung der obigen Abmeldung noch erforderlichen Beispiele mit höheren einwertigen Alkoholen sowie mit mehrwertigen Alkoholen. Beispiel 3 betrifft die Umsetzung des n-Butylalkohols mit Nickelcarbonyl und Acetylen, Beispiel 4 die entsprechende Umsetzung mit Äthylenglykol, Beispiel 5 die Reaktion zwischen Nickelcarbonyl, Acetylen und Butandiol-1.4 sowie noch ein Beispiel 6 mit Glycerin als mehrwertiger Alkohol.

Beispiel 4.

372 g Äthylenglykol (6 Mol) werden mit 300 g Eisessig und 500 g Cyclohexan in ein vorher mit Stickstoff gespültes Druckgefäß aus Edelstahl eingefüllt. Nach Zugabe von 250 g Nickelcarbonyl werden dann nacheinander 4 Atm. Stickstoff und 4 Atm. Acetylen aufgebracht. Nach langsamer Temperatursteigerung auf 70° bis 75° werden in Laufe von 2 Stunden 218 Gewichtsteile (8,4 Mol) Acetylen aufgenommen. Nach beendeter Acetylenaufnahme wird das Druckgefäß entleert und vom ausgefallenen Nickelsalz, das im wesentlichen als Nickelacetat besteht, abgesaugt. Das Filtrat wird destilliert. Hierbei werden nach einem Vorlauf von 123 Teilen vom Kp. 4 mm = 40° bis 75°, der im wesentlichen aus Eisessig und ein wenig Glycerinester besteht, 107 Teile eines bei 4 mm zwischen 75 und 76° übergehenden Produktes, noch 468 Teile eines bei 4 mm zwischen 76 und 85° siedenden Fraktion erhalten. Diese Fraktion wird nochmals destilliert und liefert eine Hauptfraktion vom Kp. 1-2 mm = 66° bis 68°. Die Verseifungszahl beträgt 45, die Esterzahl 513 und somit die Verseifungszahl 558. Für reines Äthandiol-1.2-diäcrylat berechnet sich die Verseifungszahl zu 658, sodass das schließlich erhaltene konstant

-/-

Durchschlag

4005

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.
HauptlaboratoriumPatent-AbteilungO. Z. 11813 - J 65 757 IVc/12 o - Deutschland 1.1.40

II Dr. Ht./E.

Patent-Abteilung
O.S. 11813 - J 65 757 IVc/12 o - Deutschland 1.1.40 II Dr.Ht/E.

siedende Gemisch aus 65%igem Äthandiolacrylat besteht.

Beispiel 5.

45 Gewichtsteile Butandiol-1.4, 60 Teile Eisessig, 200 Teile Toluol werden in der in Beispiel 3 beschriebenen Weise in einem Rührkolben auf 40° erwärmt, nachdem als Stabilisator 0,5 g Phenyl-β-naphthylamin zugefügt worden war. Nun lässt man 43 Teile Nickelcarbonyl Zutropfen und leitet unter Rühren Acetylen ein. In 15 Stunden werden 26 Teile Acetylen aufgenommen, worauf die Acetylenaufnahme aufhört.

Zur Aufarbeitung versetzt man den Inhalt des Kolbens mit 100 Teilen Wasser und lässt unter Eiskühlung 1 Stunde lang rühren. Man kann dann die wässrige Schicht, die die Nickelsalze enthält, abtrennen. Die Lösung des Esters in Toluol wird mit Natriumsulfat getrocknet, nach dem Abdampfen des Toluols bei etwa 15 mm wird der Ester fraktioniert, das erhaltene Butandiolacrylat zeigt einen Siedebereich bei 6 mm von 80° bis 100°. Ausserdem werden noch 12 Teile Butandiolmonoacrylat vom Kp. 5 mm 103 - 115° erhalten.

Beispiel 6.

46 Gewichtsteile Glycerin und 75 Gewichtsteile Eisessig werden in der in Beispiel 5 beschriebenen Weise mit Nickelcarbonyl und Acetylen bei 30 bis 35° behandelt. In 8 Stunden ist die Reaktion beendet. Da in diesem Falle auf die Verwendung des in Beispiel 5 benutzten Toluols als Verdünnungsmittel verzichtet wurde, fiel das Reaktionsprodukt sofort in polymerer Form an. Das Polymerisat ist in zahlreichen Lösungsmitteln z.B. Ketonen und vor allem in Äthylenchlorhydrin löslich. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erhält man zusammenhängende Filme von guter Oberflächenbeschaffenheit.

Durchschlag

4006

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

Patent-Abteilung
G.Z. 11 813 -J 65 757 IVc/12 o- Deutschland 1.1.40 III Dr.Ht/B.

Beispiel 4 wurde von ~~Laborant KILIN~~, die Beispiele 5 und 6 von
Dr. Josef SCHMIDT geliefert

Zu Ihrem Schreiben vom 3. 1. 40 (Fr./Va) nebst Entwurf der neuen
Zusatzanmeldung No. 4/40 werden wir noch ausführlich Stellung
nehmen.

gmg Hecht
B.

Durchschlag

3077-20M3100

4007

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

Patent-Abteilung

Ø an: Herrn Dr. Hecht

Patent-Abteilung

Ø an: Herrn Dr. Hecht

Dr. Ke/Fl. 5. Januar 1946.

O. Z. 11813 - Deutschland
Zusatzanmeldung zu O. Z. 11812

Nachfolgend geben wir Ihnen ein Beispiel mit Butylalkohol auf.
Die darin aufgeführten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel.

In einen Rührkolben mit Rückflusskühler gibt man 500 Tl.
n-Butylalkohol, 200 Tl. Salzsäure ^{75%} ~~rein~~, 20 Tl. Butylacrylat
und verdrängt die Luft mit Stickstoff. Hierauf ersetzt man den
Stickstoff durch Acetylen und erwärmt auf 40°. Unter gutem
Rühren lässt man langsam 170 Tl. Nickelcarbonyl Zutropfen. Nach
kurzer Zeit setzt eine starke Acetylenaufnahme ein, während der
man die Temperatur durch gute Kühlung auf 40° hält. Das Acetylen
wird gemäss dem Verbrauch eingeleitet. Nach Beendigung der
Acetylenaufnahme saugt man von dem ausgefallenen Nickelchlorid
ab. Das Filtrat enthält 435 Tl. ^{Acrylsäurebutylester} ~~Essen~~, was einem Umsatz von
85 % des als Nickelcarbonyl zur Anwendung kommenden Kohlenoxyds
zu Ester entspricht.

*geg. Keller
Schirker
R.*

977-2033109

Durchschlag

• G. Ludwigsnach
Fahrentaple

Ал 14417-6000-.

Box 4.2

DR. HÄCKER:

VANDERBILT

Ulfius - 1987

Discussion

[illegible]

Dies besteht zwar als Vorbedingung aus von der Prüfungsstelle als unzulässige Erweiterung bezeichnetes Beispiel aus der Anmeldung. Wieweit Voraussetzungen und zum Gegenstand einer abgezwelgter, besonderer, Anmeldung zu machen. Ist es nach der Eingangsstelle des Beispiels beim Konkretenstand als Anmeldetag beanspruchten nach. Ist es aber dann erfindungsgemäß. Ist schwierig, der Text der Anmeldung so weit zu lassen.

class

REF ID: A66110

I. G. Ludwigshafen

Hauptlaboratorium

Unser Zeichen: Pr. 11. 14. 1.1. 11

dass sich Ausfallungsreaktionen bei Anwesenheit auf die Reaktion
des Acetylen-Nickel-Komplexes, wie auch das Nickel-Nickel
von der Wirkung der anfallenden Erzeugnisse, in diese
Reaktion der beschriebenen Beispiele gemacht wird.

Wir möchten daher in vorliegenden Falle vorschlagen,
die Ausfallungsreaktion ihrer Erfindung, die in der Durchführung
der Erfindung in Anwesenheit von Mineralsäuren, aber
Anwesenheit von organischen Säuren besteht, zum Gegenstand
einer besonderen Zusatzanmeldung zu machen. Hierzu bestimmt
uns auch nach der Befunde, dass man die ausschließliche Ver-
wendung von Mineralsäuren bei der Umsetzung von Wasser mit
Acetylenverbindungen im Sinne der Anmeldung O.Z. 11698 leicht
in eine solche Zusatzanmeldung einbeziehen kann. Auch in dieser
Anmeldung ist über die alleinige Verwendung von Mineralsäuren
nichts enthalten, sodass auch diese Anmeldung eine Lücke hat,
die durch die Zusatzanmeldung geschlossen werden könnte.

Der Einfachheit halber übersenden wir Ihnen in der
Anlage einen Entwurf für eine derartige Zusatzanmeldung mit der
Bitte um Prüfung und Gültigkeitsbestätigung. Es wäre zweck-
mäßig, noch ein Beispiel einzufügen, das die Umsetzung von
Wasser, Acetylen und Nickelcarbonsäure in Gegenwart einer Mineral-
säure, wenn möglich, einer anderen als Salzsäure, erläutert.

Anlagen:

1. Neuanmeldungsentwurf.

11.10.
10.9.40

2532-5002-516-386

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung

Patentabteilung

Dr. K. G. A.

22. Dezember 1931

O. Z. 11 81.

Da in den in dieser Anmeldung angegebenen Beispielen immer mit Eisessig gearbeitet wurde, teilen wir Ihnen nachfolgend noch ein Beispiel für Mineralsäure mit. Der Ansatz ist mit Salzsäure durchgeführt.

In einen mit Rückflusskühler und Rührer versehenen Kolben gibt man 920 Tl. Äthylalkohol, 50 Tl. Acrylsäureäthylester, 200 Tl. Salzsäure rein (36-37%ig) und verdrängt die Luft durch Acetylen. Während die Mischung unter Rühren langsam auf 40° aufgeheizt wird, lässt man 170 Tl. Nickelcarbonyl allmählich zutropfen. Nach kurzer Zeit beginnt unter Absorption des Acetylens eine sehr stürmische Reaktion, während der die Temperatur durch gute Kühlung auf 40° gehalten wird. Man leitet in den Reaktionskolben das Acetylen entsprechend dem Verbrauch ein, so dass kein Unterdruck entsteht. Am Ende der Reaktion enthält die Mischung 415 Tl. Acrylsäureäthylester, entsprechend einer Ausbeute von 92,3 %, berechnet auf den CO-Gehalt des Nickelcarbonyls. Der Acrylsäureäthylester wird in üblicher Weise isoliert und gereinigt.

geg. B. K.
Z. G. A.
B.

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Herrn Direktor Dr. Henke.

Vertraulich !

Fr/Va.

November 1939.

Dr. Eldansen auf dem Gebiet der Norylsäuresynthese.

Wir haben Ihnen Ansche entsprechend die Anmeldungen
G.M. 11638, 11813 und 11814 bisher nicht innerhalb der I.G.
ausgetauscht. Es unserem Wissens inzwischen verschiedene I.G.-
stellen von der Gegenstand der Anmeldungen Kenntnis erhalten
haben, glauben wir, dass man die Anmeldungen nunmehr austauschen
sollte.

Wir bitten um Ihre Ansicht.

gez. Freiensehner

gez. Z(ieber).

Durchschlag

11.11.39 129

Änderung in mündlicher
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Präsident: Hermann Schmitt, Berlin. Vorsitz des Aufsichtsrats: Carl Bosch.
 Mitglieder des Aufsichtsrats: Alfred A. Baumbach, Carl Bosch, Fritz Bruns, Christian Frick, Georg A. Heide, Fritz
 H. Jander, Hans Knebelmann, Ernst Klotz, Robert Klotz, Friedrich Klotz, Paul Klotz, Hans Klotz, Carl L. Lohmeyer, Wilhelm A. Rapp, Heinrich
 Schmitt, Dr. H. Schmitt, Hermann Schmitt, Hans Schmitt, Ernst Schmitt, Carl Schmitt.

Verhandlung am 18.8.39.

Unser Zeichen: O.Z.11813

Ludwigshafen a.Rhein, den 6. Oktober 1939.
 Fr/Va.

Verfahren zur Herstellung von Estern der
Acrylsäure und ihrer Substitutionsprodukte.

Zusatz zum Patent ... (Anmeldung I 65 361 IVc/12 o).

Eindeutigkeit
analog Hauptanspruch
 Gegenstand des Patents ... (Anmeldung I 65 361 IVc/12 o) ist ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und ihren Substitutionsprodukten, wobei man Acetylen oder einseitig substituierte Acetylene auf Metallcarbonyle bei Anwesenheit von Wasser einwirken lässt.

Es wurde nun gefunden, dass sich diese Umsetzung auch auf organische Verbindungen mit Hydroxylgruppen, nämlich ~~Alkohole~~ *Alkohole, Phenole, Benzalkohol, Benzylalkohol, Benzylalkohol, Benzylalkohol* oder Phenole, übertragen lässt, wobei man unmittelbar die Ester der Acrylsäure oder, wenn man von einseitig substituierten Acetylenen ausgeht, die Ester substituiertester Acrylsäuren erhält. Geeignete einseitig substituierte Acetylene sind beispielsweise Methyl-, Vinyl-, Isopropenyl- oder Phenylacetylen, Propargylalkohol und dessen Homologe oder 2-Aminobutine, wie 2-Dimethylaminobutin-3 oder 2-Phenylaminobutin-3.

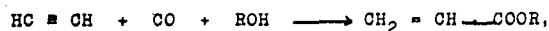
Die Umsetzung verläuft beispielsweise bei Verwendung

546

von

4. Dez. 1939

von Acetylen nach folgender Gleichung:



wobei R einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest oder auch einen heterocyclischen Rest bedeutet. Geht man von mehrwertigen Alkoholen aus, so können ~~nur eine oder~~ auch mehrere Hydroxylgruppen verestert werden.

Die Umsetzung wird unter grundsätzlich gleichen Bedingungen wie beim Verfahren des Hauptpatents durchgeführt. Auch hier sind beispielsweise die Carbonyle des Nickels, Kobalts, Eisens, Wolframs und Molybdäns geeignet; besonders vorteilhaft ist es, Nickelcarbonyl zu verwenden. Man kann bei Zimmertemperatur oder wenig erhöhter Temperatur arbeiten oder die Umsetzung auch bei höheren Temperaturen bis beispielsweise 250° bewirken. Durch Zusatz von organischen Säuren

l lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit steigern, auch können ~~zusätzlich auch in Verbindung mit~~ neben den organischen Säuren noch Mineralsäuren, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, zugesetzt werden. Als organische Säure kommen beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Phthalsäure in Betracht.

wie Hauptanwendung Ferner können auch hier zur Aktivierung der Umsetzung Schwermetalle, Schwermetallsalze, z.B. Mangan-, Wismut-, Kobalt-, Nickelsalze, oder Acetylde der Schwermetalle der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems neben weiteren Aktivatoren, wie Jodverbindungen, zugesetzt werden. Es kann vorteilhaft

4073 A

- 3 -

11813

vorteilhaft sein, der Reaktionsmischung polymerisations-
verhindernde Stoffe zuzusetzen, wie Chinone, Kupfersulfat
oder die Chloride des Arsens, Antimons und Aluminiums.

*hier Haupt-
anwendung*
Die Reaktion kann mit Acetylen beliebiger Herkunft,
das mit inerten Gasen, wie Stickstoff oder Methan, verdünnt
sein kann, bei gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck
in flüssiger oder Gasphase kontinuierlich oder diskontinuier-
lich durchgeführt werden. Man kann auch in Anwesenheit von
inerten Verdünnungsmitteln, z.B. Äthern, Estern, Kohlenwasser-
stoffen oder Chlorkohlenwasserstoffen, arbeiten. Durch den
Zusatz von Netzmitteln kann man beim Arbeiten in flüssiger
Phase die Acetylenaufnahme beschleunigen. Man kann auch
Mischungen von Wasser und *Alkoholen oder Phenol*
~~Hydroxylverbindungen~~ mit den *Alkoholen*
Carbonylen und Acetylenen umsetzen, wobei man dann Mischungen
der freien Acrylsäure mit deren Estern erhält.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile
sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

800 Teile wasserfreier Äthylalkohol, 300 Teile Eisessig
und 260 Teile Nickelcarbonyl füllt man in ein mit Rührer ver-
sehenes 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 ver-
brauchte Acetylen wird durch Nachpressen von frischem Acetylen
ergänzt, während die Temperatur zur Abführung der bei der

Reaktion

4014

- 4 -

11813

Reaktion auftretenden Wärme durch Kühlen auf 40 - 45° gehalten wird. Nach etwa einer Stunde ist die Acetylenaufnahme beendet und die berechnete Menge von 158 Teilen Acetylen aufgenommen. Die erhaltene dunkelgrüne, klare Lösung wird fraktioniert destilliert, wobei man 1041 Teile einer zwischen 75 und 82° siedenden Fraktion erhält, die aus 540 Teilen Acrylsäureäthylester, 477 Teilen Alkohol und 24 Teilen Essigsäure besteht. Die nachfolgende Fraktion vom $K_p.25$ 40 - 45° 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 im Ester gelöste Wasser durch Ausfrieren entfernen.

Beispiel 2.

500 Teile Phenol und 100 Teile Eisessig füllt man mit 112 Teilen Nickelcarbonyl in ein mit Rührer versehenes Druckgefäß aus Edelstahl. In der in 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 durch Zugabe von 52 Teilen 89 %iger Phosphorsäure als unlösliches Phosphat aus. Man filtriert ab, destilliert das

Filtrat

Filtrat und erhält nach dem Abdestillieren des Alkohols 480 Teile einer Fraktion vom $Kp_{1,5} = 50 - 60^\circ$, die neben Phenol 210 Teile Acrylsäurephenylester enthält.

Beispiel 3.

In ein mit Rückflusskühler und Rührer versehenes Gefäß gibt man 300 Teile Äthylalkohol und 100 Teile Eisessig und verdrängt die Luft durch Acetylen. Das Ganze wird dann auf etwa 40° geheizt. Man lässt 50 Teile Nickelcarbonyl allmählich zutropfen (innerhalb etwa einer Stunde). Unter Absorption des Acetylen 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 CO-Gehalt des Nickelcarbonyls. Die Reinigung des Acrylsäureäthylesters aus dem Alkohol-Ester-Gemisch erfolgt in üblicher Weise durch Destillation, Auswaschen mit Wasser und Ausfrieren, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Estern der Acrylsäure und ihrer Substitutionsprodukte in Weiterbildung des Verfahrens nach Patent ... (Anmeldung I 65 361 IVO/12 o), dadurch gekennzeichnet, dass man hier Acetylen oder einseitig substituierte Acetylene auf Metallocarbonyle bei Anwesenheit von Alkoholen oder Phenolen wirken lässt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

bei niedriger oder starker Temperatur?

Robert-Meyer

Fr./Fr. 2.10.39. Dir.Ra/Fr. 5. Oktober 1939.

Kommunikation Nr. 246 (Zusatz zu O.S.11690).
"V.a.B. von Seiten der Acrylsäure während Substitutionsprodukten".

Wie von Ihnen aufgeworfene Fragen beantworten wir wie folgt:

1.) Es fragten sowohl einseitig als doppelseitig substituierte Acrylsäure sowohl in Falle der O.S.11690 als auch der Anmeldung Nr. 246. Die vorerwähnte Tatsache zum Gegenstand einer Untersuchung haben, die Ihnen in den nächsten Tagen zugehen wird. Inwieweit diese bleibt dann die Kommunikation Nr. 246, die vorerwähnte, einseitig substituierte Acrylsäure bezieht.

2.) Es wurde nicht lediglich festgestellt, dass bei Anwesenheit von Wasser in dem alkalischen Milieu eintritt. Ob dies bezeugt der Fall ist, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden und ist a. B. für die vorliegende Anmeldung noch nicht möglich. Es genügt, wenn wir festlegen, dass bei Anwesenheit von Wasser haben die Acrylsäure auch Acrylsäure anwesend sein.

3.) Es wurde nicht festgestellt.

4.) Es wurde nicht festgestellt.

5.) Es wurde nicht festgestellt. Die Bedingungen der Reaktion können Lösungsmittel wie Ethanol, Aceton, Chloroform, etc., oder auch Wasser sein. Es wurde nicht festgestellt, ob die Reaktion gemischt hinzugesetzt werden. Es wurde nicht festgestellt, ob die Verwendung von Reagenzien in der vorliegenden Arbeit in dieser Phase.

6.) Es wurde nicht festgestellt und bitten, die Bedingungen festlegen.

7.) Es wurde nicht festgestellt und bitten, die Bedingungen festlegen.

Durchschlag

An. J. K. Kr.

An. J. K. Kr. Nr. 246.

Nickelcarbonsäure wird in die Luft im Dreihalskolben durch Acetylen verfrachtet. Das Gemisch wird auf ca. 40° aufgeheizt und 50 Gew.-Teile Nickelcarbonsäure allmählich entropfen gelassen (innerhalb ca. einer Stunde). Es tritt unter Absorption des Acetylens eine außerordentlich stürmische Reaktion ein, wobei ein kräftiger Acetylenstrom in das Reaktionsgefäß herab eingeleitet wird, dem kein Widerstand entsteht. Das Reaktionsgemisch enthält 115 Teile Acetylenethylester, entsprechend einer Ausbeute von 77,4 %, berechnet auf den CO-Gehalt des Nickelcarbonyls. Die Reinigung des Acetylenethylesters aus dem Alkohol-Ester-Gemisch erfolgt in üblicher Weise durch Destillation, Auswaschen mit Wasser und Ausfrieren wie in Beispiel 1 beschrieben.



Durchschlag

4018

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

An Hauptlaboratorium.

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Typ
Dir.Re/b	26.9.39	Fr/Va.	2. Oktober 1939

Neuanmeldung Nr. 546 (Zusatz zu O.2.11698):
"Verfahren zur Herstellung von Estern
 der Acrylsäure und ihren Substitutionsprodukten".

Wir schlagen für die Neuanmeldung die aus der Anlage ersichtliche Fassung vor und bitten Sie um Prüfung und Bestätigung der Richtigkeit.

Wir bitten Sie noch um Stellungnahme zu folgenden Punkten:

1. Auf Seite 2 Ihres Entwurfs hieß es, dass auch doppelseitig substituierte Acetylene für die Umsetzung geeignet seien. Da nach der Gleichung das Kohlenoxyd mit einem Acetylenwasserstoffatom reagiert, nehmen wir an, dass nur einseitig substituierte Acetylene, wie in der Hauptanmeldung, geeignet sind.

2. Wir haben in unserem Entwurf auch darauf hingewiesen, dass man auch von Wasser und Alkoholen ausgehen kann, wobei man Acrylsäure neben Acrylethern erhält. Haben Sie bereits festgestellt, ob bei Anwendung von Wasser und Alkohol die Bildung der freien Säure bevorzugt verläuft oder ob die Umsetzung entsprechend dem Anteil des Wassers verläuft?

3. Hydrochinon haben wir als Stabilisator gestrichen, da es selbst ein Phenol ist.

4. Wir werden auch die vorliegende Anmeldung vorläufig nicht in den internen I.G.-Austausch geben.

Anlage:

1. Neuanmeldungsentwurf.

W. W. W.

5. Okt. 1939

2. Okt. 1939
 1882

4019

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Entwurf.

Hauptlaboratorium

Ludwigshafen a/Rh., den 26. Sept. 1939.

Dir.Re/b.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
 Hauptlaboratorium
 Ludwigshafen a/Rh., den 26. Sept. 1939.
 Dir. Re/b.

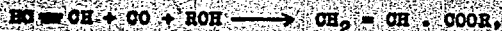
Neuanmeldung.
 (Zusatz zu O.Z. 11698)

Patent: Verfahren zur Herstellung von Estern von Acrylsäuren.

Im Hauptpatent (Anm. I. 65 361 IVc/12 c) ist ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder deren Substitutionsprodukten beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Acetylen oder einseitig substituierte Acetylene auf Metallcarbonyle bei Anwesenheit von Wasser einwirken lässt.

Es wurde nun gefunden, dass man unter den gleichen Reaktionsbedingungen des Hauptpatentes unmittelbar zu den verschiedensten Acrylethern und substituierten Acrylethern gelangt, wenn man das im Hauptpatent angewandte Wasser durch beliebige ein- oder mehrwertige aliphatische, aromatische, hydroaromatische oder heterocyclische Alkohole ersetzt.

Die Bildung des Acrylsäureesters erfolgt hierbei nach folgender Gleichung:



worin R = Alkyl, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl, ein heterocyclischer Rest oder der Rest eines mehrwertigen Alkohols oder Phenols sein kann. Im letzteren Falle können die vorhandenen Hydroxylgruppen teilweise oder völlig mit Acryl-

Durchschlag

-/-

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

Säure verestert sein. *Nicken*

Verwendet man anstelle von Acetylen beliebig einseitig oder doppelseitig substituierte Acetylene, so entstehen die Ester der entsprechend substituierten Acrylsäuren.

Als Metallcarbonyle sind beispielsweise die Carbonyle des Nickels, Kobalts, Eisens, Wolframs und Molybdäns geeignet, besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Nickelcarbonyl. Die Reaktion tritt bereits bei Zimmertemperatur oder wenig erhöhter Temperatur ein, sie kann aber auch bei höheren Temperaturen bis beispielsweise 250° durchgeführt werden.

Durch Zusatz von organischen Säuren lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit noch wesentlich steigern, auch können neben den organischen Säuren noch Mineralsäuren, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, zugesetzt werden. Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Phthalsäure in Betracht.

Ferner können zur Aktivierung des Vorgangs Schwermetalle, Schwermetallsalze (z.B. Mangan-, Wismut-, Kobalt-, Nickelverbindungen) oder Acetylide der Metalle der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems neben weiteren Aktivatoren, wie Jodverbindungen, zugesetzt werden. Es ist vorteilhaft, der

Durchschlag

-/-

Reaktionsmischung polymerisationsverhindernde Stoffe zuzu-

Reaktionsmischung polymerisationsverhindernde Stoffe zuzusetzen, wie Chinone, Hydrochinone, Kupfersulfat oder die Chloride des Arsens, Antimons und Aluminiums.

Die Reaktion kann mit Acetylen beliebiger Herkunft, das mit inerten Gasen, wie Stickstoff oder Methan, verdünnt sein kann, bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in flüssiger oder Gasphase kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Beispiel 1.

800 Gew. Teile Äthylalkohol abs. + 300 Gew. Teile Eisessig werden unter Stickstoff mit 260 Gew. Teilen Nickelcarbonyl in einen Edelstahlrührautoklaven gefüllt. Sodann werden nacheinander 6 Atm. N_2 und 6 Atm. O_2N_2 aufgepresst und bei $40 - 45^\circ$ gerührt, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt.

Das verbrauchte Acetylen wird durch Nachpressen von Frischacetylen ergänzt, wobei die Temperatur ^{zur Abkühlung} ~~erhöht~~ ^{beim Nachpressen} der hierbei auftretenden Reaktionswärme durch Kühlung bei $40 - 45^\circ$ gehalten wird. Nach etwa einer Stunde ist die Acetylenaufnahme beendet und die theoretische Menge von 158 Gew. Teilen Acetylen aufgenommen. Die erhaltene dunkelgrüne, klare Lösung wird der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei eine bei $75 - 82^\circ$ siedende Fraktion von 1041 Gew. Teilen erhalten wird, die aus 540 Gew. Teilen Acrylsäureäthylester, 477 Gew. Teilen Alkohol und 24 Gew. Teilen Essigsäure besteht. Die nachfolgende

Durchschlag

-/-

Fraktion vom Kp. $25 - 40 - 45^\circ$ enthält nur mehr 12 Gew. Teile

Fraktion vom Kp. 25 40-45° enthält nur mehr 12 Gew. Teile Acrylsäureäthylester, der Rest besteht hauptsächlich aus Essigsäure neben geringen Mengen dimerer Acrylsäureäthylester. Die entstandene Menge an Acrylsäureäthylester entspricht etwa 90 % der Theorie und kann in bekannter Weise, z.B. durch Auswaschen mit Wasser, vom Alkohol befreit werden. Das im Ester gelöste Wasser wird zweckmässig durch Ausfrieren entfernt.

Beispiel 2.

50 Gew. Teile Phenol und 10 Gew. Teile Eisessig werden mit 11,2 Gew. Teilen Nickelcarbonyl in einem Edeltahlautoklaven mit Rührwerk gefüllt und wie in Beispiel 1 bei Temperaturen zwischen 25 - 35° mit Acetylen behandelt. Die Acetylenaufnahme erfolgt stürmisch und ist nach kurzer Zeit beendet. Die erhaltene grüne, gallertartige Masse wird mit der 2^{1/3}-fachen Menge Äthylalkohol versetzt und das als Nickelacetat vorliegende Nickel mit 5,2 Gew. Teilen Phosphorsäure (89 %) als unlösliches Phosphat gefällt. Das Filtrat wird fraktioniert, wobei nach Abdestillation des Alkohols 48 Gew. Teile einer Fraktion vom Kp. 1,5 50-60°, die neben Phenol 21 Gew. Teile Acrylsäurephenylester enthält, gewonnen werden.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureestern oder deren Substitutionsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man

Durchschlag

-/-

Acetylen oder einseitig oder doppelseitig substituierte

4023

G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
- Hauptlaboratorium

Acetylen oder einseitig oder doppelseitig substituierte
Acetylene auf Metallcarbonyle bei Anwesenheit von Alko-
holen oder Phenol einwirken lässt.

zur Klappe)

Durchschlag

4024

Fas. 534

Es werden im reinen Äther, kohligen Holzkohlbecken

11.5 Gm. T. Guano d. d. 3

+ 5 " " Essigsäure

+ 18 " " Wasser

+ 11.5 " " Nickelacetat 15% Lsg. bei 40-45° in 10 Std.

bei 60-65° schrittweise gelassen. Von dem nur zwei Schichten bestehende
 dem Cetylacetatinhalt wird die obere, ölige Schicht mit Lösser aufgearbeitet,
 die untere, wässrige, mit 10% Salz gelöst enthaltende Schicht
 mit 10% (Natrium) ammonium gesättigt, wobei sich eine ölige
 Schicht ausscheidet, die dann abgetrennt ^{mit Essigsäure} destilliert wird.

