

Patent-Abteilung  
Neuanmeldung No. 622.

1.12.39 Dr. Ph/E. II

In Beispiel 1, 2 und 3 wurde das gleiche Ausgangsolefin mit folgenden Daten verwendet: H = 200, JZ = 33, Sdp. 114 - 240°/12 mm. Für die Beispiel 4 und 5 wurde das Synthesöl fraktioniert und zwei Fraktionen der Sulfierung unterworfen. Nach Rücksprache mit Herrn Dr. MICHAEL, Hochdruckversuche, von dem wir das Ausgangsmaterial erhielten, wurden die Olefine durch Umsetzung eines Kohlenoxyd/Wasserstoffgemisches unter etwa 20 atm. Druck bei Temperaturen oberhalb 300° durch Überleiten über einen Eisensinterkontakt gemäss O.Z. 10 824 = J 61 591 IVd/12 o hergestellt. Wir bitten Sie, dies gegebenenfalls zur Charakterisierung der Olefine in den weiteren Beispielen aufzunehmen.

Wir möchten Sie weiterhin bitten, als wesentlichen technischen Fortschritt unserer Neuanmeldung anzuführen, dass es mit Hilfe dieser Olefinsynthese gelingt, stets gleichwertige Produkte zu erhalten, was bei der Darstellung von Crackolefinen nicht möglich ist. Wir verweisen Sie in diesem Zusammenhang auf die Anmeldung H 134 701 IVd/12 o der Märkischen Seifenindustrie, Witten, Ruhr, insbesondere auf Seite 1, Absatz 2, 2. Hälfte und letzter Absatz, und bitten Sie, in ähnlicher Weise zu argumentieren. Es wurde hier offenkundig die Gleichmächtigkeit der durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff erhaltenen Endserzeugnissen als wesentlicher technischer Fortschritt aufgeführt und vom Prüfer als solcher auch anerkannt:

Zu Ihrer Orientierung über die Güte der nach unserer Anmeldung erhaltenen Produkte übersenden wir Ihnen die Photokopie eines Memos der Coloristischen Abteilung vom 29. 11. 1939 H 1741 Syntheso-Cl schwefelsaures Natrium betreffend. H 1741 ist gemäss dem Beispiel 1 unserer Anmeldung hergestellt. Beachtenswert ist vor allem die Entfettung, die bereits mit 1 g/ltr. erzielt wird. Produkt 606 B ist ein aus Crackolefin durch Sulfierung hergestelltes Standardprodukt der Batafischen. H. 1521 ist ein in praktisch der gleichen Weise wie H 1741 (gemäss unserer Anmeldung) hergestelltes Crackolefinsulfonat. Das Ausgangsmaterial wurde seinerzeit von Dr. ~~Oppau~~ Oppau, bezogen und war durch

*K. Oppau*

-/-

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. <sup>4365</sup>  
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung  
Merkmalung No. 622.

1.12.39

III  
Dr. Fh/E.

Cracken von Weichparaffin RIEBECK hergestellt worden. Dieses Crackolefin hatte folgende Daten: M = 216, JZ = 117, Sdp. 98-164°/0,4 - 1,2 mm.

Falls Sie es als vorteilhaft betrachten, den nach unserer Anmeldung erzielten technischen Fortschritt in den ersten Unterlagen an das Reichspatentamt mitzuteilen, bitten wir Sie, die Zahlen des beiliegenden Befundes der Coloristischen Abteilung zu verwenden. Es wäre dann allerdings wünschenswert, die Molekulargewichte in den Beispielen 1 bis 3 zu streichen, da das Molekulargewicht des dort bzw. für H 1521 verwendeten Ausgangsmaterials nicht genau übereinstimmt. Obwohl die Werte des Molekulargewichtes der beiden Ausgangsstoffe innerhalb der Fehlergrenze liegen, könnte der Prüfer doch Anstoss nehmen. In diesem Zusammenhang ist jedoch zu bedenken, dass H 1521 allein auf Grund des höheren Molekulargewichtes eine Überlegenheit gerade als Waschmittel über H 1741 aufweisen müsste.

gez. Fürhäuser

" Spæth

" Krz(Ikalla).

Anlage I

377-2043108  
**Durchschlag**

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. <sup>4365</sup>  
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

III

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

4365

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung  
Hebeanmeldung No. 622.

1.12.39

III  
Dr. Fh/E.

Cracken von Weichparaffin RIEBECK hergestellt worden. Dieses Crackolefin hatte folgende Daten:  $M = 216$ ,  $JZ = 117$ , Sdp.  $98-164^{\circ}/0,4 - 1,2$  mm.

Falls Sie es als vorteilhaft betrachten, den nach unserer Anmeldung erzielten technischen Fortschritt in den ersten Unterlagen an das Reichspatentamt mit einzurichten, bitten wir Sie, die Zahlen des beiliegenden Befundes der Colortistischen Abteilung zu verwenden. Es wäre dann allerdings wünschenswert, die Molekulargewichte in den Beispielen 1 bis 3 zu streichen, da das Molekulargewicht des dort bzw. für H 1521 verwendeten Ausgangsmaterials nicht genau übereinstimmt. Obwohl die Werte des Molekulargewichtes der beiden Ausgangsstoffe innerhalb der Fehlergrenze liegen, könnte der Prüfer doch Anstoss nehmen. In diesem Zusammenhang ist jedoch zu bedenken, dass H 1521 allein auf Grund des höheren Molekulargewichtes eine Überlegenheit gerade als Waschmittel über H 1741 aufweisen müsste.

gez. Fühbuser

" Spaeth

" Krz(Ikalla).

Anlage!

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

An

Hauptlaboratorium

4365  
Dr. Krz(Ikalla)



I. G. Ludwigshafen  
Patent-Abteilung

4367

Hauptlager.

Unsere Zeichen:  
Lu/C.

Tag  
29.11.39.

Blatt  
2

halten als nicht für ausreichend. Zum mindesten müsste in der von uns vorgesehene Weise ebenso wie in Beispiel 1 das mittlere Molekulargewicht und die Jodzahl und überall auch die Herstellungsweise angegeben werden. Eine Anführung des Siedebereichs (zusätzlich oder anstelle der anderen Kennzahlen) wäre natürlich auch möglich. Wenn es sich bei allen 3 Beispielen um denselben Ausgangskohlenwasserstoff handelt, möchten wir vorschlagen, dies durch entsprechende Hinweise in den Beispielen 2 und 3 klarzustellen. In diesem Fall wäre natürlich die Anfügung der von uns gewünschten Angaben nicht notwendig. Dagegen wäre es dann richtig, noch das eine oder andere Beispiel einzufügen, bei dem ein Kohlenwasserstoff von anderen Kennzahlen als Ausgangsstoff dient.

gez. Luber  
Schönberg  
Holdermann.

Anlage.

0294/2023. 7. XI. 2003.

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

4368

Patent-Abteilung.

Patent-Abteilung.

22. Nov. 1939

Dr. Ph/fr. 21. November 1939.

Neuanmeldung.

In der Anlage übersenden wir Ihnen den Entwurf zu einer Neuanmeldung

"Verfahren zur Herstellung von organischen Sulfierungsprodukten".

Diese Anmeldung kann u.E. unter Umständen als Zusatzanmeldung zu O.Z. 6509 eingereicht werden. Dabei wäre allerdings zu bedenken, dass gegen diese Anmeldung von verschiedenen Seiten Einspruch erhoben wurde, sodass das Schicksal dieser Anmeldung noch ziemlich ungewiss erscheint.

Wir möchten nicht verschmähen, Sie darauf zu verweisen, dass die in unserer Neuanmeldung beanspruchten Olefine, die bei der Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffes anfallen, ein ausserst billiges Ausgangsmaterial darstellen und von dem Anspruch unserer Anmeldung O.Z. 6509 - Deutschland nicht umfasst werden.

Ausserdem zeichnen sich diese so erhaltenen Sulfierungsprodukte gegenüber den aus den Paraffinen der Kohlenwasserstoffsynthese durch Sulfochlorierung erhaltenen Produkten noch dadurch aus, dass sie <sup>meist</sup> nicht hygroskopisch sind.

*Dr. Ph.*  
*fr.*

Anlage.

**Durchschlag**

278-224-179

Entwurf.

Lu., den 21. November 1939.  
Dr. Ph/fr.

Entwurf.

Lu., den 21. November 1939.  
Dr. Ph./fr.

Neuanmeldung.

Verfahren zur Herstellung von organischen Sulfierungsprodukten.

Es wurde gefunden, dass man wertvolle als Imprägnier-, Lösungs-, Netz-, Weichmachungs-, Emulgiermittel und dergl. geeignete Produkte herstellen kann, wenn man hochmolekulare aus der katalytischen Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck stammenden, ungesättigten Kohlenwasserstoffe sulfoniert.

Als Ausgangsmaterial kommen ungesättigte, hochmolekulare, im wesentlichen oberhalb 250°, zweckmässig oberhalb 300° siedende olefinische Kohlenwasserstoffe in Betracht, die bei der Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs erhältlich sind.

Die durch diese katalytische Hydrierung erhaltenen Produkte werden mit Sulfonierungsmitteln, wie Schwefelsäure,

**Durchschlag**

-/-

278-304-379

Schwefelsäureanhydrid, Oleum oder Chlorsulfonsäure, behandelt. Je nach den bei der Sulfonierung angewandten Arbeitsbedingungen, z.B. Temperatur, Art des Sulfonierungsmittels, Reaktionsdauer, Anwendung von wasserentziehenden Mitteln, Lösungsmitteln und dergl. werden Schwefelsäureester oder echte Sulfonsäuren oder Gemische beider gebildet. Es kann unter Umständen vorteilhaft sein, nach der nach der Sulfierung erfolgten Neutralisation des Sulfierungsgutes, einige Zeit alkalisch am Rückfluss zu kochen, da die bei der Sulfierung gebildeten wasserunlöslichen Dialkylsulfate auf diese Weise zerstört werden, wodurch aus einem Molekül Dialkylsulfat ein weiteres Mol wasserlösliches Sulfierungsprodukt erhalten wird. Naturgemäß ist es nicht erforderlich, dass der bei der Sulfierung verwendete ungesättigte Kohlenwasserstoff frei von paraffinischen Bestandteilen ist. Diese können vielmehr nach der Sulfierung und Neutralisation in üblicher Weise, z.B. mit 50%igen Alkohol und Petroläther, vom Sulfierungsprodukt abgetrennt werden.

**Durchschlag**

-/-

und Neutralisation in üblicher Weise, z.B. mit 50%igen Alkohol  
und Petroläther, vom Sulfierungsprodukt abgetrennt werden.

**Durchschlag**

-/-

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

43<sup>7/6</sup>

Man erhält nach dem vorliegenden Verfahren Produkte, die wasserlöslich sind und sich zur Herstellung von Emulsionen, beispielsweise für die Imprägniertechnik oder besonders als Wasch-, Netz- oder Egalisiermittel, beim Färben von Stoffen aller Art eignen; sie können ferner als Ersatzmittel für sulfonierte Fette und Öle in der Textilindustrie gebraucht werden.

Beispiel 1.

100 g eines bei der Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs unter Druck erhaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffes (J. Z. 93, M = 200) werden bei 0-5° in 50 g Monohydrat unter Rühren im Verlaufe einiger Minuten eingetroppt. Es wird für kurze Zeit bei 10-15° nachgerührt, auf Eis gegossen und mit Lauge neutralisiert. Durch Aufnehmen in 50%igen Alkohol und Ausschütteln mit Petroläther kann das Sulfierungsprodukt frei von paraffinischen Bestandteilen bzw. Dialkylsulfaten erhalten werden.

**Durchschlag**

-/-

Eine Erhöhung der Ausbeute kann dadurch erfolgen, dass nach der Neutralisation mit etwas überschüssiger Lauge noch einige Zeit am Rückfluss gekocht wird. Die Aufarbeitung erfolgt in der bereits beschriebenen Weise.

Die erhaltenen Produkte besitzen eine sehr gute Netz- und Schäumwirkung und ein hervorragendes Waschvermögen und sind nicht hygroscopisch.

Beispiel 2.

In 50 g Essigsäureanhydrid werden bei 0-5° 50 g Monohydrat eingetroppt. In diese Aceto-Schwefelsäure werden bei ca. 10° 100 g eines bei der Hydrierung von Kohlenoxyd erhaltenen Kohlenwasserstoffes eingetroppt und ca. 3 Stunden bei 15° nachgerührt. Das Reaktionsgut wird nach Zusatz von 500 ccm Wasser sauer verkocht. Die Aufarbeitung bzw. Abtrennung des Sulfonierungsproduktes erfolgt in üblicher Weise. Das erhaltene

Durchschlag

Durchschlag

-/-

4373  
L.G. FARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium  
- 5 -

Sulfierungsprodukt besitzt auch in saurer Lösung hervorragende Eigenschaften als Textilhilfsmittel.

Beispiel 3.

100 g eines bei der Hydrierung von Kohlenoxyd unter Druck erhaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffes werden mit einem bei 0-5° bereiteten Gemisch aus 75 g Chlorsulfonsäure und 500 ccm Äther bei 0-5° sulfiert. Es wird einige Zeit bei 10-15° nachgerührt, auf Eis gegossen, neutralisiert und in üblicher Weise das Sulfierungsprodukt von geringen Mengen nicht sulfierter Anteile befreit. Das erhaltene Produkt besitzt ein sehr gutes Netz- und Waschvermögen.

Durchschlag

-/-

87

-/-

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4374  
Hauptlaboratorium

- 6 -

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Sulfonierungsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man die bei der Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs erhaltlichen ungesättigten Kohlenwasserstoffe sulfoniert.

Durchschlag

A

F

F

E

T

Y

Δ

4375

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

Patent-Abteilung!

6.8.40.

Dr. Ph/fr.

12. August 1940.

O. Z. 11893 - Auslandspatentierung.

Wir bitten Sie, diejenigen Länder festzustellen, in denen die nach O. Z. 11893 erhältlichen Produkte durch unsere Verwendungsanmeldung O. Z. 5527 genügend geschützt sind. In den wichtigeren Ländern, in denen wir keinen umfassenden Verwendungsschutz dieser Produkte besitzen, ist es u. B. von grosser Wichtigkeit zu versuchen, die in O. Z. 11893 beschriebene Herstellung zu schützen.

*M. Fuchs*  
*(Stamm)*

XXX-104-308

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen

4376

An

Hauptlaboratorium.

**Sehr erlig!**

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Hausruf

Unsere Zeichen  
Ar/Bo.

Ludwigshafen a. Rh.  
23. Aug. 1940.

O.Z. 11 893 - Auslandspatentierung.

Wir machen darauf aufmerksam, dass der Antrag auf Auslandspatentierung mindestens 4 Monate vor Ablauf der Prioritätsfrist in unseren Händen sein muss.

Demgemäss bitten wir Sie, uns den Auslandsfragebogen zu O.Z. 11 893 umgehend zuzusenden.

1076-728-1534-430  
K2000218

23. Aug. 1940  
P. 1592

I. G. Ludwigshafen  
Patentabteilung

4377

An

Hauptlaboratorium

*Skalla*

I. G. Ludwigshafen  
Patentabteilung

4377

An  
Hautlaboratorium.

Dr. Krzikalla  
Dr. Hansmann

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht von	Unsere Zeichen	Tage
Dr. Ph/Ri.	27. 7. 40	LR/EL	24. Sept. 40
Betreff <u>O.Z. 11 893 - Anmel. Nr. 21. 1. 1940</u>			

Wir halten - besonders in Anbetracht der Tatsache, dass das amerikanische Patentamt still - standeslos in den Ver. Staaten ein. ... den berührten Stand der Technik (vgl. vgl. ... Reichspatentamt vom 22.4.1940) für ... (übrigens nicht begründeten) Vorschlag vom 27.1.40 von der Einreichung einer Anmeldung abzuraten.

Wenn Sie jedoch eine Anmeldung in den Ver. Staaten für unbedingt erforderlich halten und es Ihnen verantworten zu können, dass die nötigen Beweise ausgegeben werden, bitten wir, Ihren Vorschlag ausführlich zu begründen, da wir sonst unter Aufgabe zureichender Gründe die zuständigen Reichsstellen um die Erlaubnis zur Einreichung von Auslandsanmeldungen angehen müssen.

Im Übrigen scheint die Zahl der zu nennenden Erfinder sehr gross. Erfahrungsgemäss leidet die Gültigkeit von amerikanischen Patenten, wenn eine grössere Zahl von Erfindern genannt wird, wir bitten daher um Prüfung (falls doch eine Anmeldung in Amerika in Betracht kommt), ob wirklich alle genannten sechs Herren bei der Ausarbeitung des Verfahrens essentiell tätig waren.

Ihre Äusserung erwidern wir am besten 30. September.

gez. Sch(önberg)

gez. Luber

*Handwritten signature*

19. 7. 40  
24. Sep. 1940

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. <sup>4378</sup>  
Hauptlaboratorium

Patentabteilung

La/SI.

24. 9. 43

Dr. Brühl.

1. Okt. 1943

C. P. 11 893 - USA-Anmeldung.

Wir nehmen Bezug auf unser Memo vom 27.9.40 und teilen Ihnen mit, dass wir nach nochmaliger Überprüfung von einer Anmeldung in USA Abstand nehmen wollen, da in USA Cellulosefaser (Kreier) u. billiger zugänglich sind als die synthetischen Auslandsanmeldungen sind also überhaupt nicht erforderlich.

*Dr. Brühl*

FD

**Durchschlag**

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. <sup>4379</sup>  
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung!

3. Feb. 1941

O.Z. 11893 - Auslandspatentierung.

Dr. Ph./fr. 31. Januar 1941.

Aufgrund des Standes der Technik hatten wir von einer Auslands-  
patentierung unserer O.Z. 11893 Abstand genommen.

Bei der Bearbeitung der Anmeldung O.Z. 11893, wie sie <sup>durch die</sup> ~~aufgrund der~~  
Verfügung des deutschen Prüfers vom 22. IV. 1940 notwendig war, hat  
sich gezeigt, dass sich einige Gründe anführen lassen, die u. E.  
zu einer wesentlichen Verstärkung der Patentfähigkeit von O.Z.  
11893 führen. Es war zunächst möglich, gegenüber dem Stand der  
Technik einen deutlichen Fortschritt nachzuweisen. Bei der Sulfo-  
nierung eines Crack- bzw. Synthesolefins mit dem gleichen Siede-  
bereich (149-190° / 10 mm) zeigt es sich, dass die echten Sulfon-  
säuren aus den Synthesölen im Wollwaschvermögen den Sulfonsäuren  
der Crackolefine überlegen sind, während bei den Schwefelsäure-  
estern bei praktisch gleichem Wollwaschvermögen eine ähnliche  
Überlegenheit in der Feinwäsche auf mit natürlichem Strassen-  
schmutz imprägnierten Wollstoff besteht.

Aus dem Schrifttum ist weiterhin bekannt, dass die aus der Kohlen-  
oxydhydrierung stammenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe eine  
grössere Menge Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette enthalten,  
und dass diese letzteren (Isoparaffine) mit den Olefinsulfonaten  
unter Bildung höhermolekularer gesättigter Kohlenwasserstoffe im  
Sinne einer Alkylierung reagieren können, sodass die Sulfonierung  
der aus der Kohlenoxyd-Hydrierung stammenden höhermolekularen  
Olefine überraschend ist.

Aus den eben angeführten Gründen und aus der Tatsache, dass auch  
in Auslande die Kohlenoxyd-Hydrierungssolefine in den nächsten  
Jahren zugänglich werden können, erscheint es uns notwendig, die  
Frage der Auslandsanmeldung von O.Z. 11893 spätestens vor Auslegung  
der deutschen Anmeldung nochmals einer Nachprüfung zu unterziehen,  
besonders auch im Hinblick darauf, dass die so erhaltenen Produkte  
infolge ihres billigen Einstandes und ihrer guten Eigenschaften  
bestimmt eine grosse technische Bedeutung erlangen werden.

**Durchschlag**

*H. P. (Kohlenoxyd) H. P. (Sulfonierung) H. P. (Alkylierung)*

I.G. Ludwigshafen

Hauptlaboratorium

Dr. Krzikalla  
Dr. Haussmann

31.7.43 80

W.M.

Das Zeichen des Patentschutzes von Unserem Marken- Unser Zeichen Ludwigshafen a. Rh.

Patentabt. Ha. 31. Juli 1943.