Der Rest bei der Destillation nimmt einen kleinen Vorlauf zu
 11.5 Gm. T. eines substituierten Acetylacetats vom Gp. 2 113-115°
 mit folgender Konstitution:



Verlauf, wobei ein Bruch von 1.3 Gm. T.

Von dem petroleischen Lsg. werden bei der Destillation
 ein Vorlauf in 7 Gm. T. eines folgenden Bruchstandes, nach
 1.3 Gm. T. vom Gp. 2 120-130° erhalten. Der fröhliche
 Vorlauf aus der wie eine sehr feine Substanz abgetrennt wird.

Akten 02.11.698

Bilden die Acetylacetat:

8.1.10

02.11.73

Bakterien die deacetylieren:

45g Bakterien (A.4)

60g Essig

210g Toluol

0.5g Phenyl- β -naphthylamin

8.I.40

4025
02.11.73

Beispiel 5

2. deAKM

werden in einem 11 Liter fassenden zusammengebracht und auf 39 bis 41° erw.

hierbei läßt man 45g Bakterienbrühe aufkochen und läßt unter Rühren
Aufgüsse ein Nach 15 Stunden sind 26 l Aufgüsse aufgenommen, eine weitere
Aufgüsse findet nicht statt (Theorie 22.4.1)

Zurück Aufarbeitung des Materials versetzt man den Inhalt des Gefäßes
mit 11 cm³ Wasser und läßt eine Stunde lang stehen, wobei man von außen
mit Eis abkühlt. Dann läßt man die wässrige Schicht ab und trocknet
die Schicht des Gefäßes im Vakuum mit 10.5% nach dem Wegdampfen des Toluols
im Vakuum, destilliert man den Rest im Hochvakuum. Man erhält so ungefähr
15g Bakterienextrakt vom Schmelzpunkt $K_p = 80-100^\circ$

Der Extrakt fraktioniert $K_p = 105-115^\circ$ besteht aus dem Monocystin (10g)

40g Essig

100g Toluol

20g Essig

20g (100g) für 20g (100g)

Beispiel 6

40g Bakterienbrühe (A.4) Aufgüsse aufgenommen werden 9.6 l Aufgüsse (10.2.20)

10.2.20 Stunden Der Inhalt des Gefäßes besteht aus einem zähen Rohmaterial

8.I.40

4026

1970, Bock, 10.11.73

10.11.73

10.11.73

10.11.73

10.11.73

an der 10.11.73 10.11.73 Bock, 10.11.73
an der 10.11.73 10.11.73 Bock, 10.11.73

an der 10.11.73 10.11.73 Bock, 10.11.73

an der 10.11.73 10.11.73 Bock, 10.11.73
an der 10.11.73 10.11.73 Bock, 10.11.73
an der 10.11.73 10.11.73 Bock, 10.11.73
an der 10.11.73 10.11.73 Bock, 10.11.73

8.11.73

4026

an der 10.11.73

10.11.73

Nov 14. 15. 16. 17. Selbstzugluft + CO + C₂H₂

(6.11.18)

4087 I. 40.

31.5.7. Selbstzugluft, wurde mit 300gr. Eisessig + 500gr. Zinkblech

110 gr. Al₂(CO₃)₃ in einem mit 16 gepulsten 1/2 A. Autoklavie gefüllt.

4. Nov. 16. 4. Nov. C₂H₂ aufgef. Temp. langsam gestiegen, nahm bei 10. 15. 18. Nov.

C₂H₂ auf, im Laufe von 2. d. d. nachden C₂H₂ aufsteigen konnte, Autoklavie aufstand

an der Luft abgibt. Füllte damit.

$$V_F = 3.01$$

$$F = 4.5 - 1.5$$

Phosphorwasserstoff
57.4 (6.11.18)

$$\begin{aligned} \text{Reaktionsprodukt} \\ 1.4 \text{ m. 23} \\ = 218.4 \end{aligned}$$

Beispiel 4

02.11.873

$$\begin{array}{r} 45 \\ 573 \\ \hline 558 \end{array}$$

16. auf
D. 11. 11. 1873

85. 11. 1873
nach 11. 1873

4088

Nov. 55/

Ganzgäse, phlogest. aus 16. 10. 1873

Beispiel 2.

Exhibit 2.

as Gk. 48⁷ ^{over} _{the} _{plate}

all the time

AKten 02.11873

Dr. J. H. H. H.

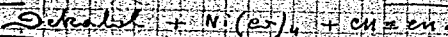
In den Akten 4629/11873

$$\text{Zinkstb} + \text{Ni}(\text{cr})_4 + \text{CH}_2 = \text{CH}_2$$

11. I. 40

Beispiel:

Zu den KChn 4629/11873



11. I. 40.

Beispiel: 1 Teil $\text{Ni}(\text{C}_2)_4$

4.3 g

1/2 Teil Essigsäure

30 g

2 Teil Sikalol

30.8 g

Beispiel
1 Teil
(Zinnchlorid)

In einem Liter Benzol werden 2 Teil Sikalol
gelöst und mit 1/2 Teil Essigsäure versetzt. Das
Gemisch wird auf 58° erwärmt und unter Rühren
mit einem Wasserbadebrenner $\text{Ni}(\text{C}_2)_4$ und Kupfer
zusatz gemacht und die Temp. nach Kühlung auf
 $55-56^\circ$ gehalten. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ wird kräftig absorbiert
und das Gemisch allmählich dunkler färbt.
Reaktion dauert 2 1/2 Stunden.

Das Gemisch wird abgekühlt und Nachstrich
mit 10% Ethanol färbt sich. Nach Entfernung des Benzol
bleibt ein dickflüssiges Öl zurück. Sikalol bei $\text{Kp}_{10} 110-115^\circ$
und ein Öl bei $\text{Kp}_{10} 135-138^\circ$ und ein Öl bei $\text{Kp}_{10} 135-138^\circ$
und ein Öl bei $\text{Kp}_{10} 135-138^\circ$ mit Benzolgemisch
und ein Öl bei $\text{Kp}_{10} 135-138^\circ$ mit Benzolgemisch.

2. KChn 02.11874

V. 12.5

Einige Liter sind mit 10% Essigsäure versetzt und
mit 10% Ethanol färbt sich. Sikalol bei $\text{Kp}_{10} 110-115^\circ$
und ein Öl bei $\text{Kp}_{10} 135-138^\circ$ und ein Öl bei $\text{Kp}_{10} 135-138^\circ$
mit Benzolgemisch und ein Öl bei $\text{Kp}_{10} 135-138^\circ$
mit Benzolgemisch.

Wulken

Exemplar

Zur den Mkk 4020/11813

Schmelz + N. (cr)₄ + Cu₂Sn

11. I. 40.

Prozente: Schmelz N. (cr)₄

43%

1/2 Mol. Erzwine

30%

2 Mol. Schmelz

30.8%

Beispiel
(Zinnmischk.)

Zur ersten letzten Versuch wurden 2 Mol. Schmelz
gelöst und mit 1/2 Mol. Erzwine versetzt. Das
Gemisch wird auf 58° erwärmt und unter Rühren
mit Eisen drückengelöst. N. (cr)₄ wird Kupfer
mitte eingestrichelt und die Temp. durch Kühlung auf
54-56° gehalten. Eisen wird kräftig abgerieben
unter, so das Produkt insgesamt dunkler färbt.
Produkt wird dann in 1/4 Stunden.

Zur zweiten abgelesenen Kesselart abgeleitet
und die Füllkraft füllt dort. Nach Entfernung des Schmelz
gelöst. Schmelztemperatur des Schmelz bei 110-115°
unter. So. Geglösene Schmelztemperatur wird bei 135-138°
und wird unter 1/2 von 268 mit Eisen glanzlos
gelöst und die Schmelztemperatur Polymerisation nehmen.

7 Mkk 02.11814

V. 12.5



Die Schmelztemperatur wird bei 110-115°
unter. So. Geglösene Schmelztemperatur wird bei 135-138°
und wird unter 1/2 von 268 mit Eisen glanzlos
gelöst und die Schmelztemperatur Polymerisation nehmen.

W. Schwan

Zur den Mkk 02.11814
und 02.11813

4030

Ludwigshafen a/Rh., den 9. Januar 1940. Dr. Si/b.

2 der Kufen 02.11.698
und 02.11.873

4030

Ludwigshafen a/Rh., den 9. Januar 1940. Dr. Si/b.

1.) Phenylacetylen--.

a) Säure: 2 02.11.698

Zu einer Mischung von

11,5 g (= 9 cc) Ni-Karbonyl,
50 g Wasser,
10 g Eisessig,
0,5 g Hydrochinon und

150 g Chloroform lässt man bei 40-50° unter Rühren
26 g Phenylacetylen zutropfen. Die Reaktion tritt
allmählich unter Grünfärbung der Lösung ein.

Nach 5 - 6 Stunden wird Chloroform und ein evtl.
Überschuss von Nickelkarbonyl im Vakuum abdestilliert.
Der Rückstand wird mit NaOH extrahiert. Hierbei geht
die gebildete Karbonsäure in Lösung, der Rückstand
sind Polymerisationsprodukte. Aus der alkalischen
Lösung wird die Säure mit HCl gefällt.

Ausbeute: 16,2 g = 43 % d.Th.

Aus Methanol-Wasser umkristallisiert, schmilzt das
erhaltene Produkt bei 102 - 103°.

Die erhaltene Säure lässt sich teilweise sublimieren
und schmilzt dann bei 105°. Sie ist identisch mit
 α -Phenylacrylsäure. Der Sublimationsrückstand ist
durch Diensynthese entstandene α -Iso-atropasäure
vom Schmelzpunkt 237°.

Normale Zimtsäure konnte nicht isoliert werden.

b) Ester: 2 02.11.873

Zu

11,5 g Ni-Karbonyl,
5 g Eisessig und

120 g absol. Toluolsprit werden bei 50° unter Rühren
26 g Phenylacetylen zugegeben, hierauf noch im Verlauf
von 3-4 Stunden auf 70-75° erhitzt. Nachdem im Vakuum
von überschüssigem Nickelkarbonyl befreit, wird die
alkoholische Lösung in viel Wasser gegossen und

-/-

4031

- 2 -

ausgeküthert. Nachdem der Äther verdampft, wird der Ester destilliert: $Kp_{17} = 124 - 125^{\circ}$.

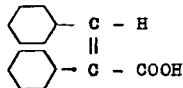
Ausbeute: 14,8 g = 33 % d.Th.

2.) Tolan.

a) Säure:

2. 02. 11 698
Beispiel 5

Zu der Mischung von
11.5 g (= 9 cc) Ni-Karbonyl,
150 g Wasser und
5 g Eisessig gibt man bei $30-38^{\circ}$ die Lösung von
36 g Tolan in
75 g Aceton gelöst. Anschliessend wird noch im Verlauf
von 3 - 4 Stunden bis 60° erwärmt. Nickelcarbonyl
im Vakuum abdestilliert und mit Äther extrahiert. Der
Äther verdampft und Rückstand mit NaOH aufgenommen.
Hieraus mit HCl die Säure, die nach dem Sublimieren
im Hochvakuum bei $130 - 150^{\circ}$ bei 172° schmilzt und
mit α -Phenyl-trans-zimtsäure identisch ist
M.p.: 40° d.Th.



b) Ester:

2. 02. 11 873
Beispiel 8

36 g Tolan in
250 g absol. Alkohol gelöst, werden zu einer Lösung von
80 g absol. Alkohol,
11,5 g Ni-Karbonyl und
5 g Eisessig bei $35-50^{\circ}$ gegeben und anschliessend noch
im Verlauf von 3 - 4 Stunden bis auf 70° erhitzt.
Von Ni-Karbonyl im Vakuum befreit und in Wasser ge-
gossen. Die wässrige Lösung wird mit Äther extrahiert.
Nach dem Einengen erhält man ein Produkt, das bei
einem Druck von 1,2 mm/Hg zwischen 145 und 149°
übergeht, in einer Ausbeute von 27,75 g = 54,5 % d.Th.

-/-

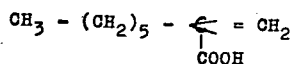
3.) Hexylacetylen.

a) Säure:

2.02.11698
Beispiel 3

23 g Hexylacetylen in
100 g Aceton gelöst, werden zu einer Mischung von
11,5 g (= 9 cc) Ni-Karbonyl,
5 g Eisessig,
50 g Aceton und
100 g Wasser bei 35-40° gegeben und anschliessend noch
3 - 4 Stunden bis auf 48° erhitzt. Ni-Karbonylreste
werden im Vakuum entfernt. Säure über das Na-Salz
gereinigt, mit Säure geschieden, in Äther aufgenommen
und destilliert: Kp. 0,5 = 98 - 100°, Kp. 760 = 243 -
244°, Fp. -6

Ausbeute: 8,45 g = 26 % d.Th.



b) Ester:

2.02.11873
Beispiel 6

30 g Hexylacetylen in
80 g Toluolsprit werden einer Lösung von
200 g Toluolsprit,
10 g Eisessig und
19,5 g (= 15 cc) Ni-Karbonyl bei 30-35° unter Rühren gegeben und
anschliessend noch 3-4 Stunden bis 60° erhitzt.
Aufarbeitung wie üblich. Die Destillation liefert
ein Produkt, das zwischen 96 und 102° bei 10 mm/Hg
überght.

Ausbeute: 10 g = 20 % d.Th.

A. Simon

TITLE PAGE

11814

Sept. 1939 - Jan. 1942 Verfahren zur Herstellung von
ungesättigten Carbonsäuren
und ihren Estern.
Preparation of unsaturated
carboxylic acids and their
esters.

Frame Nos. 4033 - 4087

4033

Reichspatentamt

Berlin SE 61, den 6. Dezember 1941
Geklebetes Fache 97-103
Brennpatent 17 43 51

4033

Reichspatentamt

Berlin SE 61, den 6. Dezember 1941
Telefon: 17 43 51

Anmeldungs-Nr.: J 65 758 IVa/120

Erfinder:

Inventor: Dr. G. Farbenindustrie
AG, LudwigshafenErfindungsgegenstand: Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, ihren
Ethern und Substitutionserzeugnissen.Erfindungsgegenstand: Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, ihren
Ethern und Substitutionserzeugnissen.

Patent-Nr.: 11 814

Beschluss

Die Patentanmeldung der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Frankfurt a/Main ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 120, Gruppe 21 mit der Bezeichnung:

"Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, ihren Ethern und Substitutionserzeugnissen."

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. Wegen Zahlung der Bekanntmachungsgebühr siehe Anlage. Für die Aussetzung auf länger als 3 Monate bedarf es einer Begründung.

Zur Auslegung sind bestimmt:

Erfindernennung, eingegangen am 27. März 1941,
Schutzerstreckungserklärung Böhmen und Mähren, eingegangen am 31. Juli 1940,
Beschreibung und 1 Patentanspruch, zuletzt eingegangen am 26. August 1941.

"Atmosphären" wurde abgeändert in "at".

Prüfungsstelle für Klasse 120.

Dr. Krauß

Pat. 11 814

10/1941/50000

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4034

1034
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Frist: 14. September 1941

Ø Hauptlaboratorium 25.8.41

Pat. 11814

An den
Reichspatentamt,
Berlin

Dr. Hecht HA

Patentabt. Pp/Va. den 25. August 1941.

I. 65 758 IVo/12. o.

"Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure,
ihren Estern und Substitutionsprodukten."

auf dem Amtsschild vom 18. Juli 1941.

Mit der von der Prüfungsstelle vorgeschlagenen Fassung
der ausliegenden Unterlagen erklären wir uns einverstanden.
Das uns zugeordnete Stück der Beschreibung geben wir in der
Anlage unverändert zurück.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

Pat. 11814

Durchschlag

25. Aug. 1941

P. A. 235 446

4036

G. P. 11814

11. 01. 1939 IIIa/12. G.

5. Oktober 1939.
März 1941. 72/Va.Verfahren zur Darstellung von *Acetylen**Acetylen* und *Acetylen**Substitutionsverbindungen*

Es ist bekannt, dass man durch Umsetzen von Kohlenmonoxid mit Chloriden und Wasser oder mit Alkoholen gesättigte Carbonsäuren oder Carbonsäureester erhält. Derartige Umsetzungen sind beispielsweise beschrieben in Journal of the Chemical Society, 1934, Band I, Seiten 358-363, und den amerikanischen Patentschriften 1 924 762 bis 1 924 769.

Es wurde nun gefunden, dass man auf sehr einfache Weise ungesättigte Carbonsäuren und ihre Ester erhält, wenn man Acetylen oder ein- oder zweifach substituierte Acetylene und Kohlenoxyd in Gegenwart von Katalysatoren auf Wasser oder Alkohole oder Phenole einwirken lässt.

Die Umsetzung verläuft in Falle des Acetylen nach folgender Gleichung:

$$2C \equiv CH + 2CO + 2ROH \longrightarrow C_2H_2 = CH - COOR,$$

wobei R Wasserstoff oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, oder Arylrest oder einen heterocyclischen Rest bedeutet.

Verwendet man anstelle von Acetylen ein- oder zweifach substituierte Acetylene, z.B. Ethyl-, Vinyl-, Isopropenyl- oder Phenylacetylen, Dimethylacetylen, Propargyl-

alkohol

4037

alkohol oder dessen Homologe, sowie Butin-2-diol-1,4 und Isomere oder 3-isinobutins, wie 2-Dimethylaminobutin-3 oder 2-Phenylaminobutin-3, so erhält man die entsprechend substituierten Acrylakrole oder ihre Ester. Bei der Einwirkung von Acetylen und Kohlenoxyd auf mehrwertige Alkohole oder Phenole können nur eine oder auch mehrere Hydroxylgruppen verestert werden. Man kann auch die Umsetzung mit Mischungen von Wasser und Alkoholen oder Phenolen durchführen, wobei Mischungen von freien ungesättigten Carbonsäuren mit ihren Estern entstehen.

Als Katalysatoren eignen sich die Metalle, die, wie Nickel, Kobalt, Wolfram oder Ruthenium, zur Bildung von Carbenen befähigt sind, und deren Oxyde oder Salze, z.B. Nickeljodid, insbesondere aber Nickelacetat und -oxyd, beispielsweise Nickelacetat oder -hydroxyd oder anorganische Nickelacetate, z.B. Nickelacetat, -carbonat oder auch Salze des Nickels mit organischen Säuren, z.B. mit Ameisen-, Essig-, Propion-, Buttersäure oder Acrylsäure, sowie Naphthensäuren, oder auch Arylcarboxysäuren, wie Phenylacetylsäure, Phenylbuttersäure oder Naphthylacetylsäure.

Die Katalysatoren können gegebenenfalls zusammen mit freien, organischen Säuren angewandt werden, z.B. mit Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Phosphorsäure.

Ferner können zur Aktivierung der Umsetzung andere Schwermetalle oder Schwermetallacetate, z.B. Mangan- oder Zinnacetate, wie Zinnjodid, oder auch Acetylde der Schwermetalle

der

der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere des Kupfers, verwendet werden. Auch können Federverbindungen,

der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere des Kupfers, verwendet werden. Auch können Jodverbindungen, wie Methyl- und Äthyljodid, zugesetzt werden.

Die Umsetzung wird entweder in der Gasphase oder vorteilhaft in der flüssigen Phase, gegebenenfalls kontinuierlich, ausgeführt. Dabei können Wasser oder die organischen Hydroxylverbindungen zugleich als Lösungsmittel dienen, man kann aber auch inerte Verdünnungsmittel, z.B. Tetrahydrofuran und andere Äther, Ester oder Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe oder Ketone mitverwenden. Man kann die Gaszusammensetzung durch Zusatz von Heizmitteln noch erhöhen.

Die Umsetzung des Kohlenoxyds und des Acetylene mit der Hydroxylgruppenhaltigen Verbindung verläuft in der Wärme besser als in der Kälte. Man arbeitet daher zweckmäßig bei erhöhter Temperatur, z.B. zwischen 100 und 200°. Zu hohe Temperaturen sind zu vermeiden, da dann die Gefahr besteht, dass die entstandene ungesättigte Säure oder ihre Ester polymerisieren. Es ist daher auch vorteilhaft, beim Arbeiten in der Wärme der Umsetzungsmischung Polymerisationsverhindernde Stoffe zuzusetzen, wie Chinone, Kupferacrylat oder die Chloride des Arsens, Antimons und Aluminiums.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit kann auch noch dadurch erhöht werden, dass man unter erhöhtem Druck, z.B. bei 2, 5, 12 oder 25 Atmosphären oder mehr arbeitet. Das Acetylen kann auch mit Inerten Gemischt werden, wie Stickstoff oder Methan, verdünnt sein.

Nach dem vorliegenden Verfahren ist es möglich, ungesättigte Carbonsäuren und ihre Ester in einem Arbeitsgange

herzustellen.

herzustellen, während man bei den bisher angewandten Verfahren stets mehrere Umsetzungen ausführen musste. Dabei ist es

herzustellen, während man bei den bisher angewandten Verfahren stets mehrere Umsetzungen ausführen musste. Dabei ist es überraschend, dass eine Umsetzung zwischen Acetylen und Kohlenoxyd gerade durch Vermittlung arbenylbildender Katalysen und ihrer Verbindungen als Katalysatoren eintritt, da bei der Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasser oder Alkohol-Katalysatoren schädlich sein sollen und ihre Anwesenheit vermieden werden soll.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, sofern nicht anders bemerkt.

Beispiel 1:

40 Teile wasserfreier Äthylalkohol werden mit 5 Teilen kristallisiertem Nickelacetat in einem Druckgefäß aus Edelstahl bei 150 - 170° und unter 20 Atmosphären Druck mit einem aus gleichen Volumteilen Acetylen und Kohlenoxyd bestehenden Gemisch unter Rühren behandelt. Man presst Acetylen und Kohlenoxyd in das Gefäß nach, wie sie verbraucht werden. Nach einigen Stunden sinkt der Druck nicht mehr ab. Man lässt abkühlen, filtriert das Umsetzungsgemisch von Nickelacetat und geringen Mengen Polymerisat ab, wäscht mit Alkohol nach und destilliert das Filtrat. Die bei 75 - 82° übergehende Fraktion besteht aus einem Gemisch von 10,6 Teilen Acrylsäureäthylester ^{nachher} und einem kleinen Alkohol. Sie kann durch Auswaschen mit Wasser und Ausfrieren des wasserhaltigen Acrylsäureesters gereinigt werden. Als Nebenprodukt entsteht der ätherische Acrylsäureäthylester in geringer Menge.

Beispiel 2:

In ein Druckgefäß füllt man 800 Teile wasserfreien Äthylalkohol und 213 Teile Nickelbromid, die durch Erhitzen

897

auf schwache Rotglut in Kohlendioxidstrom entsäuert wurden. Man presst nun in das Gefäß ein aus gleichen Volumteilen Acetylen und Kohlenoxyd bestehendes Gemisch unter 20 Atmosphären Druck und erwärmt. Die Umsetzung setzt bei 112° ein. Im Laufe von 33 Stunden wurden 376 Teile des Kohlenoxyd-Acetylen-Gemisches aufgenommen, wobei sich die Temperatur zwischen 102° und 130° bewegt. Man lässt erkalten, trennt die grüne Lösung vom rotbraunen Niederschlag durch Absaugen ab und destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf, der aus Äthylbromid besteht, erhält man 1709 Teile einer alkoholischen Lösung, die 450 Teile Acrylsäureäthylester enthält; der Ester wird aus dem Gemisch von Alkohol und Ester in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise gewonnen. $\rightarrow 25\% \text{ der Theorie}$

Die Umsetzung lässt sich auch mit wasserfreien Nickelchlorid mit ebenso guter Ausbeute ausführen. Die Umsetzungstemperatur liegt dabei zweckmäßig zwischen 145° und 170° , der Druck des Kohlenoxyd-Acetylen-Gemisches bei 35 - 40 Atmosphären. Verwendet man Nickeljodid als Katalysator, so lässt sich die Umsetzung bei um 15° tieferen Temperaturen bewerkstelligen als bei der Verwendung von Nickelbromid. Am 3. 12. 14

Beispiel 3:

40 Teile wasserfreier Äthylalkohol werden mit 1,2 Teilen Nickelulfid (erhalten durch Behandeln einer wässrigen Nickelchloridlösung mit Natriumsulfid) in ein Druckgefäß eingefüllt. Man presst nun ein Gemisch gleicher Volumina Kohlenoxyd und Acetylen unter einem Gesamtdruck von 20 Atmosphären ein. Die Umsetzungstemperatur liegt zwischen 70° und 120° . Temperatur

Nach

Nach 33 Stunden ist die Umsetzung beendet. Man saugt vom Niederschlag ab und destilliert das Filtrat. Unter Atmosphären-

Nach 35 Stunden ist die Umsetzung beendet. Man saugt vom Niederschlag ab und destilliert das Filtrat. Unter Atmosphärendruck erhält man als zwischen 73 und 96° siedende Fraktion 57 Teile einer alkoholischen Lösung von 12,7 Teilen Acrylsäureäthylester in Alkohol. Die Ausbeute beträgt 99 % bei einem Umsatz von 15 %.

Verwendet man anstelle von Nickelsulfid als Katalysator ein Gemisch von wasserfreiem Nickelchlorid und Nickelsulfid, so erhält man aus 40 Teilen wasserfreiem Äthylalkohol, die in Gegenwart von 4,4 Teilen eines derartigen Katalysators unter den angegebenen Bedingungen umgesetzt werden, in 74 Higer Ausbeute Acrylsäureäthylester bei einem Umsatz von 33 %.

Beispiel 4.

924 Teile Dekahydro- β -naphthol werden mit 46 Teilen wasserfreiem Nickel-2-chlorid versetzt und in einem Druckgefäß bei einem Gesamtdruck von 20 Atmosphären mit einem aus gleichen Volumteilen Acetylen und Kohlenoxyd bestehenden Gemisch behandelt. Die Reaktionstemperatur beträgt 180 bis 200°. Nach 40 Stunden ist die Reaktion beendet und man erhält nach dem Abdestillieren des Alkohols Polyacrylsäuredekahydro-naphthylester in einer Ausbeute von 91 %.

Beispiel 5.

In einer Mischung von 40 Teilen Äthylalkohol, 2,6 Teilen wasserfreiem Nickel-2-chlorid und 5 Teilen Eisessig presst man zwischen 156 und 165° in der in Beispiel 4 beschriebenen Weise ein Gemisch aus gleichen Teilen Kohlenoxyd und Acetylen. Nach 35 Stunden wird die Umsetzung unterbrochen. Man filtriert das Umsetzungsgemisch ab und destilliert das Filtrat. Man

erhält.

erhält neben unverändertem Alkohol 42 Teile Acrylsäureäthylester und 6 Teile Äthylacetat, das sich als Nebenprodukt aus

erhält neben unverändertem Alkohol 42 Teile Acrylsäureäthylester und 6 Teile Äthylacetat, das sich als Nebenprodukt aus Essigsäure und Äthylalkohol gebildet hat. Die Ausbeute beträgt 49 %.

Beispiel 6.

In einer Mischung von 40 Teilen Äthylalkohol, 1,2 Teilen Äthyljodid, 2,5 Teilen wasserfreies Nickel-2-chlorid und 5 Teilen Eisessig presst man bei 106 bis 122° in der in Beispiel 4 beschriebenen Weise Acetylen und Kohlenoxyd. Nach 33 Stunden ist die Umsetzung beendet. Man filtriert ab und destilliert das Filtrat. Man erhält 48 Teile Acrylsäureäthylester entsprechend einer Ausbeute von 54 %.

Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen unter Zusatz von 5 Teilen Ameisensäure statt von Essigsäure, so erhält man bei 108 bis 135° im Laufe von 46 Stunden 42 Teile Acrylsäureäthylester, entsprechend einer Ausbeute von etwa 50 %.

Statt Äthyljodid kann man auch andere Jodverbindungen, z.B. Methyljodid, verwenden.

Beispiel 7.

In einer Mischung von 40 Teilen Äthylalkohol, 5 Teilen Eisessig und 5 Teilen einer aus 13 % Kobalt und 2 % Chrom bestehenden Katalysator, hergestellt aus einem Gemisch von Kobaltcarbonat und Chromsäureanhydrid durch Erhitzen im Kupferofen auf 500° und anschließende Reduktion bei 380° im Wasserstoffstrom, presst man in der in Beispiel 4 beschriebenen Weise Kohlenoxyd und Acetylen bei 150 bis 155°. Nach 45 Stunden filtriert man ab und destilliert. Man erhält Acrylsäureäthylester enthaltende Äthylalkoholische Lösung bei einem Umsatz von 80 % und einer Ausbeute von 75 %.

Patentanspruch:

4043

31324

- 8 -

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von ^{Kohlensäure, ihren} ~~unsubstituierten~~ ^{und Substitutionsderivaten} ~~Carbon-~~ ^{sauren und deren Estern, dadurch gekennzeichnet, dass man}
 Acetylen oder ein- oder zweiseitig substituierte Acetylene und
 Kohlenoxyd auf Wasser oder Alkohole oder Phenole in Anwesenheit
 von katalysierenden Metallen oder deren Oxyden oder Salzen
 in der Wärme unter Druck in flüssiger oder gasförmiger Phase
 einwirken lässt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. p.p.c. E. Ma. p.p.c. Kleber

Bazall.

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

444
27. März 1941.
Frist: 28. März 1941.

O. Z. 11814

An das

Reichspatentamt,

Berlin.

Herrn Direktor Dr. Ropp

Dr. Hecht

Patentabt. Fr/Va. den 26. März 1941.

I. 65 758 IVc/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von ungesättigten
Carbonsäuren und ihren Estern".

Auf den Antebescheid vom 22. Oktober 1940.

In der Anlage übersenden wir eine Neubeschreibung,
in der wir die in der mündlichen Verhandlung vereinbarten
Änderungen und Ergänzungen berücksichtigt haben. In der Ein-
leitung wird nunmehr auch auf den Stand der Technik Bezug
genommen, während in einem Absatz vor den Beispielen der
Anmeldungsgegenstand als Erfindung klargestellt wird.

Gleichzeitig übersenden wir die zur Anmeldung ge-
hörende Erfindererklärung.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. ppa. Braun ppa. Kleber

Anlagen:

- 1 Neubeschreibung (doppelt)
- 1 Erfindererklärung.

Durchschlag

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

Patent-Abteilung.

30. Jan. 1941

6488 Dr.Ht/Z. 29. Januar 1941

D.F.-Ans. J. 65 758 IVa/12 o - O.Z. 11 814.
Antsbescheid des Reichspatentamts vom 22.10.1940.

Wir bitten, den Stand der Technik in der Weise wie bei der
O.Z. 12 520 zu berücksichtigen.

Ferner bitten wir, gemäss den Ergebnissen der Aussprache in der
mündlichen Verhandlung, in Absatz 2 auf Seite 2 den Begriff der
Metallverbindungen in folgender Weise klarsulegen:

"Als Katalysatoren eignen sich die Metalle, die zur Bildung
von Carbonylen befähigt sind, wie Nickel, Kobalt, Rhenium,
Wolfram und deren Oxyde oder -salze, wie Eisen-
jodid, insbesondere aber Nickeloxyde und -salze, beispiels-
weise Nickeloxyd oder -hydroxyd (u.s.w.)"

In Absatz 3 auf Seite 2 muss es dann heissen "die Katalysatoren
können gegebenenfalls".

In Absatz 4 muss es heissen "Mangan- oder Wismutsalze, wie Wismut-
jodid". - Der letzte Satz auf Seite 2 soll nach Ansicht
des Prüfers heissen: "Auch können Jodverbindungen, wie Methyljo-
did oder Äthyljodid zugesetzt werden".

Auf Seite 3, vorletzter Absatz müssen die Worte "beliebiger Her-
kunft" gestrichen werden.

In Beispiel 7 sind über die Zusammensetzung der Legierung fol-
gende Angaben zu machen:
Der Kontakt enthält etwa 98% Kobalt und 2% Chrom und wird in der
Weise hergestellt, dass die berechnete Menge Kobaltkarbonat mit
Chromsäure vermischt und bei 500° gemuffelt wird. Anschliessend
findet eine Reaktion bei 380° - 400° im Wasserstoffstrom statt.
Dementsprechend kann man nicht von einer "feinverteilten Legie-
rung" sprechen, sondern schreibt zweckmässig nur von einem Ko-
balt-Chrom-Kontakt, der in der oben skizzierten Weise charakte-

-/-

Durchschlag

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

Patent-Abteilung

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

4046

Patent-Abteilung

D.P.-Imm. J.65 758 IVa/12 o - O.Z. 11 814.

29.1.41

2

riert wird. Der letzte Satz des Beispiels muss heissen:

"Man erhält eine 29% Acrylsäureäthylester enthaltende
Äthylalkoholische Lösung mit einer Ausbeute von 20%".

Der Patentanspruch wird zweckmässig, wie in Ihrem Bericht über
die mündliche Verhandlung angegeben, abgefasst.

Damit dürften u.z. alle Einwände des Prüfers widerlegt sein
und der Bekanntmachung der Anmeldung nichts mehr im Wege stehen.

*Mr. Hecht
(Rippe)*

Durchschlag

E

I

Y

△

Reichspatentamt

Berlin SW61, den 22. Oktober 1940

Badener Straße 97-101
Telefon 17 45 21

Pat. 565 758 IVa/12 o

Als

I. G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen a. Rh.

O. 2. 11814

Handelsregister

Dr. Dr. Hecht

Entgegenst. wird eine Abdrift der Niederseite ab 8. Anführung

14. Oktober 1940 über Janb.

Entgegenst. wird eine St. R. von 3. 1. 1940 nach

Entgegenst. wird mit der Befragung

Prüfungsstelle

Klasse

Patentabteilung

20.10.40

Fin

Klaus

18. Januar

4048

Reichspatentamt

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Entgegenst.

Patentamt
 Klasse 12 o

Berlin, am 16. Oktober 1940

In Sachen der Patentanmeldung J 65 758 IVc/12 o
 Anmelder

F. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 erschienen heute auf Ladung zur Anhörung
 der Anmelderin

Herr Dr. Hans Freilsehner

und Herr Dr. Otto Hecht

ausgesessen durch Vollmacht.

Mit den Erschienenen wurde der Gegenstand der Anmeldung
 abgeprochen.

Die Anmelderin wird in der Beschreibung den Stand der
 Technik hinreichend berücksichtigen und das vorliegende Verfahren
 als Erfindung hervorheben. Zur Abgrenzung gegen-
 über den älteren Anmeldungen J 65 361 IVc/12 o und J 65 757
 IVc/12 o wird in der Beschreibung Seite 2 "Nickelcarbonyl"
 geschrieben und klargestellt, was unter Metallverbindungen ver-
 standen werden soll.

Im Anspruch wird der Ausdruck Katalysator genau präzi-
 siert. Desgleichen werden auch noch die übrigen Reak-
 tionsbedingungen (Wärme, Druck, Phase) angegeben.

V. u. g. Frist: 6 x 3 Monate
 gez. Dr. Kraus

0 Hauptlaboratorium

B e r i c h t

Über die mündliche Verhandlung am 18. Oktober 1940.

Anwesend seitens der Prüfungsstelle:

Regierungsrat Dr. Krauß,

Dr. Hecht HA

seitens der I. O.:

Dr. Hecht und Dr. Freisenhner. K

Obgleich der Stand der Technik hier dem Anmeldegegenstand wesentlich näher kommt als bei den Anmeldungen O. Z. 11698 und Zusatzanmeldungen, wurde überhaupt nicht mehr über die Entgegenhaltungen verhandelt. Der Prüfer erklärte sich ohne weiteres bereit, die Anmeldung bekanntzumachen, wenn wir in der Beschreibung den Stand der Technik berücksichtigen.

Weiterhin wurde es für zweckmäßig gehalten, in der Beschreibung einige Änderungen vorzunehmen, insbesondere einige Metalle und Metallverbindungen auch schon in der Beschreibung anzugeben.

Für den Patentanspruch wurde folgende Fassung vorgelegt:

Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Carbonen und deren Estern, dadurch gekennzeichnet, dass man sich- oder zweiseitig substituierte Acetylene und Kohlenoxyde mit Wasser oder Alkohole oder Phenole in Anwesenheit von carbonisbildenden Metallen bzw. deren Oxyden oder Salzen in der Wärme unter Druck in flüssiger oder Gasphase einwirken lässt.

Da die nachgereichten Beispiele seitens der Prüfungsstelle keine Bedenken

gez. Freisenhner

gez. K (Isber)

gez. H (Oldermann)

Durchschlag

26.10.1940

Patent-Abteilung

Durchschlag an:

Herrn Dir. Dr. AMBROS

Fr./R.

18.6.40

Dr.-Ht./E.

24. Juni 1940

Neue Acrylsäuresynthese von Herrn Dir. Dr. RUPPE.

Vir nehmen Bezug auf Ihr Schreiben vom 18.6.1940 Fr./R. an Herrn Dir. Dr. AMBROS und teilen Ihnen mit, dass wir der Ansicht sind, dass während der Dauer des Krieges Auslandsanmeldungen bei diesem so wichtigen neuen Arbeitsgebiet nicht eingereicht werden sollten, da es sich hier um ein Pionierverfahren handelt, das auf keinen Fall während der Kriegsdauer zur Kenntnis des feindlichen Auslandes gelangen darf.

Die Überlegung gilt für alle zur Zeit von uns auf dem Acrylsäuregebiet eingereichten Anmeldungen:

- J. 62 367 IVa/12 o (O.Z. 11 698) Herstellung von Acrylsäuren aus Acetylen, Metallkarbonylen und Wasser.
- J. 65 757 IVa/12 o (O.Z. 11 813) Herstellung von Acrylsäureestern aus Acetylen, Alkoholen und Metallkarbonylen.
- J. 65 758 IVa/12 o (O.Z. 11 814) Herstellung von Acrylsäuren und/oder ihren Estern durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd, Acetylen und Wasser bzw. Alkoholen.
- J. 66 167 IVa/12 o (O.Z. 11 916) Herstellung von Acrylsäureamidinen aus Acetylen, Aminen und Metallkarbonylen.
- J. 66 282 IVa/12 o (O.Z. 11 958) Herstellung von Acrylsäureestern gemäß Anmeldung J. 65 757 unter Verwendung von Mineralsäuren.
- J. 66 373 IVa/12 o (O.Z. 11 976) Herstellung von Acrylsäuren und Acrylsäureestern aus doppelt substituierten Acetylenen, Metallkarbonylen und Wasser bzw. Alkoholen.

4051

Patent-Abteilung

24.5.40

II

Neue Acrylsäuresynthese v. H. Dir. Dr. MEYER

Dr. Ht/B.

Z. 66 487 IVa/12 o (O. 2. 11 992) Herstellung von Thioacrylesteren und Thioacrylsäure aus Acetylen, Metallkarbonylen und Mercaptanen bzw. Schwefelwasserstoff.

Vir bitten, nach Kriegsende sämtliche Anmeldungen in allen Ländern einreichen, in denen auch die Herstellung des Butindioles zum Patent angemeldet wurde.

g. g. g.
R

4052
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Hauptlaboratorium

O. H. 1014

An den

Reichspatentamt,

Berlin.

Dr. Hoechst

Patentabf. Fz/Va. am 31. Mai 1940.

I. 65 758 17a/12 a.

Verfahren zur Herstellung von ungesättigten
Carbonsäuren und ihren Estern.

In der Anlage übersenden wir einige weitere Beispiele,
die wir in die Anmeldung aufnehmen bitten. Beispiel 5 er-
läutert die Anwendung eines Nickelsalzes in Anwesenheit einer
Säure, Beispiel 6 das Arbeiten in Gegenwart einer Jodverbindung,
und das Beispiel 7 die Anwendung eines anderen carbonylbildenden
Metalls als Nickel. Es sind die Ausführungsformen der Erfindung,
die bereits in den ursprünglichen Unterlagen auf Seite 2 erwähnt
sind.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft

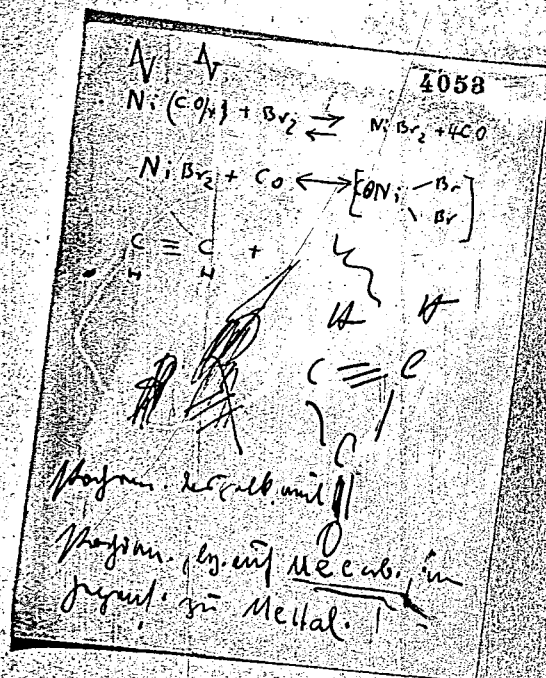
gez. Holdermann pps. Schönberg

Inlage:

1 Nachtrag (doppelt).

31. Mai 1940

Durchschlag



O.S. 11814

1. 63 758 IVa/12 c.

31. Mai 1940. Fz/Va.

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

Wir bitten, die folgenden Beispiele in die Anmeldung aufzunehmen:

Beispiel 5:

Zu einer Mischung von 40 Teilen Äthylalkohol, 2,6 Teilen wasserfreiem Nickel-2-chlorid und 9 Teilen Essigsig presst man zwischen 156 und 165° in der in Beispiel 4 beschriebenen Weise ein Gemisch aus gleichen Teilen Kohlenoxyd und Acetylen. Nach 33 Stunden wird die Umsetzung unterbrochen. Man filtriert das Umsetzungsgemisch ab und destilliert das Filtrat. Man erhält neben unverändertem Alkohol 42 Teile Acrylsäureäthylester und 6 Teile Äthylacetat, das sich als Nebenprodukt aus Essigsäure und Äthylalkohol gebildet hat. Die Ausbeute beträgt 43 %.

Beispiel 6:

Zu einer Mischung von 40 Teilen Äthylalkohol, 4,2 Teilen Äthylchlorid, 5,6 Teilen wasserfreiem Nickel-2-chlorid und 9 Teilen Essigsig presst man bei 106 bis 122° in der in Beispiel 4 beschriebenen Weise Acetylen und Kohlenoxyd. Nach 39 Stunden ist die Umsetzung beendet. Man filtriert ab und destilliert das Filtrat. Man erhält 46 Teile Acrylsäureäthylester entsprechend einer Ausbeute von 56 %.

Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen unter Zusatz von 5 Teilen Essigsäure statt von Essigsäure, so erhält

MAN

Durchschlag

man bei 106 bis 135° im Laufe von 46 Stunden 42 Teile Acryl-

4055

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

11814

man bei 108 bis 135° im Laufe von 46 Stunden 42 Teile Acrylsäureäthylester, entsprechend einer Ausbeute von etwa 50 %.

Statt Äthyljodid kann man auch andere Jodverbindungen, z.B. Wismutjodid, verwenden.

Beispiel 7:

In einer Mischung von 40 Teilen Äthylalkohol, 3 Teilen Essigsäure und 5 Teilen einer fein verteilten Lagerung von Kohlenstoff und Chrom presst man in der in Beispiel 4 beschriebenen Weise Kohlenoxyd und Acetylen bei 150 bis 155°. Nach 45 Stunden

filtriert man ab und destilliert. Man erhält Acrylsäureäthylester.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. F. Faldermann ppa. Schönberg

Persele

Durchschlag

4056

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

Dr.-Ht./E. 17. Mai 1940

J. 65 758 IVa/12 o - O.Z. 11 814 - Deutschland.

Wir bitten Sie, die nachfolgenden Beispiele 6, 7, 8 und 9 zu obiger Anmeldung nachzureichen, die die katalytische Herstellung von Acrylethern mit Nickel- oder Kobalt-Katalysatoren in Gegenwart von organischen Säuren beschreiben. Die Verwendung organischer Säuren war bereits in den ursprünglichen Unterlagen Seite 2, Absatz 3 beschrieben worden.

Eine Neuanmeldung, die die Umsetzung in Gegenwart von Mineralsäuren beschreibt und die zweckmäßig als Zusatzanmeldung zu der Hauptanmeldung J 65 758 IVa/12 o behandelt wird, erhalten Sie in Laufe der nächsten Zeit.

Beispiel 6.

40 Teile Äthylalkohol (0,85 Mol) werden mit 2,6 Teilen wasserfreien Nickel-2-chlorid und 5 Teilen Essigsäure versetzt. Hierauf wird in der in den früheren Beispielen beschriebenen Weise ein Gemisch aus gleichen Teilen Kohlenoxyd und Acetylen aufgesprengt. Hierauf wird bei 150 bis 165° und nach 35 Stunden die Reaktion unterbrochen. Die Aufarbeitung erfolgt in der üblichen Weise. Der flüssige Auszug des Autoklaven wurde nach dem Abfiltrieren des Kontakts fraktioniert. Man erhält 42 Teile Acrylsäureäthylester und 6 Teile Äthylacetat, die sich als Nebenprodukt aus der Essigsäure und Äthylalkohol durch normale Veresterung gebildet haben. Die Ausbeute beträgt 49%.

Beispiel 7.

40 Teile Äthylalkohol werden mit 4,2 Teilen Äthyljodid und 2,6 Teilen wasserfreien Nickel-2-chlorid versetzt. Dann werden 5 Teile

Durchschlag

Patent-Abteilung
J. 65 758 IVe/12 o-O. 2.11 814-Deutschland.

17.5.40 II
Dr. Ht/E.

le Essigsig zugefügt und 39 Stunden bei einer Temperatur von 106 bis 122° behandelt. Bei der Aufarbeitung in der üblichen Weise werden 48 Teile Acrylsäureäthylester erhalten, was einer Ausbeute von 56% der Theorie entspricht.

Beispiel 8.

40 Teile Äthylalkohol werden mit 4,2 Teilen Äthyljodid und 2,6 Teilen entwässertem Nickel-2-chlorid unter Zusatz von 5 Teilen Ameisensäure vermischt und in der oben beschriebenen Weise ein Gemisch von gleichen Volumteilen Kohlenoxyd und Acetylen auf-gepresst und bei 108° bis 135° behandelt. Nach 46 Stunden wird die Reaktion unterbrochen. Bei der Aufarbeitung werden 42 Teile Acrylsäureäthylester erhalten, was einer Ausbeute von etwa 50% entspricht.

Beispiel 9.

In der in den vorangehenden Beispielen beschriebenen Weise wird ein Gemisch von 40 Teilen Äthylalkohol und 5 Teilen Essigsig unter Zusatz von 5 Teilen eines aus einer Legierung von Kobalt und ~~unter~~ ^{über} bestehenden Kontaktes zur Reaktion gebracht mit Kohlenoxyd und Acetylen zur Reaktion gebracht. Reaktionstemperatur 150-155°. Man erhält nach dem Abfiltrieren des Kontaktes und Destillation des Rohproduktes Acrylsäureäthylester in guter Ausbeute.

*opt. durch
R. (Ht)*

Durchschlag

11814.

Dr. Hecht

HA

Hauptlaboratorium 34.4.40.

An das
Reichspatentamt
Berlin.

Patentabt. Fr/O.

20. April 1940.

I. 65.758 IVa/120.V.a.H.v. umgesetzten Carbonsäuren und ihren Estern.Bescheid vom 20.1.40.

Die Beweisführung der Prüfungsstelle, dass das angemeldete Verfahren keine Bereicherung der Technik sei, wird dem Wesen der Erfindung in keiner Weise gerecht. Die Herstellung von Acrylsäuren und ihren Estern besitzt ausserordentlich grosses technisches Interesse, da diese Verbindungen wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polymerisaten sind. Es ist daher das Streben vieler Chemiker, einen einfachen Weg zur Herstellung derartiger Verbindungen zu finden, und es muss doch sehr Wunder nehmen, dass bisher noch niemand auf den hier vorgeschlagenen einfachen Weg gekommen ist, obwohl doch unbestrittenmassen ein technisches Bedürfnis nach Acrylsäure und ihren Estern vorliegt.

Unsere Erfindung bildet nun eine Lösung dieser Aufgabe, indem Acetylene in Gegenwart von Wasser, Alkoholen oder Phenolen mit Kohlenoxyd in Anwesenheit von Katalysatoren umgesetzt werden. Das Kohlenmonoxyd verbindet sich dabei mit Acetylen und dem Wasser oder Alkohol oder Phenol derart, dass eine freie oder veresterte Carboxylgruppe unter Verwandlung der dreifachen Bindung in eine Doppelbindung entsteht. Betrachtet man nun einmal, welches Verfahren der Technik bisher beispielsweise zur Herstellung von Acrylsäure oder ihren Estern aus Acetylen zur Verfügung stand, so stellt man fest, dass hieran nicht ein Ver-

Durchschlag

4030

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

Br/O:

22.4.40. 2

fahresschritt, sondern eine ganze Reihe von unabhängig voneinander durchzuführenden Massnahmen erforderlich ist. Das Acetylen muss zunächst in Äthylen übergeführt werden. Aus diesem wird dann durch Anlagerung von unterchloriger Säure Äthylenchlorhydrin hergestellt. Dieses wird in Äthylenoxyd übergeführt. An das Äthylenoxyd wird Blausäure angelagert und aus dem entstandenen Äthylenoxydhydrin schliesslich durch Abspaltung von Wasser Acrylnitril hergestellt, das dann zur Acrylsäure verseift oder in Acrylsäureester übergeführt werden kann. Dies sind mindestens 6 Verfahren im Gegensatz zu der einen einzigen Verfahrensstufe, die bei der vorliegenden Erfindung notwendig ist. Es handelt sich also hier nicht um eine geringfügige, im Rahmen des fachmännischen Könnens liegende Verbesserung eines an sich bekannten Herstellungsverfahrens, sondern um einen grundsätzlich neuen Weg zur Herstellung von Acrylsäure und ihren Estern.

Ohne erfinderische Leistung war es auch nicht möglich, ein derartig einfaches Verfahren zu schaffen. Insbesondere konnte auch die von der Prüfungsstelle entgegengehaltene Literatur die Voraussetzung für die Erfindung nicht geben. War hat man schon, wie aus dem Journal of the Chemical Society, London, 1936, I, Seiten 359/365, hervorgeht, aus Olefinen, Wasser und Kohlenmonoxyd kleine Mengen Carbonsäuren bzw. Carbonsäureester erhalten. Die Haupterzeugnisse dieser bekannten Umsetzung sind jedoch Polymerisate der angewandten Olefine, und auch die sauerstoffhaltigen Erzeugnisse leiten sich zum Teil bereits von den Polymerisaten ab.

Dass Acetylene mit Kohlenoxyd und Wasser oder Alkohol oder Phenolen in Acrylsäure oder -ester übergeführt werden, ohne dass die Ausgangsstoffe in Polymerisate oder Sauerstoffabkömmlinge von Polymerisaten übergehen, war nach Kenntnis des erwähnten Standes der Technik durchaus keine Selbstverständlichkeit. Die Polymerisationsfreudigkeit des Acetylene ist jedem Chemiker bekannt; auch die Prüfungsstelle weist auf die Reaktionsfähigkeit des Acetylene hin. Ausserdem reagiert Acetylen sowohl mit Wasser

Reichspatentamt.

Fr/O.

.4.40.

3

als auch mit Alkoholen schon unter milden Bedingungen unter Bildung von Acetaldehyd oder Vinyl^{alk}ke ist daher überraschend, dass Acetylene mit Wasser oder Alkoholen unter Einwirkung des Kohlenoxyds reagieren und weder in die bei den Olefinen beobachteten Polymeren übergehen noch Acetaldehyd oder Vinyläther liefern.

Auch ist es bemerkenswert, dass die Umsetzungsreaktionen diese Anlagerungsverbindungen von je 1 Mol Wasser oder Alkohol oder Phenol und Kohlenoxyd sind und nicht etwa Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäureester, wie man sie, wenn man die von der Prüfungsstelle angenommene Analogie zwischen der bekannten und der hier beanspruchten Umsetzung als zutreffend unterstellt, erwarten müsste. Ist doch das Acrylsäure, die aus Acetylen, Wasser und Kohlenoxyd entsteht, selbst noch olefinisch und daher für eine weitere Umsetzung mit Kohlenoxyd und Wasser besonders - im Sinne des Stands der Technik - geeignet.

Die vorstehenden Ausführungen zeigen, dass die von der Prüfungsstelle entgegengehaltenen Schriftumsstellen die angemeldete Erfindung nicht so beschreiben, dass danach ihre Benutzung durch andere Sachverständige möglich erscheint. Die in der Anmeldung vorgeschlagene Lösung der Aufgabe, Acrylsäure und ihre Ester auf einem wesentlich einfacheren Weg als bisher herzustellen, ist daher nicht eine handwerksmäßige Verbesserung üblicher Reaktionen, sondern eine wahrhaft erfinderische Leistung.

Die Ansicht der Prüfungsstelle, dass die vorliegende Anmeldung nicht von unseren älteren Anmeldungen 1.65 361 und 1.65 757 - beide IVd/180 - abgegrenzt sei, können wir nicht teilen. Gegenstand dieser älteren Anmeldungen ist die Umsetzung mit Metallcarbonylen, während im vorliegenden Fall die Umsetzung von Kohlenmonoxyd beansprucht wird. Dies sind 2 verschiedene Gegenstände, die zwar in einem technologischen Zusammenhang stehen, aber nicht identisch sind.

Wollte die Prüfungsstelle trotz unserer Ausführungen noch Bedenken gegen die Patentfähigkeit haben, so bitten wir,

Durchschlag

Datum-Abteilung

Dr. Ht./E. 7. März 1940

J. 65 758 IVc/12 g - O.E. 11 814 - Deutschland.
Antebescheid des Reichspatentamts vom 20.1.1940.

Dem Antebescheid des Prüfers vom 20. 1. 1940 haben wir folgenden zu entnehmen:

Auch in dieser Anmeldung ist die gleiche Literatur entgegen gehalten worden, wie in dem Antebescheiden zu unseren Anmeldungen O.E. 11 698 und 11 813. Dass diese Zitate aus dem Schrifttum dem Gegenstand der Erfindung nicht einmal nahekommen, geschweige ihm dann treffen, ist in unseren Schreiben vom 7.3.40 in Sachen O.E. 11 698 ausführlich dargelegt worden.

Wie schematisch der Prüfer diese vorliegende fundamentale Anmeldung und die beiden älteren Anmeldungen O.E. 11 698 und O.E. 11 813 auffasst und behandelt, kann man schon daraus erkennen, dass die Antebescheide in Sachen der Anmeldungen J. 65 561 (O.E. 11 698) und J 65 758 (O.E. 11 814) fast wörtlich in Text überstimmen. Wir bitten daher, auch für die Freilegung dieses Antebescheides unsere ausführlichen Darlegungen in Sachen O.E. 11 698 zu Grunde zu legen.

Was dem letzten Absatz des Antebescheides auf Seite 2 betrifft, so ist festzustellen, dass die Anmeldung J. 65 561 (O.E. 11 698), J. 65 758 (O.E. 11 814) von der vorliegenden Anmeldung J. 65 758 nicht zitierfasst wird, da sich die beiden ersten Anmeldungen ausschließlich auf die Verwendung von Metallcarbonaten als Katalysatorkomponenten beschränken. Es sind also nicht unmittelbar in Gegensatz von Kohlenoxyd, wie in der vorliegenden Anmeldung gearbeitet. Beim Reaktionsmechanismus in Falle der Anmeldung J 65 758, die die Katalysatorkomponente der Acrylsäure und ihrer Ester aus Wasser

Durchschlag

Zusatz-Abteilung
J. 62 757 IVa/12.6 - 0.2.11 814-Deutschland

7.3.40

II
Dr. Stt/S.

bes. dem entsprechenden Alkoholen, Kohlenoxyd, Acetylen
bezugnehmend, noch nicht geklärt, ob sich wirklich intermediär
an Kontakt beispielsweise Nickelcarbonyl bildet, das dann etwa
wieder in Kohlenoxyd und Nickel zerfällt. Wir bitten daher,
bei der Erledigung dieses Antebescheides darauf hinzuweisen,
dass es sich in Falle der vorliegenden Anmeldung um ein rein
katalytisches Verfahren handelt, da mit nur geringen Mengen der
in der Patentanmeldung genannten Katalysatoren praktisch be-
liebig grosse Mengen Acrylester herzustellen gestattet, während
nach dem Verfahren der älteren Anmeldungen i. 65 361 und
65 757 der Zusatz der stöchiometrischen Menge von Nickelcarbo-
nyl erforderlich ist, um eine quantitative Umsetzung zur Acryl-
säure bzw. zum Acrylester zu bewirken. Man benötigt daher
in Falle der ~~vorliegenden~~ Anmeldungen J. 65 361 bzw. J. 65 757
pro Hydroxylgruppe $\frac{1}{4}$ Mol Nickelcarbonyl bzw. $\frac{1}{4}$ Mol Kobaltcarbo-
nyl um bei gleichzeitiger Anwesenheit von Acetylen die Umsetzung
zur Acrylsäure oder ihren Derivaten zu erreichen. Wir glauben,
dass durch diese Darlegungen sämtliche Bedenken des Prüfers
widerlegt zu haben. Wenn Sie es für erforderlich halten sollten,
so bitten wir Sie, in Sachen dieser Anmeldung zusammen mit den
anderen Anmeldungen auf dem Acrylsäuregebiet den Antrag auf Termin
zur mündlichen Verhandlungen zu stellen.