Patent O.Z. 11 893 - I 56 084 Ivd/12 o  
"H.v. organischen Schwefelsäureabkömmlingen".

Unter Bezugnahme auf unser Memo vom  
13. Mai ds. Js. bitten wir nochmals um Zusen-  
dung des ausgefüllten und unterschriebenen  
Erfinderfragebogens zu der obengenannten An-  
meldung.



220-3705-3684-23

1

*Handwritten signature*

31.7.43  
*Handwritten initials*

005009

I. G. Ludwigshafen

4384

An

Hauptlaboratorium.

Dr. Erzikalla

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Honorar

Patentabt. Ha.

Unsere Zeichen

Ludwigshafen a. Rh.  
13. Mai 1943.

Betreff G.Z. 11 893 - I 66 084 Ivd/12 o  
"Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen"  
Erfindernennung.

Unter Bezugnahme auf unsere Schreiben vom 15.9.1942 und  
1.2.1943 bitten wir nochmals dringend um umgehende Zusendung des  
ausgefüllten und unterschriebenen Erfinderfragebogens zu der oben-  
genannten Anmeldung. Wir machen darauf aufmerksam, dass mit der  
Zurückweisung der Anmeldung zu rechnen ist, wenn die Erfinder-  
nennung nicht rechtzeitig abgegeben wird.

*Kleber*

gez. K(leber).

14. Mai 1943  
*Kleber*

746-747-2014-07/9080018  
P 221

I. G. Ludwigshafen

4382

Hauptlaboratorium.

Herrn Dr. Krzikalla

in Hannover

Das Zeichen Das Handelskennzeichen Unsere Geschäftsstelle in dem Zeichen Ludwigshafen a. Rh.  
Patentabt. Lu/T 7. Mai 1943

Betreff O. Z. 11 893 - I 66 0484 IVd/12 o - Herst. v. organischen Schwefelsäureabkömmlingen.

In dem Ihnen zugesandten Bescheid des Reichspatentamts sind u. a. auch Muster der Verfahrenserzeugnisse gefordert. Wir bitten Sie, uns solche Muster möglichst bald zuzuleiten.

K.

Heiter

7. Mai 1943  
P. Meyer

1370-2013-1028-1102

O

D

A

K

87

I.G. Ludwigshafen

Dr. K. Kalle  
4383

As

Hauptlaboratorium.

Dr. Hansmann  
Dr. Kalle

Das Zeichen

Das Merkmal von

Unser Merkmal von

Unser Hinweis

Unser Zeichen

Ludwigshafen a. Rh.  
1. Februar 1943.

Patentabt. Ha.

O. Z. 11 893 - I 66 084 IVd/12 o  
"Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen".  
Erfindernennung.

Vir bitten dringend um Zusendung des ausgefüllten und unterschriebenen Erfinderfragebogens zu obiger Anmeldung. Die Frist zur Erfindernennung beim Reichspatentamt läuft am 8. ds. Mts. ab.

T. Kalle

K. Kalle

2. Feb. 1943

P. 1109

Patentamt  
1943

87

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

4384

Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

29. Aug. 1940

Dr. Fh/Hi. 27. August 1940

O.S. 11893 - Erfinder- und Auslandsfragebogen.

Wir übersenden Ihnen in der Anlage eine Aktennotiz unseres Herrn Dr. Fühmann für O.S. 11893 die Erfindernennung zu dieser Anmeldung betreffend. Die Ausfüllung des Erfinderfragebogens bitten wir Sie, bis nach der Rückkehr unseres Herrn Dr. KRZIKALLA zurückzustellen.

Wir bitten Sie, eine Anmeldung in Amerika mit dem in der Aktennotiz aufgeführten Herren als Erfinder vorzubereiten.

Anlage:

10

Durchschlag

*1/18 Fühmann  
Fühmann  
Krzikalla*

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4385

Hauptlaboratorium  
Dr. Fh/Hi.

27.8.40

Aktennotiz

Betr.: O.Z. 11 893.

Es ist bekannt, höhermolekulare Olefine zu sulfieren und als Textilhilfsmittel zu verwenden (O.Z. 5527).

In Rahmen der im Hauptlaboratorium durchgeführten Sulfochlorierung von aufhydrierten Kohlenoxydhydrationsprodukten (hydrierte Michael81e) erkannte Dr. Krzikalla, dass das nicht aufhydrierte Michael81, welches eine relativ hohe Jodsahl von beispielsweise 90-100 besitzt, sich auf Grund dieser Eigenschaft in ähnlicher Weise wie die Olefine aus Fettalkoholen oder Crackprodukten sulfieren lassen müßte. Er beauftragte deshalb Dr. Fühgässer derartige Produkte herzustellen und auszuarbeiten. Sehr wertvoll erwiesen sich dabei die Erfahrungen, die Dr. Fühgässer früher in Zusammenarbeit mit Dr. Haussmann, der im Augenblick der Bearbeitung vorliegender Anmeldung sich im Militärdienst befand, bei der Sulfierung von Crackolefinen gemacht hatte, sowie die älteren Versuchsergebnisse des Hauptlaboratoriums auf diesem Gebiet. Es gelang in Kürze ein Produkt mit sehr guten Wasch- und Netzvermögen herzustellen (vgl. Memo der Col. Abtlg. vom 29.XI. 1939). Nachdem die Güte dieses neuen Ausgangsmaterials erkannt war, wurde vor allem auch im Hinblick auf dessen niedrige Gestehungskosten eine Patentanmeldung eingereicht, da die bereits vorhandenen Patentanmeldungen der I. für diese speziell durch die Kohlenoxydhydrations gewonnene Olefine keinen ausreichenden Schutz bieten.

Durchschlag

Nach Einreichung der Patentanmeldung stellte es sich heraus, dass bereits 1 Jahr vorher die T.H.-Abteilung im Auftrage der Abtlg. Hochdruckversuche ~~schon~~ Sulfierungsprodukte aus dem gleichen Ausgangsmaterial, besonders im Hinblick des Ersatzes der Amphoseife 18 (Sulfierung mit Acetoschwefelsäure) gemacht hat. Die Versuche wurden <sup>in Auftrag von Dr. K. Lintacher (Dr. Fh/Bi) unter</sup> von den Herren Dr. Hald und ~~Dr. Schowalter, der die Versuche anstellte,~~ ausgeführt. Später wiesen die Herren Dr. Michael und Dr. Christmann darauf hin, dass sie bereits früher eine Anregung zur Sulfierung derartiger Olefine gegeben hatten.

Es sind nach unseren bisherigen Feststellungen daher als Erfinder zu nennen:

Dr. Krsikalla,  
Dr. Fühnküpper,  
Dr. Michael,  
Dr. Hald,  
( Dr. Christmann, )  
~~Dr. Schowalter,~~  
( K. Lintacher )

pp. Fühnküpper

\* vgl. L. v. Hald n. 27.9.38.

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen  
Hochdruckversuche

4387

An Herrn Dr. Krzikalla  
Hauptlaboratorium.

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
		G8/Lu. 558	11. Jan. 1940/E

Betreff OZ 11893.

Anbei übersenden wir Ihnen den mit der Patentabteilung geführten Schriftwechsel und bitten Sie, die Herren

Dr. Michael,  
Dr. Christmann

als Miterfinder zu nennen.

*Sach. Offiz. v. 25. I. 40  
mit Dr. Michael  
Christmann zusammen*

*Pin*

*11. Jan. 1940*

207-2015-226,309

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4388  
Patentabteilung

Hochdruckversuche..

Hochdruckversuche.

*H. Reiser*  
Dr. Krzikalla  
Dr. Hausmann  
Hauptlabor.

Gö.

27.12.

Lu/O.

5. Januar 1940.

O.Z. 11893.  
Erfindernennung

Unser Schreiben vom 23. November 1938 war durch eine Anfrage der Hochdruckversuche vom 11. gl. M. veranlasst, worin gefragt wurde, ob Sulfonierungsprodukte aus CO-H<sub>2</sub>-Olefinen durch die ältere Anmeldung O.Z. 6509 gedeckt seien. Aus dieser Frage, die von uns verneint wurde, ist zu entnehmen, dass bei den Hochdruckversuchen schon der Gedanke entstanden war, diese Olefine zu sulfonieren und die Sulfonierungsprodukte ähnlich benennend O.Z. 6509 als Netzmittel zu prüfen. Die Patentfähigkeit dieses neuen Vorschlags machten wir sowohl in unserem Schreiben vom 23. 11. 38 wie auch neuerdings, als uns das Hauptlaboratorium den Anmeldungsentwurf zu O.Z. 11893 geschickt hatte, davon abhängig, wie weit gegenüber Endstoffen aus Olefinen anderer Herstellungsweise ein wesentlicher technischer Fortschritt nachgewiesen werden könne. Solche Vorteile werden vom Hauptlaboratorium mitgeteilt.

Wir schlagen vor, dass Sie sich mit dem Hauptlaboratorium in Verbindung setzen und feststellen, inwieweit die Herren Dr. Michael und Dr. Christmann und das Hauptlaboratorium an der Erfindung beteiligt sind.

gez. Luber  
Schönberg  
Holdermann

Durchschlag

Hochdruckversuche

4389

*Im Auftrag des Hptlab.*

Patentabteilung.

Patentabteilung.

68/Lu.558

27. Dez. 1939/E

OZ 11 893 Erfindernennung.

In unserer Anmeldung OZ 6509 ist ein Verfahren zur Herstellung von wertvollen, als Imprägnier-, Lösungs-, Netz-, Weichmachungs- und Emulgiermittel geeigneten Produkten aus hochmolekularen, wasserstoffreichen, insbesondere paraffinischen Kohlenwasserstoffen beschrieben.

In der Anmeldung sind als Ausgangsstoffe gesättigte oder ungesättigte hochmolekulare, wasserstoffreiche, in wesentlichen oberhalb 250°C siedenden Kohlenwasserstoffe, die z.B. durch Reduktion der Oxyde des Kohlenstoffs mit und ohne Druck hergestellt sein können, erwähnt. Nach dem Anspruch dieser Anmeldung werden die Ausgangsstoffe zunächst dehydriert und die erhaltenen Produkte sulfuriert.

Nachdem wir die CO-H<sub>2</sub>-Synthese dahingehend verbessert haben, dass bei dem Verfahren selbst Produkte anfallen, die den gekrackten oder dehydrierten Fischerprodukten ähnlich sind, haben wir am 11.11. 1938 an die Patentabt. die Anfrage gerichtet, ob die Patentanmeldung OZ 6509 derart ausgelegt werden kann, dass auch die bei der CO-H<sub>2</sub>-Synthese direkt anfallenden ungesättigten Produkte unter den Anspruch der Anmeldung fallen.

Die Patentabt. hat in ihrem Memo vom 23.11.1938 die Frage verneint, da es vor dem Einreichungstag der Anmeldung OZ 6509 aus der franz. Patentschrift 654 089 bereits bekannt war, wasserlösliche

*2. Med  
 7.12.39*

*56 606*





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

Coloristisches Abteilung

Hauptlabor. Lu.

Dr. Fr./fr.

22.11.39

Thm.-Dr. Am/Ks.

29. November 1939

H 1741Synthese-31. schwefelsaures Na

Prod. H 1741, welches als gelbbraune, zähe Paste von guter Löslichkeit vorliegt, wurde auf einen Gehalt von 75% wirksamer Substanz gestellt und gegen Lu 387, Prod. 606 B der Batafischen sowie gegen Prod. H 1521 (Sulfoxat aus Oppauer Crackolefinen) geprüft.

Härtebeständigkeit: Prod. H 1741 verhält sich etwas günstiger als Lu 387; es ist in Wasser von 20° DH noch klar beständig.

Netzvermögen: auf Baumwollstoff neu entsprechen einer mittleren Netzzeit von 120 Sekunden:

	neutral		ätzalkalisch	
	kalt g/l	heiss g/l	kalt g/l	heiss g/l
H 1741	1,2	0,1	0,95	0,5
Lu 387	0,6	0,1	0,75	0,4
Prod. 606 B	0,7	0,1	0,9	0,5
H 1521 (75%ig)	0,55	0,1	0,7	0,5

Waschvermögen: auf mit Olivenöl geschmältem Wollstoff bewirkten ein Zusatz von 1 g Soda calc/Ltr.

	<u>1 g</u>	<u>2 g/l</u>	
	%	%	
H 1741	78	85	Entfettung
Lu 387	75	87	"
Prod. 606 B	73	85	"
H 1521 (75%ig)	64	75	"

Schaumvermögen: bei der Prüfung im Standzylinder mit 1 g/Ltr. steht H 1741 in heissem Wasser bei 35 und 70°C gegen die Vergleichsprodukte, die sich nur wenig unterscheiden, etwas zurück.

In Wasser von 10°DH verhält sich H 1741 deutlich günstiger als Lu 387, ist aber dem Produkt 606 B und H 1521 (75%ig) merklich unterlegen.

Zusammenfassung: Prod. H 1741 ist zwar im Netzvermögen den bei Vergleichsprodukten unterlegen, verhält sich aber in der Ölwasche auf Wolle ähnlich Lu 387 sowie Produkt 606 B und günstiger als Prod. H 1521. Im Schaumvermögen ist H 1741 in hartem Wasser (10°DH) dem Lu 387 überlegen. In Anbetracht der einfachen Herstellungsweise und bei günstigen kalkulatorischen Voraussetzungen bietet Prod. H 1741 als Textilhilfsmittel grosses Interesse. Wir bitten Sie, und für weitere Untersuchungen baldmöglichst ein grösseres Muster herzustellen.

Dr. H. Dr. Schwan, Berlin.

Hauptlabor. Lu.

TITLE PAGE

11904  
Sept. 1939 - Nov. 1943 Herstellung von organischen Schwefel-  
saeureabkoemmlingen.  
Preparation of organic sulfuric  
acid derivatives.

Frame Nos. 4393 - 4487

4393

Reichspatentamt, Berlin Patentabtl. Lu/7<sup>W</sup> 18. November 1943.

I 66 146 IVd/12c (G.Z. 11904)

Neuer Patentanspruch.

"Verfahren zur Herstellung von organischen Schwefel-säureabközlingen durch Kondensation aromatischer Kohlenwasserstoffe mit chlorierten aliphatischen, aus der Hydrierung von Oxiden des Kohlenstoffs stammenden Kohlenwasserstoffen und Sulfonierung der erhaltenen aliphatisch-aromatischen Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, dass man solche aus der Hydrierung von Oxiden des Kohlenstoffs stammende Kohlenwasserstoffe verwendet, die über 200° sieden."

I.G. FARBENINDUSTRIE AETIENGESELLSCHAFT  
gez. *H. Schmidt* (Klebst)

(doppelt)

Durchschlag

11.11.43 11.11.43  
11.11.43

57

O.Z.11904  
Patentabteilung Lu  
Abschrift

4394

Reichspatentamt

Berlin SW 61, 1. November 1943.

Aktenzeichen: I 66 146 IVd/12o

An die  
I.G. Farbenindustrie A.-G.  
in Ludwigshafen/Rh.

Auf die Eingabe vom 27. Oktober 1943.

In Hinblick auf die Angaben der französischen Patentschrift 766 903, besonders Seite 2, Zeile 30 ff. bis 40, ist eine Klarstellung des Oberbegriffs des Anspruchs etwa in der Weise erforderlich, dass der Schlusatz des Anspruchs in den Oberbegriff des Anspruchs nach "Kohlenwasserstoffen" eingefügt wird und der kennzeichnende Teil etwa folgende Fassung erhält: dadurch gekennzeichnet, dass solche Kohlenwasserstoffe der Kohlenoxydhydrierung verwendet werden, die über 200° sieden.

Entsprechend geänderte Unterlagen sind innerhalb eines Monats einzureichen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12o  
gez. Dr. Möllering

Hauptlaboratorium

I. G. Ludwigshafen  
Patentabteilung

4395

Dr. Krzikalla

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

4395

Hauptlaboratorium

Dr. Krzikalla  
Dr. Kirsch

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Hauptort

Unsere Zeichen

Lu/T

Ludwigshafen a. Rh.

15. Juni 1942

Betreff O.Z. 11 904 - I 66 146 IVd/12 o -

"Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen"

Wir senden Ihnen anbei Abzug eines Schreibens der Firma Henkel, worin diese einen Vorschlag zur Vermeidung des von ihr beabsichtigten Einspruchs macht. Wir möchten dazu folgendes bemerken:

Im Januar dieses Jahres erfuhren wir, dass die Henkelgruppe sich bemühe, das aus der Kerosolherstellung stammende Unverseifbare auf Arylsulfonat zu verarbeiten. In einer Besprechung am 25. Januar ds. Js. wies Herr Direktor Dr. Ambros Herrn Bertsch auf die Patentlage hin, die die genannte Verarbeitung der I.G. schütze. In einer weiteren Besprechung am 18. Februar in Berlin, an der von der Henkelgruppe Dr. Bertsch und Dr. Blaser teilnahmen, gab Dr. Blaser zu, dass die ihm genannten Schutzrechte (DRP 647988 = O.Z. 7840 und Anmeldung I 66 146 = O.Z. 11 904) in der Tat der I.G. ein Ausschlussrecht gäben.

Inzwischen hat die Firma Henkel unter Bezugnahme auf diese Besprechung am 18. Februar Herrn Direktor Dr. Ambros Durchschlag des beifolgenden Schreibens gesandt. Offenbar will Henkel damit sagen, die Patentlage für Arylsulfonat sei doch nicht so gut, mindestens was die vorliegende Anmeldung betreffe, wie sie von der I.G. dargestellt worden sei.

Die in dem Brief von Henkel angeführte Patentschrift, I.P. 766 903, ist eine Zusammenfassung von O.Z. 7840, 7995 und 8065 und enthält ausser der in O.Z. 7840 (DRP 647 988) beschriebenen Kondensation von Chlorkohlenwasserstoffen, die durch Chlorieren zwischen etwa 100 bis 300° siedender wasserstoffreicher Mineralöle mit höchstens 1 Mol Chlor erhalten werden, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mit anschliessender Sulfonierung auch die

Herstellung

15. Juni 1942

P. 541

I. G. Ludwigshafen  
Patent-Abteilung

4396

Unsere Zeichen

Lu/T

Tag

Blatt

2

Herstellung von Arylsulfonat durch Sulfonierung durch Kondensation bestimmter Olefine mit aromatischen Kohlenwasserstoffen erhaltlicher alkylierter Benzolkohlenwasserstoffe (7995 und 8065). Henkel hofft nun offenbar, C.Z. 11 904 wirksam dadurch bekämpfen zu können, dass in der französischen Patentschrift 768 903 die genannten Verfahren als zu demselben Ziel führend beschrieben werden und die Kondensation der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit hochmolekularen Halogenalkylen in Gegenwart von Kondensationsmitteln so verlaufe, dass zunächst durch Abspaltung von Halogenwasserstoffe aus dem Halogenalkyl ein Olefin entsteht, das sich seinerseits ebenso wie von vorn herein angewandte Olefine mit dem aromatischen Kohlenwasserstoff kondensiert. Es heisst im Zusammenhang mit den anwendbaren Olefinen, dass diese auch aus der Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs stammen könnten (Seite 2, Zeile 38 bis 40) und dass weiterhin als Verbindungen, die sich wie Olefine verhalten, in beliebiger Weise gewonnene hochmolekulare aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe verwendet werden können. Wenn hier auch keine Erzeugnisse der Kohlenoxydhydrierung nochmals genannt sind, fielen diese ohne weiteres in den Rahmen dessen, was dem Fachmann durch diese Patentschrift offenbart werde, besonders da aus der weiter entgegengehaltenen Stelle aus der Zeitschrift Brennstoffchemie 35, Seite 185 u. ff. die Kondensation von Kogasin II (Siedebereich 220 bis 350°) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach vorausgehender Chlorierung bekanntgeworden sei (a.a.O. Seite 188, rechte Spalte, unter D).

Es ist zuzugeben, dass die Verteidigung unserer Anmeldung diesen Entgegerhaltungen gegenüber nicht ganz leicht sein wird, doch handelt es sich auf keinen Fall um eine eindeutige Vorbeschreibung, sodass wir bei entsprechender Verteidigung unserer Anmeldung durchaus noch mit der Erteilung eines Patents rechnen können.