*Prof. Hecht
(Richter)*

Durchschlag

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 20. Januar 1940
 Deutsches Patentgesetz 1936
 Gesetz vom 17. April 1936

Antrag: 165 758 IVd/ 12 d

Von
 I. G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen a/Rh

Patentnummer: O. 2. 11814

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Carbonsäuren und ihren Estern, eingegangen am 7. Oktober 1939.

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

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Es ist die Lehre bekannt, daß man aus Alkoholen, Estern, Aldehyden und aus Olefinen durch Kondensation mit Kohlenoxyd auch bei Anwesenheit von Wasser oder Alkoholen und in Gegenwart der verschiedensten Katalysatoren, auch solchen, die zur Bildung von Carboxylen geeignet sind, sauerstoffreichere Verbindungen, insbesondere aber Carbonsäuren erhalten kann, vgl. die britische Patentschrift 323 472, insbesondere Seite 1, Zeile 11, 36, Seite 2, Zeile 1/13, Seite 3, Zeile 95/108, Beispiel, Ansprüche 1, 3 und 5 in Verbindung mit Journal of the chemical society London, 1936, Seite 358 - 365, insbesondere die Beispiele zur Vergleichung. Demgegenüber kann in der Untersuchung des Kohlenoxyds mit dem sehr reaktionsfähigen Kupfermittel, bereits allgemein bekannter Maßnahmen, etwas Patentfähiges nicht gesehen werden, wenn es vornehmlich nicht zu überwinden war und außerdem der Stand der Technik der Durchschnitte die Möglichkeit hatte, durch die Vornahme eines solchen Versuches festzustellen, daß die Reaktion von Kohlenoxyd mit Kohlenoxyd auch tatsächlich zu einer Polymerisation führt, da eine Polymerisation

- 2 -

oder katalytische Umsetzung des Acetylene anhand des Reaktionschemas in Gegenwart der beanspruchten Katalysatoren nicht zu befürchten war. Eine eigene schöpferische Leistung wäre aber zur Vornahme eines solchen Versuches nicht erforderlich gewesen.

Weiterhin ist aus den vorliegenden Unterlagen nicht ersichtlich, welche Vorteile das vorliegende Verfahren gegenüber den zahlreichen bekannten Verfahren, nach denen Acrylsäuren bzw. deren Ester auch in ausgezeichnete Ausbeute erhältlich sind, aufzuweisen hat.

Das Vorliegen einer patentwürdigen neuen Erfindung kann somit mangels einer Bereicherung der Technik nicht anerkannt werden.

Bei weiterer Aufrechterhaltung der Anmeldung wird schon jetzt darauf hingewiesen, daß gegenüber den eigenen älteren Anmeldungen J 65 361 und J 65 757 beide IVb/12.0 eine scharfe Abgrenzung erforderlich wäre, da diese von vorliegender Anmeldung mitumfaßt werden.

Prüfungsstelle für Klasse 12.0

K. Krauß
Dr. Krauß

Patentabteilung

Dr. Heintz

1997

●

THE UNITED STATES DEPARTMENT OF JUSTICE
FEDERAL BUREAU OF INVESTIGATION

On October 10, 1964, the undersigned Director, in concert with the Attorney General, announced the new regulations on the subject of the release of information.

1. The first step in the process is to identify the problem or issue that needs to be addressed. This involves gathering information and understanding the context of the situation.

1. NAME _____
 2. ADDRESS _____
 3. CITY _____
 4. STATE _____
 5. ZIP _____
 6. PHONE _____
 7. DATE _____
 8. SIGNATURE _____
 9. PRINT NAME _____
 10. PRINT ADDRESS _____
 11. PRINT CITY _____
 12. PRINT STATE _____
 13. PRINT ZIP _____
 14. PRINT PHONE _____
 15. PRINT DATE _____
 16. PRINT SIGNATURE _____
 17. PRINT NAME _____
 18. PRINT ADDRESS _____
 19. PRINT CITY _____
 20. PRINT STATE _____
 21. PRINT ZIP _____
 22. PRINT PHONE _____
 23. PRINT DATE _____
 24. PRINT SIGNATURE _____
 25. PRINT NAME _____
 26. PRINT ADDRESS _____
 27. PRINT CITY _____
 28. PRINT STATE _____
 29. PRINT ZIP _____
 30. PRINT PHONE _____
 31. PRINT DATE _____
 32. PRINT SIGNATURE _____
 33. PRINT NAME _____
 34. PRINT ADDRESS _____
 35. PRINT CITY _____
 36. PRINT STATE _____
 37. PRINT ZIP _____
 38. PRINT PHONE _____
 39. PRINT DATE _____
 40. PRINT SIGNATURE _____
 41. PRINT NAME _____
 42. PRINT ADDRESS _____
 43. PRINT CITY _____
 44. PRINT STATE _____
 45. PRINT ZIP _____
 46. PRINT PHONE _____
 47. PRINT DATE _____
 48. PRINT SIGNATURE _____
 49. PRINT NAME _____
 50. PRINT ADDRESS _____
 51. PRINT CITY _____
 52. PRINT STATE _____
 53. PRINT ZIP _____
 54. PRINT PHONE _____
 55. PRINT DATE _____
 56. PRINT SIGNATURE _____
 57. PRINT NAME _____
 58. PRINT ADDRESS _____
 59. PRINT CITY _____
 60. PRINT STATE _____
 61. PRINT ZIP _____
 62. PRINT PHONE _____
 63. PRINT DATE _____
 64. PRINT SIGNATURE _____
 65. PRINT NAME _____
 66. PRINT ADDRESS _____
 67. PRINT CITY _____
 68. PRINT STATE _____
 69. PRINT ZIP _____
 70. PRINT PHONE _____
 71. PRINT DATE _____
 72. PRINT SIGNATURE _____
 73. PRINT NAME _____
 74. PRINT ADDRESS _____
 75. PRINT CITY _____
 76. PRINT STATE _____
 77. PRINT ZIP _____
 78. PRINT PHONE _____
 79. PRINT DATE _____
 80. PRINT SIGNATURE _____
 81. PRINT NAME _____
 82. PRINT ADDRESS _____
 83. PRINT CITY _____
 84. PRINT STATE _____
 85. PRINT ZIP _____
 86. PRINT PHONE _____
 87. PRINT DATE _____
 88. PRINT SIGNATURE _____
 89. PRINT NAME _____
 90. PRINT ADDRESS _____
 91. PRINT CITY _____
 92. PRINT STATE _____
 93. PRINT ZIP _____
 94. PRINT PHONE _____
 95. PRINT DATE _____
 96. PRINT SIGNATURE _____
 97. PRINT NAME _____
 98. PRINT ADDRESS _____
 99. PRINT CITY _____
 100. PRINT STATE _____
 101. PRINT ZIP _____
 102. PRINT PHONE _____
 103. PRINT DATE _____
 104. PRINT SIGNATURE _____
 105. PRINT NAME _____
 106. PRINT ADDRESS _____
 107. PRINT CITY _____
 108. PRINT STATE _____
 109. PRINT ZIP _____
 110. PRINT PHONE _____
 111. PRINT DATE _____
 112. PRINT SIGNATURE _____
 113. PRINT NAME _____
 114. PRINT ADDRESS _____
 115. PRINT CITY _____
 116. PRINT STATE _____
 117. PRINT ZIP _____
 118. PRINT PHONE _____
 119. PRINT DATE _____
 120. PRINT SIGNATURE _____
 121. PRINT NAME _____
 122. PRINT ADDRESS _____
 123. PRINT CITY _____
 124. PRINT STATE _____
 125. PRINT ZIP _____
 126. PRINT PHONE _____
 127. PRINT DATE _____
 128. PRINT SIGNATURE _____
 129. PRINT NAME _____
 130. PRINT ADDRESS _____
 131. PRINT CITY _____
 132. PRINT STATE _____
 133. PRINT ZIP _____
 134. PRINT PHONE _____
 135. PRINT DATE _____
 136. PRINT SIGNATURE _____
 137. PRINT NAME _____
 138. PRINT ADDRESS _____
 139. PRINT CITY _____
 140. PRINT STATE _____
 141. PRINT ZIP _____
 142. PRINT PHONE _____
 143. PRINT DATE _____
 144. PRINT SIGNATURE _____
 145. PRINT NAME _____
 146. PRINT ADDRESS _____
 147. PRINT CITY _____
 148. PRINT STATE _____
 149. PRINT ZIP _____
 150. PRINT PHONE _____
 151. PRINT DATE _____
 152. PRINT SIGNATURE _____
 153. PRINT NAME _____
 154. PRINT ADDRESS _____
 155. PRINT CITY _____
 156. PRINT STATE _____
 157. PRINT ZIP _____
 158. PRINT PHONE _____
 159. PRINT DATE _____
 160. PRINT SIGNATURE _____
 161. PRINT NAME _____
 162. PRINT ADDRESS _____
 163. PRINT CITY _____
 164. PRINT STATE _____
 165. PRINT ZIP _____
 166. PRINT PHONE _____
 167. PRINT DATE _____
 168. PRINT SIGNATURE _____
 169. PRINT NAME _____
 170. PRINT ADDRESS _____
 171. PRINT CITY _____
 172. PRINT STATE _____
 173. PRINT ZIP _____
 174. PRINT PHONE _____
 175. PRINT DATE _____
 176. PRINT SIGNATURE _____
 177. PRINT NAME _____
 178. PRINT ADDRESS _____
 179. PRINT CITY _____
 180. PRINT STATE _____
 181. PRINT ZIP _____
 182. PRINT PHONE _____
 183. PRINT DATE _____
 184. PRINT SIGNATURE _____
 185. PRINT NAME _____
 186. PRINT ADDRESS _____
 187. PRINT CITY _____
 188. PRINT STATE _____
 189. PRINT ZIP _____
 190. PRINT PHONE _____
 191. PRINT DATE _____
 192. PRINT SIGNATURE _____
 193. PRINT NAME _____
 194. PRINT ADDRESS _____
 195. PRINT CITY _____
 196. PRINT STATE _____
 197. PRINT ZIP _____
 198. PRINT PHONE _____
 199. PRINT DATE _____
 200. PRINT SIGNATURE _____
 201. PRINT NAME _____
 202. PRINT ADDRESS _____
 203. PRINT CITY _____
 204. PRINT STATE _____
 205. PRINT ZIP _____
 206. PRINT PHONE _____
 207. PRINT DATE _____
 208. PRINT SIGNATURE _____
 209. PRINT NAME _____
 210. PRINT ADDRESS _____
 211. PRINT CITY _____
 212. PRINT STATE _____
 213. PRINT ZIP _____
 214. PRINT PHONE _____
 215. PRINT DATE _____
 216. PRINT SIGNATURE _____
 217. PRINT NAME _____
 218. PRINT ADDRESS _____
 219. PRINT CITY _____
 220. PRINT STATE _____

... ..

1. The first step in the process is to identify the problem or issue that needs to be addressed. This involves gathering information and understanding the context of the problem.

Durchschlag

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN

VERORDNUNG DER GENERALVERSAMMLUNG DER AKTIONÄRE

Die Generalversammlung der Aktionäre der L.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft hat am 27. März 1934 folgende Beschlüsse gefasst:

1. Die Bilanz der L.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft für das Geschäftsjahr 1933 ist genehmigt.

2. Der Gewinn der L.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft für das Geschäftsjahr 1933 beträgt ...

3. Der Gewinn der L.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft für das Geschäftsjahr 1933 ist wie folgt zu verteilen:

a) ...

b) ...

c) ...

ANFANG

Die Generalversammlung der Aktionäre der L.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft hat am 27. März 1934 folgende Beschlüsse gefasst:

4. Die Bilanz der L.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft für das Geschäftsjahr 1933 ist genehmigt.

5. Der Gewinn der L.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft für das Geschäftsjahr 1933 beträgt ...

6. Der Gewinn der L.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft für das Geschäftsjahr 1933 ist wie folgt zu verteilen:

a) ...

b) ...

c) ...

7. Die Bilanz der L.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft für das Geschäftsjahr 1933 ist genehmigt.

8. Der Gewinn der L.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft für das Geschäftsjahr 1933 beträgt ...

9. Der Gewinn der L.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft für das Geschäftsjahr 1933 ist wie folgt zu verteilen:

a) ...

b) ...

c) ...

ANFANG

Durchschlag

4069 ✓

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

Patent-
Abteilung

Dr.-Ht./B.

30. Januar 1940

G.-Z. 11 814 - 3 65 758 IVc/12 c - Deutschland.
Ihr Entwurf an das Reichspatentamt.

Mit dem Entwurf sind wir einverstanden. Wir bitten jedoch, noch in Beispiel 2 der Eingabe an das Reichspatentamt (Beispiel 3 unserer Unterlagen vom 12. 1. 1940) einzufügen, dass man statt Nickelbromid oder Nickelchlorid mit Vorteil auch Nickeljodid verwenden kann, wobei die Reaktions Temperatur um etwa 15° tiefer liegt als bei Nickelbromid.

gez. Hecht
B.

Durchschlag

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

4070 ✓

Patent-Abteilung

Fr./Nr.

3.1.40

Dr.Ht./E.

12. Januar 1940

Q.3. 11 814 - J 65 758 IVb/12 c - Deutschland.

Auf Ihr Schreiben vom 3. 1. 1940 teilen wir Ihnen mit, dass bei der katalytischen Herstellung von Acrylethern durch Umsetzung der betreffenden Alkohole mit Kohlenoxyd und Acetylen an sich die Anwesenheit einer Säure nicht erforderlich ist. Der Katalysator bewirkt in diesem Falle nur die rasche Einstellung des Gleichgewichtes, das nach unseren Berechnungen unter den in Frage kommenden Temperatur- und Druckverhältnissen völlig nach der Seite der Acrylesterbildung verschoben ist. - Der Zusatz der Säure soll lediglich eine Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit des monomeren Acrylates bewirken, d.h. stabilisierend wirken, da bei dem leider noch ziemlich hohen Reaktions-temperaturbereich die Polymerisationsgeschwindigkeit des gebildeten monomeren Acrylats erheblich zunimmt. Wir glauben, daher bis auf weiteres von der Einreichung einer Anmeldung, in der die Katalyse in Gegenwart von Mineralsäuren beansprucht wird, absehen zu können. Sobald sich jedoch bei unseren Versuchen andere Resultate ergeben sollten, werden wir Ihnen sofort Mitteilung davon machen.

Vir übersmitteln Ihnen nachstehend noch 2 weitere Beispiele.

Beispiel 1.

500 Teile abs. Alkohol werden mit 118 Teilen ^{Katalysator} Kontakt in ein mit Schwerk verschweißtes Druckgefäß aus Edelstahl gefüllt und zur Reaktion gebracht. Der Kontakt wurde in der Weise hergestellt, dass Nickelchlorid bis zur schwachen Rotglut im Kohlenoxydstrom erhitzt und dann mit einem Gemisch von gleichen Volumina Acetylen und Kohlenoxyd 125 Stunden bei 155 bis 165° und noch weitere 45 Stunden bei 165 - 175° vorbehandelt wurde. Zu dem Gemisch von Alkohol und Katalysator wird nunmehr unter 24 Atm.

Durchschlag

Patent-Abteilung

Q.3. 11 814 - J 65 758 IVb/12 c - Deutschland.

12.1.40

II

Dr.Ht./E.

Patent-Abteilung 12.1.40 II
 O.S. 11 814 - J. 65 758 IVb/12 c - Deutschland. Dr.-Ht./B.

Druck ein aus gleichen Volumteilen Acetylen und Kohlenoxyd bestehendes Gemisch unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen gegeben. Nunmehr wird auf die Reaktionstemperatur von 145 bis 170° erhöht, wobei der Druck des Kohlenoxyd-Acetylen-Gemisches 35 bis 40 Atm. beträgt. Nach 86 Stunden wird die Reaktion abgebrochen, nachdem 573 Teile Kohlenoxyd-Acetylen-Gemisch aufgenommen worden waren.

Das Reaktionsprodukt stellt eine schwach rotbraune Lösung dar, aus der sich ein hellgelber Niederschlag anscheidet. Die Lösung wird vom Niederschlag abgeseigt und mit 999 Teilen Alkohol nachgewaschen. Der Niederschlag aus dem das Filtrat wurde im Vakuum unter Anwendung einer Kolonne rektifiziert. Man erhält dabei eine Fraktion, die unter etwa 120 mm Druck bis 50° übergeht und 734 Teile Acryläthylester. Der Rückstand stellt eine viskose Flüssigkeit dar, die im wesentlichen aus einer Lösung von polymerem Acrylsäureäthylester in monomeren Acrylsäureäthylester und Cypropionsäureäthylester besteht.

Beispiel 2.

500 Teile abs. Alkohol werden mit 219 Teilen Nickelbromid, das bis zur schwachen Rotglut im CO₂-Strom entwässert war, in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise in einen Autoklaven gefüllt und 20 Atm. eines aus gleichen Volumteilen Acetylen und Kohlenoxyd bestehenden Gemisch aufgepresst. Die Reaktion beginnt hier wesentlich tiefer. Bereits bei 112° war eine deutliche Reaktion festzustellen. In 55 Stunden wurden 576 Teile eines Kohlenoxyd-Acetylen-Gemisches aufgenommen, wobei die Reaktionstemperatur zwischen 105 und 130° schwankte. Nach dem Erkalten wird die grüne Lösung vom rotbraunen Niederschlag durch Absaugen abgetrennt, zuerst im Vakuum und dann bei 120 mm destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf, der aus Äthylbromid besteht, werden 1709 Teile einer alkoholischen Lösung, die 450 Teile Acrylester enthält, gewonnen. Die Gewinnung des Esters aus dem Gemisch von Alkohol und Ester geschieht in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise.

Durchschlag

Patent-Abteilung 12.1.40 III
 O.S. 11 814 - J. 65 758 IVb/12 c - Deutschland. Dr.-Ht./B.

Patentabteilung

12.1.40

III

Patent 614 - 5 758 IVe/12 c - Deutschland.

Dr. H. H.

Nach Nickelbromid kann man mit Vorteil auch Nickeljodid verwenden, wobei die Reaktionstemperatur um etwa 15° tiefer liegt als bei Nickelbromid.

Beispiel 4.

40 Teile abs. Alkohol werden mit einem Nickelsulfidkontakt, der 1,9 Teile S₂ enthält, in ein Druckgefäß eingefüllt und ein gleiches Volumen Kohlenoxyd und Acetylen und einem Druck von 20 Atm. aufgepresst. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 70° und 125° . Nach 20 Stunden ist die Reaktion vollständig beendet. Zur Aufarbeitung wurde die erhaltene Lösung vom Niederschlag abgeseigt und das Filtrat der fraktionierten Destillation unterworfen. Unter Atmosphärendruck siedet bei 75° bis 80° 37 g. abs. Alk., die 12,7 Teile Acrylnitriläthylester enthalten. Der Restsatz beträgt 39% bei einem Umsatz von 15%.

Für die Herstellung des Nickel-sulfidkontakts wurde in folgender Weise hergestellt: 73,5 Teile $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 1000 Teilen Wasser gelöst und in diese Lösung unter dauerndem Umrühren eine Mischung von 20 Teilen Natriumsulfid (Drecksulfat) in 200 Teilen Wasser bei etwa 80° eingetragen. Der erhaltene Nickel-sulfidniederschlag wurde bis zum Verschwinden der Chloridreaktion mit Wasser gewaschen und dann zur Verdünnung des Waschwassers mit Wasser verdünnt und in Form einer 20%igen alkoholischen Lösung der übigen Versuch genommen.

Man kann auch anstelle von reinem Nickelsulfid ein Gemisch aus Nickelbromid und Nickelsulfid verwenden, z.B. erhält man mit 10 Teilen abs. Alkohol, die mit 1,4 Teilen eines aus wasserfreiem Nickelbromid und Nickelsulfid hergestellten Kontaktes bei den übigen Versuchsbedingungen in 74%iger Acrylnitriläthylester bei einem Umsatz von 37% Äth.

Beispiel 5. 40 Teile abs. Alkohol werden mit 25 Teilen wasserfreiem Nickel-2-sulfid in ein Druckgefäß gegeben und in einem Druckgefäß bei 20 Atm. mit einem aus gleichem Volumen

Durchschlag

12-1-46

Dr. Hc/E.

Die Beispiele 2 und 4 wurden von Herrn Dr. RUPPEL, Beispiel 3 von Herrn Dr. WOLFF geliefert.

Wm. Lloyd Garrison

Durchschlag

4074

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

An Hauptlaboratorium.*Herrn
Dr. R. Reppel ✓*

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
		Fr/Va.	3. Januar 1940. <i>14</i>

Betreff O.Z.11814.

Bei der Anmeldung O.Z.11813 hat sich herausgestellt, dass die Umsetzung auch in Anwesenheit von Mineralsäuren ohne Mitverwendung von organischen Säuren ausgeführt werden kann. Wir haben in unserem heutigen Schreiben darauf hingewiesen, dass es zweckmäßig ist, diese Ausführungsform der Erfindung zum Gegenstand einer besonderen Anmeldung zu machen.

In der vorliegenden Anmeldung ist von Mineralsäuren überhaupt nicht die Rede. Wir bitten Sie zu prüfen, ob sich die Umsetzung nach O.Z.11814 nicht auch unter Verwendung von Mineralsäuren ausführen lässt. Zutreffendenfalls sehen wir einem entsprechenden Entwurf einer Zusatzanmeldung entgegen.

*Kzn.**Herrn**1.5.1940*

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

Herrn Direktor Dr. Fegge.

Vertraulich!

Fr/Va.

November 1939.

Anmeldungen auf dem Gebiet der Acrylsäuresynthese.

Wir haben Ihnen kürzlich entsprechend die Anmeldungen
G.B. 11678, 11613 und 11614 bisher nicht innerhalb der I.O.
ausgetauscht. Da unseres Wissens inzwischen verschiedene I.G.-
stellen von dem Gegenstand der Anmeldungen Kenntnis erhalten
haben, glauben wir, dass man die Anmeldungen nunmehr austauschen
sollte.

Wir bitten um Ihre Ansicht.

gez. Freilenschner

gez. K(ieker).

Durchschlag

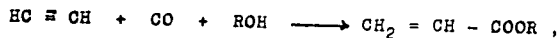
[illegible]

Handwritten in pencil: *Handwritten in pencil: Verhandlung am 11. Febr.*

Ludwigshafen a.Rhein, den 6.Oktober 1939.
Fr/Va.

Es wurde gefunden, dass man auf sehr einfache Weise ungesättigte Carbonsäuren und ihre Ester erhält, wenn man Acetylen oder ein- oder zweiseitig substituierte Acetylene und Kohlenoxyd in Anwesenheit von Katalysatoren auf Wasser oder Alkohole oder Phenole einwirken lässt.

Die Umsetzung verläuft im Falle des Acetylens nach folgender Gleichung:



wobei R Wasserstoff oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest oder einen heterocyclischen Rest bedeutet.

Verwendet man anstelle von Acetylen ein- oder zweiseitig substituierte Acetylene, z.B. Methyl-, Vinyl-, Isopropenyl- oder Phenylacetylen, Dimethylacetylen, Propargylalkohol oder dessen Homologe, sowie Butin-2-diol-1,4 und Homologe oder 2-Aminobutine, wie 2-Dimethylaminobutin-3 oder 2-Phenylaminobutin-3.



Die Umsetzung wird entweder in der Gasphase oder vorteilhaft in der flüssigen Phase, gegebenenfalls kontinuierlich, ausgeführt. Dabei können Wasser oder die organischen Hydroxylverbindungen zugleich als Lösungsmittel dienen, man kann aber auch inerte Verdünnungsmittel, z.B. Tetrahydrofuran und andere Äther, Ester oder Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe oder Ketone mitverwenden. Man kann die Gasaufnahme durch Zusatz von Netzmitteln noch erhöhen.

Die Umsetzung des Kohlenoxyds und des Acetylens mit der hydroxylgruppenhaltigen Verbindung verläuft in der Wärme besser als in der Kälte. Man arbeitet daher zweckmäßig bei erhöhter Temperatur, z.B. zwischen 100 und 200°. Zu hohe Temperaturen sind zu vermeiden, da dann die Gefahr besteht, dass die entstandene ungesättigte Säure oder ihre Ester polymerisieren. Es ist daher auch vorteilhaft, beim Arbeiten in der Wärme der Umsetzungsmischung polymerisationsverhindernde Stoffe zuzusetzen, wie Chinone, Kupfersulfat oder die Chloride des Arsens, Antimons und Aluminiums.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit kann auch noch dadurch erhöht werden, dass man unter erhöhtem Druck, z.B. bei 2, 6, 12 oder 25 Atmosphären oder mehr arbeitet. Die Gase können ~~beliebig~~ ~~von Herkunft~~ und auch mit inerten Gasen, wie Stickstoff oder Methan, verdünnt sein.

Die in dem nachstehenden Beispiel angegebenen Teile sind Gewichtsteile, sofern nicht anders bemerkt.

Beispiel.

Beispiel:

40 Teile wasserfreier Äthylalkohol werden mit 5 Teilen kristallisiertem Nickelacetat in einem Druckgefäß aus Edelstahl bei 160 - 170° und unter 20 Atmosphären Druck mit einem aus gleichen Volumteilen Acetylen und Kohlenoxyd bestehenden Gemisch unter Rühren behandelt. Man presst Acetylen und Kohlenoxyd in dem Maße nach, wie sie verbraucht werden. Nach einiger Stunde nimmt der Druck nicht mehr ab. Man lässt abkühlen, filtriert das Umsetzungsgemisch vom Nickelsalz und geringen Mengen Polymerisat ab, wäscht mit Alkohol nach und destilliert das Filtrat. Die bei 75 - 82° übergangende Fraktion besteht aus einem Gemisch von 10,6 Teilen Acrylsäureäthylester und 40 Teilen Alkohol. Sie kann durch Auswaschen mit Wasser und Ausfrieren des wasserhaltigen Acrylsäureesters gereinigt werden. Als Nebenerzeugnis entsteht der dimere Acrylsäureäthylester in geringer Menge.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Carbon-säuren und deren Estern, dadurch gekennzeichnet, dass man *in Anwesenheit von Katalysatoren* Acetylen oder ein- oder zweiseitig substituierte Acetylene und Kohlenoxyd auf Wasser oder Alkohole oder Phenole in Anwesenheit von Katalysatoren einwirken lässt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

— unter Druck *gegebenfalls in der fropfweise*
einwirken lassen

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

Patent-Abteilung.

Fr/Va.

3.10.39.

Dir.Re/fr.

5. Oktober 1939.

Neuanmeldung Nr. 545.

"V. S. H. von ungesättigten Carbonsäuren u. ihren Estern".

Zu Ihrem obigen Schreiben ist folgendes zu bemerken:

Zu 1) Hier liegen noch keine Versuche vor, sodass wir heute noch nicht sagen können, ob das Arbeiten in flüssiger oder gasförmiger Phase vorteilhafter ist. Es wäre deshalb wohl richtiger, S. 2, Absatz 4 von oben, zu sagen, die Umsetzung kann sowohl in flüssiger als auch in gasförmiger Phase bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, gegebenenfalls kontinuierlich, vorgenommen werden. Es scheint jedoch, dass der Weg in flüssiger Phase der technisch richtige ist.

Zu 2) Einverstanden.

Zu 3) Nickelcarbonyl ist geeignet, desgleichen die Metalle, da diese mehr oder weniger unter den Reaktionsbedingungen in Carbonyle übergehen. Das Gleiche dürfte für Oxyde, Hydroxyde, Carbonate etc. zutreffen, sodass wir es für vorteilhaft halten, noch diese Ergänzung zu machen.

Zu 4) und 5) Einverstanden.

Zu 6) Wir bitten, die Anmeldung auf alle Fälle auch auf doppelseitig substituierte Acetylene auszu dehnen, da diese Verbindungen genau so wie die einseitig substituierten Acetylene reagieren.

7) S. 2 ist vor den letzten Absatz einzuschalten:
"Vorteilhaft ist weiterhin die Verwendung von Netzmitteln im Reaktionsgemisch beim Arbeiten in flüssiger Phase".

8) Weitere Beispiele folgen in den nächsten Tagen.

Im übrigen sind wir mit Ihrem Entwurf einverstanden.

gez. R e p p e .

Durchschlag

276-214-779

I. G. Ludwigshafen

4081

Patentabteilung

An

Hauptlaboratorium

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Datum
Dir.Re/t	26.9.39	Pr/va	1. Oktober 1939.

Betreff: Neuanmeldung Nr. 5
"Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Carbonsäuren
und ihren Estern"

Wir schlagen für die Neuanmeldung die aus der Anlage ersichtliche Fassung vor und bitten Sie um Prüfung und Bestätigung der Richtigkeit. Weiterhin bitten wir um Ihre Stellungnahme zu folgenden Frage:

1. Wir nehmen an, dass sich die Umsetzung vorteilhaft /
Phase:
in der flüssigen Phase ausführen lässt und haben dies in der Beschreibung hervorgehoben, damit wir uns notfalls später darauf beschränken können.

2. Wir haben in den Anspruch nicht die Bedingung aufgenommen, dass bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden muss. Vielleicht findet sich noch ein Katalysator, der das Arbeiten bei gewöhnlicher oder nur mäßig erhöhter Temperatur gestattet.

3. Als Katalysatoren haben Sie die Salze der Metalle der Eisengruppe hervorgehoben. Eignen sich nicht vielleicht auch die Metalle selbst oder die Oxyde, Hydroxyde oder Carbonyle, z.B. Nickelcarbonyl, als Katalysator? Zutreffendenfalls wäre hier noch eine Ergänzung erforderlich.