Abgesehen von dieser rein patentrechtlichen Überlegung ist noch folgendes zu beachten:

Die dem Vertrag mit der Firma Riedel-de Haën / Dehydag zugrundeliegenden Patente sind entsprechend der Kriegsverordnung zunächst auf unbestimmte Zeit verlängert worden. Damit hat die I.G.

bis

14/7

4397

3

bis auf weiteres Schutz für die Verwendung der Sulfonsäuren alkylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe, deren Alkylrest mehr als 3 Kohlenstoffatome enthält, für die Verwendung als Dispergier- und Reinigungsmittel. Die Henkelgruppe könnte also auf die in C.Z. 11 904 beschriebene Weise gewonnenes Arylsulfonat auch dann nicht für die genannten Zwecke verkaufen, wenn das DRI 687 988 eng ausgelegt und aus synthetischen Kohlenwasserstoffen hergestellte Kondensationsprodukte nicht umfassend betrachtet und auf C.Z. 11 904 das nachgesuchte Patent versagt würde. Wenn wir nun der Forderung der Henkelgruppe auf Gewährung eines kostenlosen Benutzungsrechts auf C.Z. 11 904 nachkämen, würde die Henkelgruppe sicherlich die weitere Forderung erheben, ihr auch die tatsächliche Benutzung der Verfahren<sup>Produkte</sup> zu gestatten.

Bei dem geschilderten Sachverhalt kommen wir daher zu dem Schluss, dass wir den Vorschlag der Henkelgruppe ablehnen sollten. Wir bitten Sie um Äusserung bis spätestens 18. Juni ds.Js.

Anlage.

Bestnoten mit d. Dir. D. 11.6.42.  
Es ist mit Ablehnung einverstanden. K.

Lieber 15.6.

M

11904 11

4393

Reichspatentamt

25. Oktober 1941

Patentnummer: 7 56 146 IVd/12a

Erfinder:

Erfinder: Max Müller, Chemiker, 10000 Berlin, Köpenicker Straße 100

Patentanwalt: Dr. G. Müller, Köpenicker Straße 100, Berlin

Patentzeichen: G.Z. 11 904

Administrative stamp with fields for 'Patentamt', 'Klasse', 'Gruppe', and 'Zusatz'. Includes a date stamp '27.10.41'.

Handwritten: Hochlaboratorium

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., PAT. Abtl. in Ludwigshafen/Rhein.

B e s c h l u ß

Die Patentanmeldung der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Frankfurt a/Main. ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 12a, Gruppe 23/01 mit der Bezeichnung:

Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen.

Anmeldetag ist der 12. Dezember 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 8. August 1941,
- Schutzerstreckungserklärung Böhmen und Mähren, eingegangen am 3. August 1940,
- Beschreibung und 1 Patentanspruch, eingegangen am 24. Juli 1941,
- Versuchsbericht, eingegangen am 24. Juli 1941.

Auf Seite 2, Mitte, wurde vor "Topf" eingefügt "Bleicherde wie".

G. D. E.

ausgegeben

Pat. Nr. 46  
1941.50000

Prüfungsstelle für Klasse 12a

Handwritten: Müller, Dr. Müllerling, 3. Dezember

7. Nov. 1941

4399

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

Patentabteilung

O.Z. 11 904.

An das

Reichspatentamt

BerlinDr. Krzikawa  
Dr. Kirsch  
Weniger  
Hof

Hauptlaboratorium

23. Juli 1941

Patentabt. Lu/Scht. 23. Juli 1941

I 66 146 IVd/12 o -  
 "Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen"  
 Auf den Bescheid vom 25. Februar 1941.

Wir sind mit der von der Prüfungsstelle vorgeschlagenen Fassung des Patentanspruchs einverstanden, wenn dieser am Schluss die aus der Anlage ersichtliche geringfügige Änderung zwecks Anpassung an den Wortlaut von Absatz 1 der Beschreibung erhält. In der Anlage überreichen wir neue, diesem Anspruch angepasste Unterlagen. Darin haben wir auch den Stand der Technik berücksichtigt und das Verfahren als Erfindung klargestellt.

Ferner überreichen wir anbei einen Versuchsbericht, der die Fortschrittlichkeit des Anmeldegegenstandes beweist.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

Anlage:

Neue Unterlagen  
 Versuchsbericht.

24. Juli 1941

Durchschlag

694-132-3034-4110  
P. 2327

4400

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

Patentabteilung

O.Z. 11 904.

0.2.11 934.

1 66 146 IVc/12 o.

11. Dezember 1939

23. Juli 1941

Lu/Scht.

Herstellung von organischen Schwefeläurenabkömmlingen.

Man kann die Einwirkung von Wasserstoff auf die Oxyde des Kohlenstoffs, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck, so ausführen, dass man hauptsächlich mehr oder weniger ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhält. Diese Kohlenwasserstoffe kann man durch eine Nachbehandlung mit Wasserstoff vollständig oder nahezu vollständig in gesättigte Kohlenwasserstoffe überführen. Man kann auch die ungesättigten Bestandteile der erwähnten Kohlenwasserstoffgemische entfernen, z.B. durch Behandlung mit Schwefelsäure oder flüssigem Schwefeldioxyd. Weiterhin erhält man bei der Behandlung der Oxyde des Kohlenstoffs mit Wasserstoff unter gewissen Bedingungen sauerstoffhaltige Verbindungen, aus denen man durch Abspalten von Wasser ungesättigte Kohlenwasserstoffe und - gegebenenfalls nach einer Polymerisation - durch Nachbehandlung mit Wasserstoff gleichfalls gesättigte Kohlenwasserstoffe gewinnen kann. Alle diese auf dem einen oder anderen Weg gewonnenen Gemische höhermolekularer, weitgehend oder völlig gesättigter Kohlenwasserstoffe seien hier kurz als gesättigte Kohlenwasserstoffe bezeichnet, die aus der Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs stammen.

Die genannten Kohlenwasserstoffe lassen sich durch die Einwirkung von Chlor in Gemische von Alkylchloriden mit verschiedenem

Durchschlag

494-103-204-4110  
P. 103

4401

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHÄFEN A. RH.

Chlorgehalt überführen. Zu diesem Zweck leitet man bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur und gegebenenfalls in Anwesenheit von Chlorüberträgern oder unter Bestrahlung mit Sonnenlicht oder kurzwelligem Licht solange Chlor ein, bis die gewünschte Menge davon aufgenommen ist.

Die so erhaltenen Chlorkohlenwasserstoffe können nun mit

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Chlorgehalt überführen. Zu diesem Zweck leitet man bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur und gegebenenfalls in Anwesenheit von Chlorüberträgern oder unter Bestrahlung mit Sonnenlicht oder kurzwelligem Licht solange Chlor ein, bis die gewünschte Menge davon aufgenommen ist.

Die so erhaltenen Chlorkohlenwasserstoffe können nun mit ein- oder mehrkörnigen aromatischen Kohlenwasserstoffen oder ihren Alkylabkömmlingen umgesetzt werden. Hierbei kann man die Mengenverhältnisse weitgehend ändern. Die Umsetzung wird z.B. auf die nach Friedel und Crafts benannte Weise bewirkt, also etwa mit wasserfreiem Aluminiumchlorid. Sie kann so geleitet werden, dass das entstehende Erzeugnis chlorfrei ist oder noch Chlor enthält. Nach dem Abtrennen des Aluminiumchlorids, gegebenenfalls Bleichen mit Tensil oder einem anderen Entfärbungsmittel usw. wird nötigenfalls im Überschuss angewandter aromatischer Kohlenwasserstoff abdestilliert. Er kann erneut für die Umsetzung mit den Halogenkohlenwasserstoffen dienen. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von Alkylabkömmlingen der aromatischen Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls nicht chlorierten aliphatischen Ausgangskohlenwasserstoffen. Man kann es gegebenenfalls durch Destillieren reinigen.

Wenn man nun dieses Gemisch aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffe mit aufklärerenden Mitteln behandelt, so erhält man in Gasen klar lösliche Erzeugnisse, die sich durch hohes Wasch-, Netz-, Emulgier- und Schaumvermögen sowie durch ihre Beständigkeit in sauren, neutralen und alkalischen Medien auszeichnen. Sie können in Form der freien Säuren oder als Salze mit anorganischen oder organischen Basen verwendet werden, und zwar für sich allein oder im Gemisch mit anderen kapillarwirksamen Mitteln und auch mit anorganischen oder organischen Salzen.

Man hat zwar schon wasserstoffreiche Minerale mit l

Durchschlag

494-122-224-1110  
P.0227

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Chlorgehalt überführen. Zu diesem Zweck leitet man bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur und gegebenenfalls in Anwesenheit von Chlorüberträgern oder unter Bestrahlung mit Sonnenlicht oder kurzwelligem Licht solange Chlor ein, bis die gewünschte Menge davon aufgenommen ist.

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

Chlorgehalt überführen. Zu diesem Zweck <sup>Patentabteilung</sup> leitet man bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur und gegebenenfalls in Anwesenheit von Chlorüberträgern oder unter Bestrahlung mit Sonnenlicht oder kurzwelligem Licht solange Chlor ein, bis die gewünschte Menge davon aufgenommen ist.

Die so erhaltenen Chlorkohlenwasserstoffe können nun mit ein- oder mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen oder ihren Alkylabkömmlingen umgesetzt werden. Hierbei kann man die Mengenverhältnisse weitgehend ändern. Die Umsetzung wird z. B. auf die nach Friedel und Crafts benannte Weise bewirkt, also etwa mit wasserfreiem Aluminiumchlorid. Sie kann so geleitet werden, dass das entstehende Erzeugnis chlorfrei ist oder noch Chlor enthält. Nach dem Abtrennen des Aluminiumchlorids, gegebenenfalls Bleichen mit Zinn II oder einem anderen Entfärbungsmittel usw. wird nötigenfalls im Überschuss angewandter aromatischer Kohlenwasserstoff abdestilliert. Er kann erneut für die Umsetzung mit den Halogenkohlenwasserstoffen dienen. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von Alkylabkömmlingen der aromatischen Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls nicht chlorierten aliphatischen Ausgangskohlenwasserstoffen. Man kann es gegebenenfalls durch Destillieren reinigen.

Wenn man nun diese Gemische aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffe mit sulfonierenden Mitteln behandelt, so erhält man in Wasser klar lösliche Erzeugnisse, die sich durch hohes Wasch-, Netz-, Emulgier- und Schaumvermögen sowie durch ihre Beständigkeit in sauren, neutralen und alkalischen Bädern auszeichnen. Sie können in Form der freien Säuren oder als Salze mit anorganischen oder organischen Basen verwendet werden, und zwar für sich allein oder in Gemisch mit anderen kapillarwirksamen Mitteln und auch mit anorganischen oder organischen Salzen.

Man hat zwar schon wasserstoffreiche Minerale mit 1 Mol

**Durchschlag**

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

oder weniger Chlor je Molekül <sup>Patentabteilung</sup> chloriert, dann mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensiert und die erhaltenen Erzeugnisse nachfolgend

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

oder weniger Chlor je Molekül <sup>Patentabteilung</sup> chloriert, dann mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensiert und die erhaltenen Erzeugnisse schliesslich sulfoniert. Demgegenüber werden bei dem vorliegenden Verfahren bestimmte synthetische Kohlenwasserstoffe als Ausgangsstoffe angewandt, die sich leichter und höher chlorieren als die meisten natürlichen Erdole. Um die genannten synthetischen Kohlenwasserstoffe in gute oberflächenwirksame Stoffe überzuführen, ist man übrigens nicht auf die Chlorierung mit nur einem Mol Chlor oder weniger je Mol Kohlenwasserstoff angewiesen. Vielmehr erhält man gleichgute oder häufig noch bessere Endstoffe, wenn man einen höheren Chlorierungsgrad wählt, was wegen der guten Chlorierbarkeit der genannten synthetischen Kohlenwasserstoffe technisch bequem ausführbar ist. Auch sind die Ausbeuten in manchen Fällen besser als bei der Anwendung von Mineralölen.

Die in den folgenden, einige Ausführungsformen der Erfindung erläuternden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

In ein aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Anwendung von Katalysatoren ohne Druck erhaltenes Gemisch von Kohlenwasserstoffen vom Siedebereich 220 bis 350°, einem mittleren Molekulargewicht von 206 und einer Jodzahl unter 1 wird solange bei einer allmählich von 20 auf 75° gesteigerten Temperatur Chlor eingeleitet, bis, auf das mittlere Molekulargewicht berechnet, 0,95 Atome Chlor je Molekül aufgenommen worden sind. Man kann hierbei auch in Gegenwart von Zinn(4)-chlorid oder anderen Chlorüberträgern und auch unter Bestrahlung mit kurzwelligem Licht arbeiten. Ein Erwärmen erübrigt sich dann.

1200 Teile des entstandenen Gemisches chlorhaltiger Kohlenwasserstoffe werden bei Raumtemperatur allmählich unter Rühren zu einem Gemisch von 800 Teilen Benzol (etwa das Doppelte der berechneten Menge) und 120 Teilen wasserfreiem Aluminiumchlorid gegeben. Wenn die heftige Entwicklung von Chlorwasserstoff nachgelassen hat, erwärmt man

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

4403

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

das Gemisch 3 Stunden lang auf  $80^{\circ}$  <sup>Patentabteilung</sup> lässt es abkühlen, trägt es in ein Gemisch von 2400 Teilen Eis und 250 Teilen konzentrierter Schwefelsäure ein, wäscht das Überstehende 31 mit Wasser neutral und destilliert es bei 15 mm Druck. Zuerst geht noch beigewengtes Benzol und zwischen  $100$  und  $220^{\circ}$  ein chlorfreies Erzeugnis über. Die Ausbeute beträgt 930 Teile.

In diesem Gemisch alkylierter Benzole werden unter Rühren bei Zimmertemperatur 1050 Teile 25-prozentige rauchende Schwefelsäure eingetragen. Nach 3 Stunden wird die Mischung auf Eis gegossen, mit Natronlauge neutralisiert, von dem gebildeten Natriumsulfat und nicht sulfonierten Anteilen befreit und eingedampft. Man erhält so 500 Teile eines Gemische der Natriumsalze der entstandenen Sulfonsäuren, das sich durch sehr gute wasch-, Netz- und Schaumwirkung auszeichnet.

Beispiel 2.

In das in Beispiel 1 angewandte, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff hergestellte Kohlenwasserstoffgemisch wird bei  $60^{\circ}$  solange Chlor eingeleitet, bis der Chlorgehalt 1,16 Atome je Durchschnittsmolekül beträgt.

600 Teile des erhaltenen Erzeugnisses werden bei Zimmertemperatur rasch zu einem Gemisch von 1000 Teilen Benzol und 10 Teilen trockenem Aluminiumchlorid gegeben. Die Mischung wird darauf 3 Stunden lang bei  $40^{\circ}$  und 2 Stunden lang bei  $60^{\circ}$  gerührt. Nach dem Abtrennen des Aluminiumchlorids und überschüssigen Benzols erhält man 620 Teile eines noch Chlor enthaltenden Gemische von Alkylbenzolen. Der Chlorgehalt beträgt 0,2 Atome je Durchschnittsmolekül.

450 Teile des Gemische werden nun mit 600 Teilen 25prozentiger rauchender Schwefelsäure behandelt. Nach dem Aufarbeiten wie in Beispiel 1 werden 465 Teile sulfonsaures Salz erhalten, das ähnlich gute Eigenschaften wie der Endstoff nach Beispiel 1 besitzt.

Durchschlag

4404

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Beispiel 3.

Das in Beispiel 1 angewandte Kohlenwasserstoffgemisch wird bei  $60$  bis  $70^{\circ}$  solange mit Chlor behandelt, bis der Chlorgehalt

Beispiel 3.

Das in Beispiel 1 angewandte Kohlenwasserstoffgemisch wird bei 60 bis 70° solange mit Chlor behandelt, bis der Chlorgehalt des Durchschnittsmoleküls 1,93 Atome beträgt.

600 Teile des erhaltenen chlorhaltigen Erzeugnisses gibt man zu einem Gemisch von 1500 Teilen Benzol und 30 Teilen Aluminiumchlorid, das noch 20 bis 100 % Zinkoxyd zugesetzt sein können. Das Gemisch wird noch 1 Stunde lang bei 40° gerührt und auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise aufgearbeitet. Man erhält so 533 Teile eines Erzeugnisses mit einem Chlorgehalt von 0,33 Atomen je Durchschnittsmolekül.

300 Teile davon ergeben nach der Behandlung mit 350 Teilen 23-prozentiger rauchender Schwefelsäure, Neutralisieren und Aufarbeiten 330 Teile eines Wasch-, Schmutz- und Fettmittels von ausgezeichnete Wirkung.

Beispiel 4.

Zu einer Mischung aus 300 Teilen Toluol und 40 Teilen wasserfreiem Aluminiumchlorid werden unter Rühren 600 Teile des in Beispiel 1 erhaltenen Chlorierungsgemisches mit einem Durchschnittsgehalt von 0,95 Atomen Chlor je Molekül gegeben. Nach je 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur und anschließend bei 80° wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 548 Teile eines chlorfreien Erzeugnisses.

In 450 Teile davon werden 700 Teile rauchende 23-prozentige Schwefelsäure eingetragen. Nach 2 1/2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Umsetzungsgemisch wie in den vorhergehenden Beispielen angegeben neutralisiert und aufgearbeitet. Man erhält 371,5 Teile eines sulfosauren Salzes von guter Wasch-, Fett- und Schmutzwirkung.

Beispiel 5.

Ein Kohlenwasserstoffgemisch der in den vorhergehenden

**Durchschlag**

Beispielen verwendeten Art von Kohlenwasserstoffgemisch 250 bis 350° wird bei 60° mit Chlor behandelt, bis der Chlorgehalt 0,95 Atome je Durchschnittsmolekül beträgt. 600 Teile des erhaltenen Erzeugnisses werden unter Rühren rasch in ein Gemisch von 1000 Teilen Benzol, 20 Teilen wasserfreiem Aluminiumchlorid und 10 Teilen Zinkoxyd eingetragen. Nach ein-

4405  
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Beispielen verwendeten Art von Siedebereich 250 bis 350° wird bei 60° mit Chlor behandelt, bis der Chlorgehalt 0,95 Atome je Durchschnittsmolekül beträgt. 600 Teile des erhaltenen Erzeugnisses werden unter Rühren rasch in ein Gemisch von 1000 Teilen Benzol, 20 Teilen wasserfreiem Aluminiumchlorid und 10 Teilen Zinkoxyd eingetragen. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur und dreistündigem Rühren bei 40° wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 600 Teile eines hellen Öls mit 0,13 Atomen Chlor je Durchschnittsmolekül.

450 Teile dieses Öls ergeben nach der Sulfonierung mit 700 Teilen rauchender 25-prozentiger Schwefelsäure und Aufarbeiten 375 Teile eines ausgezeichneten Wasch-, Netz- und Schaummittels.

Beispiel 6.

In ein aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Anwendung von Katalysatoren unter Druck erhaltenes Gemisch von Kohlenwasserstoffen vom Siedebereich 275 bis 300°, eines mittleren Molekulargewicht von 204 und einer Jodzahl von 2 wird solange bei 60° Chlor eingeleitet, bis, auf das mittlere Molekulargewicht berechnet, 1,5 Atome Chlor je Molekül aufgenommen sind.

240 Teile des so erhaltenen Erzeugnisses werden wie in Beispiel 2 beschrieben mit 160 Teilen Benzol und 24 Teilen Aluminiumchlorid kondensiert und aufgearbeitet.

120 Teile des erhaltenen Öls werden mit 160 Teilen 25-prozentiger rauchender Schwefelsäure bei Raumtemperatur behandelt und aufgearbeitet. Dabei werden 105 Teile sulfonsaures Salz mit guter Wasch-, Netz- und Schaumwirkung erhalten.

Beispiel 7.

Das nach dem ersten Absatz von Beispiel 1 hergestellte Gemisch chlorhaltiger Kohlenwasserstoffe wird in üblicher Weise unter Zusatz von Aluminiumchlorid mit Sepsulalin kondensiert. Zu 100 Teilen des erhaltenen Erzeugnisses lässt man während 30 Minuten 100 Teile

**Durchschlag**

4406  
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Schwefelsäuremonohydrat Zutropfen; dabei steigt die Temperatur von selbst auf 38°. Nach etwa 20 Minuten gießt man das Setzungsge-

... 240 Teile resultierende wässrige Zoch-

4406

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Schwefelsäuremonohydrat antropfen; dabei steigt die Temperatur von selbst auf  $38^{\circ}$ . Nach etwa 20 Minuten gießt man das Umsetzungsgemisch auf 100 Teile Eis und gibt 250 Teile gesättigte wässrige Kochsalzlösung zu. Die obere Schicht wird abgetrennt, mit Natronlauge neutralisiert und dann zur Trockne eingeampft.

Das erhaltene Natriumsalz wird im üblicher Weise von anorganischen Salzen und nicht sulfonierten Anteilen befreit. Es besitzt ein ausgezeichnetes Waschvermögen.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen durch Kondensation aromatischer Kohlenwasserstoffe mit chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Sulfonierung der erhaltenen aliphatisch-aromatischen Kondensate, dadurch gekennzeichnet, dass man als aliphatische Kohlenwasserstoffe über  $200^{\circ}$  siedende gesättigte Kohlenwasserstoffe verwendet, die aus der Hydrierung von Oxiden des Kohlenstoffs stammen.

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

Durchschlag

4406-123-206-4118  
1942

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Ludwigshafen an Rhein, 23. Juli 1942 Lu/Scht.

4407

Versuchsbericht.

Anmeldung I 66 146 1Va/1P o (0 2 11 001)

Versuchsbericht.

Anmeldung I. 66 146 IVd/12 o (O.Z. 11 904).

Es wurden aus Bruchsaler Erdöl (nach DRP. 647 988) sowie einem aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Anwendung von Katalysatoren ohne Druck hergestellten synthetischen Kohlenwasserstoff (nach Anmeldung I. 66 146 IVd/12 o) Alkylbensolsulfonate hergestellt; in beiden Fällen wurden Ausgangsstoffe desselben Siedebereichs mit gleichen Mengen Chlor umgesetzt und auf dieselbe Weise weiter verarbeitet.

1. Kennzahlen der Ausgangsstoffe.

Ausgangsstoff	Bez. der beigefügten Probe	Siedebereich bei 760 mm Druck	Durchschnittliches Molekulargewicht	Farbe
Bruchsaler Erdöl	1 A	240 - 320°	201	schwach gelbstichig
Synthetischer Kohlenwasserstoff	1 B	240 - 320°	205	wasserhell

2. Chlorierung.

Je 200 g der beiden Öle wurden bei 120° mit 70 g Chlor behandelt.

Erzeugnis aus	Bez. der beigefügten Probe	Ausbeute g	Chlorgehalt %	Farbe
Bruchsaler Erdöl	2 A	235	14,9	dunkelbraun
Synth. Kohlenwasserstoff	2 B	234	15,9	wasserhell

Durchschlag

4408

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

Patentabteilung

3. Kondensation der chlorierten Öle mit Benzol.

Je 120 g der chlorierten Öle wurden bei 20 - 25° unter Rühren in eine Mischung von 200 g Benzol und 4 g wasser- und eisen-freiem Aluminiumchlorid eingetragen. Nach 2 1/2-stündigem Rühren bei 40° wurde von der unteren dunkelbraunen Schicht abgetrennt, neutral gewaschen und vom überschüssigen Benzol befreit.

Erzeugnis aus	Bes. der beigefügten Probe	Ausbeute %	Chlorgehalt %	Farbe
Bruchsalzer Erdöl	3 A	116	4,7	tiefbraun
Synth.Kohlenwasserstoff	3 B	114	1,4	schwach gelbblich

4. Sulfonierung, Neutralisation und Abtrennung der unsulfonierten und der sulfonierten Anteile.

Je 90 g der nach 3. erhaltenen Erzeugnisse wurden unter Kühlung und Rührung allmählich mit 100 g Schwefelsäuremonohydrat und dann mit 80 g 23%iger rauchender Schwefelsäure versetzt. Die Temperatur der Mischungen stieg dabei auf 20°. Nach 1/2-stündigem Rühren wurde auf 90 ccm Wasser gegeben, wobei sich die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure in einer Konzentration von 63 bis 64 % als untere Schicht abtrennen liess.

Die obere Schicht wurde mit Natronlauge neutralisiert. Durch Ausziehen mit Benzol (Siedebereich 65 bis 95°) wurden die unsulfonierten Anteile, durch Ausziehen mit Butylalkohol die sulfonierten Anteile gewonnen.

Durchschlag

1924-1203-0054-1110  
Form

4408A

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

Patentabteilung

4408A

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

Unsulfiert-er Anteil aus	Bez. der bei-gefügten Probe	Ausbeute g	Chlorgehalt %	Farbe
Bruchsaler Erdöl	4a A	38	6,8	schwarz-braun
Synth.Kohlenwasserstoff	4a B	22	1,9	braun

Sulfonat aus	100 % Substanz			2%ige wässr. Lsg.	
	Bez. d. bei-gef. Probe	Ausbeute g	Farbe	Bez. d. bei-gef. Probe	Farbe
Bruchsaler Erdöl	4 b A	64	braun	4 c A	dunkelrot-braun
Synth.Kohlenwasserstoff	4 b B	92	gelblich	4 c B	hell-gelb

5. Ausbentevergleich.

Aus 100 g Ausgangsöl werden erhalten:

Erzeugnis aus	Unsulfiert-er Anteil %	Sulfonat %
Bruchsaler Erdöl	47,5	80
Synth.Kohlenwasserstoff	26,9	112,5

Die Umsetzung gelingt also bei Anwendung des synthetischen Kohlenwasserstoffs nach dem Verfahren der Anmeldung I 66 146 IVd/12 o wesentlich glatter als mit dem Mineralöl nach dem D.P. 647 988. Dies ist erkennbar

1. an dem höheren Chlorgehalt der Kondensationsprodukte und unsulfierten Anteile aus dem Bruchsaler Öl,
2. an dem höheren Anfall unsulfiert-er Anteile und der geringeren Ausbeute an Sulfonat aus dem Bruchsaler Öl,
3. an der wesentlich dunkleren Farbe der bei der Verarbeitung des Bruchsaler Öls erhaltenen Erzeugnisse.

Durc h s c h l a g

200-1202-2004-1118  
 Patent

4409

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

6. Prüfung der Eigenschaften der Sulfonate.

4409

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

Patentabteilung

6. Prüfung der Eigenschaften der Sulfonate.I.) Ölwasche.

Prüfverfahren: 2 cm breite Wollstreifen von 10 g Gewicht werden mit 5 % Olivenöl imprägniert und als endloses Band in einer Laboratoriums-<sup>wasch-</sup>maschine 5 Minuten lang bei 40 bis 45° mit dem zu prüfenden Erzeugnis gewaschen.

Konzentration des Bads: 0,5 g Erzeugnis + 1,0 g wasserfreie Soda im Ltr. Badverhältnis: 1 : 10.

Nach dreimaligem Spülen mit Wasser wird getrocknet und das noch auf den Streifen gebliebene Olivenöl mit Benzin woggeleßt und bestimmt. Aus dem Unterschied der Ölmenge auf den Wollstreifen vor und nach dem Waschen wird die entfettende Wirkung in % herausgewaschenen Öl errechnet.

Erzeugnis aus	% Entfettung
Eruchsaler Erdöl	72
Synth.Kohlenwasserstoff	81

II.) Netz Wirkung.

Prüfverfahren: Kreisrunde Baumwollgewebescheiben von 2 cm Durchmesser werden mit einem umgekehrten Glastrichter unter die Oberfläche der zu prüfenden Lösung gebracht, und es wird die Zeit bis zu ihrem Untersinken bestimmt. Es wird diejenige Konzentration der Lösung gesucht, bei der die Untersinkzeit 120 sec. beträgt. Die Prüfung wird in destilliertem Wasser (neutral) und bei einem Gehalt von 15 ccm Natronlauge von 40°D<sub>e</sub> je Liter Lösung (alkalisch) jeweils bei 20 und 70° durchgeführt.

4409-1234-1110  
P. 1000

Durchschlag

4410

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

Patentabteilung

g Erzeugnis je Liter Lösung

4410

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

Patentabteilung

Erzeugnis aus	g Erzeugnis je Liter Lösung			
	neutral		alkalisch	
	20°	70°	20°	70°
Bruchsaler Erdöl	1,5	0,3	2,0	0,8
Synth. Kohlenwasserstoff	1,1	0,25	1,8	0,5

III.) Schaumwirkung.

Prüfverfahren: In einem Messzylinder von 1 Liter Inhalt werden 250 ccm einer 0,05%igen Lösung des zu prüfenden Erzeugnisses in destilliertem Wasser von 40° eingefüllt. Durch 20-maliges gleichförmiges Auf- und Niederbewegen einer mit 22 Löchern versehenen, in die lichte Weite des Messzylinders eingepassten Siebplatte wird ein Schaum erzeugt, dessen Menge nach 1/2, 1 und 2 Minuten gemessen wird.

Erzeugnis aus	ccm Schaum nach		
	1/2 Min.	1 Min.	2 Min.
Bruchsaler Erdöl	700	670	620
Synth. Kohlenwasserstoff	770	710	650

7. Zusammenfassung.

Es ergibt sich, dass das nach der Anmeldung I 66 146 IVd/12 o hergestellte Erzeugnis sowohl ausbeutemässig als auch in der äusserlichen Beschaffenheit und den anwendungstechnischen Eigenschaften den unter denselben Bedingungen nach dem DRP. 647 988 hergestellten Erzeugnis deutlich überlegen ist.

Hinzu kommt, dass bei Anwendung des Verfahrens nach I 66 146 IVd/12 o eine weitere Ausbeutesteigerung möglich ist, wenn

**Durchschlag**4411  
~~4420~~

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

Patentabteilung

das Ausgangsöl mit mehr als einem Mol Chlor je Mol Kohlenwasserstoff umgesetzt wird, ohne dass dadurch die guten Eigenschaften der Endstoffe beeinträchtigt werden.

4411  
~~4420~~

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

das Ausgangsöl mit mehr als einem Mol Chlor je Mol Kohlenwasserstoff umgesetzt wird, ohne dass dadurch die guten Eigenschaften der Endstoffe beeinträchtigt werden.

Ein ähnliches Vorgehen ist bei Anwendung von natürlichen Mineralölen nicht möglich. Dort führt eine höhere Chlorierung des Ausgangsguts zu einer Verschlechterung der Endstoffe.

Anlage:  
Stoffprobenverzeichnis.  
(12 Proben gesondert).

420-123-006-010  
P. 1007

Durchschlag

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

4412

Patentabteilung.

15. Juni 1941

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

4412

Patentabteilung.

16. Juni 1941

Dr. Wngr/Ri. 14. Juni 1941

O.Z. 11 904.

Im Anschluss an unser Memo vom 24. IV. 41 möchten wir noch um folgenden Zusatz in der neu zu fassenden Anmeldung bitten:

An der Stelle, die der alten Fassung S.2, Zeile 13 entspricht, soll zwischen den Worten "Aluminiumchlorid" und "usw. eingeführt werden:

....., gegebenenfalls Bleichen mit Tonsil oder einem anderen Entfärbungsmittel.

gez. Werniger  
" Kirsch  
" Kr(zikalla)  
" R(eppe)

Durchschlag

44-204-411  
1941

I. G. Ludwigshafen  
Coloristische Abteilung

Aa  
Hauptlaboratorium.

Kontrollmusterbuch  
eingetragen 30. April 1941

4413

Dr. Wngr/Ri

I. G. Ludwigshafen  
Coloristische Abteilung

Kontrollmusterbuch  
eingetragen 30. April 1941  
4413  
B. K. 11904

An  
Hauptlaboratorium.

Herrn Dr. Kirsch  
Werniger

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unser Manuskript	Unsere Zeichen	Ludwigshafen a. Rh.
Dr. Wngr/b	21.4.41			Thm-Wi/Ke	26.4.41
Beim	<u>Phenylmepasinsulfonat.</u>				
	<u>Vergleichsversuche für O.Z. 11904.</u>				

Die Proben H 2299, H 2300 und H 2301 haben wir in vorliegender Form mit 100°C/0,5g wirksamer Substanz untereinander verglichen. Wunschgemäß wurden die gefundenen Werte Herrn Dr. Werniger bereits telefonisch mitgeteilt.

Schaumvermögen:

Bei der Prüfung im Standzylinder wurden mit 0,5 g und 1g/l dest. Wasser folgende Schaumzahlen ermittelt.

nach	40°C					
	0,5g/l			1,0g/l		
	1/2	1	2 Min.	1/2	1	2 Min.
H 2299	700	670	620	960	890	820
H 2300	720	690	650	970	910	850
H 2301	770	710	650	940	870	820

Waschvermögen:

Auf Olivenölgeschmälzter Wollstückware bewirkten unter Zusatz von 1g Soda calc./l :

0,5 g/l	
H 2299	72 % Entfettung
H 2300	76 % "
H 2301	81 % "

Netzvermögen:

Auf Baumwollstoff neu entsprechen einer mittleren Netzzeit von 120 Sek. folgende Konzentrationen:

30. April 1941

A

K

87

I. G. Ludwigshafen  
Coloristische Abteilung

4414

Tag Blatt  
26.4.41 2

Hauptlaboratorium.

Phenylmepasinsulfonat.

	<u>neutral</u>		<u>ätzalkalisch</u>	
	<u>kalt</u>	<u>heiß</u>	<u>kalt</u>	<u>heiß</u>
H 2299	1,5	0,3	2,0	0,8
H 2300	1,3	0,35	1,8	0,65
H 2301	1,1	0,25	1,8	0,5

*R*

*Winta*

*Ann*

STANDARD Nr. 128  
1938

8

A

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

4415

Patent-Abteilung

29. April 1941  
1941

4415

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

23. April 1941  
Hauptlaboratorium

Dr. Wngr/E. 24. April 1941

O.S. 11 904 - J.66 146 IVd/12 o - Deutschland.  
Verfügung des Reichspatentamts vom 25.2.1941.

Mit der vom Prüfer vorgeschlagenen Neufassung des Anspruches sind wir einverstanden. Wir bitten um Änderung der Beschreibung in den vom Prüfer gewünschten Sinne unter Berücksichtigung des mit DRP. 647 988 (O.Z. 7840) gegebenen Standes der Technik. Insbesondere ist auf die nach unserem Verfahren gegebene Möglichkeit hinzuweisen, mit mehr als einem Mol Chlor pro Molekül Kohlenwasserstoff umzusetzen. Mit den von uns durchgeführten Vergleichsversuchen haben wir nämlich nachweisen können, dass bei Anwendung von natürlichen Mineralölen (z.B. Bruchsaler Öl) ein derartig hoher Chlorierungsgrad zu qualitäts- und ausbeutemäßig deutlich schlechteren Endprodukten führt als bei Benutzung der von uns beschriebenen synthetischen Kohlenwasserstoffe. Da wir festgestellt haben, dass die Sulfierung mit Monohydrat zu besonders hellfarbigen Produkten führt, bitten wir, in der Beschreibung bei Aufzählung der zur Sulfierung geeigneten Mittel Schwefelsäure-Monohydrat unter den anderen Sulfierungsmitteln zu erwähnen.

Wir haben folgende Vergleichsversuche durchgeführt:

Nepasin bzw. Bruchsaler Erdöl vom Siedebereich 240 - 320° wurden bis zur Aufnahme von einem Atom Chlor pro Molekül Kohlenwasserstoff chloriert, unter gleichen Bedingungen kondensiert, sulfuriert und von unsulfurierten und anorganischen Bestandteilen befreit. Die erhaltenen Produkte werden von der Coloristischen Abteilung vergleichend bezüglich ihrer Wasch-, Netz- und Schaumkraft geprüft.

Der Gang und die Ergebnisse der durchgeführten Versuche wurde in anliegendem Versuchsbericht niedergelegt.

Anlage:gez. Werniger  
" Kl(rsch)  
" Kr(zikalls)  
" R(eppe)**Durchschlag**

4416

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung

O.S. 11 904 - J.66 146 IVd/12o.

24.4.41

Dr. Wngr/E.

Anlage

4416

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung  
O.Z.11 904-J.66 146 IVd/12o.

24.4.41 Anlage  
Dr. Wngr/B.

Versuchsbericht.

Betr.: Anmeldung J.66 146 IVd/12 (O.Z.11 904).  
Verfügung des Reichspatentamts vom 25.2.1941.

Es wurden aus Bruchsaler Erdöl (gemäß DRP. 647 988) bzw. einem aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Anwendung von Katalysatoren ohne Druck hergestellten synthetischen Kohlenwasserstoff (gemäß Anmeldung J. 66 146 IVd/12 o) Alkylbenzolsulfonate hergestellt, wobei in beiden Fällen Ausgangsstoffe gleichen Siedebereiches mit gleichen Mengen Chlor umgesetzt und auf gleiche Weise weiter verarbeitet wurden.

1. Konstanten der Ausgangsstoffe.

Produkt	Bez. der beigefügten Probe	Siedebereich bei 760 mm Hg	Molekulargewicht	Farbe
Bruchsaler Erdöl	1 A	240 - 320°	201	schwach gelbstichig
Synthetischer Kohlenwasserstoff	1 B	240 - 320°	205	wasserhell

2. Chlorierung.

Je 200 g der beiden Öle wurden bei 120° mit 70 g Chlor behandelt.

Produkt aus	Bez. der beigefügten Probe	Ausbeute %	Chlorgehalt %	Farbe
Bruchsaler Erdöl	2 A	233	14,9	dunkelbraun
Synth. Kohlenwasserstoff	2 B	234	15,9	wasserhell

-/-

Durchschlag

4417

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung  
O.Z.11 904-J.66 146 IVd/12o.

24.4.41 2 der Anlage  
Dr. Wngr/B.

3. Kondensation der chlorierten Öle mit Benzol.

Je 120 g der chlorierten Produkte wurden bei 20 - 25° in eine turbinierete Mischung von 200 g Benzol und 4 g wasser- und eisenfreien Aluminiumchlorid eingetragen. Nach 2 1/2-stündigem Nachrühren bei 40° wurde von der unteren dunkelbraunen Schicht abgetrennt, neutralgewaschen<sup>en</sup> und vom überschüssigen Benzol befreit.

Produkt aus	Bes. der bei-gefügten Probe	Ausbeute %	Chlorgehalt %	Farbe
Bruchseiler Krist.	3 A	116	4,7	tiefbraun
Synth. Kohlenwasserstoff	3 B	114	1,4	schwach gelbstichig

4. Sulfonierung, Neutralisation und Isolierung der unsulfonierten Anteile und sulfonierten Anteile.

Je 30 g der phenylierten Körper wurden unter Rückführung und Rührung allmählich mit 100 g Schwefelsäure-Monohydrat und dann mit 60 g 25%iger rauchender Schwefelsäure versetzt. Die Temperatur der Reaktionsmischungen stieg dabei auf 20°. Nach 1/2-stündigem Nachrühren wurde auf 90° und Wasser gegeben, wobei sich die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure in einer Konzentration von ca. 63 - 64% als untere Schicht abtrennen liess.

Die obere Schicht wurde mit Natronlauge neutralisiert. Durch Extraktion mit Benzol (Siedebereich 65 - 95°) wurden die unsulfonierten Anteile, durch Ausschleichen mit Butylalkohol die sulfonierten Anteile gewonnen.

Produkt aus	Bes. der bei-gefügten Probe	Ausbeute %	Chlorgehalt %	Farbe
Bruchseiler Krist.	4a A	36	6,8	schwarzbraun
Synth. Kohlenwasserstoff	4a B	22	1,9	braun

-/-

**Durchschlag**

1. an dem höheren Chlorgehalt der Kondensationsprodukte und un-sulfurierten Anteile aus dem Bruchsalzer Öl,
2. an dem höheren Anfall unsulfonierter Anteile und der geringeren Ausbeute an Sulfonat aus dem Bruchsalzer Öl,
3. an der ganz wesentlich dunkleren Farbe der Zwischen- und Endprodukte des Bruchsalzer Öls.

5. Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften der Sulfonate.

5.1) Ölflösche.

Prüfverfahren: 2 cm breite Wollstreifen von 10 g Gewicht werden mit 5% Olivenöl imprägniert und als endloses Band in einer Labo-

-/-

**Durchschlag**

4419

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung  
Q.I. 11 304-J. 66 146 IVG/120.

24.4.41 4 der  
Dr. Wagner/H. Anlage

Wollwaschmaschine 5 Minuten lang bei 40 - 45° mit dem zu prüfenden Produkt gewaschen.  
Konzentration der Flotte: 0,5 g Substanz + 1,0 g calc. Soda/Ltr.  
Zellenverhältnis: 1:10.