4. Wir haben als geeignete Katalysatoren neben den Metallsalzen der Eisengruppe des periodischen Systems angegeben "Salze von Metallen, die Carbonylverbindungen zu liefern im Stande sind".

- 2 -

1871-4789-136-349

- 3. Okt 1939
P. 894

Hauptlaboratorium

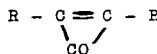
Unser Zeichen Fr/Va. Tag 3.10. Blatt 2

5. Hydrochinon haben wir als Stabilisator gestrichen, da es ja selbst Umsetzungsteilnehmer sein kann.

c. Wir nennen an, dass sich die Umsetzung nur mit einseitig substituierter Acetylene ausführen lässt, da wohl ein an das dreifach ungesättigte Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom vorhanden sein muss. Wenn Sie allerdings als Zwischenstadium die Bildung von Cyclopropenketonen



annehmen, dann müssten sich theoretisch auch Verbindungen vom Typ



bilden, die dann doppelt substituierte Acrylsäure, bzw. Ester liefern müssten. Z.B. müsste aus Dimethylacetylen, Wasser und CO die Dimethylacrylsäure $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$ entstehen.

7. Wenn es möglich ist, weitere Beispiele in Kürze zu liefern, empfehlen wir noch die Umsetzung mit Wasser und einem Phenol sowie die eines substituierten Acetylen zu beschreiben.

W. Ludwigshafen

Anlage:

1 Neuanmeldungsentwurf.

*V. Ludwigshafen
5. Okt. 1939*

4088

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patent-Teilung!

Hauptlaboratorium

26. Sept. 1939.

Dir.Re/b

25. Sept. 1939.

Neuanmeldung.

In der Anlage Überreichen wir Ihnen den Entwurf einer
Neuanmeldung, betr. "Verfahren zur Herstellung von Acryl-
säuren und deren Estern" mit der Bitte um Bearbeitung.
Weitere Beispiele folgen.

Anlage.

H. J. Henne

786-1034-329

Durchschlag

4084

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Entwurf.

Hauptlaboratorium

Ludwigshafen a/Rh.. den 26. Sept. 1939.

4084

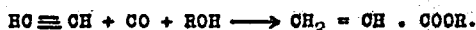
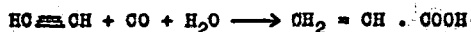
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Entwurf. Hauptlaboratorium
Ludwigshafen a/Rh., den 26. Sept. 1939.
Dir. Re/b.

Benennung.

Betreff: Verfahren zur Herstellung von Acrylsäuren und deren Estern.

Es wurde gefunden, dass sich Acrylsäuren und deren Ester in glatter Reaktion erhalten lassen, wenn man Gemische von Kohlenoxyd und Acetylen in Anwesenheit von Katalysatoren auf Wasser oder Alkohole bzw. Phenole bei höheren Temperaturen einwirken lässt.

Die katalytischen Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



Anstelle von Acetylen selbst können auch beliebig einseitig oder doppelseitig substituierte Acetylene zur Anwendung kommen, wobei die entsprechend substituierten Acrylsäuren oder deren Ester erhalten werden.

Als Alkohole sind sowohl aliphatische sowie cykloaliphatische, aromatische, hydroaromatische und heterocyclische ein- und mehrwertige Alkohole geeignet, desgleichen ein- und mehrwertige Phenole, sowie deren Homologen und Analogen. Bei Verwendung wässriger Alkohole oder Phenole entstehen Mischungen von freien Acrylsäuren und deren Estern.

Durchschlag

-/-

276-20M-279

Ferner können bei Ausführung der Reaktion Verdünnungsmittel, wie Äther, Ester oder Kohlenwasserstoff, hinzugesetzt werden.

Als Katalysatoren sind die Salze der Metalle der Eisen-
gruppe, insbesondere des Nickels, geeignet, wobei sowohl
Salze dieser Metalle mit anorganischen als auch organischen
Säuren angewandt werden können, z.B. Nickelchlorür, Nickel-
chlorid, Nickelformiat, Nickelacetat, Nickelacrylat, sowie
die Salze des Nickels mit Propionsäure, Buttersäure etc.,
sowie Naphtho~~xy~~essigsäure, Phenoxyessigsäure, Phenoxybuttersäure,
Naphthoxyessigsäure etc.

Dem Reaktionsgemisch können weiterhin freie organische
Säuren zugesetzt werden, wie Ameisensäure, Essigsäure,
Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Bern-
steinsäure, Adipinsäure und Phthalsäure.

Ferner können zur Aktivierung des Vorgangs Schwermetalle,
Schwermetallsalze (z.B. Mangan-, Wismut-, Kobalt-, Nickel-
verbindungen) oder Acetylde der Metalle der 1. und 2. Gruppe
des periodischen Systems neben weiteren Aktivatoren, wie
Jodverbindungen, zugesetzt werden. Es ist vorteilhaft, der
Reaktionsmischung polymerisationsverhindernde Stoffe zuzu-
setzen, wie Chinone, Hydrochinone, Kupfersulfat oder die
Chloride des Arsens, Antimons und Aluminiums.

-/-

Durchschlag

2075-3014-179

Die Reaktion kann mit Acetylen beliebiger Herkunft,

das mit inerten Gasen, wie Stickstoff, Kohlendioxid,

Die Reaktion kann mit Acetylen beliebiger Herkunft, das mit inerten Gasen, wie Stickstoff oder Methan, verdünnt sein kann, bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in flüssiger oder Gasphase kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Beispiel 1.

40 Gew. Teile ^{Alkohol}alkohol. abs. werden mit 5 Gew. Teilen Nickelacetat ($\text{Ni}(\text{COCH}_3)_2 \cdot 4 \text{ ag}$) in einem Edeldahlautoklaven bei 20 Atm. Überdruck mit einem Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisch 1:1 bei 160 - 170° unter Rühren und Nachpressen des vor-
brauchten Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisches solange behandelt, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt, was nach einigen Stunden der Fall ist. Nach dem Abkühlen wird der Autoklaveneinhalt vom Nickelsalz und geringen Mengen Polymerisat durch Filtration befreit, der Niederschlag mit Alkohol nachgewaschen und das Filtrat fraktioniert destilliert. Die bei 75 - 82° bei 760 mm übergehende Fraktion besteht aus einem Gemisch von 10,6 Gew. Teilen Acrylsäureäthylester und 40 Gew. Teilen Alkohol, die in üblicher Weise, z.B. durch Auswaschen mit Wasser und Ausfrieren des wasserhaltigen Acrylsäureesters auf reinen Acrylsäurealkylester verarbeitet werden kann.

Als Nebenprodukte entstehen geringe Mengen des dimeren

Acrylsäurealkylesters.

Durchschlag

-/-

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäuren, deren Estern
ihren
und deren Substitutionsprodukten, dadurch gekennzeichnet,
+)
dass man Kohlenoxyd und Acetylen auf Wasser bzw. Alkohole
oder Phenole bei Anwesenheit von Katalysatoren einwirken
lässt.

gez. R(eppes).

+) oder beliebig einseitig oder doppelseitig substituierte
Acetylene

Durchschlag

87

TITLE PAGE

11817
Sept. 1939 - July 1943 Verfahren zur Herstellung von
Farbstoffsalzen.
Preparation of dye salts.
Frame Nos. 4088 - 4125

Abschrift Sp.
Patentabtl. Lu.

O.Z. 11817.

Ø Hauptlabor

4089 205

Reichspatentamt

1:65 766 IVa/22 g

Dr. Krikalla

Berlin SW 61, 15. Juni 1943

I.G. Farbenindustrie A.G.,
Ludwigshafen a/Rh.

Auf die Eingabe vom 16. Juni 1942.

Auf Grund der weiteren Prüfung kann die Erteilung des Patents nach § 2, Abs. 4 der Verordnung vom 12. Mai 1943 in Aussicht gestellt werden.

Für die Unterlagen wird die aus der Anlage ersichtliche Fassung vorgeschlagen. Mit den Änderungen wolle sich die Anmelderin binnen 6 Monaten einverstanden erklären und entweder die Anlage unverändert zurückgeben oder eine Reinschrift der hier alsdann entbehrlichen Anlage einreichen.

Kann das Einverständnis nicht ausgesprochen werden, so ist der Widerspruch eingehend zu begründen.

Im Falle des Einverständnisses hat die Anmelderin die nach § 7 obengenannter Verordnung erforderlichen Erklärungen binnen obiger Frist abzugeben.

Patentamtliche Kosten entstehen dadurch nicht.
Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 22 e.
gez. AHild
Dr.

1 Beschreibung und
1 Anspruch PA 731 561/39.

27. Juli 1943

Azomethinfarbstoffe der gekennzeichneten Art können beispielsweise nach den Verfahren der Patente 654 666 und (Anmeldung I 61 711 IVd/22 e) hergestellt werden. Besonders geeignet für das Verfahren sind die dreiwertiges Metall, wie Chrom, Eisen, Kobalt oder Aluminium, enthaltenden Azomethinfarbstoffe.

Geeignete organische Stickstoffbasen und basische Farbstoffe sind beispielsweise die in dem Hauptpatent (Anmeldung I 63 759 IVd/22e) und Zusatzpatent (Anmeldung I 64 686 IVd/22e) genannten.

Die metallhaltigen Azomethinfarbstoffe können in freier Form oder in Form ihrer Alkaliverbindungen mit den organischen Basen oder ihren Salzen oder mit den basischen Farbstoffen umgesetzt werden. Dabei kann man in organischen Lösungsmitteln oder Wasser oder in deren Mischungen arbeiten. Aus organischen Lösungsmitteln lassen sich die Umsetzungserzeugnisse leicht durch Verdünnen mit Wasser, worin sie schwer löslich sind, oder durch Abdestillieren des Lösungsmittels abscheiden.

Die Herstellung der metallhaltigen Azomethinfarbstoffe kann auch mit der Umsetzung mit den organischen Basen bzw. den basischen Farbstoffen zu einem Arbeitsgang vereinigt werden.

Die nach der Erfindung erhaltenen metallhaltigen Farbstoffe sind in vielen organischen Lösungsmitteln, vor allem in Al-

kohlen, Äthern, Estern, Ketonen und Kohlenwasserstoffen sehr gut und besser löslich als die Ausgangsfarbstoffe. Sie eignen sich daher hervorragend zur Färbung von organischen Flüssigkeiten oder Lacken, z.B. Celluloseesterlacken, trocknenden Öllacken, Harzlacken oder von plastischen Massen aus Celluloseestern oder -äthern, Polyvinylverbindungen aller Art, oder auch zum Spinnfärbem von Acetatkunstseide und anderen künstlichen Fasern.

Beispiele.

Zu einer Lösung von 10 Teilen des nach dem Verfahren der Patentschrift 654 668 hergestellten gelben chromhaltigen Azomethinfarbstoffs aus 2-Aminophenol und 2-Oxybenzaldehyd in Methanol gibt man 5 Teile Palmkernfettdimethylamin, erhitzt die Lösung 2 Stunden unter Rückfluss zum Sieden und destilliert dann das Lösungsmittel ab. Man erhält so als Rückstand einen gelben Farbstoff, der in organischen Lösungsmitteln wesentlich besser löslich ist als der Ausgangsfarbstoff.

Farbstoffe von ähnlich guten Eigenschaften erhält man, wenn man von chromhaltigen Azomethinfarbstoffen ausgeht, die aus Chloraminophenolen oder Nitroaminophenolen oder Pikraminsäure oder 2-Aminonaphtholen einerseits und aus 5-Chlor-2-oxybenzaldehyd oder 3,5-Dichlor-2-oxybenzaldehyd oder Nitrooxybenzaldehyden oder Chlornitrooxybenzaldehyden andererseits hergestellt wurden. Anstelle der genannten chromhaltigen Azomethinfarbstoffe kann man auch die entsprechenden eisen- oder kobalt- oder aluminiumhaltigen Azomethinfarbstoffe verwenden.

4090

11817

Auch bei Verwendung von Isopentadecylamin, Pyridin, Chinolin oder Pyrrolidin anstelle von Palmkornfettddimethylamin erhält man ebenfalls leicht lösliche Farbstoffe. Will man gleichzeitig mit der erhöhten Löslichkeit auch eine Verschiebung des Farbtons bewirken, dann wählt man als basischen Bestandteil basische Farbstoffe von entsprechender Farbton. Man kann auch Gemische von verschiedenen Basen oder von verschiedenen basischen Farbstoffen einwirken lassen und erhält dann meist Endstoffe von noch besserer Löslichkeit.

Patentanspruch

Weiterbildung des Verfahrens zur Herstellung von Farbstoffsalzen nach Patent ... (Anmeldung I 63 759 IVd/22e) und Zusatzpatent ... (Anmeldung I 64 686 IVd/22e), dadurch gekennzeichnet, dass man metallhaltige, keine saure Gruppe enthaltende Azomethinfarbstoffe mit organischen Basen oder deren Salzen oder mit basischen Farbstoffen umsetzt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

4091

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

O.Z. 11817

Hauptlaboratorium

18. Juni 1942

4991

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

Hauptlaboratorium

O.Z. 11817

16. Juni 1942

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Dr. Krzikalla

St/v

16. Juni 1942.

I. 65 766 IVd/22e - "Verfahren zur Herstellung von Farbstoffsalzen;
Zusatz zu I. 63 759 IVd/22e".
Bescheid vom 6. Mai 1942.

Wir bitten, auf Seite 1, Zeile 3 von unten und im Patent-
anspruch, Zeile 3 jeweils "keine saure Gruppe" zu ersetzen durch
"keine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen".

Da auch keine Bedenken gegen das Zusatzverhältnis vor-
liegender Anmeldung zur Anmeldung I. 63 759 IVd/22e mehr bestehen,
dürfte dem Erlass des Bekanntmachungsbeschlusses nichts mehr im
Wege stehen.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

Durchschlag

16. Juni 1942

573-2779-40M-112
P 1257

Doc 74m on 5 Feb 1960

4093

Abschrift

Reichpatentamt

Berlin, am 5. Mai 1942

Prüfungsstelle für Klasse 22 e

Anwesend:

Reg. Rat Dr. Hild
als Prüfer

In Sachen der Patentanmeldung

J 65 766 IV d/22 e

(Anmelderin: J.G. Farbenindustrie)

erschien heute zur Anhörung für die Anmelderin

Herr Dr. Kühn.

Mit dem Erschienenen wurde der Gegenstand der Anmeldung durchgesprochen:

Hierbei ergab sich, daß die Anmelderin im Anspruch und Beschreibung die Bezeichnung "keine laure Gruppe" ersetzen wird durch den Begriff: "keine Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen".

Einer entsprechenden Änderung der Unterlagen wird binnen drei Monaten entgegengesprochen.

Die gegen das Zusatzverhältnis vorliegende Anmeldung zur Anmeldung J 63 759 IV d/22 e geäußerten Bedenken werden nicht aufrecht erhalten.

v. u. g.

ges. Dr. Hild



BU

20. Mai 1942

4094

Patentabt. Lu., den 8. Mai 1942. Ku/Ht.
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

0.3.11 817.

Patentabteilung

Ø Hauptlaboratorium 7/5

B e r i c h t

4094
Patentabt.Lu., den 8.Mai 1942. KW/Ht.
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

O.Z.11 817.

Patentabteilung

Ø Hauptlaboratorium *3/5*

B e r i c h t

Über die mündliche Besprechung mit der Prüfungsstelle (Dr.Hild)
in Sachen der Anmeldung I.65 766 IVd/22 e am 5.Mai 1942.

Herr Dr.Hild, der inzwischen die Prüfung der Anmeldung
für Herrn Dr.Stargard, der zurzeit beim Militär ist, übernommen
hat, ließ die in der Verfügung vom 24.Juli 1940 gebrachten
Bedenken gegen das Zusatzverhältnis zu der Anmeldung O.Z.11 866
fallen und wünschte lediglich eine schärfere Abgrenzung des
Anspruchs gegenüber der Hauptanmeldung. Die Angabe, dass die
nach der vorliegenden Anmeldung anzuwendenden metallhaltigen
Azomethinfarbstoffe keine saure Gruppe enthalten sollen,
erscheint ihm nicht zutreffend, weil ja sonst keine Umsetzung
mit den Basen eintreten könne. Es wurde vereinbart, im
Patentanspruch statt der Worte "keine saure Gruppe enthaltende"
zu schreiben: "keine Carbon- oder Sulfonsäuregruppe enthaltende"

Herr Dr.Hild forderte auf, innerhalb 3 Monaten, d.i.
bis zum 5.August 1942, diese Änderung im Anspruch und die
entsprechenden Änderungen in der Anmeldebeschreibung vorzu-
nehmen.

Dr. Kraziballa

gez. K ü h n

gel. K(leber)

" H(oldermann)

~~" S(ach)~~

975-2770-4224-472
P 0287

Durchschlag

13.Mai 1942

L. O. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

4096

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Ø Hauptlaboratorium

O. I. 11817

9. Feb. 1942

In das
Reichspatentamt,
Berlin.

E i l t, da mündliche Verhandlung.

Dr. Krzikalla
Dorukim
K

St./w 9. Februar 1942.

I. 63 766 IV 6/22e - "Verfahren zur Herstellung von Farbstoffsalzen".

In Hinblick darauf, dass der Sachbearbeiter obiger Anmeldung am 20. März 1942 mehrere mündliche Verhandlungen vor dem 9. Beschwerdesenat wahrzunehmen hat, wäre es uns angenehm, wenn die für

17. Februar 1942, 15 Uhr,

anberaumte mündliche Verhandlung in Sachen der obigen Anmeldung am
Donnerstag, dem 19. März 1942,

stattfinden könnte. Mit Rücksicht auf die unsicheren Verkehrsverhältnisse wäre es erwünscht, wenn die Verhandlung an diesem Tage nicht vor 11 Uhr vormittags angesetzt werden würde.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. Holdermann ppa. Kleber

10. Feb. 1942

Durchschlag

FORM 1282-1006-4110
F. 1002

10815 H 11

4097

Reichspatentamt

Hauptlaboratorium

10. 8. 41

Berlin G 1061, Den
Postfach 2184-1061
Telefon: 17 45 31

5. September 1941

Patentzeichen: J 65 766 IVd/22 e

Name/Dr.: Adr.:

Ihr Zeichen: 11 817

Dr. Krzikalla
Bonnheim

die I.G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Die auf den 12. September 1941 vormittags 10 Uhr an-
beraumte mündliche Verhandlung wird infolge Erkrankung des
Prüfers aufgehoben. Ein neuer Termin zur mündlichen Ver-
handlung wird zur gegebenen Zeit anberaumt werden.
Prüfungsstelle für Klasse 22 e
I. A.

Hiltinger

Regierungsinspektor

Friedl

STAMP

10. 9. 41

10. Sep. 1941
Lg.

4098

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

28. Sept 1941

4098

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

28. März 1941

Hauptlabor

O.Z. 11 817

An das
Reichspatentamt
BerlinDr. Krikalla
J. J. J. J. J.

Patentabt. St/M

28. März 1941

I. 65 766 IVa/22a
Verf. z. Herst. v. Farbstoffsalzen.
Bescheid vom 24. Juli 1940

Aus der jeweiligen Einleitung der entgegengestellten Patentschriften 592 088 und 623 347, sowie der britischen Patentschrift 272 908 ist zu entnehmen, daß es eine große Zahl von Azofarbstoffen gibt, die auf Grund ihres Aufbaus wohl Metallkomplexverbindungen geben sollten, aber mit den bekannten Methoden nicht oder nur mit schlechter Ausbeute in solche übergeführt werden können. Um nun auch in solchen Fällen zu den gewünschten Metallkomplexverbindungen zu gelangen, wird in den Patentschriften 592 088 und 623 347 vorgeschlagen, die Einführung des Metalls in Gegenwart von organischen Basen, die keine Hydroxylgruppen enthalten, auszuführen, während in der britischen Patentschrift 272 908 empfohlen wird, sie in Gegenwart von solchen Mengen mehr oder weniger wasserlöslicher organischer Verbindungen vorzunehmen, daß wesentliche Teile der Farbstoffe dabei in Lösung gehen. Neben den meist dafür verwendeten Alkoholen soll auch Triäthanolamin in Betracht kommen.

An keiner Stelle dieser Patentschriften ist davon die Rede, daß die fertigen Metallkomplexverbindungen von Azofarbstoffen mit Aminen umgesetzt werden sollen oder daß überhaupt solche Umsetzungen möglich sind. Das Verfahren der vorliegenden Anmeldung war daher aus diesen Patentschriften in keiner Weise herzuleiten, dies umso weniger, als es sich hier nicht um Azo-

29. März 1941

Durchschlag

4099

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung 2 -

11 817

farbstoffe, sondern um Azomethinfarbstoffe handelt, die von Azofarbstoffen sehr verschieden sind. Es handelt sich bei vorliegenden Verfahren keineswegs darum, diese Azomethinfarbstoffe nach einem speziellen Verfahren in Metallkomplexverbindungen überzuführen, sondern um die Umsetzung der fertigen Komplexverbindungen, deren Herstellung keine grundsätzlichen Schwierigkeiten bereitet, mit organischen Basen oder basischen Farbstoffen.

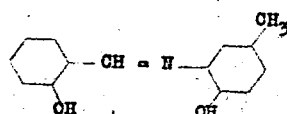
Es war überraschend, daß sich die metallhaltigen Azomethinfarbstoffe, obwohl sie weder eine Sulfogruppe noch eine Carboxylgruppe enthalten, noch mit organischen Basen und auch basischen Farbstoffen umsetzen lassen, wobei in organischen Mitteln leicht lösliche Farbstoffe entstehen. Die Angabe im Beispiel 1 der Patentschrift 623 347 und im Beispiel 1 der Patentschrift 592 088, daß die Endfarbstoffe in organischen Lösungsmitteln löslich sind, ist insofern nicht überraschend, als von Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen freie komplexe Chromverbindungen von Azofarbstoffen vielfach in organischen Lösungsmitteln löslich sind, auch dann, wenn sie nicht in Gegenwart von organischen Basen in Metallverbindungen übergeführt worden sind, sodaß aus den genannten Beispielen nicht ohne weiteres geschlossen werden kann, daß sich die Metallkomplexverbindungen der erwähnten Azofarbstoffe mit den organischen Basen umgesetzt haben und nur deshalb in organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Dagegen wird durch die britische Patentschrift 460 725 zweifellos die Erkenntnis vermittelt, daß komplexe Metallverbindungen von o-Oxyazofarbstoffen, die keine Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen enthalten, sich mit basischen Farbstoffen umsetzen lassen, und daß die Endstoffe in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Daraus konnte aber auch noch nicht abgeleitet werden, daß auch sulfonsäure- oder carboxylgruppenfreie metallhaltige Azomethinfarbstoffe, die, wie schon erwähnt, mit den Azofarbstoffen nur rein formal zu vergleichen sind, ebenfalls noch so starke saure Eigenschaften haben würden, daß sie mit organischen Basen, insbesondere auch mit den schwach basischen

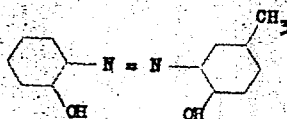
Durchschlag

624-1782-208-1110
1927

Farbstoffen, noch Salze zu bilden vermögen. Daß die Azomethin-
farbstoffe nicht mit den entsprechenden Azofarbstoffen verglichen
werden können, ergibt sich schon daraus, daß man beispielsweise
mit dem chromhaltigen Azomethinfarbstoff des Aufbaus



nach der Umsetzung mit Rhodamin 3B einen leuchtenden gelbstichig
roten Farbstoff erhält (Färbung 1, auf der Tafel), während die
Umsetzung des chromhaltigen entsprechenden Azofarbstoffs des
Aufbaus



mit Rhodamin 3B nur einen unschönen, dunkelviolettroten Farbstoff
ergibt (vgl. Färbung 2 auf der Tafel).

Aus diesen Ausführungen ergibt sich, daß die Umsetzungs-
möglichkeit sulfonsäure- oder carboxylgruppenfreier metallhaltiger
Azomethinfarbstoffe mit organischen Basen nicht ohne weiteres
aus den entgegengehaltenen Patentschriften herzuleiten war, und
daß bei der Umsetzung mit basischen Farbstoffen neue Farbstoffe
erhalten werden, die leuchtender und andersartig färben als
die entsprechenden, aus metallhaltigen Azofarbstoffen und basi-
schen Farbstoffen erhaltenen Farbstoffe.

Durchschlag

Pat. 1.252.806-4118
P. 3/37

Was nun die formalen Einwände der Prüfungsstelle hinsichtlich des Zusatzverhältnisses der vorliegenden Anmeldung zu der Anmeldung I. 63 759 IVa/22e betrifft, so können wir uns der mitgeteilten Auffassung nicht anschließen. Wie schon aus den obigen Ausführungen hervorgehen dürfte, ist nicht ohne weiteres aus den Patentschriften 592 088 und 623 347, sowie der britischen Patentschrift 272 908 zu entnehmen, daß sulfonsäure- oder carboxylgruppenfreie metallhaltige Azofarbstoffe mit organischen Basen umgesetzt werden. Selbst wenn dies zuträfe und man noch die durch die britische Patentschrift 460 725 bekanntgewordene Tatsache hinzunimmt, daß gewisse metallhaltige Azofarbstoffe mit basischen Farbstoffen umgesetzt werden können, so könnte dies doch nur der Anlaß sein, ein Zusatzverhältnis beispielsweise zu der genannten deutschen Patentschrift 623 347 nicht anzuerkennen.

Im vorliegenden Falle geht aber unser Antrag dahin, ein Zusatzpatent zu dem auf die Anmeldung I. 63 759 IVa/22e zur Erteilung kommenden Patent zu gewähren. Dieser Antrag besteht zu Recht, denn durch die vorliegende Anmeldung wird die der Hauptanmeldung zugrunde liegende Erfindung weiterausgebildet. Die Erfindung der Hauptanmeldung ist darin zu erblicken, daß man durch Umsetzung von metallhaltigen Azomethinfarbstoffen mit organischen Basen in organischen Mitteln leicht lösliche Farbstoffe erhält. Zwar ist in der Hauptanmeldung Bedingung, daß die Azomethinfarbstoffe noch mindestens eine saure Gruppe, wie eine Sulfonsäure- oder Carboxylgruppe, enthalten sollen, doch werden auch gemäß der Hauptanmeldung die organischen Basen, nachdem diese die sauren Gruppen von der Art der Sulfonsäure- oder

Durchschlag

4101-1231-0284-0110
P. 2287

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

- 5 -

Carboxylgruppen abgesättigt haben, noch mit den entstandenen "neutralen" Verbindungen im Sinne des vorliegenden Verfahrens weiterreagieren. Die Erkenntnis, daß bei der Umsetzung von Azomethinfarbstoffen mit organischen Basen und basischen Farbstoffen die Anwesenheit von sauren Gruppen der genannten Art gar nicht notwendig ist, daß also die Azomethinfarbstoffe an sich noch genügend stark saure Eigenschaften haben, um sich mit organischen Basen und basischen Farbstoffen umsetzen zu können, ist der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Das darin niedergelegte Verfahren steht daher zweifellos mit dem Verfahren der Hauptanmeldung in allerengstem technologischem Zusammenhang und liegt vollkommen im Rahmen des allgemeinen Erfindungsgedankens der Hauptanmeldung.

Wir bitten daher, das Zusatzverhältnis anzuerkennen und die Bekanntmachung der Anmeldung zu beschließen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. pp. Schäfer pp. Meier

Anlagen:
4 Farbstoffe.

400-1302-000-1110
F. 2007

Durchschlag

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

7726

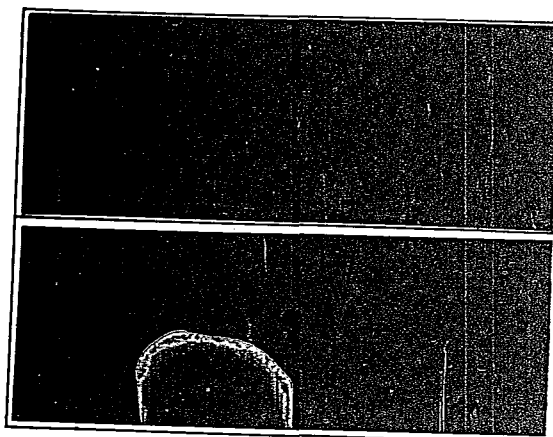
O. Z. 11 :
I. 65766 IVa.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. R. 7725

0. Z. 11 :
I. 65766 IVa, .

farv

2



259-500-309

4104

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

Patent-Abteilung!

4104

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung!

27. Jan. 1941

auf 4 Patentschriften

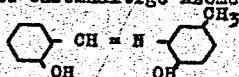
Dr. Da/rr.

25. Jan. 1941.

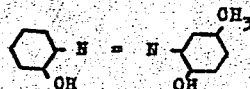
O.Z. 11817 - Deutschland.

Verfügung des Reichspatentamts vom 24. Juli 1940.

Die Ansicht der Prüfungsstelle, dass das beanspruchte Verfahren im Hinblick auf den Stand der Technik naheliegend war, können wir nicht beistimmen. In sämtlichen entgegengehaltenen Patentschriften sind nämlich metallhaltige Azofarbstoffe beschrieben, während das vorliegende Verfahren Umsetzungen mit metallhaltigen Azomethin-farbstoffen schützen soll. Metallhaltige Azofarbstoffe kann man nicht ohne weiteres mit analog aufgebauten Azomethinfarbstoffen vergleichen. Der chromhaltige Azomethinfarbstoff



liefert nach der beanspruchten Umsetzung mit Rhodamin 3B ein leuchtendes Rot, während der entsprechende chromhaltige Azofarbstoff



nur eine dunkle violettrote Farbe besitzt. Um in der Dioxazoreihe nach Umsetzung mit einem Rhodamin ein Rot zu machen, ist es erforderlich, etwa von



auszugehen, das aber eine wesentlich geringere Lichtbeständigkeit aufweist. Es zeigt sich also, dass zwei Farbstoffe der beiden Klassen bei gleichem Aufbau ein völlig voneinander verschiedene Farbe besitzen.

Der Grundgedanke des Verfahrens der deutschen Patentschrift 592 083 und auch der Patentschrift 623 347 ist darin zu sehen, dass die

-/-

Durchschlag

1873-2086-440

4105

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Dr. Da/rr. Hauptlaboratorium

An Patent-Abteilung!

25.1.41

II

Betr.: O.Z. 11817 - Deutschland.

war.

Die Bekanntmachung der Anmeldung kann daher vorerst nicht in Aussicht gestellt werden.

Sollte die Anmeldung weiter aufrechterhalten werden, so ist zunächst der Antrag auf Erteilung eines selbständigen Patentes zu richten; denn nachdem es aus den angeführten Patentschriften bekannt geworden ist, Metallkomplexverbindungen von Azofarbstoffen, die keine löslichmachenden Gruppen enthalten, mit organischen stickstoffhaltigen Basen oder basischen Farbstoffen umzusetzen, liegt in der Erkenntnis, daß an Stelle der genannten Farbstoffe auch Metallkomplexverbindungen von Azomethinfarbstoffen, die frei von löslichmachenden Gruppen sind, mit Vorteil verwendbar sind, eine χ nebengeordnete einheitliche selbständige Erfindung vor (vergl. hierzu Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen, 1912, Seite 292 ff., besonders Seite 294 unter 4 in Zusammenhang mit 1933, Seite 182/83).

Prüfungsstelle für Klasse 22 c.

Dipl.-Ing. Stargard.

[illegible]

Ludwigshafen/Ph., der 7. Oktober 1939. St/V.

Zusatz zu Patent ... (Anmeldung I 63 759 IVd/22 e).

Nach dem Zusatzpatent ... (Anmeldung I 64 686 IVd/22e) erhält man Farbstoffsalze von ähnlichen Eigenschaften, wenn man anstelle von organischen Stickstoffbasen basische Farbstoffe verwendet.

Es wurde nun gefunden, dass man ebenfalls in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Farbstoffsalze erhält, wenn man metallhaltige, aber keine saure Gruppe enthaltende Azomethin-farbstoffe mit organischen Stickstoffbasen oder deren Salzen oder mit basischen Farbstoffen umsetzt.

16. DEZ 1938

Azomethinfarbstoffe der gekennzeichneten Art können beispielsweise nach den Verfahren der Patente 654 668 und ... (Anmeldung I 61 711 IVd/22 e) hergestellt werden. Besonders geeignet für das Verfahren sind die dreiwertiges Metall, wie Chrom, Eisen, Kobalt oder Aluminium, enthaltenden Azomethinfarbstoffe.

Geeignete organische Stickstoffbasen und basische Farbstoffe sind beispielsweise die in dem Hauptpatent ... (Anmeldung I 63 759 IVd/22e) und Zusatzpatent ... (Anmeldung I 64 686 IVd/22e) genannten.

Die metallhaltigen Azomethinfarbstoffe können in freier Form oder in Form ihrer Alkaliverbindungen mit den organischen Basen oder ihren Salzen oder mit den basischen Farbstoffen umgesetzt werden. Dabei kann man in organischen Lösungsmitteln oder Wasser oder in deren Mischungen arbeiten. Aus organischen Lösungsmitteln lassen sich die Umsetzungserzeugnisse leicht durch Verdünnen mit Wasser, worin sie schwer löslich sind, oder durch Abdestillieren des Lösungsmittels abcheiden.

Die Herstellung der metallhaltigen Azomethinfarbstoffe kann auch mit der Umsetzung mit den organischen Basen bzw. den basischen Farbstoffen zu einem Arbeitsgang vereinigt werden.

Die nach der Erfindung erhaltenen metallhaltigen Farbstoffe sind in vielen organischen Lösungsmitteln, vor allem in Al-

kohlen, Äthern, Estern, Ketonen und Kohlenwasserstoffen sehr gut und besser löslich als die Ausgangsfarbstoffe. Sie eignen sich daher hervorragend zum Färben von organischen Flüssigkeiten oder Lacken, z.B. Celluloseesterlacken, trocknenden Öllacken, Harzlacken oder von plastischen Massen aus Celluloseestern oder -äthern, Polyvinylverbindungen aller Art, oder auch zum Spinnfärben von Acetatkunstseide und anderen künstlichen Fasern.

Beispiel:

Zu einer Lösung von 10 Teilen des nach dem Verfahren der Patentschrift 654 668 hergestellten gelben chromhaltigen Azomethinfarbstoffs aus 2-Aminophenol und 2-Oxybenzaldehyd in Methanol gibt man 5 Teile Palmkernfettdimethylamin, erhitzt die Lösung 2 Stunden unter Rückfluss zum Sieden und destilliert dann das Lösungsmittel ab. Man erhält so als Rückstand einen gelben Farbstoff, der in organischen Lösungsmitteln wesentlich besser löslich ist als der Ausgangsfarbstoff.

Farbstoffe von ähnlich guten Eigenschaften erhält man, wenn man von chromhaltigen Azomethinfarbstoffen ausgeht, die aus Chloraminophenolen oder Nitroaminophenolen oder Pikraminsäure oder 2-Aminonaphtholen einerseits und aus 5-Chlor-2-oxybenzaldehyd oder 3,5-Dichlor-2-oxybenzaldehyd oder Nitrooxybenzaldehyden oder Chlornitrooxybenzaldehyden andererseits hergestellt wurden. Anstelle der genannten chromhaltigen Azomethinfarbstoffe kann man auch die entsprechenden eisen- oder kobalt- oder aluminiumhaltigen Azomethinfarbstoffe verwenden.

Auch bei Verwendung von Isopentadecylamin, Pyridin, Chinolin oder Pyrrolidin anstelle von Palmkernfett-dimethylamin erhält man ebenfalls leicht lösliche Farbstoffe. Will man gleichzeitig mit der erhöhten Löslichkeit auch eine Verschiebung des Farbtons bewirken, dann wählt man als basischer Bestandteil basische Farbstoffe von entsprechendem Farbton. Man kann auch Gemische von verschiedenen Basen oder von verschiedenen basischen Farbstoffen einwirken lassen und erhält dann meist Endstoffe von noch besserer Löslichkeit.

Patentanspruch.

Weiterbildung des Verfahrens zur Herstellung von Farbstoffsalzen nach Patent ... (Anmeldung I 63 759 IVd/22e) und Zusatzpatent ... (Anmeldung I 64 686 IVd/22e), dadurch gekennzeichnet, dass man metallhaltige, keine saure Gruppe enthaltende Azomethinfarbstoffe mit organischen Basen oder deren Salzen oder mit basischen Farbstoffen umsetzt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

lyl M 751

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

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

Patentabteilung.

6. Okt.

4.10.1939

Dr. Dr. / R1.

5. Oktober 1939

Neuanmeldung Nr. 552.

Der von Ihnen vorgeschlagene Patentanspruch ist enger als unserer, da nunmehr in Wasser lösliche organische Basen, z.B. Pyridin, nicht mehr umfasst werden. Jedoch zeigen die Umsetzungsprodukte, z.B. mit Pyridin, ebenfalls wie in der Azoreihe eine gute Löslichkeit, weshalb wir es für zweckmäßig halten, im Patentanspruch die Worte: "in Wasser schwer bis unlöslichen" zu streichen, selbst wenn durch diese Massnahme es fraglich wird, ob die Neuanmeldung nunmehr noch als Zusatz zu O.Z. 11 352 eingereicht werden kann. Andererseits halten wir es aber auch nicht für zweckmäßig, die Anmeldung als Zusatz zu Patent 654 668 einzureichen, da in dieser Patentschrift erstens Chromverbindungen und zweitens die ebenfalls verwendbaren unter die Anmeldung O.Z. 10 885 fallenden antialkalischen Azomethinfarbstoffe nicht genannt sind.

Sollte es sich herausstellen, dass die Umsetzungsprodukte mit in Wasser löslichen Basen nicht zu verwendbaren Farbstoffen führen, so kann ein Zusatzverhältnis zu O.Z. 11 352 ja immer noch hergestellt werden.

Den Anmeldungsentwurf geben wir Ihnen anbei unterschrieben zurück.

Anlage.

2976-20M-179

Durchschlag

4118

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

Patentabteilung

29. Sept.

Dr. In/Ri.

28. Sept. 1939

Neuanmeldung.

Zur weiteren Bearbeitung geben wir Ihnen den anliegenden
Entwurf einer Neuanmeldung betr.:

"Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen Azomethinfarb-
stoffen"

in der Annahme, dass die Neuanmeldung als Zusatz zu O.2. 11 352
eingereicht werden kann.

Anlage.

786-1034-329

Durchschlag

H. J. Weichmann
Dr. In.
Ri.

4114

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

28.9.39

Anlage

4114

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Entwurf.

28.9.39

Anlage

Dr.Dm/Ri.

"Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen
Azomethinfarbstoffen".

Gemäss der Patentschrift (O.Z. 11 352) erhält man in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Farbstoffe, wenn man metallhaltige, mindestens eine saure Gruppe enthaltende Azomethine farbstoffe mit organischen Basen oder deren Salzen umsetzt.

In Weiterbildung des Verfahrens wurde nun gefunden, dass man ebenfalls in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Farbstoffe erhält, wenn man metallhaltige aber keine saure Gruppe enthaltende Azomethinfarbstoffe mit organischen Basen oder deren Salzen umsetzt.

Für die Umsetzung eignen sich besonders gut Komplexverbindungen dreiwertiger Metalle, z.B. Chrom, Eisen, Kobalt oder Aluminium. Die metallhaltigen Ausgangsfarbstoffe können beispielsweise nach den deutschen Patentschriften 654 668 und (O.Z. 10855) hergestellt werden.

- 2 -

Durchschlag

2076-2014-175

4115

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

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

Geeignete organische Basen sind insbesondere aliphatische Amino mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen in gerader oder verzweigter Kette, wie Octylamin, Dodecylamin, Octodecylamin, Dimethylpalmkernfettamin, Diisobutylamin, Diisoamylamin, Isopentadecylamin, ferner Cycloaliphatische Amine, wie Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, ferner aromatische Amine, wie Anilin, Naphthylamin oder besonders Diarylguanidine, sowie auch heterocyclische Stickstoffbasen, wie Pyridin oder Chinolin. ~~aber~~ ^{eben}sogut können aber auch farbige Basen oder deren Salze, besonders basische Farbstoffe d.h. Farbstoffe mit farbigem Kation zur Umsetzung herangezogen werden. Beispielsweise seien genannt: Parafuchsin, Nachtblau, Malachitgrün, Auramin, Trypaflarin, Astraphloxin, Methylenblau, Rhodamine.

Die metallhaltige Azomethinfarbstoffe können in freier Form oder in Form ihrer Alkaliverbindungen mit den organischen Basen oder ihren Salzen umgesetzt werden. Dabei kann man in organischen Lösungsmitteln oder Wasser oder in deren Mischungen arbeiten. Aus organischen Lösungsmitteln lassen sich die Umsetzungserzeug-

- 3 -

Durchschlag

2076-2084-179

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

nisse leicht durch Verdünnen mit Wasser, worin sie unlöslich sind

nisse leicht durch Verdünnen mit Wasser, worin sie unlöslich sind oder durch Abdestillieren des Lösungsmittels abscheiden.

Die Herstellung der metallhaltigen Azomethinfarbstoffe kann auch mit der Umsetzung mit den organischen Basen in einem Arbeitsgang vereinigt werden.

Die nach der Erfindung erhaltenen metallhaltigen Farbstoffe sind in vielen organischen Lösungsmitteln vor allem in Alkoholen, Äthern, Estern, Ketonen und Kohlenwasserstoffen besser löslich als die Ausgangsfarbstoffe, mit denen sie im Farbton im wesentlichen übereinstimmen. Sie eignen sich daher hervorragend zum Färben von organischen Flüssigkeiten oder Lacken, z.B. Cellulose-esterlacken, trocknenden Öllacken, Harzlacken oder von plastischen Massen aus Celluloseestern oder Äthern, Polyvinylverbindungen aller Art, oder auch zum Spinnfärben von Acetatkunstseide und anderen künstlichen Fasern.

Beispiel:

10 Tl. des gelben chromhaltigen Azomethinfarbstoffs aus 2-Aminophenol und 2-Oxybenzaldehyd löst man in Methanol fügt 5 Teile

Durchschlag

- 4 -

4117

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

- 4 -

Palmkernfett-dimethylamin hinzu und erhitzt die Lösung 2 Std. unter Rückfluss zum Sieden; dann destilliert man das Lösungsmittel ab. Die Löslichkeit des so erhaltenen Farbstoffs ist der des Ausgangsfarbstoffs wesentlich überlegen.

Anstelle von 2-Aminophenol kann man auch substituierte Aminophenole, z.B. Chloraminophenole, Nitroaminophenole, Pikraminsäure, 2-Aminonaphthole, anstelle von 2-Oxybenzaldehyd auch dessen Substitutionsprodukte, z.B. 5-Chlor-2-oxybenzaldehyd, 3,5-Dichlor-2-oxybenzaldehyd, Nitrooxybenzaldehyd, Chlornitrooxybenzaldehyde, anstelle von Chrom kann man z.B. auch Eisen, Kobalt oder Aluminium verwenden.

Palmkernfett-dimethylamin kann auch vorteilhaft durch andere Basen, z.B. Isopentadecylamin, Pyridin, ersetzt werden. Ebenso ~~Ebenso~~ ^{besonders} auch farbige Basen oder deren Salze besonders basische Farbstoffe, wie Rhodamine, in Betracht.

Patentanpruch:

Weiterbildung des Verfahrens zur Herstellung von metallhaltigen

- 5 -

Durchschlag

2975-20M-379

4117A

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

4117A

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

Azomethinfarbstoffen gemäss Patentschrift(O.2.11352)

dadurch gekennzeichnet, dass man metallhaltige keine saure Gruppe
enthaltende Azomethinfarbstoffe mit farblosen oder farbigen or-
ganischen Basen oder deren Salzen umsetzt.

vgl. auch 1; 11751

4 P 2 104 352

4 P 400 725

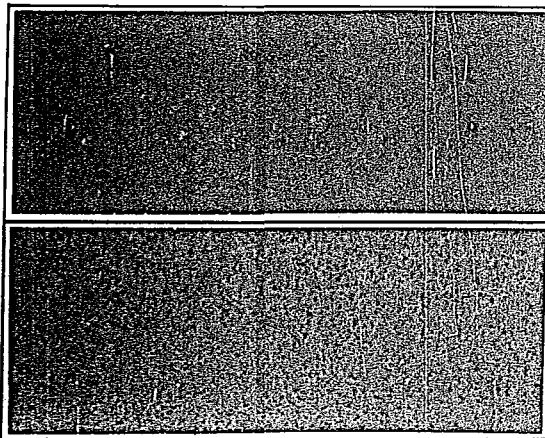
neu

Durchschlag

276-214-171

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

12



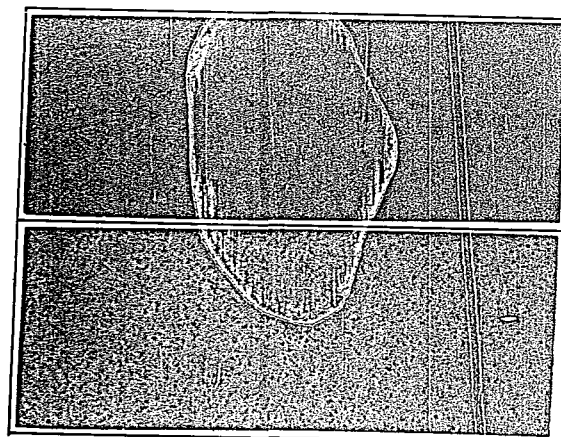
Handwritten text: *Handwritten text, possibly a signature or date.*

259-500-309

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

12

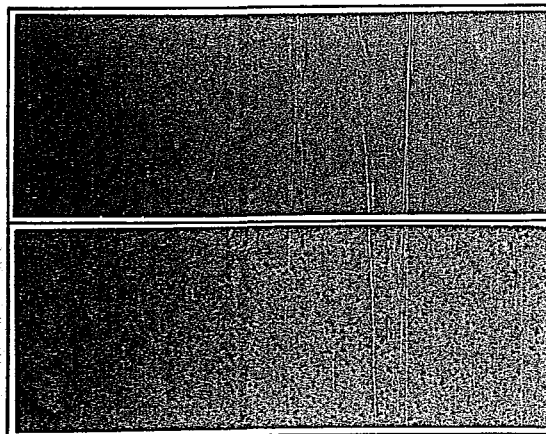
41



259-400-309

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

41



209-500-309

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

O.Z. 11 81

I. 65 766 IVa/-

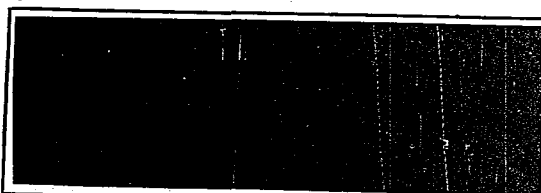
41

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

O.Z. 11 81
I. 65 766 IVa/-

41

Färbung 1



Färbung 2



2298-500-309

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

O.Z. 11 81
I. 65 766 IVa/-

4102

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. R.

Taf.

4122

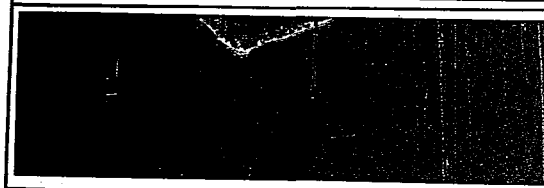
C.2. 11 E.

I. 65 766 IV.

Färbung 1



Färbung 2



2398-000-308

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. R.

Taf.

4123

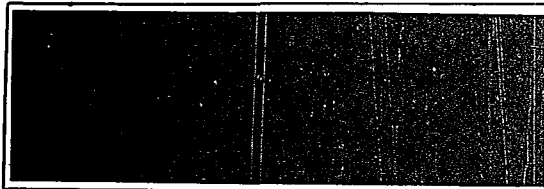
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. R. 1a.

4121

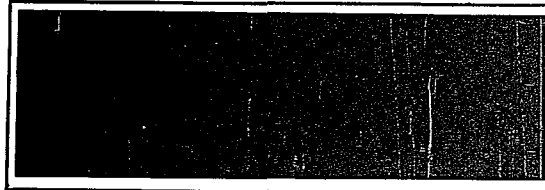
O. Z. 11 3

I. 65 766

Farbung 1



Farbung 2



2508-500-300

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. R. 1a.

4121

O. Z. 11 3

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft: Ludwigshafen a. R. 1a.

11.

0.2. 11 :

I. 65766 IVa/.

belichte

Farbung :

Farbung :

22/9-500-300

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft: Ludwigshafen a. R. 1a.

11.

0.2. 11 :

I. 65766 IVa/.

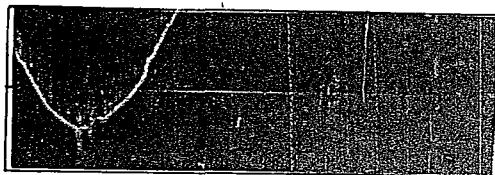
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft: Ludwigshafen a. R.

2. 65/10

beliente

Farbton

Farbung



Titelblatt

11821
Aug. 1938 - ug. 1943 Verfahren zur Herstellung von
Verbindungen des Borfluorids
Preparation of compounds of
borofluoride

Form No. 4120 - 415

Reichspatentamt

Verfahren J 65 789 IVc/12 g

Reichspatentamt
Bismarckstr. 17
Berlin 1

4126
Juli 1943

Reichspatentamt

4126

Reichspatentamt
Grafstr. 17, 100
Berlin 61, den

1. Juli 1943.

Unterschieds-Nr. J 65 789 IVc/12 a

Geschäftsnummer D.V. 229 776

Verbleibende Anzahl der für das Eingaben
und Gebühren erforderlichen

Reichspatentamt

Reichspatentamt
Grafstr. 17, 100
Berlin 61, den

Re Firma

I.G. Farbenindustrie Aktiengesell-
schaft Pat. Abt.

in Ludwigshafen a. Rh.

Der Zeichner 11 822

Bezeichnung

Auf die Anmeldung der Firma I.G. Farbenindustrie Aktiengesell-
schaft in Frankfurt/Main

wird ein vom 13. Oktober 1939 an laufendes Patent unter der
Bezeichnung "Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des
Borfluorids"

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

Das Patent führt die Nummer

739570

Die Priorität der Anmeldung in

von

ist in Anspruch genommen

Prüfungsstelle für Klasse 12 a

G.D.S.

Zeichner - Graphisch

mit Zahlungsbefehl

Pat. 16 a

Pat. 16 a 52

Pat. 16 a (2) (neu)

10.1942.10000

Reichspatentamt

4127

Reichspatentamt
Grafstr. 17, 100
Berlin 61, den

1. Juli 1943.

Unterschieds-Nr. J 65 789 IVc/12 a

Geschäftsnummer D.V. 229 776

Re Firma

I.G. Farbenindustrie Aktiengesell-

Reichspatentamt

4127
Breslau 01. Juli 1942.
Schriftl. Patentamt
Breslau 01. Juli 1942.

Anmelden: J 65 789 IVc/12 a

Geschäftsnummer D.V.: 229 776

Obst- und Gemüse für in den Eingek
zum Schutz zu schützen.

Wald 13 und Straße 1000
24000 Straßburg, pos. 1 Straßburg
Obst- und Gemüse für in den Eingek
zum Schutz zu schützen.

Der Zeichen: 11 822

an Firma
I.G. Farbenindustrie Aktiengesell-
schaft Pat. Abt.
in Ludwigshafen a. Rh.

auf die Anmeldung der Firma I.G. Farbenindustrie Aktiengesell-
schaft in Frankfurt/Main

wird ein vom 13. Oktober 1939 an laufendes Patent unter der
Bezeichnung "Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des
Borfluorids"

auf Grund der ausgelegten Unterlagen erteilt.
Gemäß § 2 Absatz 1 der Verordnung vom 1. Juli 1940 ist die Erklä-
rung abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Patenterat
Büchsen und Mähren erstrecken soll.

Das Patent führt die Nummer

739579

Die Patente der Anmeldung in

von

in der Ursprache genommen:

Prüfungsstelle für Klasse 12 a

G.D.C.

MIT

Patentamt - Straßburg

mit Zahlungsbezeichnung

Pat. 12 a

Pat. Dec. 52

Pat. 16 a (2) (neu)

10.1642.10000

Reichspatentamt

4128 K

Anmelden: J 65 789 IVc/12 a

Anmelder:

21. August 1942

die I.G. Farbenindustrie

Abt. Dec

Reichspatentamt

4128 K

21. August 1942

Anmelder: J 65 789 IVc/12 q

Name/Ver:

die I.G. Farbenindustrie Akt.-Ges.

Zurück an den Anmelder mit Bescheid

Nicht auf den Namen

Dr. Gante

Hauptlaboratorium

Ludwigshafen a.Rh.

30. 8. 42

Ihr Zeichen: Pat.Abt. O.Z. 11 822

Herrn Direktor Dr. Reppe

Karte
Ist
Zurück an

Beschluß

Die Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 12 q Gruppe 24 mit der Bezeichnung: "Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Borfluorids".

Anmeldetag ist der 12. 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; wegen Zahlung der Bekanntmachungsgebühr, siehe Anlage. Für die Aussetzung auf länger als drei Monate bedarf es einer Begründung.

Zur Auslegung sind bestimmt:

Erfinderbenennung, eingegangen am 6. August 1941,
Schutzerstreckungserklärung Protektorat Böhmen und Mähren, eingegangen am 31. Juli 1940,
Beschreibung Seite 1, zuletzt eingegangen am 27. März 1942,
Beschreibung Seite 2 und 3, zuletzt eingegangen am 27. März 1942,
Patentanspruch, zuletzt eingegangen am 27. März 1942.
Prüfungstelle für Klasse 12 q

Dr. Gante

O.D.G.

Einschreiben

Kst. Pat. 45
7.1942.50000

30
1. Okt. 1942
P. 606

Reichspatentamt

Berlin 22 61, den 1. März 1942
Erlaßten Gesetz 17-123
Gesetzgeber: 17 42 31

Anmelder: J 65 789 IVc/12 q

Patentamt Eingang
18. 12. 1942

4128 K

Reichspatentamt

Berlin S.W. 61, den 4. März 1942
 Deutsches Patentamt
 Telefon: 17 42 11

Ur. Hochst
 41294

Offenlegung: J 65 789 IVc/12 q

Patentab. Eingang:
 18.02.1942

Bemerkung:

I.G. Farbenindustrie
 Aktiengesellschaft

Industrielle Anlagen für die Herstellung von Schmelzen

in Ludwigshafen a.Rh.

Industrielle Anlagen für die Herstellung von Schmelzen
 Patentab. Eingang: 18.02.1942
 Telefon: 17 42 11

Dr. f. Krieger

Ihr Zeichen: O. Z. 11 822

An Patentamt
 Herrn
 z. K. v.
 U. 8

Auf die Eingabe vom 16. Februar 1942.
 Auf Grund der weiteren Prüfung kann die Bekannt-
 scheidung 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 binnen
zwei Monaten einverstanden erklären und die
 Anlagen unverändert zurückgeben. Falls Reinschriften
 nicht eingereicht werden, wird zur öffentlichen Ausle-
 gung das die Änderungen als solche enthaltende Stück
 benutzt werden.

Kann das Einverständnis nicht ausgesprochen
 werden, so ist der Widerspruch eingehend zu begründen.
 Die Frist beginnt mit der Zustellung.
 Prüfungsstelle für Klasse 12 q

Dr. Gante

Bu

Anlagen:

Beschreibung Seite 1 PA 116 950
 Beschreibung Seite 2-5 PA 589 747
 Anspruch PA 116 950.

11.12.1941

S. 3.6.

Einsprüche

Pat. 45
 2. 1942 50000

23.12.1942

11827

I 65 789 IVb/1.

2. 11. 1942 20. 4.

2.7 17094120

11827

I 63 789 IVB/L.

11.8.1942
2.7 1942. 2/1

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Zorfluorids

Es wurde gefunden, dass man zu kristallisierten Verbindungen des Zorfluorids mit Laktonen von der Form:



gelangt, wenn man Ketone mit Zorfluorid zusammenbringt.

Die Reaktion verläuft am besten bei Temperaturen von 30 bis 50°, doch bilden sich die Verbindungen auch bei höheren und niedrigeren Temperaturen. Die Verbindungen sind zum Teil unzersetzt in Hochvakuum destillierbar. So siedet die Zorfluoridverbindung des Butyrolakton unter 0,05 mm Druck bei 75°.

Es können auch Verbindungen des Zorfluorids, z.B. das Zorfluoridhydrat, angewandt werden.

Die Verbindungen können als wohldefinierte Verbindungen des Zorfluorids als Katalysatoren, insbesondere bei Umsetzungen, die unter Mitverwendung von Laktonen ausgeführt werden, mit Vorteil Verwendung finden.

2.7 1942

4131

1182

Beispiel 1.

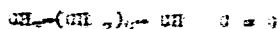
Man leitet in Butyrolacton Serrfluorid ein; die Temperatur steigt sich auf etwa 45° und nach einiger Zeit erstarrt die Masse zu einem Brei. Man saugt dann von dem nicht umgesetzten Butyrolacton ab und erhält die feste Verbindung in einer Ausbeute von etwa 20 %. Sie ist in überhitztem Butyrolacton löslich, unlöslich in Benzol und Chlorkohlensäureestern. Der Erstarrungspunkt liegt bei etwa 60 bis 62°.

Beispiel 2.

Man leitet Serrfluorid in 325 Gewichtsteile -Valerolacton bis zur Sättigung ein. Die Temperatur steigt allmählich auf 60 bis 65°, und es werden etwa 154 Gewichtsteile Serrfluorid aufgenommen. Das erhaltene dickflüssige Öl siedet unter 20 mm Hg-Druck bei 112 bis 113°, wobei nur geringe Mengen Serrfluorid abgespalten werden. Die Ausbeute beträgt etwa 10 % der Theorie.

Beispiel 3.

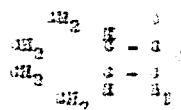
114 Gewichtsteile 4-Undecolacton



werden bei 60 bis 70° mit Serrfluorid gesättigt. Die Aufnahme an Serrfluorid beträgt etwa 40 Gewichtsteile. Man erhält ein schmelzbares Öl, es ist in einem Vakuum von etwa 20 mm Hg-Druck nicht umgesetztes destillierbar.

Beispiel 4.

50 Gewichtsteile Hexahydrophthalide



werden bei 60 bis 70° mit Borfluorid gesättigt, wobei die bei 62° schmelzende, kristallisierte Produkt entsteht, das aus 1 Mol Laktol 1 Mol Borfluorid enthält. Es ist in einem Vakuum von 1 mm Quecksilberdruck nicht unzersetzt destillierbar.