Nach dreimaligen Spülen mit Wasser wird getrocknet und das noch auf den Streifen verbliebene Olivenöl mit Benzol extrahiert und destilliert. Aus der Differenz der vor und nach dem Waschvorgang auf den Wollstreifen befindlichen Ölmenge wird die entfettende Wirkung der zu prüfenden Substanz in % herausgewaschenem Öl errechnet.

Produkt aus	% Entfettung
Bruchsalzer Erdöl	72
Synth. Kohlenwasserstoff	81

II) Wirksamkeit.

Prüfverfahren: Kreisrunde Baumwollgewebeschleifen von 2 cm Durchmesser werden mittels eines umgekehrten Glasrichters unter die Oberflächse der zu prüfenden Lösung gebracht, und es wird die Zeit bis zu ihrem Untersinken bestimmt. 3a wird diejenige Konzentration der Lösung gesucht, bei der die Untersinkzeit 120 sec. beträgt. Die Prüfung wird in destilliertem Wasser (neutral) und bei einem Gehalt von 15 cem Natronlauge von 40° B<sub>e</sub> pro Liter Lösung (alkalisch) jeweils bei 20 und 70° durchgeführt.

Produkt aus	g Produkt pro Liter Lösung			
	neutral		alkalisch	
	20°	70°	20°	70°
Bruchsalzer Erdöl	1,5	0,3	2,0	0,8

	neutral		alkalisch	
	20°	70°	20°	70°
Bruchsaler Erdsil	1,5	0,3	2,0	0,8
Synth.-Kohlen- wasserstoff	1,1	0,25	1,8	0,5

## Durchschlag

4120

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patent-Abteilung  
O.-Z. 11 904-J. 66 146 IVd/12e.

Hauptlaboratorium

24.4.41  
Dr. Sager/E. 5 der  
Anlage

### III.) Schäumwirkung.

**Prüfverfahren:** In einem Messzylinder von 1 l Inhalt werden 250 ccm einer 0,05%igen Lösung des zu prüfenden Produktes in destilliertem Wasser von 40° eingefüllt. Durch 20-maliges gleichförmiges Auf- und Niederbewegen einer mit 22 Löchern versehenen, in die lichte Weite des Messzylinders eingepaßten Siebplatte wird ein Schaum erzeugt, dessen Volumen nach  $\frac{1}{2}$ , 1 und 2 Minuten gemessen wird.

Produkt aus	ccm Schaum nach		
	$\frac{1}{2}$ Min.	1 Min.	2 Min.
Bruchsaler Erdsil	700	670	620
Synth.-Koh- lenwasser- stoff	770	710	650

### 7. Zusammenfassung.

Es ergibt sich, dass das gemäß unserer Anmeldung J. 66 146 IVd/12 e hergestellte Produkt sowohl ausbeutenmäßig als auch hinsichtlich der kasserlichen und anwendungstechnischen Eigenschaften einem unter denselben Bedingungen gemäß DRP. 647 988 hergestellten Vergleichsprodukt deutlich überlegen ist.

Hinzu kommt noch, dass bei Anwendung des Verfahrens nach J. 66 146 IVd/12 e eine weitere nicht unbeträchtliche Ausbeutesteigerung möglich ist, wenn das Ausgangsil mit mehr als einem Mol Chlor pro Mol Kohlenwasserstoff umgesetzt wird, ohne dass dadurch die Eigenschaften der entstehenden Endprodukte eine Verschlechterung erfahren.

Ein ähnliches Vorgehen ist bei Anwendung von natürlichen Mineralölen gemäß DRP. 647 988 nicht möglich. Dort führt eine höhere Chlorierung des Ausgangsmaterials zu einer weiteren Verschlechterung der Endprodukte.

12 Proben.

gez. Werniger

Durchschlag

" K(1rsch)

4420

25. Februar 1941

Berlin, G.B. 61, 6m  
Deutscher Erfind. W. Anst.  
Postfach 17 811

Patentamt

64 146 IVa/12 0

In I.G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft

Ludwigshafen a. Rhein

Handwritten: *Handwritten*

Handwritten: *Dr. Kirsch*  
*Dr. Kirsch*

11-904

Auf die Eingabe vom 20. Dezember 1940.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen zwei Monaten sich zu äußern und die Mängel zu beseitigen. Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Im Hinblick auf den ermittelten Stand der Technik gibt nur der nachfolgende Anspruch den Erfindungsgegenstand zutreffend wieder:

Verfahren zur Herstellung von organischen Schwefel-Säureabkömmlingen durch Kondensation aromatischer Kohlenwasserstoffe mit chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Sulfonierung der erhaltenen aliphatisch-aromatischen Kondensate, dadurch gekennzeichnet, daß man als aliphatische Kohlenwasserstoffe die über 200° siedenden Hydrierungsprodukte von Oxyden des Kohlenstoffs verwendet.

In einer neu einzureichenden Beschreibung ist der Stand der Technik zu berücksichtigen und demgegenüber die Anmeldung — unter Berücksichtigung der Ausführungen in der oben genannten Eingabe — als Erfindung klarzustellen.

Da der wirtschaftliche, insbesondere zeitgebundene wirtsch. Nachteile allein die Patentwürdigkeit eines Anmeldegegenstandes nicht zu begründen vermögen, ist an Hand einer mit Muster und ausführlichen Zahlenangaben versehenen, gesonderten Versuchserichte darzutun, inwiefern durch das anmeldungsgemäße Verfahren Verbindungen erhalten werden, die den nach dem bekannten Verfahren (P.S. 647.988 Klasse 12 a) erhaltenen Verbindungen gegenüber

über

G.D. 6  
Eingereicht  
12.1.1940: 50000

Handwritten: *Dr. Kirsch*

28. März 1941

4422  
4133

4423  
~~4433~~

-2-

über eine Bereicherung der Technik darstellen bzw. zu-  
mindest nicht schlechter als diese bekannten Verbindungen  
sind. Bei den Vergleichversuchen ist von aliphatischen  
Kohlenwasserstoffen gleichen Siedebereichs und gleichen  
Chlorierungsgrades auszugehen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Dr. Möllering

88

O. Z. 11904.

in das

Reichspatentamt,  
Berlin.

*Dr. Krzikalla*  
*Formulation für*  
*Weniger Holz*  
Hauptlaboratorium 20. Dez. 1940

Lu/Ha.

16. Dezember 1940.

I. 66 146 IVd/12 o  
"Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen."  
Bescheid vom 17. Oktober 1940.

Es trifft zwar zu, dass nach der Patentschrift 647 888 Erzeugnisse erhalten werden, die in ihrem chemischen Aufbau den bei dem vorliegenden Verfahren erhältlichen ähnlich sind. Gleichwohl bestehen wesentliche Unterschiede, die dem Anmeldegegenstand die Patentfähigkeit sichern.

Bei dem bekannten Verfahren dienen als Ausgangsstoffe Mineralöle. Die bei dem Verfahren unserer Anmeldung angewandten bestimmten synthetischen Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich von den Mineralölen durch einen höheren Gehalt an Kohlenwasserstoffen mit unverzweigten Ketten. Dank dieser Eigenschaft lassen sie sich leichter und höher chlorieren als die natürlichen, vor allem die in Mitteleuropa zugänglichen Erdöle.

Um die genannten Ausgangsstoffe in Wasch- und Netzmittel überszuführen, ist es übrigens nicht erforderlich, die Lehre des entgegengehaltenen Patents zu befolgen und nur mit einem Mol Chlor oder weniger je Mol Kohlenwasserstoff zu chlorieren; vielmehr erzielt man mindestens ebenso gute, ja häufig sogar noch wesentlich bessere Ergebnisse, wenn man einen höheren Chlorierungsgrad wählt.

Durchschlag

21. Dez. 1940

was ja gerade wegen der oben erwähnten guten Chlorierbarkeit der Ausgangsstoffe technisch bequem ausführbar ist. Ein Teil der Ausführungsbeispiele zeigt dies ja auch.

4424

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

G.Z. 11904.

was ja gerade wegen der oben erwähnten guten Chlorierbarkeit der Ausgangsstoffe technisch bequemer ausführbar ist. Ein Teil der Ausführungsbeispiele zeigt dies ja auch.

Besonders sei aber auch noch darauf hingewiesen, dass die Ausgangsstoffe ausschliesslich aus wohlfeilen und ohne weiteres zugänglichen einheimischen Rohstoffen gewonnen werden. Dies ist sehr wesentlich, da Erfindungen, die im Gegensatz zu bisher üblichen Verfahren die Herstellung wichtiger, für die Volkswirtschaft unentbehrlicher Gebrauchsmittel auf der Grundlage einheimischer Rohstoffe gestatten, nach ständiger Rechtsprechung des Patentschutzes würdig sind. Die Schutzfähigkeit des Anmeldungsgegenstandes ist hiernach in mehr als einer Beziehung unzweifelhaft gegeben.

Im übrigen überreichen wir anbei ein weiteres Ausführungsbeispiel mit der Bitte, es in die Beschreibung aufzunehmen.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

*Gez. Haldemann pro. Klobar*

Nachtrag zweifach.

2204-1283-5034-4110  
P. 2203**Durchschlag**

4425

G.Z. 11904.

I. 66 146 rvd/12 o.

4425

C.Z. 11904.  
I. 68 146 IVa/12 o.

20. Dezember 1940.  
Lu/HA.

Nachtrag.

Beispiel 7.

Das nach dem ersten Absatz von Beispiel 1 hergestellte Gemisch chlorhaltiger Kohlenwasserstoffe wird in üblicher Weise unter Zusatz von Aluminiumchlorid mit Naphthalin kondensiert. Zu 100 Teilen des erhaltenen Erzeugnisses lässt man während 30 Minuten 100 Teile Schwefelsäuremonohydrat Zutropfen, dabei steigt die Temperatur von selbst auf 38°. Nach etwa 20 Minuten gießt man das Umsetzungsgemisch auf 100 Teile Eis und gibt 250 Teile gesättigte wässrige Kochsalzlösung zu. Die obere Schicht wird abgetrennt, mit Natronlauge neutralisiert und dann zur Trockne eingedampft.

Das erhaltene Natriumsalz wird in üblicher Weise von anorganischen Salzen und nicht sulfonierten Anteilen befreit. Es besitzt ein ausgezeichnetes Waschvermögen.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT  
Gen. Hohenhausen, post. Kuster

zweifach.

4426

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

Patent-Abteilung.

4426

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

Patent-Abteilung.

1. Nov. 1940

Herrn Direktor Dr. Reppe *Re*

Dr. Im/E. 1. November 1940

O.F. 11 904 - J 66 146 IVd/12 o - Deutschland.

Das nachfolgende Ausführungsbeispiel bitten wir noch in die obenbezeichnete Anmeldung aufzunehmen.

Neues Beispiel.

Der nach Beispiel 1 erhaltene chlorhaltige Kohlenwasserstoff wird in üblicher Weise mit Naphthalin kondensiert. Zu 100 Teilen des Kondensationsproduktes lässt man innerhalb von 30 Minuten 100 Teile Schwefelsäuremonohydrat Zutropfen, wobei die Temperatur von selbst auf 38° steigt. Nach etwa 20 Minuten giesst man 100 Teile auf Eis gibt 250 Teile gesättigte säuerliche Kochsalzlösung zu. Die abgetrennte obere Schicht wird mit Natronlauge neutralisiert und dann zur Trockne eingedampft.

Das auf diese Weise erhaltene Natriumsalz zeigt, nach dem es in üblicher Weise von anorganischen Salzen und nicht sulfonierten Anteilen befreit ist, ein dem gemäß Beispiel 1 erhaltenen Natriumsalz <sup>ähnliches</sup> ausgezeichnetes Waschvermögen.

*Dr. Jörnkeim  
(Kochsalz)*

Durchschlag

Reichspatentamt

4427

Berlin, den 17. Oktober 1940.  
Mittels 24669/10  
Handpost 17 427

Antrag-Nr. J 66 146 IVa/12 o

Beschwer. Adr.

an die I. G. Farbenindustrie

Gesellschaft für die chemische Industrie  
und Farbwerke vormals  
Kaiserliche Fabrik  
Kaiser-Wilhelm-Alkali- und  
Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rhein

Dr. Kraikalla

Aktiengesellschaft

Dr. Kimm

Ludwigshafen a. Rhein

*Reinhold*  
*23.10.40*

Auf die Eingabe vom 8. Oktober 1940 wird erwidert,  
das die Patentschrift 647 988 heißen muß. Gleichzeitig  
wird eine Frist zur Äußerung auf den Bescheid vom 11. Mai  
1940 von 2 w o 1 Monaten bewilligt.  
Die Frist beginnt mit der Zustellung.  
Prüfungsstelle für Klasse 12 o  
I.A.

Beim  
Registrationsinspektor

G. D. C.

Hst. Pat. 42  
2.1940.40000

*Dr. A. H. Kraikalla*

Lg.

4428

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



4429

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

Ø Hauptlabor

8. OKT 1940

P.Z. 11904

An das  
Reichspatentamt  
Berlin

*Dr. Krickalla  
Chimie  
Herrn Hoff*  
K

Patentabt. 24/E

8. Oktober 1940

I. 66 146 IVG/120  
Herst. v. organischen Schwefelsäureschwefeligen  
auf den Bescheid vom 18. Mai 1940

Die entgegengehaltene Patentschrift 647 989 betrifft ein Verfahren zur Trennung von in Wasser leicht löslichen Aminosäuren und Ammoniumsulfat, ist also mit vorliegender Anmeldung nichts zu tun. Wir nehmen an, daß ein Irrtum oder Schreibfehler vorliegt, und bitten um Mitteilung der richtigen Nummer der entgegengehaltenen Patentschrift.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

9. OKT 1940

Durchschlag

Patent-Abteilung.

Dr. Ingr./E. 6. Juli 1940

O.S. 11 904 - J. 66 146 IVd/12 a - Deutschland.  
Verfügung des Reichspatentamts vom 11.5.1940.

Wir beziehen uns auf die Rücksprache zwischen Herrn Dr. BISTERT, Patentabteilung, und Dr. KIRSCH und Dr. WERNIGER, Hauptlabor., vom 5.7.1940.

Zu der Entgegnung des Prüfers vom 11.5.1940 bemerken wir folgendes:

Die uns entgegengehaltene Patentschrift DRP. 647 989 behandelt ein Verfahren zur Trennung von in Wasser leicht löslichen Aminosäuren und Ammonsulfat. Sie steht in keinerlei Zusammenhang mit den in O.S. 11 904 behandelten Problemen. Es liegt offensichtlich ein Schreibfehler vor: Statt DRP. 647 989 muss es DRP. 647 988 heissen. Dieses, der I.G. gehörende Patent beschreibt die Herstellung von Schwefelsäurefesten enthaltenden Kondensationsprodukten aus chlorierten, wasserstoffreichen Mineralölen mit Benzol. Um Zeit zu gewinnen, schlagen wir vor, kurz vor Ablauf der Frist (14.7.1940) das Patentamt darauf aufmerksam zu machen, dass DRP. 647 989 sich inhaltlich nicht mit den Ausführungen des Prüfers deckt, ohne jedoch dabei zu erwähnen, dass wir annehmen, es handelte sich tatsächlich um DRP. 647 988.

In der Zwischenzeit werden wir versuchen, die in DRP. 647 988 beschriebenen Petroleumsorten zu erhalten, um durch Vergleichsversuche den technischen Fortschritt unserer Anmeldung gegenüber DRP. 647 988 zu erweisen.

Unsere spezielle Anmeldung "Verfahren zur Herstellung von Sulfonierungserzeugnissen", Entwurf vom 25.6.1940, welche die Anwendung des Brechungsindex bei der Destillation der rohen Kon-

-/-

Durchschlag

4431 ~~4430~~

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung  
O.S. 11904-J.66 146 IV8/12 o.

6-7-40 II  
Dr. Vngst/E.

densatz von Chloraliphaten mit Aromaten beschreibt, bitten wir  
noch solange zurückzuhalten, bis eine weitere Anmeldung, die Frak-  
tionierung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe vor der Chlo-  
rierung betreffend, von uns eingereicht wurde. Der Entwurf die-  
ser Anmeldung ist in Arbeit und geht Ihnen nach Fertigstellung  
zu.

*sp. Meringer*  
*4. C. (C. 100)*  
*1. (K. 100)*  
*4. R. (K. 100)*

Durchschlag

123 216 433

*1904*

Reichspatentamt

Verlin 2261, den  
11. Mai 1940  
Bilder Nr. 103  
Stempel Nr. 17 49 21

4432

11. Mai 1940

4432

Reichspatentamt

Berlin ZMG1, den 11. Mai 1940  
Mittlerer Querschnitt  
Dienstadt: 17 43 21

Patentzeichen: J 66 146 IVd/120

Erfinder:

Farbenindustrie Akt.-Ges.

Patentabteilung  
in Ludwigshafen, Rhein

Verfahren zur Darstellung von  
Schwefelsäureabkömmlingen  
Patentamt: Berlin  
Postamt: Berlin  
Telefonamt: Berlin  
Telegraphenamt: Berlin  
Telegraphenamt: Berlin

Dr. Krzikalla  
Dr. Kirsch  
Müller

Jahr Zeichen: O.Z. 11 904

An Referent  
Herrn Dr.  
Unterschrift

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend:  
"Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen",  
eingegangen am 12. Dezember 1939.

Hauptabteilung

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 120 durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen zwei Monaten bei Weiterverfolgung der Anmeldung sich zu äußern.

Es ist aus der deutschen Patentschrift 647 989 bekannt, wasserstoffreiche Mineralöle zu chlorieren, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu kondensieren und dann zu sulfonieren. Es liegt offensichtlich nichts näher, als die als besonders wasserstoffreichen bekannten gesättigten Mittelöle, die durch Kohlenoxydhydrirung hergestellt worden, hierfür zu verwenden. Da hierbei ohne weiteres die Bildung ebenfalls gut kapillaraktive Mittel zu erwarten war, kann das Vorliegen einer patentwürdigen Erfindung nicht anerkannt werden.

Prüfungsstelle für Klasse 120

Dr. Müllerling

Patentabteilung  
18.04.40  
Gibt dann die schriftliche Mitteilung  
über die Ergebnisse der Prüfung  
an den Erfinder und die  
Verantwortlichen der  
Antragsteller.

Zur Aenderung bis spätestens 17.7.

Die fassliche Ausfertigung auf diesen Bescheid ist nur in einfacher Ausfertigung einzureichen; für neue Hinterlegen (Vesetzung), Ansprüche, Zeichnungen) sind dagegen 2 Ausfertigungen erforderlich.  
Die in die beiden Bescheide gefasste Schrift beginnt mit der Aufstellung.  
Wird die Besetzung dieser Schrift können nur bei unzureichender Begründung durch die Mitbringung von Belegen gestützt Begründung benötigt werden.  
Befassung, betr. Gewährung von Fristen im Patenterteilungsverfahren vom 18. Januar 1935, abgedruckt im Blatt für Patente, Marken und Zeichenwesen 1935, Seite 61.

Kst. Pat. 45 m. Jr. 3uf.  
6.1939.50000

19 Juni 1940

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

Forschungs-Abteilung,  
Lehrstuhl für Chemie.

Durchschlag an:  
Patent-Abteilung.

Dr. Arz/b 10. Januar 1940.

Herstellung von Seife aus Synthesöl.  
für und von G.I. dt.

aus den uns bisher bekannten, jedoch erst seit Ende November 1939 zugänglicher Unterlagen (interner Versuchsbericht Dr. HULD vom 29.9.38) geht hervor, dass von Ihnen die Sulfierung von Synthesöl im wesentlichen auf Herstellung eines Ersatzes für Seife 18 (Sulfierung mit Acetonschwefelsäure) hincielte.

Wenn auch in diesem Bericht im letzten Satz zum Ausdruck gebracht wird, dass auch die Herstellung von Schwefelsäureester (also die direkte Sulfierung mit Schwefelsäure) geplant ist, so würde doch in dem Ihnen zur Verfügung stehenden Zeitraum von einem Jahr ein Produkt dieser Art der Coloristischen Abteilung von Ihrer Seite aus nicht zur Prüfung zugeleitet.