Beispiel 5.

Man löst 50 Gewichtsteile Cumarin in 100 Gewichtsteilen Methylenchlorid und sättigt die Lösung bei 40° mit Borfluorid. Es scheiden sich bald weisse hygroskopische Kristalle aus. Ein grosser Teil des Umsetzungsproduktes bleibt in Lösung und kann daraus durch Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen werden. Das Umsetzungsprodukt schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 152°.

Beispiel 6.

Man leitet in eine Lösung von 49 Gewichtsteilen Phthalid ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) in 200 Gewichtsteilen Tetrachlorkohlenstoff bei 60° Borfluorid ein, bis die Gewichtszunahme 32 Gewichtsteile beträgt. Man erhält 49 Gewichtsteile eines weissen kristallinen Körpers. Beim Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs erhält man weitere 25 Gewichtsteile der Anlagerungsverbindung. Die schmilzt bei etwa 80 bis 84° unter Zersetzung und ist nicht unzersetzt destillierbar.

Patentanspruch. *Pat. 776 97*

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Borfluorids, dadurch gekennzeichnet, dass man Borfluorid mit Laktonen zusammenbringt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

zweifach.

LA 116000 16238

FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft

LUDWIGSHAFEN A. RH.

am 10. Juni 1943

Neuer Patentspruch

Es ist bekannt, aus Darstellung von Verbindungen des Bariums, welches gekennzeichnet, dass man Bariumchlorid, Bariumbromid, Bariumjodid, auf Laktone einwirken lässt.

FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft

Handwritten signature

ausgegeben

FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

4134

Patentabteilung

11822

Hauptlabor.

I.G. FARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

11822

Hauptlabor.

16. Feb. 1942

An das
Reichspatentamt
Berlin.

Mr. J. Kopp

Patentabt. Z/K. 16. Febr. 1942.

I 65 789 Ivo/12a.
Verf. z. Herst. von Verbindungen des Borfluorids.
Erscheid. vom 8. Okt. 1941.

Wir bitten, die Seite 1 der Anmeldung durch die neue Seite 1 zu ersetzen und der weiteren Prüfung den neuen Patentanspruch zu Grunde zu legen. Wir haben die gewünschten ergänzenden Angaben über die Art der Umsetzungen, bei denen die Verfahrensprodukte verwendet werden können, gemacht. Hinsichtlich der Umsetzungsbedingungen enthielt schon der vorherige Anspruch genügend genaue Angaben, da die Vereinigung der beiden Ausgangskomponenten genügt, um die Bildung der Anlagerungsverbindungen zu bewirken; da sie in der Wärme erfolgen kann, haben wir diese Eventualmassnahme in den Anspruch aufgenommen.

Die verlangten Stoffproben übersenden wir mit gleicher Post.

I. G. FARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlagen:

Neue Seite 1 (2fach).
Neuer Patentanspruch (2fach).
Stoffprobenverzeichnis.
Stoffproben (gesondert).

gez. Holdermann oga. Kleber

Durchschlag

16. Feb. 1942

4135

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung

*19. Feb. 1942
H. Kropfer*

Dr. Kröb/Ma. 12. Februar 1942

O. 2. 11 822 - I 65 789 IVe/12q.

(Ihr Entwurf vom 16. Januar 1942)

Wir sind zu dem Entschluss gekommen, die Verwendung des Butyrolasten-Borfluorids zu Polymerisationskatalysatoren getrennt anzumelden. (Dr. Lentzsch.)

In der neuen Beschreibung ist als Verwendungszweck anzugeben, z.B. bei der Ausführung FRIEDEL CRAFTScher Reaktionen.

gez. Kropfer

" R(eppe)

Durchschlag

4780-234-4101
P/0287

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

4136

An

Hauptlaboratorium.

Dr. H. Kropfer

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

4136

Hauptlaboratorium.

Dr. f. Krüper

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom
20.11.41

Unsere Nachricht vom

Unser Hausref

Unsere Zeichen

Patentabt. E/HA.

Ludwigshafen a. Rh.

18. Januar 1942.

Betreff

I 65 789 IVc/12 q - O.Z. 1/ 822 -

"Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Borfluorids"

Beifolgend übersenden wir Ihnen zur Prüfung und Richtig-
bestätigung eine Eingabe an das Reichspatentamt. Gleichzeitig ge-
ben wir Ihnen unter Bezugnahme auf die Besprechung zwischen den
Herren Dr. Krüper, Dr. Larttsch und Dr. Engel den Erfinderfrage-
bogen zurück mit der Bitte um Prüfung, ob er mit Rücksicht auf
die jetzt vorzunehmende Ergänzung der Anmeldung (Polymerisation
und Mischpolymerisation von Vinyläthern mit Hilfe der neuen Pro-
dukte) zu ergänzen ist. Wir bitten, ihn, gegebenenfalls nach Hin-
zufügung der entsprechenden Angaben und Unterschriftsleistung,
an uns zurückzugeben. Für die Herstellung von Anlagerungsverbin-
dungen des Borfluorids an Laktame und Imine könnte eine Zusatz-
anmeldung zu O.Z. II 822 eingereicht werden, wenn irgend eine technische
Verwendbarkeit für die Produkte angegeben werden kann. Die Patent-
fähigkeit könnte damit begründet werden, dass es überraschend ist,
dass sich solche Anlagerungsverbindungen bilden. Wir bitten, uns
gegebenenfalls einen entsprechenden Anmeldeentwurf zuzusenden.

11.12.41

Engl

Anlagen.

4136 1302-436-4100
PACB

Dr. f.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

*22. Nov. 1941
mit 6 Substanzproben
anatomischer Technik*

Dr. Kröb/E. 20. Nov. 1941

D.P.-Anmeldung J. 65 789 IVa/12a - O.2. 11 822.
Amtsbescheid des Reichspatentamts vom 8.10.1941.

Der Bescheid des Prüfers vom 5.10.1941 fordert neue Änderungen und nähere Angaben über den Verwendungszweck der des Anspruches der erhaltenen Verbindungen obwohl die Bekanntmachung in der vorliegenden Form der Anmeldung mit dem Bescheid vom 28.6.1941 bereits in Aussicht gestellt war. Infolge der Klassenänderung verlangt der neue Prüfer die Ergänzungen.

Nähere Angaben über die Art der Umsetzung vermag Herr Dr. GATH zu geben. Vielleicht kann man die Feststellung von Herrn Dr. GATH, die Borfluoridverbindungen für Polymerisationskatalysatoren zu verwenden, mit in die Anmeldung hineinnehmen. Wir bitten Sie deshalb nach Rücksprache mit Herrn Dr. GATH und dem Unterzeichneten diesen Vorschlag zu prüfen.

Die Bedingungen, unter denen die Darstellung vorgenommen wird, sind höchst einfach. Der Anspruch kann lauten: Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Borfluorids, dadurch gekennzeichnet, dass man Borfluorid gegebenenfalls unter Erwärmung auf Laktone einwirken lässt.

Wir haben auch festgestellt, dass die Laktame und die Imine Borfluorid Additionsverbindungen mit Borfluorid ergeben. Eine brauchbare Verwendung haben wir bis jetzt nicht feststellen können. Wir bitten Sie zu prüfen, ob die Darstellung dieser Körper unter das Zusatzverhältnis fällt.

Proben von Anlagerungsverbindungen von Borfluorid an Butyrolakton, Methylbutyrolakton und Cumarin fügen wir bei.

Anlagen!

gez. Kröber
" N(iemann)

Durchschlag

2025 204-441
P.1022

Reichspatentamt

Gez. E. B. 11. 10. 1941
Aktenzeichen: 11 822
Anzahl: 11 822

6138

Reichspatentamt

Berlin S.E. 61, den 2. Oktober 1941

Anmeldungsnummer: 65-789 IVc/ 12g

Beschreiber:

I.G. Farbenindustrie A.-G.

Ludwigshafen a.Rh.

Hauptlaboratorium

Zeichnung: O.2. 1182

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen drei Monaten sich zu äußern.

Die sachliche Äußerung auf diesen Bescheid ist nur in einfacher Ausfertigung einzureichen; für neue Unterlagen (Beschreibung, Ansprüche, Zeichnungen) sind dagegen 2 Ausfertigungen erforderlich.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Die vorliegende Anmeldung wird von jetzt ab in Klasse 12g, Gruppe 24 behandelt.

Hinsichtlich des angegebenen Verwendungszweckes wird die Anmelderin aufgefordert, noch nähere Angaben über die Art der Umsetzungen, bei denen die Verfahrensprodukte Verwendung finden sollen, zu machen.

Im Anspruch sind noch nähere Angaben über die Bedingungen, unter denen die Umsetzungen vorgenommen werden sollen, zu machen.

Außerdem sind die vorschriftsmäßigen Substanzproben einzureichen.

Prüfstelle für Klasse 12g.

Dr. Gante

Im 13. Januar

15. Okt. 1941

St. 145
1941-50000

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

11822

Patentabteilung

5. Aug. 1941

Hauptlabor.

in das
Feichspatentamt
Berlin.

Herrn Direktor Dr. Roppo
H. R. Roppo

Patentabt. S/K.

5.2.41

I 65 789 IVb/121.
V.z.H. von Verbindungen des Borfluorids.
Bescheid vom 28. Juni 1941.

Mit der für die Bekanntmachung vorgeschlagenen
Fassung der Anmeldung sind wir einverstanden und übersenden
das dem Bescheid vom 28. Juni d.J. beiliegende Stück der
Anmeldung beifolgend unverändert zurück.
Die Erfindernennung liegt bei.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft

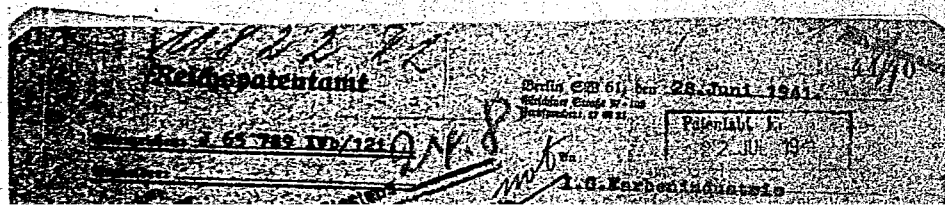
gez. ppa. Kleber ppa. Schöenberg

P. 1.352 305.
Erfindernennung.

5. AUG 1941

BYL 1074-234-41

Durchschlag



Reichspatentamt

Berlin, C 23 61, am 28. Juni 1941.

Patentamt

Patentamt

2. Juli 1941

1. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

Ludwigshafen a. Rh.

Herrn Direktor Dr. Hoppe

Auf die Eingabe vom 12. Mai 1941.

Auf Grund der weiteren Prüfung kann die Bekanntmachung der Anmeldung nach § 23 des Patentgesetzes in Aussicht gestellt werden.

Für die ausliegenden Unterlagen wird die aus der Anlage ersichtliche Fassung vorgeschlagen. Mit den Änderungen wolle sich die Anmelderin

binnen zwei Monaten

einverstanden erklären und entweder die Anlage unverändert zurückgeben oder zwei Reinschriften der hier alsdann anbehaltlichen Anlage einreichen. Falls Reinschriften nicht eingebracht werden, wird zur öffentlichen Auslegung das die Änderungen als solche enthaltende Stück benutzt werden, wodurch auch die geänderten Stellen für jedermann erkennbar werden. Wenn das Einverständnis nicht ausgesprochen werden, so ist der Widerspruch eingehend zu begründen.

Im Falle des Einverständnisses hat die Anmelderin die nach § 26 Absatz 6 des Patentgesetzes erforderlichen Erklärungen binnen obiger Frist abzugeben. Patentamtliche Kosten entstehen dadurch nicht.

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

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12

Dr. H. Demian 7.

Pat. H. 22 Sept. 41

Falsch: 22 Sept 41. 4141
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

11822

Patentabteilung

Hauptlabor.

12. Mai 1941

An das
Reichspatentamt
Berlin.

Patentabt. H/K.

12. Mai 41.

J. 65 789 IVb/12 1.
V.S.H. von Verbindungen des Borfluorids.
Bescheid vom 26. Febr. 1941.

Beifolgend übersenden wir die gewünschte Neu-
beschreibung. Der Ausdruck "Phthalid" ist eindeutig. Es handelt
sich dabei, wie auch in Beispiel 6 ergänzend angegeben wurde,
um die Verbindung $\text{CH}_2\text{-O}$; vgl. z.B. "Bernthsen, Lehrbuch

CO

der organischen Chemie", 1919, Seite 491, unter 2.

Wir bitten, die Bekanntmachung der Anmeldung nunmehr
zu beschliessen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Kleber ppa. Schüßberg

Neubeschreibung (2fach).

12. Mai 1941

Durchschlag

650-1282-500-4110
P. 1001

Reichspatentamt

Berlin G 51, den 26. Februar 1941.
Geführte Sache Nr. 12
Verfahren Nr. 12 1

J. 65 789 IVb/12 1

Reichspatentamt

Berlin G23 61, den 26. Februar 1941.
Sachbearb. Dr. K. H. K.
Verf. Dr. K. H. K.

Anmeldungs-Nr. 65 789 I 7b/ 12 1

Zu Firma I.G. Farbenindustrie

Akt.-Ges.

a Ludwigshafen a. Rh.

Die Erfindung besteht aus dem Gegenstande und dem Verfahren, welches durch die Erfindung geschützt wird.

Erfindungsgegenstand: 1/152

Erfindungsgegenstand: 1/152
Erfindungsgegenstand: 1/152
Erfindungsgegenstand: 1/152

Patent-Nr. 11 822

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen drei Monaten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Die Anmelderin wolle neue zusammenhängende, den Berichtigungen und Nachträgen entsprechende Unterlagen einreichen und dabei klarstellen, welches Material im Beispiel 6 als Ausgangsprodukt angewendet worden ist.

Die Bekanntmachung der Anmeldung kann alsdann in Aussicht gestellt werden.

Prüfstelle für Klasse 12 1

Dipl.-Ing. Demmler

40/

7.5.

Im 20. Juni

11822

früher

27. Nov. 1940

An das
Reichspatentamt
Berlin.

Dr. G. Chapiro

Patentabt. E/K.

I 65 789 IVb/12 i.
Verf. u. Herst. von Verbindungen des Borfluorids.
Besch. vom 22. April 1940.

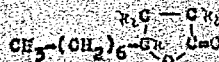
Wir bitten, das in der Anmeldung enthaltene Beispiel als Beispiel 1 zu bezeichnen und die folgenden weiteren Beispiele in die Anmeldung aufzunehmen.

Beispiel 2.

Man leitet Borfluorid in 220 Gewichtsteile γ -Valerolacton bis zur Sättigung ein. Die Temperatur steigt allmählich auf 60 bis 65° und es werden etwa 154 Gewichtsteile Borfluorid aufgenommen. Das erhaltene dickflüssige Öl siedet unter 20 mm Hg bei 110 bis 111°, wobei nur geringe Mengen Borfluorid abgespalten werden. Die Ausbeute beträgt etwa 90 % der Theorie.

Beispiel 3.

114 Gewichtsteile 4-Undecalacton



werden bei 60 bis 70° mit Borfluorid gesättigt. Die Aufnahme an Borfluorid beträgt etwa 40 Gewichtsteile. Man erhält ein schmelzbares Öl. Es ist in einem Vakuum von etwa 20 mm Hg nicht unzersetzt destillierbar.

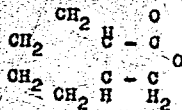
Beispiel 4.

50 Gewichtsteile Hexahydrophthalid

Durchschlag

11-22-20-20-20-20

27. Nov. 1940



werden bei 60 bis 70° mit Borfluorid gesättigt, wobei ein bei 62° schmelzendes, kristallisiertes Produkt entsteht, das auf 1 Mol Lacton 1 Mol Borfluorid enthält. Es ist in einem Vakuum von 1 mm Quecksilberdruck nicht unzersetzt destillierbar.

Beispiel 5.

Man löst 50 Gewichtsteile Cumarin in 100 Gewichtsteilen Äthylenchlorid und sättigt die Lösung bei 40° mit Borfluorid. Es scheiden sich bald weisse hygroskopische Kristalle aus. Ein grosser Teil des Umsetzungsproduktes bleibt in Lösung und kann daraus durch Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen werden. Das Umsetzungsprodukt schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 152°.

Beispiel 6.

Man leitet in eine Lösung von 49 Gewichtsteilen Phthalid in 200 Gewichtsteilen Tetrachlorkohlenstoff bei 60° Borfluorid ein, bis die Gewichtszunahme 32 Gewichtsteile beträgt. Man erhält 49 Gewichtsteile eines weissen kristallinen Körpers. Beim Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs erhält man weitere 25 Gewichtsteile der Anlagerungsverbindung. Sie schmilzt bei etwa 80 bis 84° unter Zersetzung und ist nicht unzersetzt destillierbar."

Wir bitten ferner, auf Seite 1, Absatz 2, Zeile 3, vor "unzersetzt" einzufügen "zum Teil".

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

zweifach.

254-2118-2024-123

Durchschlag

Patent-Abteilung!

13. Nov. 1940

2.11.40

Dr. Krö/ir. 12. Nov. 1940.

O.Z. 11822 - Deutschland.

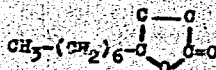
Verfügung des Reichspatentamts vom 22. April 1940.

Beifolgend erhalten Sie weitere Beispiele für O.Z. 11822.

Beispiel 2.

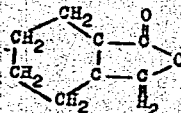
220 Teile γ -Valerolaktone werden mit BF_3 gesättigt. Die Temperatur steigt allmählich auf $60-65^\circ$. Es werden etwa 154 g aufgenommen; Theorie 149 g. Das erhaltene dickflüssige Öl siedet unter 20 mm bei $110-111^\circ$. Ausbeute ca. 90%. Nur geringe Mengen BF_3 werden abgespalten. Die Formel stimmt auf die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{BF}_3$.

Beispiel 3.



114 g 4-Undecalacton werden bei $60-70^\circ$ mit BF_3 gesättigt; es werden ca. 40 g aufgenommen. Das Reaktionsprodukt ist ein zähflüssiges Öl, das im Wasserstrahlvakuum nicht unzersetzt destillierbar ist.

Beispiel 4.



bei $60-70^\circ$.

50 Teile Hexahydrophthalid werden mit BF_3 gesättigt, wobei ein kristallinisches Reaktionsprodukt vom Fp. 62° entsteht. Die Aufnahme an BF_3 beträgt 1 Mol. Das Produkt ist bei 1 mm Vakuum nicht unzersetzt destillierbar.

Beispiel 5.

50 g Coumarin werden in 100 g CH_2Cl_2 gelöst und mit BF_3 bei 40° gesättigt. Es scheiden sich bald weisse Kristalle aus. Ausbeute

-/-

Durchschlag

An Patent-Abteilung!

Betr.: O.Z. 11822 - Deutschland.

12.11.40

II

4146

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

An Patent-Abteilung!

12.11.40 II

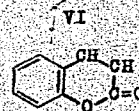
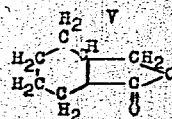
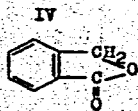
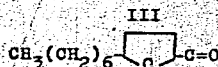
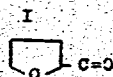
Betr.: O.Z. 11822 - Deutschland.

39 g, sehr hygroskopische Kristalle. Im Filtrat befindet sich ein grosser Teil gelöst. Das Reaktionsprodukt hat einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als Cumarin (67°). Es schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 152° . Die Analyse zeigt einen Gehalt von 26,3% F gegenüber 26,7% der Theorie.

Beispiel 6.

49 g Phthalid werden in 200 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 60° Borfluorid eingeleitet. Es scheiden sich bald weisse Kristalle aus. Zunahme 32 g (Theorie 24,8), Ausbeute 49 g. Der Rückstand enthält nach dem Verdampfen des CCl_4 weitere 25 g der Additionsverbindung. Die Substanz schmilzt bei etwa $80-84^\circ$ unter Zersetzung und ist nicht unzersetzt destillierbar. $K_{p17} \text{ mm} / 152-153^\circ$ unter teilweiser Abspaltung von BF_3 .

Es wurden von Laktonen folgender Konstitutionen die Anlagerungsverbindungen hergestellt:



Damit dürfte die Allgemeingültigkeit der Reaktion sichergestellt sein.

*Mr. Krömer
(Rippe)*

Durchschlag

Reichspatentamt

Berlin SW 61, 100
 Telefon: 2401-10
 Telegraf: 2401

22. April 1940.

Registrierung: 5 55 785 IV 3/12 1

Reichspatentamt

Samstag, den 22. April 1940.

22. April 1940.

Samstag, den 22. April 1940.

Samstag, den 22. April 1940.

Samstag, den 22. April 1940.

J 65 785 IV/12 1

Samstag, den 22. April 1940.

Samstag, den 22. April 1940.

I. G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

Frankfurt a. M.

Samstag, den 22. April 1940.

Samstag, den 22. April 1940.

Auf die Eingabe vom 29. Januar 1940.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen 2 w e 1 Monaten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Die Anmelderin wolle noch zur Stütze des Allgemein

Hauptanforderung - 3. 3. 40 auf weitere gerichteten Anspruches durch Einreichung weiterer ausdehnender Ausführungsbeispiele glaubhaft machen, das pelletierte Feston durch 2 Blöcke zusammenbringen mit durch und kristallisierte Verbindungen der HF, mit diesen Festonen ergeben.

Auf Grund der vorliegenden Unterlagen erscheint der auf 3. 3. 40 gerichtete, umfassende Anspruch nicht gewährt und die Bekanntmachung der Anmeldung nicht möglich.

Prüfungsstelle für Klasse 12 1.

Samstag, den 22. April 1940.

Samstag, den 22. April 1940.

Samstag, den 22. April 1940.

Samstag, den 22. April 1940.

Samstag, den 22. April 1940.

Samstag, den 22. April 1940.

Samstag, den 22. April 1940.

Samstag, den 22. April 1940.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4148
Patentabteilung

11822

Hauptlabor.

31.1.40

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Patentabt. E/K.

29. Januar 1940.

I 65 789 IVb/12 1.
Verfahren von Verbindungen des Borfluorids.
Maschld von 19. Dez. 1939.

Vir bitten, die im beifolgenden Nachtrag enthaltene Richtigstellung in der Anmeldung vorzunehmen. In der Patentschrift 513 414 ist ein Verfahren zur Ausführung Friedel-Crafts-scher Reaktionen beschrieben, bei dem man anstelle von Aluminiumchlorid o. dgl. Borhalogenide oder deren Additionsverbindungen verwendet. Hieraus liess sich aber nicht entnehmen, dass man aus Laktomen und Borfluorid überhaupt Additionsverbindungen zueinander kann. Es ist bisher nicht bekannt geworden, dass esterartige Verbindungen fähig sind, Borfluoride zu kristallisierten Verbindungen zu addieren. Somit ist es überraschend, dass beim Zusammenbringen von Borfluorid mit Laktomen Anlagerungsverbindungen entstehen. Das Überraschende dieses Reaktionsverlaufs reicht allein aus, um die Patentfähigkeit des angemeldeten Verfahrens zu begründen. Dass hierbei einfachen Zusammenbringen der Komponenten genügt, um die Verbindungen zu erzeugen, steht der Patentierung nicht entgegen. Wenn es auch selbstverständlich sein mag, Verbindungen, die sich umsetzen sollen, zusammenzubringen, dann ist es doch keineswegs selbstverständlich, gerade Laktone mit Borfluorid zu vereinigen.

244-2516-20004-120

Durchschlag

31. Jan 1940

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

11822
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

- 2 -

11822

Bei der oben geschilderten Sachlage ist es nicht erforderlich, die Patentfähigkeit des Verfahrens auf einen besonderen oder speziellen Verwendungszweck der Produkte zu stützen.

Wir bitten, die Bekanntmachung der Anmeldung zu beschliessen.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Schönberg ppa. Kleber

Nachtrag (2fach)

854-8516-200M-129

Durchschlag

4150
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

11822

I 65 789 EVb/12 1.

4150

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

11822

J 65 789 IVb/12 1.

29. Januar 1940. E/K.

Nachtrag.

Sir bitten, auf Seite 1 in der ersten Zeile nach der
Formel "Laktanen" zu ersetzen durch "Laktone" und in Zeile 4
von unten nach dem Komma einzufügen "die unter Mitverwendung
von Laktanen ausgeführt werden,".

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Schönberg ppa. Kleber

Zweifach.

654-8116-2004-179

Durchschlag

4151

Reichspatentamt

Berlin NW 61, den 19. Dezember 1939
Einschreib. Nr. 97.103
Genehmigung: 17.48.21

Anmelder: J 65 789 IVb/121

Erfinder:

In die I.G. Farbenindustrie

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 19. Dezember 1939
 Geschäftsz. Nr. 97-103
 Fernsprecher: 17 42 1

Anmelder: J. 65 789 IVb/121

Erfinder:

Überförmige Angaben sind bei allen Angaben
 und Zeichnungen erforderlich.

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Borfluorids
 Patentamt: 12 1 Berlin
 Geschäftsz. Nr. 97-103
 Fernsprecher: 17 42 1

in die I.G. Farbenindustrie
 Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen a. Rh.

Jhr Zeichen: Pat. Abt. O. Z. 11822 H/R.

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend
 „Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Borfluorids“ eingegangen am 12. Oktober 1939.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse
 121 durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mit-
 geteilt, binnen

zwei Monaten
 sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Da es lediglich selbstverständlich ist, zwecks
 Herstellung von Additions- bzw. Komplexverbindungen die
 einzelnen Verbindungen zusammenzubringen, kann auch in
 dem beanspruchten Verfahren zur Herstellung von Ver-
 bindungen des BF_3 mit Laktone etwas Erfinderisches
 nicht gesehen werden.

Additionsverbindungen des BF_3 sind übrigens
 als Katalysatoren schon allgemein bekannt (vergleiche
 z.B. die deutsche Patentschrift 513 414 der Klasse 120
 Gruppe 1/01) so daß auch in der Verwendung der verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen ein patentbegründendes Merkmal nicht erblickt werden kann, zumal auch irgend-
 ein besonderer oder spezieller Verwendungszweck in
 den eingereichten Unterlagen nicht offenbart ist.

Das Vorliegen einer patentfähigen Erfindung
 kann daher nicht anerkannt und die Be. anntmachung
 auch nicht in Aussicht gestellt werden.

Prüfungsstelle für Klasse 121

Hauptlaboratorium - 2. 1. 40

451
 der Ausarbeitung bis spätestens
 1. 1. 40
 falls bis dahin eine schriftliche Äußerung
 nicht erfolgt, wird die Verantwortung
 für die technische und grundsätzliche Erledigung
 mit übernommen

Patentamt

Einschreiben

351. Pat. 45
 11. 12. 39 50000

Dipl.-Ing. Demmer

Hu

23. Febr 40

Feb 23 Feb 40

Hauptlaboratorien

Keywords: *Stressors, Job satisfaction, Turnover*

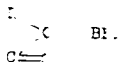
Fritz Schepert, Robert Strick, August v. Schuler, Carl Ebert, Fritz von Baur, Christine Krenkel, Harry v. Schütz
 Otto Anker, Ben Seligmann, Ernst Weyl, Heinrich Strödel, Bernhard Zeit, Paul Hoffing, Otto Jäger, Charlotte v.
 Wilhelmsen, Otto Schütz, Hermann Wolff, Hans Weller, Ernst Weyl-Johann, Carl Weyl.

Vorsitzender des Ausschusses: Carl Bosch.

Mr. J. Edgar Hoover, Director, Federal Bureau of Investigation, Washington, D. C.

Ludwigshafen a.Rh., den 11. Oktober 1939
H/I.

Es wurde gefunden, dass man zu kristallisierten Verbindungen des Borfluorids mit Laktonen von der Formel:



gelangen kann, wenn man Laktone mit Borfluorid zusammenbringt.

Die Reaktion verläuft am besten bei Temperaturen um 30 bis 50°, doch bilden sich die Verbindungen auch bei höheren und niedrigeren Temperaturen. Die Verbindungen sind unzersetzt im Hochvakuum destillierbar. So siedet die Borfluoridverbindung des Butyrolaktons unter 0,05 mm Druck bei 75°.

Es können auch Verbindungen des Borfluorids, z.B. das Borfluoridhydrat, angewandt werden.

Die Verbindungen können als wohldefinierte Verbindungen des Borfluorids als Katalysatoren, insbesondere bei Umsetzungen, mit Vorteil Verwendung finden.

Beispiel.

Man leitet in Butyrolakton Borfluorid ein; die Temperatur steigt sich auf etwa 40° und nach einiger Zeit erstarrt

19. Okt 1939

die Masse zu einem Brei. Man saugt dann von dem nicht umgesetzten Butyrolakton ab und erhält die feste Verbindung in einer Ausbeute von etwa 80%. Sie ist in überschüssigem Butyrolakton löslich, unlöslich in Benzin und Chlorkohlenwasserstoffen. Ihr Erstarrungspunkt liegt bei etwa 60 bis 62°.

Patéantanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Borfluorids, dadurch gekennzeichnet, dass man Borfluorid mit Laktomen zusammenbringt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

TITLE PAGE

11842

Oct. 1939 - Feb. 1942 Verfahren zur Herstellung von
Stickstoffhaltigen Erzeugnissen.
Preparation of nitrogen-
containing products.

Frame Nos. 4154 - 4184

4154

Reichspatentamt

Berlin 23 61, den 10. Februar 1942
Erfindung Nr. 2-65 466 IVc/12p
Bekanntmachung 17 61 21

W.
Firma

4154

Reichspatentamt

Berlin 3361, den 10. Februar 1942
Erteilungsschein Nr. 124
Anzahl der Blätter 11/12

Antrag Nr. 65 866 IVc/12p

Firma
I.G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen a. Rh.

Erfindungsbereich: Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Erzeugnissen

Erfindungsgegenstand

11.3.42

Dr. Krikorian
H. Krikorian

Schluss

Die Patentsmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Frankfurt a. M. ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 12p, Gruppe 15 mit der Bezeichnung:
Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Erzeugnissen.

Anmeldetag ist der 25. 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. Wegen Zahlung der Bekanntmachungsgebühr a. A. u. f. für die Aussetzung auf längstens drei Monate bedarf es einer Begründung.

Zur Auslegung sind bestimmt unter Genehmigung der beantragten Änderung der Beschreibung:

Erfindernennung, eingegangen am 22. November 1941.

Schutzerstreckungserklärung Böhmen und Mähren, eingegangen am 2. August 1940.

Beschreibung und 1 Potentspruch, eingegangen am 22. November 1941.

Prüfungsstelle für Klasse 12p

Donle

11.3.42

Handwritten signature: H. Krikorian

Patentamt
10.3.42

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4155

11842

Hauptlabor,

An das
Reichspatentamt
Berlin.

Dr. Krzikalla

Pickemier

Patentabt. B/K.

20.11.1941.

I 65 866 IVc/12 p.
V.a.H.v. stickstoffhaltigen Erzeugnissen.
Bescheid vom 24. Okt. 1941.

Beifolgend übersenden wir zwei Reinschriften der
Anmeldung, die im wesentlichen mit der von der Prüfungsstelle
vorgeschlagenen Fassung übereinstimmen. Lediglich in der
ersten Zeile des dritten Absatzes der Beschreibung haben wir
in Übereinstimmung mit den von der Prüfungsstelle im Absatz 1
und im Anspruch vorgenommenen Änderungen "alkylierende Mittel"
durch "alkylierende und aralkylierende Mittel" ersetzt.

Die Erfindernennung liegt bei.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann

gez. i.V. Krzikalla

Krubschreibung (2fach).
Erfindernennung.

21 NOV 1941

Durchschlag

4156

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

11842

I 65 856 IVc/12 p.

24. Okt. 1939.
10. Nov. 1941. u/K.

Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Erzeugnissen.

Es wurde gefunden, dass man wertvolle, wasserlösliche, stickstoffhaltige Erzeugnisse erhält, wenn man die durch Kondensation von Ammoniumsalzen, Formaldehyd und anderen Aldehyden, gegebenenfalls in Anwesenheit von Harnstoff, erhältlichen stickstoffhaltigen Erzeugnisse mit alkylierenden oder aralkylierenden Mitteln behandelt.

Die Herstellung der Ausgangsstoffe für das vorliegende Verfahren kann nach den Angaben in den Patenten 688 302 oder ... (Anmeldung I 65 913 IVc/39a) erfolgen.

Designierte alkylierende und aralkylierende Mittel sind beispielsweise Dialkylsulfate, Toluolsulfonsäurealkyl- und -aralkylester, Alkyl- und Aralkylhalogenide, wie Äthylbromid, Isobutylbromid, Benzylchlorid, -Chlormethylnaphthalin, ferner Chloracetan, Chloracetophenon und auch Alkylenchlorhydrine, wie Äthylenchlorhydrin, sowie Alkylendioxyde, wie Äthylendioxyd und Äthylendioxyhydrin.

Die Umsetzung kann in Wasser oder auch in anderen Lösung- und Verdünnungsmitteln bei gewöhnlicher oder nach er-

höher Temperatur vorgezogen werden.

Die neuen Erzeugnisse, die in guter Ausbeute, meist in 80 bis 95 % der Theorie, erhalten werden, sind basischer als die Ausgangsstoffe und besitzen diesen gegenüber eine erhöhte Fällwirkung für wasserlösliche saure Verbindungen. Sie sind daher besonders zum Fixieren von Farbstoffen oder zur Verbesserung der Vasschtheit von mit substantiven Farbstoffen gefärbten pflanzlichen Fasern geeignet. Auch als Egalisiermittel für basische Farbstoffe sind die neuen Erzeugnisse brauchbar.

Die in den nachstehenden Beispielen erwähnten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

Es 210 Teilen einer nach Beispiel 2, Absatz 2, des Patents 668 302 erhaltenen wässrigen Lösung des Kondensationsprodukts aus Ammoniumchlorid, Formaldehyd und Acetaldehyd, gibt man nach dem Neutralisieren mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur 39 Teile Benzylchlorid und erhitzt die Mischung etwa 20 Stunden unter Rühren auf 80 bis 85°. Dann läßt man erkalten, trennt die aus Benzylalkohol und nicht umgesetztem Benzylchlorid bestehende, obere ölige Schicht ab und erhält so eine braune wässrige Lösung des neuen Erzeugnisses, die man ohne weiteres verwenden kann, z. B. als Egalisiermittel für basische Farbstoffe. Durch Zusatz einer wässrigen Lösung von Zinkchlorid kann man das neue Erzeugnis oder auch als Zinkchlorid-Doppelsalz abscheiden und es so in Form eines Pulvers der Verwendung zuführen.

Ein ähnliches Erzeugnis erhält man, wenn man anstelle

Durchschlag

von Benzylchlorid Äthylbromid als alkylierendes Mittel verwendet. Ebenso kann man mit gleichem Erfolg auch die wässrige Lösung des nach dem Beispiel 1 des Patents ... (Anmeldung I 65 315 IVa/39a) aus Ammoniumsulfat, Formaldehyd, Acetaldehyd und Harnstoff erhältlichen Erzeugnisses benutzen.

Beispiel 2.

In 720 Teile einer nach Beispiel 2, Absatz 1 des Patents 683 302 erhaltenen wässrigen Lösung des Kondensationsprodukts aus Ammoniumchlorid, Formaldehyd und Acetaldehyd lässt man nach dem Neutralisieren mit Natronlauge im Verlaufe von 3 Stunden bei 20° unter Rühren 140 Teile Dimethylsulfat einfließen, wobei man dafür Sorge trägt, dass das Umsetzungsge-
misch durch Zugabe von Natronlauge stets alkalisch ist. Nach Beendigung der Fällung versetzt man etwa vorhandenes über-
schüssiges Dimethylsulfat durch mehrstündiges Erhitzen auf 50°, sättigt mit Natriumchlorid und fällt das neue Erzeugnis durch Zusatz einer 50%igen wässrigen Zinkchloridlösung in Form des Zinkchloriddoppelsalzes aus. Nach der üblichen Aufarbeitung er-
hält man so ein gelbliches, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Beispiel 3.

Da 630 Teilen der nach dem Beispiel 1 des Patents ... (Anm. I 65 315 IVa/39a) erhaltenen wässrigen Lösung eines Kondensationsprodukts aus Ammoniumsulfat, Formaldehyd, Acet-
aldehyd und Harnstoff gibt man, nachdem man die Lösung mit Natronlauge auf einen p_H -Wert von 3 bis 6 eingestellt hat, 84 Teile Benzylchlorid und erhitzt das Reaktionsgemisch 10 Stunden.

Durchschlag

lang unter lebhaftem Rühren auf 35 bis 90°. Nach dem Erkalten trennt man die ölige Schicht ab, die aus nicht umgesetztem Benzylchlorid besteht. Die erhaltene wässrige Lösung lässt sich ohne weiteres als Egalisiermittel verwenden. Man kann aber auch daraus das feste Chlorhydrat gewinnen oder das Zinkchlorid Doppelsalz ausfällen. Das erhaltene Umsetzungsprodukt ist ein vorzügliches Egalisiermittel für basische Farbstoffe.

Ein ähnliches Erzeugnis erhält man, wenn man anstelle des oben genannten Kondensationsprodukts 750 Teile eines Kondensationsprodukts aus Ammoniumsulfat, Formaldehyd und Propionaldehyd verwendet.

Beispiel 4.

310 Teile der nach Patent 688 302, Beispiel 2, Absatz 1. hergestellten Lösung werden durch Zugabe von 30 Teilen Natronlauge (40°Bé) vorsichtig neutralisiert. Dann lässt man langsam unter Rühren und Erwärmen auf 60° 100 Teile Äthylenchlorhydrin Zutropfen und gibt langsam 160 Teile 40%ige Natronlauge zu. Die erhaltene Lösung ist ohne weiteres als Egalisiermittel verwendbar.

Beispiel 5.

355 Teile der nach Patent 688 302, Beispiel 2 unter Ersts des Acetaldehyds durch die Äquimolekulare Menge Propionaldehyd hergestellten Lösung des Kondensationsprodukts aus Ammoniumchlorid, Formaldehyd und Propionaldehyd werden mit Natronlauge neutralisiert. Dann lässt man langsam unter Rühren und Erwärmen auf 70 bis 80° 50 Teile Benzylchlorid zufließen und rührt das Gemisch bei 80° 10 Stunden lang. Die Lösung wird

Durchschlag

4160

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

11842

neutralisiert und lässt sich ohne weiteres als Fixiermittel verwenden.

Beispiel 6.

335 Teile der nach Patent 688 302, Beispiel 2 unter Ersetz des Acetaldehyds durch die äquimolekulare Menge Butyraldehyd hergestellten Lösung des Kondensationsprodukts aus Ammoniumchlorid, Formaldehyd und Butyraldehyd werden mit Natronlauge neutralisiert und dann zusammen mit 96 Teilen Benzylchlorid 10 Stunden lang auf 70 bis 80° erwärmt. Das erhaltene Kondensationsprodukt ist als Fixiermittel verwendbar.

Beispiel 7.

390 Teile der nach Beispiel 3 des Patents 688 302 hergestellten Lösung des Kondensationsprodukts aus Ammoniumchlorid, Formaldehyd und Phenylacetaldehyd werden mit Natronlauge neutralisiert und dann zusammen mit 60 Teilen Benzylchlorid 10 Stunden lang auf 90° erwärmt. Das Umsetzungsprodukt lässt sich als Fixiermittel verwenden.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher, stickstoffhaltiger Erzeugnisse, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Kondensation von Ammoniumsalzen, Formaldehyd und anderen Aldehyden, gegebenenfalls in Anwesenheit von Harnstoff, erhaltene stickstoffhaltige Erzeugnisse mit alkylierenden oder aralkylierenden Mitteln behandelt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann gez. I. V. Krzikalla

Beifuge.

Durchschlag

4161

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 24. Oktober 1941
Sachbearbeiter: 57-103

4161

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 24. Oktober 1941
Einschreibungs-Nr. 103
Bauspenden: 17 48 11

Antrag-Nr.: J 65 866 IVc/ 12

Name des:

I. G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen a/Rh.

Unterzeichnet hat bei dem Einspreisen
und Betrachten unterschrieben.

Dr. Erzkalla

Dr. Erzkalla
Dr. Erzkalla
Dr. Erzkalla

Der Zeichen: 11 842

Auf die Eingabe vom 9. August 1941.

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

Für die auszulegenden Unterlagen wird die aus den
Anlagen ersichtliche Fassung vorgeschlagen. Mit den An-
derungen, welche sich die Anmelderin

binne eines Monats

einverstanden erklären und entweder die Anlagen unverän-
dert zurückgeben oder zwei Reinschriften der hier als
dann entzerrlichen Anlagen einreichen. - Falls Reinschriften nicht eingereicht werden, wird zur öffentlichen
Auslegung 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 eingehend zu begründen.

Im Falle des Einverständnisses hat die Anmelderin die nach § 26 Absatz 6 des Patentgesetzes erforderlichen Erklärungen binnen obiger Frist abzugeben.

Hierfür gelten die anliegenden Bestimmungen.

Patentamtliche Kosten entstehen dadurch nicht.
Erfolgt die Abgabe der Erklärungen nicht oder unvollständig, so kann die Anmeldung nicht bekanntgemacht werden und es ist mit ihrer Zurückweisung zu rechnen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12

Dr. Donle

30

1 Beschreibung P-A-Nr. 546 003, 1 Nachtrag P-A 569 458

Zur Prüfung bis spätestens 19.11.

Falls bis dahin eine schriftliche Äußerung
nicht vorliegt, können die die Verantwortung
für eine unrichtige und geschädigte Erledigung
nicht übernommen werden.

Patentabteilung.

G.D.S.

Einschreiben

Kst. Pat. 45
10.1941.50000

4162

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4162

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

11 842

9. Aug. 1941

Hauptlabor

An das
Reichspatentamt
BerlinDr. Krzikalla
Hickinger

Patentabt. S/H

9. August 1941

I. 65 866 Ito/3pc
V. z. H. von stickstoffhaltigen Erzeugnissen.
Bescheid vom 12. Mai 1941

Vir haben die in der Anlage beschriebenen Vergleichsversuche ausgeführt, aus denen sich die Überlegenheit der nach dem angemeldeten Verfahren erhältlichen Produkte über die Produkte nach der Patentschrift 671 704 ergibt. Eine Mustertafel mit Vergleichsfärbungen liegt bei.

Vir bitten, die aus dem Nachtrag ersichtlichen Änderungen in der Anmeldung vorzunehmen. Da die Produkte meist nicht isoliert werden, sondern ihre bei der Herstellung entstehenden Lösungen als Fixiermittel verwendet werden und somit die Wirksamkeit dieser Lösungen, nicht aber ihr gewichtsmäßiger Gehalt an Alkylierungsprodukt interessiert, ist in der Mehrzahl der Fälle von genauen Ausbeuteangaben abgesehen worden. Wir haben aber eine auf die Ausbeute bezügliche Angabe in die allgemeine Beschreibung aufgenommen.

Der Nachtrag enthält auch die verlangten weiteren Beispiele.

Die verschrifteten Stoffproben übersenden wir mit gleicher Post.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gsz. ppa. Kleber ppa. Schönberg

Anlagen:
Nachtrag 2fach
Versuchsbericht
1 Mustertafel
Stoffprobenverzeichnis
Stoffproben (gesondert)

Durchschlag

ST-101-23-21
P. 101

4163

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

4163
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patent-Abteilung

Hauptlaboratorium

11. Juli 1941
Zurück an Reich
1174

Dr. Fli/b 8. Juli 1941.

O. S. 11 842 - I. 65 866 IVc/39 c.
Verfügung des Reichspatentamts vom 12.5.41.

In der Anlage überreichen wir Ihnen eine in der Sonderbeilage erläuterte Farbtafel in doppelter Ausfertigung, aus der klar ersichtlich ist, dass die durch die deutsche Patentschrift 671 407 bekannten Gerbstofffixierungsmittel aus Ammoniumsalzen, Harnstoff und Formaldehyd ^{den} beanspruchten quaternären basischen Fixierungsmitteln aus Ammoniumsalz, Formaldehyd und Acetaldehyd klar unterlegen sind.

Weiterhin überreichen wir Ihnen wunschgemäß noch weitere Beispiele, in denen folgende Aldehyde verwendet sind:

Propionaldehyd, Butyraldehyd, Phenylacetaldehyd.

Die erhaltenen Ansbeuten lassen sich nur ungenau abgeben, da die wässrigen Reaktionsmischungen meistens als solche verwendet werden.

Schliesslich überreichen wir Ihnen noch die vorschriftsmässigen Substanzproben.

gez. Flickinger ✓
" R(eppe)

Anlagen: v

976.004 (1)
FRIED

Durchschlag

4164
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patent-Abteilung.

Hauptlaboratorium

Dr. Fli/b

8.7.41. I

O. S. 11 842 - I. 65 866 IVc/39 c.

Patent-Abteilung.

Dr. Flil/b

8.7.41.

I

O.E. 11 842 - I. 65 866 IVc/39 o.

Sonderbeilage zur Färbetafel.

Vergleich mit dem in der Patentschrift 671 704 angeführten Gerbstofffixierungsmittel.

Baumwolle wurde in der für das Färben mit substantiven Farbstoffen üblichen Weise mit 4 % Baumwollschwarz E extra (Schultz, Farbstofftabellen 1931) gefärbt.

Muster I.

Die gefärbte Baumwolle wurde nachbehandelt mit einer Lösung von 3 g je Liter des Kondensationsproduktes, das man erhält nach den Angaben des D.R.P. 671 407, wobei das Produkt direkt nach Beendigung der Kondensation und anschließender Neutralisation für die Herstellung der Nachbehandlungslösung verwendet wurde. Die Probe wurde anschliessend 24 Stunden lang bei 20° zusammen mit unbehandelter Baumwolle in Wasser eingelegt.

Muster II.

Die gefärbte Baumwolle wurde nachbehandelt mit einer Lösung von 3 g je Liter des in Beispiel 1 der vorliegenden Anmeldung genannten Kondensationsproduktes. Die Probe wurde anschliessend 24 Stunden in Wasser eingelegt.

Weiterhin bitten wir, noch folgende Beispiele aufzunehmen:

Beispiel 5.

335 Gewichtsteile des Kondensationsproduktes aus Ammoniumchlorid, Formaldehyd und Propionaldehyd werden mit 40 cem NaOH (N=100) neutralisiert. Dann lässt man langsam unter Rühren und Erwärmen auf 70-80° 56 Gewichtsteile Benzylchlorid Zutropfen und lässt bei 80° 10 Stunden weiterrühren. Die Lösung wird neutralisiert und lässt sich ohne weiteres als Fixierungsmittel verwenden.

Beispiel 6.

335 Gewichtsteile des Kondensationsproduktes aus Ammoniumchlorid, Formaldehyd und Butyraldehyd werden mit 50 cem NaOH (N=100) neutralisiert und dann 10 Stunden mit 56 Gewichtsteilen Benzyl-

-/-

Durchschlag

95-294-411
P. 227

4166

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung,

Dr. Flä/b

8.7.41.

II

O.S. 11 842 - I. 65 866 IVc/39 O.

chlorid bei 70-80° behandelt. Das erhaltene Kondensationsprodukt ist ebenfalls als Fixierungsmittel verwendbar.

Beispiel 7.

390 Gewichtsteile des Kondensationsproduktes aus Ammoniumchlorid, Formaldehyd und Phenylacetaldehyd werden mit 45 ccm NaOH (N=100) neutralisiert und dann mit 60 g Benzylchlorid 10 Stunden auf 90° erhitzt. Das Reaktionsprodukt lässt sich als Fixierungsmittel verwenden.

Durchschlag

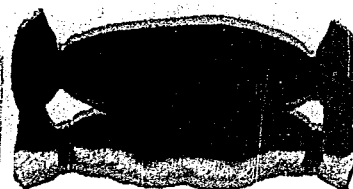
4166

O.Z. 11 842.

L. 65 866 IVe/39 c.

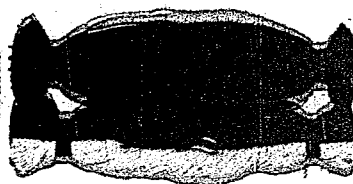
1988/80

Wasserprobe über Nacht.



1988/91

Wasserprobe über Nacht.



2529-000-309

4167

Reichspatentamt

Berlin ZB 61, den
Entf. Nr. 102
Ansprech. 12. 04. 41

12. Mai 1941

4167

Reichspatentamt

Berlin ZD 61, den
Schriftliche Nr. 105
Botschaft 1. 4. 41

12. Mai 1941

Antragzeichen: J. 65 866 IVc/ 32. c

Erfinder:

Technische Assistenten des Reichspatentamts
und Sachverständigen.Schiedsamt, Amtsgericht 1. 1. 1. 1.
Zuständige: Dr. J. J. J. J.
Antrag: 20/1 bei der Reichspatentamt
als Sachverständiger, Berlin.

Na

I.G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen a/Rh

Ihr Zeichen: 11 842

Hauptlaboratorium

Dr. Krzikalla
HilfenAntrag
Herrn Dr. J. J. J. J.
Z. 105
Ung. 1. 1. 1. 1.

Auf die Eingabe vom 10. August 1940.

Man hat schon Gerbstoff/Fixierungsmittel aus Ammoniumsalzen, Harzstoffen und Formaldehyd hergestellt (vgl. die Patentschrift 671 704 der Klasse 39 c, Beispiel 1). Die Vorteile, welche die Verfahrensprodukte diesen bekannten Produkten gegenüber aufzuweisen haben, sind anhand von Vergleichsversuchen glaubhaft nachzuweisen.

Sodann sind noch Beispiele einzureichen, in denen nicht nur mit Acetaldehyd, sondern mit anderen Aldehyden gearbeitet wird. In sämtlichen Beispielen sind die erzielten Ausbeuten zahlenmäßig anzugeben.

Schließlich sind die vorschriftsmäßigen Substanzproben einzureichen.

Frist: drei Monate.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.
Prüfungsstelle für Klasse 39 c

Dr. J. J. J. J.
Dr. J. J. J. J.

20

Pat. 45
3. 1941 50000

4168

4168

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

Abschrift

O.Z. 11842

Reichapatentant

Berlin, den 21. März 1941.

Dr. Kraikalla
H. Kump

Die am 25. Oktober 1939 eingegangene Patentanmeldung
 J 65 866 IVc/12p trägt infolge Klassenänderung nunmehr das
 Aktenzeichen J 65 866 IVc/39c Gr. 5.
 Es ist in Zukunft bei allen Eingaben ohne Kürzung genau
 anzugeben.

Prüfungsstelle für Klasse 12 p
 gez. Unterschrift

Hauptlaboratorium

24.41

2. April 1941

P. 863

Durchschlag

4169

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

11842

4169

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

11842

Hauptlabor.

Dr. Krzikalla

P. K. Krzikalla

16. AUG. 1940

An das
Reichspatentamt
Berlin.

Patentabt. E/K.

16.8.40

I. 65 866 IVa/12 p.
V. S. H. von stickstoffhaltigen Erzeugnissen.
Bescheid vom 10. Januar 1940.

Wir bitten, der weiteren Prüfung die beifolgende Neubeschreibung zu Grunde zu legen. Die Anmeldung ist nunmehr auf die Alkylierung solcher Produkte gerichtet, die durch Kondensation von Ammoniumsalzen mit Formaldehyd und anderen Aldehyden, gegebenenfalls in Anwesenheit von Harnstoff, erhältlich sind. Die Alkylierung derartiger Produkte ist in den entgegengehaltenen Literaturstellen (Berichte d. Dtsch. Chem. Ges. Band 68, Seiten 113 bis 120; Arch. d. Pharmazie Band 255, Seiten 261 ff. und Band 264, Seiten 65 ff.) nicht beschrieben und es liess sich auch aus ihnen nicht entnehmen, dass sich solche Produkte durch ausgezeichnete Fällwirkung für wasserlösliche saure Verbindungen auszeichnen, worauf ihre hervorragende Eignung zum Fixieren von Gerbstoffen, zum Verbessern der Waschechtheit substantiver Färbungen und zum Egalisieren von Färbungen mit basischen Farbstoffen beruht (vgl. letzten Absatz der Beschreibung).

Die Bezugnahme auf die Anmeldung I 59 596 IVa/8 m ist gestrichen worden, so dass sich die Lieferung eines Beispiels für die Alkylierung eines nach dieser Anmeldung erhältlichen Produkts erübrigt. In die Anmeldung sind weitere Beispiele aufgenommen worden, von denen eines die Alkylierung eines nach

Durchschlag

16. AUG. 1940

64-514-2284-33

4170

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

- 2 -

11842

der Anmeldung I. 60 291 IVa/12 p., jetzt DRP 688 302, erhaltenen

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

- 2 -

4170

11842

Der Anmeldung I 60 291 Ivc/12 p, jetzt DRP 688 302, erhaltenen Produkts erläutert (Beispiel 4). Beispiel 3 erläutert, wie verlangt, die Alkylierung eines Kondensationsprodukts aus Ammoniumsulfat, Formaldehyd, Acetaldehyd und Harnstoff. Eine beispielesmäßige Angabe über die Alkylierung eines solchen Produkts war übrigens bereits im letzten Absatz des Beispiels 1 der ursprünglichen Unterlagen enthalten.

Die Bezugnahme auf die Anmeldung I 65 300 VI/40a beruhte darauf, dass uns das Reichspatentamt ursprünglich irrtümlich dieses Aktenzeichen für die Anmeldung I 65 315 Ivc/12 o angegeben hatte. Die Bezugnahme wurde richtiggestellt.

Wir bitten, die Bekanntmachung der Anmeldung nunmehr zu beschliessen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez.: Heidebrunn ppa. Braun

Neubeschreibung (2fach).

654 4516-2214-128

Durchschlag

4171

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung!

14. März 1940

4171

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

Patent-Abteilung!

14. März 1940

E/X.

8.3.40

Dr. Dm/fr.

12. März 1940.

O.Z. 11842 - Deutschland.

Da in Ber. 68 (1935) auch bereits die Behandlung einer durch Kondensation von Ammoniumchlorid, Formaldehyd und Acetophenon erhaltenen Base mit Jodmethyl beschrieben ist, schlagen wir folgende neue Fassung des eingeschränkten Patentanspruchs vor:

"Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher, stickstoffhaltiger Erzeugnisse aus den durch Kondensation von Ammonsalzen, Formaldehyd und anderen Aldehyden, gegebenenfalls in Anwesenheit von Harnstoff, erhältlichen stickstoffhaltigen Erzeugnissen, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Erzeugnisse mit alkylierenden Mitteln behandelt."

Alle Beispiele können in der Anmeldung verbleiben. An dem aus der Anmeldung ausgeschiedenen Teil sind wir nicht mehr interessiert, da ja lediglich noch ein Verwendungsrecht darauf erhältlich ist und es fraglich ist, ob gegenüber O.Z. 10339 ein wesentlicher Vorteil nachgewiesen werden kann.

pp. Forstmann
(Christkalla)
(Rapp)

Durchschlag

4172

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

As Hauptlabor.

4172

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

An Hauptlabor.

Mr. Dr. Brückner
" *Schulze*

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
Dr. Br./Ri.	2.2.40.	E/R.	11.2.40

Betreff O.Z. 11642.

Zu Ihrem Schreiben vom 27.v. Mts. bemerken wir folgendes:

In den Entgegnungen, die in dem Bescheid vom 10. Januar 1940 genannt sind, sind nicht nur Alkylierungsprodukte solcher Kondensationsprodukte beschrieben, die sich von Aminen etc. ableiten (ausser der von Ihnen erwähnten Veröffentlichung auch noch im Archiv der Pharmazie, Band 255, Seite 275), sondern auch Alkylierungsprodukte von Kondensationsprodukten, die sich von Ammonsalzen ableiten (vgl. hierzu Berichte Band 68 (1935), Seite 113, Zeile 4 von unten). Bei diesem Sachverhalt ist eine Einschränkung in der von Ihnen vorgeschlagenen Weise nicht möglich. Soll die Anmeldung weiterverfolgt werden, so müsste u.E. versucht werden, die Anmeldung auf eine Verwendungsmeldung umzustellen. Es käme die Verwendung der beschriebenen Alkylierungsprodukte für das Fixieren von Gerbstoffen und die Verbesserung von Färbungen in Frage, wobei es allerdings zweifelhaft ist, ob beide Verwendungen in einer Anmeldung beansprucht werden können. Ein solcher Versuch kann gemacht werden. Wir bitten Sie um Äusserung bzw. um Besprechung.

K.B.S.

H

Eapl

8. März 1940

10-4428-158-342/1000007K

4173

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

Patentabteilung

1940

4173

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

Patentabteilung

28. Feb. 1940

Dr. Dr./Ri.

27. Februar 1940

O.3. 11842 - J. 65 866 Ivo/12 p.Verfügung des Reichspatentamtes vom 10. Januar 1940.

Im Archiv der Pharmazie 1926 Seite 69 unten und Seite 71 unten wird eine ^{hier}Kondensation von salzsaurem Methylamin, Formaldehyd und Aceton erhaltene Base mit Jodmethyl behandelt. Durch diese Massnahme ist der Anspruch bereits vorweggenommen. Wir schlagen daher vor, den Anspruch auf Ammonsalze einzuschränken. Er hat dann etwa folgende Fassung:

(Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher, stickstoffhaltiger Erzeugnisse aus den durch Kondensation von Ammonsalzen, Formaldehyd und anderen organischen Carbonylverbindungen, die an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom mindestens ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom aufweisen, gegebenenfalls in Anwesenheit von Harzstoff, erhältlichen stickstoffhaltigen Erzeugnissen, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Erzeugnisse mit alkylierenden Mitteln behandelt.)

An Grund des eingeschränkten Anspruchs erübrigt sich ein Beispiel in dem die Alkylierung eines gewissen Anmeldeung J. 59 596 (O.2.10339) erhaltenen stickstoffhaltigen Kondensationsproduktes beschrieben ist. Die übrigen gewünschten zusätzlichen Beispielen geben wir Ihnen anbei in der Sonderbeilage.

Als Ausgangsstoffe können die in der Anmeldung J. 60 291 (O.2.10484) und J. 65 300 (O.2.11 621) genannten benutzt werden.

Anlage

Durchschlag

4174

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

Sonderbeilage zu Memo an Patentabteilung

27.2.40

Dr. Dr./Ri.