Unsere Kenntnis Ihrer Arbeiten haben wir erst über ein Jahr später ein Michael-Öl mit einer für die Sulfierung genügend hohen Jodzahl erhalten, und daraus dann in Kürze einen Schwefelsäureester hergestellt, der auch nach Prüfung eines Kilo-Musters durch die Color.-Abteilung als ein sehr gutes Waschmittel zu bewerten ist. Auf Grund dieser guten Eigenschaften und der Wichtigkeit der Problems, haben wir umgehend eine Anmeldung eingereicht, da die bereits vorliegende von Hauptlaboratorium bearbeitete Anmeldung N. 6589 auch nach Ansicht der Patentabteilung diese Sulfierungsprodukte nicht schützt. Über die Patentfähigkeit dieser Anmeldung wird das Reichpatentamt entscheiden. Es erschien uns angesichts der eventuellen grossen Bedeutung aber auf alle Fälle von grösster Wichtigkeit, wenigstens den Versuch zu unternehmen, die Sulfierung dieser auf spezielle Art gewonnenen Synthesöle für Ludwigshafen unter Schutz zu stellen.

-/-

Durchschlag

107-303108

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium  
Dr. Krz/b

10.1.30

II.

F.F.-Abteilung,  
Herrn Dr. ULLICH.

Herstellung von Amphocife aus Synthesöl.

In Übrigen ist die Sulfurierung von Olefinen mit Schwefelsäure bisher immer ein spezielles Arbeitsgebiet des Hauptlaboratoriums gewesen, wir verweisen Sie auf die Arbeiten, die in Zusammenhang mit den Verträgen der Badolite-Gesellschaft durchgeführt wurden, und auf die einschlägigen F.F.-Berichte. Aus diesem Grunde und in Hinblick darauf, dass die Sulfurierung von Olefinen bisher weder betriebsmäßig durchgeführt wurde, noch in diesem speziellen Fall durchgeführt wird, halten wir es für berechtigt, dass das Hauptlaboratorium in erster Linie diese Arbeiten weiterführt. Wir haben deshalb auch mit Herrn Dr. LIMBACHER am 29. XI. 1929 abgesprochen, dass von Ihrer Seite hauptsächlich die Acetochwefelsäure-Sulfurierung und von uns die direkte Sulfurierung bearbeitet werden soll.

Kristalle

Durchschlag

9177-20M3109

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen  
Zwischenprodukten-Gruppe

An

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Zeichen

Tag

Betreff

41 18-0108-546 1108

*Handwritten notes and signatures*

4436

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

Patentabteilung.

7. Dez. 1939

La/O.

29. 11. 1939

Dr. Wngz/Rl.

5. Dezember 1939

Neuanmeldung Nr. 603.

V.z.H. v. organischen Schwefelsäureabkömmlingen.

Mit der von Ihnen vorgeschlagenen Fassung der Neuanmeldung sind wir in allgemeinen einverstanden.

In Beispiel 3 wurde der evtl. Zusatz von Zinkoxyd von 20-50 % auf 20-100 % erhöht, da sich ein höherer Zusatz von Zinkoxyd in manchen Fällen als vorteilhaft erwies.

Ein Hinweis auf den Stand der Technik scheint uns unter Umständen deswegen überhaupt ungehörig zu sein, da die in der vorliegenden Neuanmeldung genannten Ausgangsprodukte von den in O.Z. 7840 bzw. A.P. 1 980 543 erwähnten recht verschieden sind.

O.Z. 7840 beschränkt sich ausschliesslich auf Mineralöle, die nach ihrer Chlorierung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensiert werden.

In A.P. 1 980 543 sind ebenfalls nirgends die von uns speziell ausgesuchten Kohlenwasserstoffe erwähnt. Ausserdem beschränkt sich das Patent auf die Anwendung von Naphthalin, weshalb es sich wohl hauptsächlich um Netzmittel handelt.

Bei unserer Neuanmeldung soll jedoch ausdrücklich die Anwendung chlorierter synthetischer Kohlenwasserstoffe geschützt werden, die in stets gleicher Qualität erhältlich sind.

In Beispiel 1 bitten wir, nach Absatz 1 noch einzufügen:

\* Die Chlorierung kann auch in Gegenwart von Chlorüberträgern wie Ferrichlorid, Zinntetrachlorid und dgl. bzw. unter Bestrahlung mit kurzwelligem Licht vorgenommen werden. In diesen Fällen

- 2 -

Durchschlag

3977-30M3109

4437

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

5.12.39  
Dr. Wngz./Rl.

2

5.12.39 2  
Dr. Wngr./Rl.

empfiehlt es sich, die Reaktion nicht bei erhöhter, sondern bei Raumtemperatur vorzunehmen.

Weiterhin bitten wir noch folgende Beispiele in die Neuanmeldung aufzunehmen:

Beispiel 4:

Zu einer Mischung aus 300 Tl. Toluol und 40 Tl. wasserfreiem Aluminiumchlorid werden unter Rühren 600 Tl. des in Beispiel 1 erwähnten Chlorierungsgemisches mit einem Durchschnittsgehalt von 0,95 Atomen Chlor pro Molekül gegeben. Nach je 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur und anschliessend bei 80/90° wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 548 Teile chlorfreies Kondensationsprodukt. In 450 Tl. dieses Öles werden 700 Tl. rauchende 23 %ige Schwefelsäure eingetragen. Nach 2 1/2 Stunden langem Rühren bei Raumtemperatur wird wie in den vorherigen Beispielen angegeben, neutralisiert und aufgearbeitet. Man erhält 371,5 Tl. sulfosaures Salz von guter Wasch-, Netz- und Schaumwirkung.

Beispiel 5:

Ein den in Beispiel 1 - 4 entsprechendes Kohlenwasserstoffgemisch von Siedebereich 250 - 350° wird bei 60° mit Chlor behandelt, bis der Chlorgehalt 0,95 Atome pro Durchschnittsmolekül beträgt.

600 Tl. dieses Chlorierungsproduktes werden unter Rühren rasch in ein Gemisch von 1000 Tl. Benzol, 20 Tl. wasserfreiem Aluminiumchlorid und 10 Tl. Zinkoxyd eingetragen. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur und 3-stündigem Rühren bei 40° wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 600 Tl. eines hellfarbigen Öles mit 0,13 Atomen Chlor pro Durchschnittsmolekül.

- 3 -

Durchschlag

An Patentabteilung

6.12.39 3  
Dr. Wngr./Rl.

An Patentabteilung

6.12.39 3  
Dr. Wenz/Ri.

450 Tl. dieses Kondensationsproduktes ergeben nach der Sulfierung mit 700 Tl. rauchender 23 %iger Schwefelsäure und Aufarbeitung 375 Tl. eines ausgezeichneten Wasch-, Netz- und Schaummittels.

Beispiel 6:

In ein aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Anwendung von Katalysatoren unter Druck erhaltenes Gemisch von Kohlenwasserstoffen vom Siedebereich 275-300°, einem mittleren Molekulargewicht von 204 und einer Jodzahl von 2 wird solange bei 50° Chlor eingeleitet, bis auf das mittlere Molekulargewicht berechnet, 1,5 Atome Chlor je Molekül aufgenommen sind.

240 Tl. des so erhaltenen Chlorproduktes werden wie im Beispiel 2 beschrieben mit 160 Tl. Benzol und 24 Tl. Aluminiumchlorid kondensiert und aufgearbeitet.

120 Tl. des Kondensationsproduktes werden mit 160 Tl. 23 %iger rauchender Schwefelsäure bei Raumtemperatur behandelt und aufgearbeitet, wobei 106 Tl. sulfonsaures Salz mit guter Wasch-, Netz- und Schaumwirkung erhalten werden.

Im Hinblick auf das A.P. 1 980 543 halten wir es für vorteilhaft, zunächst kein Beispiel mit Naphthalin als Kondensationspartner anzunehmen. Im übrigen erwarten wir von einem Naphthalinderivat auch keine besonders guten Wascheigenschaften. Jedenfalls werden wir aber ein Beispiel mit Naphthalin ausarbeiten und noch näher prüfen.

*zur Wenzinger  
"Hirsch"  
"Hirsch (alkalisch)"  
"Hirsch (alkalisch)"*

**Durchschlag**

3077-3083109

4479

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

Patentabteilung.

9. Nov. 1939

Dr. Anger/Si. 6. November 1939

Neuanmeldung.

Sie erhalten den Entwurf zu einer Neuanmeldung betr.:

Verfahren zur Herstellung von sulfurierten Kondensationsprodukten aus chlorierten Kohlenoxydhydrationsprodukten und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Wir haben uns bei dem Entwurf an das insofern ähnliche D.R.P. 647 938 (O.L. 7840) von Herrn Dr. Hausmann gehalten, das das gleiche Verfahren für Mineralöle an Stelle der Kohlenoxydhydrationsprodukte schützt.

Wir denken bei dieser <sup>Neu-</sup>anmeldung in erster Linie an den Schutz sulfurierter Kondensationsprodukte aus chlorierten Napalin bzw. chlorierten hydrierten Michaelöl und Benzol usw. Diese homologen Produkte sind als Waschmittel besonders deswegen interessant, weil man in Napalin und in Kürze auch in Michaelöl eine genügend breite Fabrikationsbasis zur Verfügung hat.

Wir bitten Sie daher zu prüfen, ob eine Neuanmeldung in der entworfenen Form Aussicht auf Erfolg haben dürfte.

Weitere Beispiele über andere Ausgangsmaterialien folgen in Blüte nach.

*J. Werniger*  
*Werniger*  
*Werniger*  
*Werniger*

Anlage.

Durchschlag

376-234-179

4480

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

Anlage zu Herrn Dr. Patentabteilung

Anlage zu Memo an Patentabteilung.

8.11.39 -  
Dr. Wngr./Ri.

"Verfahren zur Herstellung von sulfurierten Kondensationsprodukten  
aus chlorierten Kohlenoxydhydrirungsprodukten und aromatischen  
Kohlenwasserstoffen".

Es wurde gefunden, dass die von etwa 200° C an, insbesondere  
zwischen 220 und 350° C siedenden Fraktionen der mit oder ohne  
Anwendung von Druck aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erzeugten  
Kohlenwasserstoffe, die zweckmäßig noch so hydriert sind, dass  
eine Jodzahl unter 1 haben,  
sehr geeignete Ausgangsmaterialien zur Herstellung von  
Kapillaraktiven Mitteln sind.

Zu diesem Zweck wird in die oben erwähnten Kohlenwasserstoffe  
lange Chlor eingeleitet, bis, gerechnet auf das mittlere Mole-  
kulargewicht des verwandten Ausgangsmaterials, etwa 1 oder  
mehr Atome Chlor pro Molekül eingetreten sind. Die Chlorierung  
kann bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, mit oder ohne  
Anwendung von Chlorierungskatalysatoren sowie mit oder ohne  
Bestrahlung durch ultraviolette Licht vorgenommen werden.

Die so erhaltenen Chlorierungsprodukte werden nach an sich be-  
kannten Methoden, z. B. nach Friedel-Crafts, mit ein- oder

- 2 -  
**Durchschlag**

8.11.39. 2  
Dr. Wngr./Ri.

Kohlenwasserstoffen aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. deren Homolo-

8.11.39. 2  
Dr. Wngr./Ri.

mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. deren Homologen kondensiert. Hierbei kann mit kleinerem oder grösserem Überschuss an Aromaten bzw. kleineren oder grösseren Mengen an Kondensationsmitteln gearbeitet werden. Ferner kann die Kondensation so geleitet werden, dass das entstandene Produkt chlorfrei ist oder noch Chlor enthält. Nach der auf übliche Weise vorgenommenen Entfernung des Katalysators wird gegebenenfalls der im Überschuss angewandte aromatische Kohlenwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Das Destillat ist für eine weitere Kondensation wieder verwendungsfähig. Der Destillationsrückstand stellt das Gemisch der entstandenen Kondensationsprodukte mit gegebenenfalls nicht chlorierten Ausgangskohlenwasserstoffen bzw. nicht auskondensierten Chlorierungsprodukten dar. Es kann gegebenenfalls durch Destillation gereinigt werden. Dieses Reaktionsgemisch lässt sich leicht mit den bekannten Sulfonierungsmitteln in klar wasserlösliche Produkte überführen, welche sich durch hohes Wasch-, Netz-, Emulgier- und Schaumver-

- 3 -

**Durchschlag**

8.11.39 3  
Dr. Wngr./Ri.

4402

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

8.11.39 3

Dr. Wagner/Ri.

mögen sowie durch ihre Beständigkeit gegen die Härtebildner des Wassers und ihre Anwendbarkeit in sauren, neutralem und alkalischen Medium auszeichnen. Sie können in Form der freien Säuren, oder als Salze mit anorganischen oder organischen Basen verwandt werden, desgleichen für sich allein oder in Gemisch mit anderen bekannten kapillaraktiven Mitteln, ferner ungestellt sowie gestellt mit anorganischen oder organischen Salzen.

Es ist zwar bekannt, ähnlich wirksame Produkte durch Kondensation von chlorierten Mineralölen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und anschließende Sulfonierung herzustellen. Neuartig und überraschend ist jedoch, dass auch die von etwa 200° an siedenden Fraktionen der ohne oder mit Anwendung von Druck aus Kohlenoxyd und Wasserstoff hergestellten Kohlenwasserstoffe auf die oben beschriebene Weise wirksame Wasch-, Netz- und Emulgiermittel ergeben, die z. T. noch bessere Wirkung zeigen, als die aus Mineralölen erhaltenen Produkte.

- 4 -

**Durchschlag**

273-288-179

4403

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

8.11.39 4

Dr. Wagner/Ri.

4483

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

8.11.39

4

Dr. Wngg/Ri.

Beispiel 1:

In ein aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Anwendung von Katalysatoren ohne Druck erhaltenes Gemisch von Kohlenwasserstoffen vom Siedebereich 220 - 350° C, einem mittleren Molekulargewicht von 206 und einer Jdzahl möglichst unter 1 wird solange bei von 20° allmählich auf 75° C gesteigerter Temperatur Chlor eingeleitet, bis, auf das mittlere Molekulargewicht berechnet, 0,95 Atome Chlor pro Durchschnittsmolekül aufgenommen sind.

1200 g dieses Chlorierungsproduktes werden bei Raumtemperatur allmählich unter Rühren zu einem Gemisch von 800 g Benzol (etwa die doppelte der berechneten Menge) und 120 g wasserfreiem Aluminiumchlorid gegeben. Nach Beendigung der heftigen Chlorwasserstoffentwicklung wird 3 Std. lang auf 85 - 90° C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird <sup>das Reaktions-</sup> mit einem Gemisch von 2400 g Eis und 200 ccm konz. Salzsäure gegeben, das überstehende Öl mit Wasser neutral gewaschen und der Vacuumdestillation unterworfen. Nach Abtrennung des zuerst übergehenden überschüssigen Benzols werden zwi-

- 5 -

**Durchschlag**

27-28-77

4484

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

8.11.39.

5

Dr. Wngg/Ri.

8.11.39. 5  
Dr. Wngr/Ri.

schen 100 und 220° C bei 15 mm Hg-Druck 930 g chlorfreies  
Kondensationsprodukt erhalten.

In dieses Produkt werden unter Röhren bei Zimmertemperatur  
1050 g Oleum 23%ig eingetragen. Nach 3 Std. wird auf Eis ge-  
gossen und mit Natronlauge neutralisiert, nach bekannten Ver-  
fahren vom Glaubersalz und unsulfurierten Anteilen befreit und  
eingedampft. Es verbleiben 500 g sulfosaures Salz von guter  
Wasch-, Netz- und Schaumwirkung.

Beispiel 2:

In das in Beispiel 1 erwähnte aus Kohlenoxyd und Wasserstoff  
hergestellte Kohlenwasserstoffgemisch wird bei 60° solange Chlor  
eingeleitet, bis der Chlorgehalt 1,16 Atome pro Durchschnitts-  
molekül beträgt.

600 g dieses Chlorproduktes werden bei Zimmertemperatur sehr  
rasch zu einem Gemisch von 1000 g Benzol (etwa die 5-fache be-  
rechnete Menge) und 10 g trockenem Aluminiumchlorid gegeben. Es  
wird 3 Std. bei 40° und 2 Std. bei 60° C geführt. Nach Entfer-  
nung des Katalysators und überschüssigen Benzols verbleiben

**Durchschlag**

- 6 -

8.11.39 6  
Dr. Wngr/Ri.

4485

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Hauptlaboratorium8.11.39 6  
Dr. Wngr/Ri.

620 g Kondensationsprodukt mit einem Chlorgehalt von etwa 0,2 Atomen pro Durchschnittsmolekül.

450 g dieses Produktes werden mit 600 g Oleum 23 %ig sulfoniert. Nach der Aufarbeitung des neutralisierten Produktes werden 465 g sulfoniertes Salz mit ähnlich guten Eigenschaften wie die des Produktes nach Beispiel 1 erhalten.

Beispiel 3:

Das in Beispiel 1 näher beschriebene Kohlenwasserstoffgemisch wird bei 60 - 70° C chloriert, bis der Chlorgehalt des Durchschnittsmoleküls 1,93 Atome beträgt.

600 g dieses Chlorierungsproduktes werden zu einem Gemisch von 1500 g Benzol und 30 g Aluminiumchlorid, dem gegebenenfalls noch 20 - 50 % Zinkoxyd zugesetzt wurden, gegeben. Es wird 1 Std. bei 40° C nachgerührt. Nach der in Beispiel 2 beschriebenen Aufarbeitung verbleiben 533 g Kondensationsprodukt mit einem Chlorgehalt von 0,53 Atomen pro Durchschnittsmolekül.

- 7 -

**Durchschlag**

276-288-379

4486

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Hauptlaboratorium8.11.39 7  
Dr. Wngr/Ri.

O

D

A

K

87

87

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

4476

8.11.39 7  
Dr. Ungt/Ri.

300 g dieses Kondensationsproduktes ergeben nach der Sulfonierung mit 350 g Oleum 23 %ig, Neutralisation und üblicher Aufarbeitung 330 g Sulfonierungsprodukt von guter Wasch-, Schaum- und Netz Wirkung.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von sulfonierten Kondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man die über 200° siedenden Fraktionen der bei der Kohlenoxydhydrierung entstehenden Kohlenwasserstoffe chloriert, die Chlorierungsprodukte mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach bekannten Verfahren kondensiert und anschliessend die Kondensationsprodukte sulfiert.

Durchschlag

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

IV-Abt. Nr. 80/Ba. 29. September 1939.

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

IV-Abt. Dr. No./Pa. 29. September 1938.

Bericht

über Versuche im August 1938 mit "Anfallprodukt ab 30° und  
"Synthese - Öl oberhalb 230°" von Dr. Michael, Hochdruckversuche -  
(Produkte aus CO + H<sub>2</sub> unter Anwendung geringen Drucks).

I. "Anfallprodukt".

Ansehen : In der Durchsicht rotes, Aufsicht grünes Öl. D = 0,74.  
Analyt. Befund : J.Z. 191 ; H.Z. 29 ; CO - Z. 56.

Fraktionierung, analytische Daten der Fraktionen.

(1 Ltr. - Jochliffkolben mit Hühnerspirale, Vorlage graduiert).

730 g. Es wurde 100 ccm - weise aufgefangen.

		CC-%	H.Z.	ieZn	Ke
1)	31 - 54°/755 mm	109	60	255	
2)	- 59°/ " "	102	49	248	76
3)	- 72°/ " "				
4)	- 87°/ " "	77	40	227	
5)	- 120°/ " "	55	30	199	100
6)	(60 ccm) - 127°/ " "	51	28	181	
(i.V. weiterfraktioniert, später in 250 - Kolben umgefüllt)					
7)	- 81°/ 32 mm	41	13	165	125
8)	- 126°/ 30 "	32	5	135	
9)	(8: ccm) - 191°/ 25 "	26	10	119	194

Rückstand : 31 g. 9 Fraktionen : 605 g.

Verluste : 64 g., meist Leichtflüchtiges.

Die Siedepunktkurve zeigt zunächst einen schwach ansteigenden Verlauf, ohne Ausbildung größerer einheitlicher Fraktionen, um in der 2. Hälfte rascher, gegen Schluss sehr steil anzusteigen.  
Fraktionen 1 - 5 farblos, dann gelb.

-/-

Durchschlag

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

ZV-Abt. Dr. Ho/Ba. 29. September 1938. 2

Versuche.

Nach ihrem Molekulargewicht und der hohen Jodzahl kamen die mittleren Fraktionen insbesondere für Nohal in Betracht; diese wurden in üblicher Weise durch Kondensation der synthet. Gemische mit kama. Schwefelsäure am Kaphtalin und anschließende Sulfonierung mit Oleum dargestellt. Die Nohal-Lösungen saßen gut ab und waren nach der Neutralisation in Wasser klar löslich.

Beispielen von 120'' (D'wolle) wurden von der Color. Abt. für folgende Orman-Mengen Nohal (100 %-ig) pro Liter gefunden:

	neutral		alkalisch	
	kalt	heiss	kalt	heiss
ZH 516 (Fr. 2 - 3)	0,9	0,2	0,9	0,75
ZH 517 (Fr. 4)	0,9	0,2	0,9	0,35
ZH 518 (Fr. 5)	1,1	0,2	1,1	0,6
ZH 535 (Fr. 6 + 7)	1,0			

Demnach entsprechen die Produkte in den Kälteleitwerten etwa Nohal IX, in den Heisseitwerten kommen die dem Nohal IX extra stark gleich. Ein aus Frakt. 6 hergestelltes Nohal setzt sich wesentlich schlechter,

Das Emulgiervermögen liegt nach Untersuchungen von Herrn Dr. Baumgarten bei ZH 516 und 517 etwas unter dem des Nohal IX, bei ZH 518 zwischen Nohal IX und IX extra stark. ZH 535 ist wieder schlechter und erreicht knapp Nohal IX.

II. " Synthese - Öl "

aussehen: braunes, undurchsichtiges Öl. D = 0,85.  
analyt. Befund: J.Z. 108; H.Z. 8; CO - Z. 61.

Fraktionierung, analytische Daten der Fraktionen.

(1 Ltr.-Schliffkolben mit Siderspirale, Vorlage graduirt).

100 g. Mengen je 100 ccm.

		CO - %	H.Z.	J.Z.	W
1)	78 - 109°/27 mm	22	16	130	
2)	- 119°/32 "	15	10	126	149
3)	- 135°/ " "	16	7	127	

-/-

Durchschlag

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

Z.Nr. bt. Dr. No./Sa. 29. September 1938. 3

		CO - Zt.	H. Zt.	S. Zt.	K
4)	- 148°/32 mm	14,5	7	113	173
5)	- 165°/ " "	10	7	107	189
6)	94 - 154°/1,1 mm	14	4	100	
7)	- 168°/A.S.	21,5	7	96	245
8)	(44. com) - 199°/ " "	24	6	100	

Rest : 73 g. 8 Fraktionen : 616 g. Verlust : 11 g.  
Siedepunktkurve im Verlauf ähnlich wie bei " Anfallprodukt ".

Vermische.

Die Fraktionen entsprechen nach den Mol.-Gew. (Gefrierpunkte-Erniedrigung in Sal.) etwa Ketten von  $C_{10}$ - $C_{18}$  und sollten daher für eine Sulfonierung geeignet sein. Es wurden Gemische der Arbeitseise bei der Herstellung von Amphenife 18 mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure die oxyhalogenen Na-Salze folgender Fraktionen dargestellt : ZN 509 aus 2 + 3, ZN 510 aus 4 + 5, ZN 511 aus 6, ZN 512 aus 7 + 8, ZN 513 aus dem nicht fraktionierten " Synthese - Öl ". Ewentliche Produkte enthielten mehr oder minder grosses Mengen unalkylierte Bestandteile, die jedoch in verdünnt wässriger Lösung klar gelagert wurden. Durch Aufnahme in Methanol, Abtrennen der anorganischen Salze, Verdampfen des Lösungsmittels, Aufnahme in 50-proz. Alkohol und Ausziehen des Nichtsulfonierten mit Ligroin, schliesslich Verdampfen von Alkohol + Wasser wurden die wirksamen Substanzen praktisch 100 %ig gewonnen und so der Color. Abt. zur Prüfung übergeben. In Ligroin - Blakatküden wurden gefunden für ZN 509 : ca. 50%, 510 : 14,5 % (J. 2. 21), 511 : 29 % (J. 2. 22), 512 : 42 % (J. 2. 18), 513 : 19,3 % (J. 2. 24). Die Fraktionen enthalten demnach Paraffine (denn eine Polymerisation durch die Schwefelsäure ist bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid erfahrungsgemäss nicht zu erwarten).

Durchschlag

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

Zn-Abt. Dr. No/Da. 29. September 1938. 4

Color. Befund.

ZN 509 ist in Wasser bis 70° D.H. klar beständig.  
ZN 510 und ZN 511 sind in Wasser bis ca. 55° D.H. nur bei Raumtemperatur gut beständig, bei 70° sind die Lösungen feinflockig.  
ZN 512 und ZN 513 sind in Wasser bis ca. 40° D.H. beständig.

Netzzeit 120'' für D'wolle.g/ltr.

	neutral		alkalisch	
	kalt	heiss	kalt	heiss
ZN 509	1,7	0,7	1,5	1,5
ZN 510	0,8	0,2	0,8	0,6
ZN 511	0,8	0,15	0,8	0,35
ZN 512	0,8	0,15	0,8	0,35
ZN 513	1,1	0,15	1,2	0,5

In Waschvermögen, geprüft auf olivenölunytignierter Kallstückerware mit 1 g Soda kals./ltr., zeigen ZN 509, ZN 510 und ZN 513 nur geringe Wirksamkeit. ZN 511 und ZN 512 sind in der Wirksamkeit praktisch gleich und erreichen insbesondere in niedrigen Konzentrationen nahezu das Waschvermögen von Cyclonan OA (34 % wirks. St.). Gegenüber Amphoseife 18 (65-proz. Paste) zeigt ZN 511 gleiche Wirkung, ZN 512 die doppelte.

Von den oxysulfosauren Salzen besitzt ZN 512, ebenfalls nach Untersuchungen von Herrn Dr. Hengstenberg, ein ausreichend gutes Lös- und Emulgiervermögen, annähernd wie das Nokal ZN 518. ZN 509 - 511 und 513 können nach den Messungen (an Styrol) als Emulgatoren nicht in Betracht.

Zusammenfassung: Es werden aus den "Anfallprodukt"-Fraktionen lösliche Nokale erhalten, die in der Kaltnetz Wirkung den butylierten Nokalen nahekommen, als Heissnetzer ihnen überlegen sind. ZN 518 kommt als Emulgator in Frage.

-/-

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

ZV-Abt. Dr. No/Ba. 29. September 1938. 5

Aus den hochsiedenden Synthesöl - Fraktionen konnten Oxy-sulfosäuren hergestellt werden, von denen ZN 511 im Waschvermögen der Amphosife 18 gleichkommt, ZN 512 doppelt so gut ist. Das Heizvermögen der beiden letzten Produkte ist besonders in der Wärme beachtlich. Als Reaktorgator scheint ZN 512 geeignet.

Es soll, sobald grössere Fraktionen zur Verfügung stehen, auch die Darstellung von Schwefelsäureestern aus den höheren Fraktionen versucht werden.

*guz. Arbeit  
P. H. K. K. K.*

4462

XXXXXX-XXXXXX

XXXXXX-XXXXXX

*Kern, Kleber*  
*mit Bitte um Rücklauf*

**HENKEL & CIE.**

G.M.B.H.

**DÜSSELDORF**

FABRIK CHEMISCHER PRODUKTE

TELEGR.-ANSCHRIFT: HENKEL-DÜSSELDORF  
A. B. C. CODE 33 AND 6th EDITION  
REGOLPAGES 36 CODE  
FERN-SCHREIB-ANSCHLUSS K 33 4th EDITION  
DÜSSELDORF-REDUKT. ANSCHLUSS K 33  
DÜSSELDORF-REDUKT. ANSCHLUSS K 33  
DÜSSELDORF-REDUKT. ANSCHLUSS K 33

FERN-SPRECHER DÜSSELDORF  
SAMMEL-NR. 7127

RECHTSANW. FACHANW. POSTSCHREIBKABINEN  
153-154-155-156-157-158-159-160-161-162-163-164-165-166-167-168-169-170-171-172-173-174-175-176-177-178-179-180-181-182-183-184-185-186-187-188-189-190-191-192-193-194-195-196-197-198-199-200-201-202-203-204-205-206-207-208-209-210-211-212-213-214-215-216-217-218-219-220-221-222-223-224-225-226-227-228-229-230-231-232-233-234-235-236-237-238-239-240-241-242-243-244-245-246-247-248-249-250-251-252-253-254-255-256-257-258-259-260-261-262-263-264-265-266-267-268-269-270-271-272-273-274-275-276-277-278-279-280-281-282-283-284-285-286-287-288-289-290-291-292-293-294-295-296-297-298-299-300-301-302-303-304-305-306-307-308-309-310-311-312-313-314-315-316-317-318-319-320-321-322-323-324-325-326-327-328-329-330-331-332-333-334-335-336-337-338-339-340-341-342-343-344-345-346-347-348-349-350-351-352-353-354-355-356-357-358-359-360-361-362-363-364-365-366-367-368-369-370-371-372-373-374-375-376-377-378-379-380-381-382-383-384-385-386-387-388-389-390-391-392-393-394-395-396-397-398-399-400-401-402-403-404-405-406-407-408-409-410-411-412-413-414-415-416-417-418-419-420-421-422-423-424-425-426-427-428-429-430-431-432-433-434-435-436-437-438-439-440-441-442-443-444-445-446-447-448-449-450-451-452-453-454-455-456-457-458-459-460-461-462-463-464-465-466-467-468-469-470-471-472-473-474-475-476-477-478-479-480-481-482-483-484-485-486-487-488-489-490-491-492-493-494-495-496-497-498-499-500-501-502-503-504-505-506-507-508-509-510-511-512-513-514-515-516-517-518-519-520-521-522-523-524-525-526-527-528-529-530-531-532-533-534-535-536-537-538-539-540-541-542-543-544-545-546-547-548-549-550-551-552-553-554-555-556-557-558-559-560-561-562-563-564-565-566-567-568-569-570-571-572-573-574-575-576-577-578-579-580-581-582-583-584-585-586-587-588-589-590-591-592-593-594-595-596-597-598-599-600-601-602-603-604-605-606-607-608-609-610-611-612-613-614-615-616-617-618-619-620-621-622-623-624-625-626-627-628-629-630-631-632-633-634-635-636-637-638-639-640-641-642-643-644-645-646-647-648-649-650-651-652-653-654-655-656-657-658-659-660-661-662-663-664-665-666-667-668-669-670-671-672-673-674-675-676-677-678-679-680-681-682-683-684-685-686-687-688-689-690-691-692-693-694-695-696-697-698-699-700-701-702-703-704-705-706-707-708-709-710-711-712-713-714-715-716-717-718-719-720-721-722-723-724-725-726-727-728-729-730-731-732-733-734-735-736-737-738-739-740-741-742-743-744-745-746-747-748-749-750-751-752-753-754-755-756-757-758-759-760-761-762-763-764-765-766-767-768-769-770-771-772-773-774-775-776-777-778-779-780-781-782-783-784-785-786-787-788-789-790-791-792-793-794-795-796-797-798-799-800-801-802-803-804-805-806-807-808-809-810-811-812-813-814-815-816-817-818-819-820-821-822-823-824-825-826-827-828-829-830-831-832-833-834-835-836-837-838-839-840-841-842-843-844-845-846-847-848-849-850-851-852-853-854-855-856-857-858-859-860-861-862-863-864-865-866-867-868-869-870-871-872-873-874-875-876-877-878-879-880-881-882-883-884-885-886-887-888-889-890-891-892-893-894-895-896-897-898-899-900-901-902-903-904-905-906-907-908-909-910-911-912-913-914-915-916-917-918-919-920-921-922-923-924-925-926-927-928-929-930-931-932-933-934-935-936-937-938-939-940-941-942-943-944-945-946-947-948-949-950-951-952-953-954-955-956-957-958-959-960-961-962-963-964-965-966-967-968-969-970-971-972-973-974-975-976-977-978-979-980-981-982-983-984-985-986-987-988-989-990-991-992-993-994-995-996-997-998-999-1000

UNTERSCHREIBUNG

**Patent-Abt.**

1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1880 1881 1882 1883 1884 1885 1886 1887 1888 1889 1890 1891 1892 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000

DÜSSELDORF, den 9. 6. 42

Herrn.

Director Dr. Astros  
in Fab. G. B. Pharm. Industrie A.G.  
Ludwigshafen a. Rh.

D.R.P.-Anmeldung N. 66 341 IV. 1926

Unter Bezugnahme auf die am 18. 2. 42 zwischen  
Ihnen und unseren Herren Direktor Dr. Bertsch und  
Dr. Blaser in Berlin gehaltenen Unterredung überreichen  
wir Ihnen zur Kenntnisnahme einen Durchschlag unseres  
Schreibens an die G. B. Pharm. Industrie A.G. Ludwigshafen

Heil Hitler!

Wolfgang ...  
*[Signature]*

15. Juni 1942

**HENKEL & CIE.**

G.M.B.H.

**DÜSSELDORF**

FABRIK CHEMISCHER PRODUKTE

Patent-Abt. JUNI 1942

4454

TELEGR.-ANSCHRIFT: HENKEL-DÜSSELDORF  
A. B. C. CODE 33 AND 6th EDITION  
REGOLPAGES 36 CODE

FERN-SPRECHER DÜSSELDORF  
SAMMEL-NR. 7127

RECHTSANW. FACHANW. POSTSCHREIBKABINEN  
153-154-155-156-157-158-159-160-161-162-163-164-165-166-167-168-169-170-171-172-173-174-175-176-177-178-179-180-181-182-183-184-185-186-187-188-189-190-191-192-193-194-195-196-197-198-199-200-201-202-203-204-205-206-207-208-209-210-211-212-213-214-215-216-217-218-219-220-221-222-223-224-225-226-227-228-229-230-231-232-233-234-235-236-237-238-239-240-241-242-243-244-245-246-247-248-249-250-251-252-253-254-255-256-257-258-259-260-261-262-263-264-265-266-267-268-269-270-271-272-273-274-275-276-277-278-279-280-281-282-283-284-285-286-287-288-289-290-291-292-293-294-295-296-297-298-299-300-301-302-303-304-305-306-307-308-309-310-311-312-313-314-315-316-317-318-319-320-321-322-323-324-325-326-327-328-329-330-331-332-333-334-335-336-337-338-339-340-341-342-343-344-345-346-347-348-349-350-351-352-353-354-355-356-357-358-359-360-361-362-363-364-365-366-367-368-369-370-371-372-373-374-375-376-377-378-379-380-381-382-383-384-385-386-387-388-389-390-391-392-393-394-395-396-397-398-399-400-401-402-403-404-405-406-407-408-409-410-411-412-413-414-415-416-417-418-419-420-421-422-423-424-425-426-427-428-429-430-431-432-433-434-435-436-437-438-439-440-441-442-443-444-445-446-447-448-449-450-451-452-453-454-455-456-457-458-459-460-461-462-463-464-465-466-467-468-469-470-471-472-473-474-475-476-477-478-479-480-481-482-483-484-485-486-487-488-489-490-491-492-493-494-495-496-497-498-499-500-501-502-503-504-505-506-507-508-509-510-511-512-513-514-515-516-517-518-519-520-521-522-523-524-525-526-527-528-529-530-531-532-533-534-535-536-537-538-539-540-541-542-543-544-545-546-547-548-549-550-551-552-553-554-555-556-557-558-559-560-561-562-563-564-565-566-567-568-569-570-571-572-573-574-575-576-577-578-579-580-581-582-583-584-585-586-587-588-589-590-591-592-593-594-595-596-597-598-599-600-601-602-603-604-605-606-607-608-609-610-611-612-613-614-615-616-617-618-619-620-621-622-623-624-625-626-627-628-629-630-631-632-633-634-635-636-637-638-639-640-641-642-643-644-645-646-647-648-649-650-651-652-653-654-655-656-657-658-659-660-661-662-663-664-665-666-667-668-669-670-671-672-673-674-675-676-677-678-679-680-681-682-683-684-685-686-687-688-689-690-691-692-693-694-695-696-697-698-699-700-701-702-703-704-705-706-707-708-709-710-711-712-713-714-715-716-717-718-719-720-721-722-723-724-725-726-727-728-729-730-731-732-733-734-735-736-737-738-739-740-741-742-743-744-745-746-747-748-749-750-751-752-753-754-755-756-757-758-759-760-761-762-763-764-765-766-767-768-769-770-771-772-773-774-775-776-777-778-779-780-781-782-783-784-785-786-787-788-789-790-791-792-793-794-795-796-797-798-799-800-801-802-803-804-805-806-807-808-809-810-811-812-813-814-815-816-817-818-819-820-821-822-823-824-825-826-827-828-829-830-831-832-833-834-835-836-837-838-839-840-841-842-843-844-845-846-847-848-849-850-851-852-853-854-855-856-857-858-859-860-861-862-863-864-865-866-867-868-869-870-871-872-873-874-875-876-877-878-879-880-881-882-883-884-885-886-887-888-889-890-891-892-893-894-895-896-897-898-899-900-901-902-903-904-905-906-907-908-909-910-911-912-913-914-915-916-917-918-919-920-921-922-923-924-925-926-927-928-929-930-931-932-933-934-935-936-937-938-939-940-941-942-943-944-945-946-947-948-949-950-951-952-953-954-955-956-957-958-959-960-961-962-963-964-965-966-967-968-969-970-971-972-973-974-975-976-977-978-979-980-981-982-983-984-985-986-987-988-989-990-991-992-993-994-995-996-997-998-999-1000

# HENKEL & CIE.

G.M.B.H.

FABRIK CHEMISCHER PRODUKTE

Patentamt Dusseldorf

4454

JUNI 1942

DÜSSELDORF

TELEGRAMMADRESSE: HENKEL & CO. DÜSSELDORF  
A. B. C. CODE 25 AND 26 IN EDITION  
REGULÄRE POSTLEISTUNG  
FERNSCHREIBANBESCHLÜSSE N. 33. 10. 11. 12  
BREMSENLAGEN  
DÜSSELDORF-REISEBÜRO ANSCHLUSSTRAßE 11  
POSTKASSEANSTALTEN  
DÜSSELDORF-POSTKASSE 11  
LÄNDELEINWÄRTS 1939, 1940, 1941

FERNSPRECHER DÜSSELDORF  
SAMMEL NR. 10. 11. 12

REGISSUR-LEISTUNGS-ANSTALT  
DÜSSELDORF-REISEBÜRO 10. 11. 12  
POSTSCHECKKONTEN  
KOLN 244 - BERLIN 600 10

**Sehr eilig!**

Patent-Abt.

J.G. Farbenindustrie A.G.

Patentabteilung

Dudwilschke A.G.

Dr. Krzikalla  
Dr. Kirsch

DÜSSELDORF  
POSTSCHLESISCH 11

*25. Juni  
Kamp...*

Wasslaboratorien

Das gilt auch für Anfertigung  
in Patentamt D.

10. 6. 42

*Wieder sind  
die 10. Juni folgen sollen  
ist Aug. von der 10. Juni*

Patentamt Dusseldorf 145 - 120 02. 1942

Es ist zu berücksichtigen, dass der Gegenstand  
des Patents keine neue Erfindung  
darstellt und die Erfindung  
66 903, insbesondere S. 2, Z. 30 ff. und S. 62 ff.  
in Verbindung mit dem Vorwort S. 35, S. 195 ff.  
enthalten. Im Sinne der vorerwähnten Erfindung wird  
selbstverständlich keine Erfindung, noch eine Erfindung  
erfinden, falls es sich dazu verstellen können, und  
was den Erfindungsbereich der Erfindung eine Erfindung  
auf der Handlung der Erfindung hierauf erfinden, erfinden  
zu erfinden, erfinden, und die Erfindung  
bis zum Ende der Erfindung.

weil nicht  
Henkel & Cie G.M.B.H.  
*[Signature]*

urschlag an Herrn Dir. Dr. Ambros.

10. Juni 1942  
9-533

*[Handwritten mark]*

# HENKEL & CIE.

G.M.B.H.

FABRIK CHEMISCHER PRODUKTE

Patentamt Dusseldorf

4455

JUNI 1942

DÜSSELDORF

TELEGRAMMADRESSE: HENKEL & CO. DÜSSELDORF  
A. B. C. CODE 25 AND 26 IN EDITION  
REGULÄRE POSTLEISTUNG  
FERNSCHREIBANBESCHLÜSSE N. 33. 10. 11. 12  
BREMSENLAGEN  
DÜSSELDORF-REISEBÜRO ANSCHLUSSTRAßE 11  
POSTKASSEANSTALTEN  
DÜSSELDORF-POSTKASSE 11  
LÄNDELEINWÄRTS 1939, 1940, 1941

FERNSPRECHER DÜSSELDORF  
SAMMEL NR. 10. 11. 12

REGISSUR-LEISTUNGS-ANSTALT  
DÜSSELDORF-REISEBÜRO 10. 11. 12  
POSTSCHECKKONTEN  
KOLN 244 - BERLIN 600 10

*[Handwritten mark]*

**HENKEL & CIE.**  
G.M.B.H.  
FABRIK CHEMISCHER PRODUKTE

Patent-Nr. 4465  
JUNI 1942  
DÜSSELDORF

TELEGRAMMADRESSE: HENKEL DÜSSELDORF  
A. B. C. CODE 514 AND ENCLUTION  
KILDER MOSELE CODE  
FRANSCHEIDENRECHNUNG 25 RUFN 13  
BANKLEHNEN  
DÜSSELDORF-NEHROLZ WISCHLEISSEL  
POSTKASSENGELDEN  
DÜSSELDORF-NEHROLZ  
KASSELSCHMIDTSTR. 100 41 17 104  
**Patent-Abt.**  
STR. 24 ANSCHLUSSTISCHEN ANDEREN

FERNSPRACHEN D. 41 1007  
SAMMEL NR. 10721

POSTKASSE 1007  
KASSELSCHMIDTSTR. 100 41 17 104

FIRMA  
J. O. S. W. Industrie A.G.  
Fabrikation  
Ludwigstr. 100 41 17 104

DÜSSELDORF, 1942  
POSTSCHLUSSTISCHEN 1007  
KASSELSCHMIDTSTR. 100 41 17 104

POSTKASSE 1007  
KASSELSCHMIDTSTR. 100 41 17 104

*7.5.42  
10.6.42*

Bezt.: 66 146 IVa/12c 62. 11.90.42

Wir sind der Ansicht, dass der Gegenstand  
Ihres Patents nicht als keine neue Erfindung  
betrachtet und beabsichtigen daher, auf Grund des  
Patents, insbesondere §§ 3, 4, 10 ff. und 2, 62 ff.  
in Verbindung mit Erfindungschemie 11, 1195 ff.,  
einige weitere in Firma eigener Erfindungen sind wir  
selbstverständlich gerne bereit, von Ihnen hierzu in  
Angelegenheit, falls Sie sich dazu verstehen können, was  
und den uns angeschlossenen Firmen eine Spezialkonz.  
zur Ihre Erfindung bzw. ein hierauf erteiltes Patent  
zu erhalten. Wir bitten Sie, uns Ihre Stellungnahme  
bis spätestens 27. 6. 42 zu übermitteln.

Hell Mitterl  
Henkel & Cie G.m.b.H.  
*[Signature]*

Durchschlag an Herrn Dir. Dr. Ambros.

*11/13(B)*

Patentamt  
66 146 IVa/12c  
4465  
Juni 1942  
08

5

G

A

K

87

4466  
Juli 1942

**Reichspatentamt**  
Postfach 156 146 IVa/12-o

Beilage zu Nr. 61 vom 1. Juli 1942  
Sonderdruck des Reichspatentamts

1. O. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft  
Ludwigshafen a. Rh.

Dr. Krzikalik  
Dr. Kirch

11 904

gegen die Erteilung des Patents ist ausweislich der Anlage Einspruch erhoben worden.

über diesen Einspruch ist innerhalb dreier Monate eine Besetzung in 200 gleichlautenden Ausfertigungen einzureichen. Die Schrift beginnt mit der Übersetzung.

dem Einspruch beigefügt

p. n. Nr. kann gegen Vorzeigung dieses Beschlusses in der Ausfertigung des Reichspatentamts während der Dienststunden eingesehen werden.

Anlagen:  
2 p. n. 466 282.42

1689

Prüfungsstelle für Klasse 12-o  
Schriftliche Prüfung

Prüfungstermin: 29. Okt.

Regierungsinspektor

5. Aug. 1942

1942, R000

PA 466282 \*-1.7.42 4457

**HENKEL & CIE.**

DÜSSELDORF

87

PA. 466282 \*-1.7.42 4457

# HENKEL & CIE.

G.M.B.H.  
FABRIK CHEMISCHER PRODUKTE  
DÜSSELDORF

TELEGR.-ANSCHRIFT: HENKEL-DÜSSELDORF  
A & C CODE 319 AND 6th EDITION  
RUDOLF MOSSE CODE  
FERNSCHREIB-ANSCHLUSS K 35 RUF NR. 12  
BAHNSEKUNDEN:  
DÜSSELDORF-REISHOLZ, ANSCHLUSSGLEIS  
POSTTRAKTSENDUNGEN:  
DÜSSELDORF-HOLTHAUSEN  
UNSERE GESCHÄFTSZEIT: 7 1/2 UHR BIS 17 UHR

FERNSPRECHER: DÜSSELDORF,  
SAMMEL-NR. 7,1221

REICHSBANK-GIRO-KONTO  
DÜSSELDORF-BENRATH 30972  
POSTSCHECKKONTEN  
KÖLN 2414 - BERLIN 60030

**Patent-Abt.**  
BITTE IM ANTWORTSCHREIBEN ANGEBEN!  
**Einschreiben!**

An das  
Reichspatentamt  
BERLIN - SW 61  
Gitschinerstr. 97/108

DÜSSELDORF, den 26. 6.42  
POSTSCHLUSSENFACH 343

IHRE ZEICHEN:

IHRE NACHRICHT VOM:

UNSERE ZEICHEN  
Schulz/SB (0 466)

DRP.-Anmeldung J 66 146 IVa/120  
J.G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt a.M.  
"Herstellung von organischen Schwefelstureabkömmlingen."

Es wird hiermit gegen die obige Patentanmeldung  
der Firma J.G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt a.M.  
von 12.12.39, ausgelegt am 2. 4.42, betreffend "Herstellung  
von organischen Schwefelstureabkömmlingen" aufgrund  
der §§ 1 und 2 in Verbindung mit § 32, Absatz 1 des  
Patentgesetzes

### E i n s p r u c h

erhoben und vollinhaltliche Verfügung des nachgezeichneten  
Patentes beantragt.

Der Patentsanspruch der angefochtenen Anmeldung lautet:

"Verfahren zur Herstellung von organischen Schwefelstureabkömmlingen durch Kondensation aromatischer Kohlenwasserstoffe mit chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Sulfonierung der erhaltenen aliphatisch-aromatischen Kondensate, dadurch gekennzeichnet, dass man als aliphatische Kohlenwasserstoffe über 200 niedrige gesättigte Kohlenwasserstoffe verwendet, die aus der Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs stammen."

- 2 -

4458

In der Beschreibung führt die Anmelderin aus, dass es vor Einreichung ihrer Anmeldung zwar bekannt war, chlorierte wasserstoffreiche Mineralöle mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu kondensieren und die erhaltenen Erzeugnisse zu sulfurieren, dass es jedoch gegenüber diesen Verfahren neu sei, bestimmte synthetische Kohlenwasserstoffe als Ausgangsstoffe zu verwenden.

Mit Rücksicht auf das E.P. 766 983 kann in dem Verfahren der angefochtenen Anmeldung eine Erfindung nicht erblickt werden; durch diese Patentschrift ist nämlich bekannt geworden, Glefine oder höhere chlorierte Kohlenwasserstoffe beliebiger Herkunft mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu kondensieren und anschließend zu sulfurieren. Über die Ausgangsstoffe zur Herstellung der chlorierten Kohlenwasserstoffe ist Seite 2 der Patentschrift, Zeile 62 ff. ausgeführt:

"Si il s'agit d'employer des hydrocarbures halogénés, on peut les préparer suivant un procédé connu quelconque, en employant alors les hydrocarbures aliphatiques renfermant plus de 8 atomes de carbone riches en hydrogène ou des mélanges composés en majeure partie de tels hydrocarbures. Parmi hydrocarbures convenables de ce genre on peut citer en particulier les hydrocarbures liquides, semi-solides ou solides saturés ou légèrement non-saturés de provenance quelconque la limite inférieure de leur zone d'ébullition étant 100° C. ...."

Dem Fachmann stand es hiernach frei, halogenisierte höhere gesättigte oder leicht ungesättigte flüssige, halbfeste oder feste Kohlenwasserstoffe sowohl natürlicher als auch synthetischer Herkunft zu verwenden, also beispielsweise auch die über 200° siedenden gesättigten Kohlen-

4458A

- 3 -

wasserstoffe, die aus der Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs stammen.

Die Anwendung gerade dieser Ausgangsstoffe war besonders mit Rücksicht auf Seite 2, Zeile 30 ff. der gesamten französischen Patentschrift durchaus naheliegend: Es wird nämlich an dieser Stelle bei der Definition des Begriffes "hydrocarbures paraffiniques de provenance quelconque" zur Herstellung von Olefinen u.ä. die Verwendung der durch Reduktion von Kohlenoxyd erhältlichen Kohlenwasserstoffe empfohlen. Auch nach der nachfolgenden Beschreibung der chlorierten Kohlenwasserstoffe auf eine wiederholte Aufzählung der unter obigen Ausdruck zu verstehenden Kohlenwasserstoffe verzichtet wird, so bestand doch für den Fachmann kein Zweifel, dass auch für die Seite 2, Zeile 62 ff. zur Herstellung chlorierter Kohlenwasserstoffe genannten gesättigten Kohlenwasserstoffe beliebiger Herkunft die in den vorangehenden Zeilen (S. 2, Z. 30 ff.) gegebenen Erläuterungen Geltung haben - dies umso mehr, als die chlorierten Kohlenwasserstoffe in der französischen Patentschrift als den Olefinen gleichwertige Ausgangsstoffe für die Kondensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen genannt sind.

Zudem war es jedem Fachmann zur Zeit der Einreichung der angefochtenen Anmeldung bekannt, dass höhere chlorierte Kohlenwasserstoffe auch aus gesättigten

- 4 -

4459

- 4 -

Kohlenwasserstoffen der Kohlenoxydhydrierung hergestellt

Zohlenwasserstoffen der Kohlenoxydhydrirung hergestellt werden können (vgl. z.B. Brennstoffchemie 1935, Seite 185 ff.). Danach bedurfte es keiner schöpferischen Leistung, um das in der angefochtenen Anmeldung beschriebene Verfahren durchzuführen.

Die vorstehenden Ausführungen zeigen, dass der angefochtenen Anmeldung keine neue Erfindung zugrunde liegt; es rechtfertigt sich damit der eingegangene Antrag auf vollinhaltliche Verzögerung des nachgesuchten Patentes.

Hr. Henkel & Cie. G.m.b.H.  
Patentabteilung

*H. Henkel*  
Patentanwalt  
Gen. Vollm. 79/33

I. G. Ludwigshafen  
Patentabteilung

4460<sup>k</sup>

An  
Hauptlaboratorium

*He.* Dr. Krzikalla  
Dr. Kirsch

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht von	Unsere Zeichen Lu/T	Tag 28. April 1943
--------------	--------------------	------------------------	-----------------------

Betreff O.Z. 11 904 - I 66 146 IVd/12 o  
"Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen"

Wir haben die Aussichten dieser Anmeldung angesichts des Einspruchs der Firma Henkel geprüft und dabei festgestellt, dass mit der Erlangung eines Patents kaum zu rechnen ist. Das Haupthindernis für die Patentfähigkeit des Anmeldegegenstandes liegt darin, dass der Anmeldegegenstand wegen der Angaben in der französischen Patentschrift 766 903 nicht mehr als neu angesehen werden kann. Die französische Patentschrift enthält u.a. auch den Gegenstand unserer Anmeldung O.Z. 8065, bei der der S. Beschwerdesenat des Reichspatentamts bereits die Neuheit verneint hat. In folgerichtiger Anwendung der bei dieser Anmeldung in der Entscheidung des Senats ausgesprochenen Grundsätze kommen wir zu dem erwähnten Ergebnis, dass auch die vorliegende Anmeldung deshalb nicht zum Patent führen wird, weil die Angaben der französischen Patentschrift neuheitsschädlich entgegenstehen. Die Anwendbarkeit von Kohlenwasserstoffen aus der Kohlenoxydhydrierung ist in Zeilen 38 bis 40 auf Seite 2 der französischen Patentschrift beschrieben, sodass man die in der Beschreibung unserer Anmeldung angeführten Gründe für die Schutzfähigkeit im Vergleich zu der Anwendung wasserstoffreicher Mineralöle nicht mehr aufrechterhalten kann.

Wir nehmen an, dass Sie sich unserer Auffassung anschließen, und bitten Sie um baldige Mitteilung, ob Sie damit einverstanden sind, dass wir die Anmeldung fallenlassen.

*Lieber*

4501-2230-3M-1118

28. April 1943

*Prüfer*

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4460  
Patent-Abteilung Patentabt. Lu/T 28. April 1943

I 66 146 IVd/12 o - O.2. 11904 -  
"Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen"  
Bescheid vom 25. Juli 1942

Der technische Bearbeiter unserer oben bezeichneten An-  
meldung hat bei dem letzten Luftangriff leider eine schwerere  
Verletzung erlitten. Da seine Mitarbeit bei der Erwidernng auf  
den Einspruch der Firma Henkel jedoch dringend erwünscht ist,  
bitten wir, uns nochmals eine Frist von 3 Monaten zu gewähren,  
d.i. bis zum 29. Juli 1943.

Fristkarte.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT  
gez. Haldermann <sup>SSR. Pfaber</sup> ~~Hauptlabor~~

28. April 1943

An das  
Reichspatentamt  
B e r l i n .

**Durchschlag**

323-2091-1034-012  
P 6267

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4462  
Hauptlaboratorium

4102

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

Patentabteilung

Lu/T

28.4.33

Dr. Krz/Hr. 26. Mai 1943

O.S. 11 904 - J. 56 146 IV/120  
Einpruch Kemel - Ihr Memo v. 28.4.43

Wir bitten zu prüfen, ob unsere Anmeldung nicht doch weiter geführt werden kann, wenn wir sie auf solche Arylsulfonate beschränken, die aus Chlornepeäminen oder Chlorokogäminen mit mehr als 1 Atom Chlorgehalt hergestellt sind.

Diese Arbeitsweise deckt vor allem unsere Fabrikationsvorschrift (1,25 Atm Chlor) und hat gegenüber den Produkten des DRP 647 928, bei dem chlorierte Mineralöle mit nur 1 Atm Chlor oder weniger beansprucht werden, den Vorteil höherer Ausbeute an Endprodukt und besser schäumende und waschende Produkte zu liefern. Diese Effekte lassen sich leicht nachweisen. Unsere Beispiele, die von einem Chlornepeämin mit nur 0,95 Atm Chlorgehalt ausgehen, müssten gestrichen werden.

gez. Krzikalla

" K(eppe)

518 120-412  
FCS7

**Durchschlag**

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. R. H. 3

Patentabt. Lu/T 27 Okt. 1943

I 66 146 IVd/12 o (C. Z. 11904)  
"Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen"  
Bescheid vom 25. Juli 1943. 2)

Die Ausführungen der Firma Henkel & Cie. sind nicht geeignet, die Schutzfähigkeit des Gegenstands der oben bezeichneten Anmeldung in Frage zu stellen. In der vor allen entgegengehaltenen französischen Patentschrift 766 903, deren Gegenstand in wesentlichen mit dem der in Prüfungsverfahren bereits berücksichtigten deutschen Patentschrift 647 988 übereinstimmt, werden zwar als Ausgangskohlenwasserstoffe beliebige und darunter auch solche genannt, die man bei der Reduktion von Kohlenoxyd erhält. Jedoch gibt die französische Patentschrift nicht die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende besondere Lehre, gerade die oberhalb 200° siedenden gesättigten Kohlenwasserstoffe zu verwenden, die

An das  
Reichspatentamt  
Berlin.

Dr. Br. Krzikalla  
& Hirsch

28. Okt. 1943

b.w.

Hauptlabor  
Frist: 29. Okt.

Durchschlag

28. Okt. 1943

4154

- 2 -

aus der Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs stammen.

Der Beste Beweis dafür, dass die Erfinder des Verfahrens in der französischen Patentschrift die besondere Eignung dieser genannten Kohlenwasserstoffe nicht erkannt hatten, ist darin zu sehen, dass in der Entgegenhaltung sämtliche Ausgangskohlenwasserstoffe als durchaus gleichwertig nebeneinandergestellt werden. Die Einsprecherin hat selbst auf die betreffenden Stellen hingewiesen und sie besonders hervorgehoben und gibt damit selbst zu, dass keineswegs ein Unterschied zwischen natürlichen Mineralölen und synthetischen Kohlenwasserstoffen gemacht wird. Ganz abgesehen davon ist aber auch von den über 200 siedenden gesättigten Kohlenwasserstoffen, die aus der Hydrierung von Kohlenoxyden stammen, in der französischen Patentschrift nirgends die Rede.

Es ergibt sich somit, dass der Anmeldungsgegenstand neu ist und aus dem entgegengehaltenen Stand der Technik nicht abzuleiten war. Insbesondere gibt der Stand der Technik nicht den geringsten Hinweis auf die besonders gute Eignung der in dem Anspruch der vorliegenden Anmeldung gekennzeichneten Ausgangskohlenwasserstoffe. Da also das Einspruchsvorbringen nichts Texthinderndes enthält, wird gebeten, das nachgesuchte Patent aufgrund der bekanntgemachten Unterlagen zu erteilen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann p.p. Kleber

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

F.F.-Abteilung

4153

10-10

F.F.-Abteilung,  
Herrn Dr. ULRICH.

Durchschlag an:  
Patent-Abteilung.

*Schubertschke O.Z. 7.11.1940*

Dr. Krz/b 10. Januar 1940.

Herstellung von Amphoseife aus Synthesöl.  
Ihr Memo vom 6.1.40.

Aus den uns bisher bekannten, jedoch erst seit Ende November 1939 zugänglichen Unterlagen (interner Versuchsbericht Dr. HOLD vom 29.9.39) geht hervor, dass von Ihnen die Sulfierung von Synthesöl in wesentlichen auf Herstellung eines Ersatzes für Amphoseife 18 (Sulfierung mit Acetoschwefelsäure) hincielte.

Wenn auch in diesem Bericht im letzten Satz zum Ausdruck gebracht wird, dass auch die Herstellung von Schwefelamphoseife (also die direkte Sulfierung mit Schwefelsäure) geplant ist, so wurde doch in dem Ihnen zur Verfügung stehenden Zeitraum von einem Jahr ein Produkt dieser Art der Coloristischen Abteilung von Ihrer Seite aus nicht zur Prüfung vorgelegt.

Ohne Kenntnis Ihrer Arbeiten haben wir erst über ein Jahr später ein Michael-Öl mit einer für die Sulfierung genügend hohen Jodzahl erhalten, und daraus dann in Kürze einen Schwefelamphoseife hergestellt, der auch nach Prüfung eines Kilo-Musters durch die Color.-Abteilung als ein sehr gutes Nachmittels zu bewerten ist. Auf Grund dieser guten Eigenschaften und der Wichtigkeit des Problems, haben wir umgehend eine Anmeldung eingereicht, da die bereits vorliegende vom Hauptlaboratorium bearbeitete Anmeldung O.Z. 6509 auch nach Ansicht der Patentabteilung diese Sulfierungsprodukte nicht schützt. Über die Patentfähigkeit dieser Neuanmeldung wird das Reichpatentamt entscheiden. Es erschien uns angesichts der eventuell grossen Bedeutung aber auf alle Fälle von grösster Wichtigkeit, wenigstens den Versuch zu unternehmen, die Sulfierung dieser auf spezielle Art gewonnenen Synthesöle für Ludwigshafen unter Schutz zu stellen.

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Dr. Krx/b

4466

10.1.50

II.

Z.H.-Abteilung.  
Herrn Dr. ULRICH.

Herstellung von Amphoseife aus Syntheseöl.

Im Übrigen ist die Sulfierung von Olefinen mit Schwefelsäure bisher immer ein spezielles Arbeitsgebiet des Hauptlaboratoriums gewesen, wir verweisen Sie auf die Arbeiten, die im Zusammenhang mit den Verträgen der Bataaf'schen durchgeführt wurden, und auf die einschlägigen ZHK-Berichte. Aus diesem Grunde und im Hinblick darauf, dass die Sulfierung von Olefinen bisher weder betriebsmäßig durchgeführt wurde, noch in diesem speziellen Fall durchgeführt wird, halten wir es für berechtigt, dass das Hauptlaboratorium in erster Linie diese Arbeiten weiterführt. Wir haben deshalb auch mit Herrn Dr. LIMBACHER am 29. XI. 1939 abgesprochen, dass von Ihrer Seite hauptsächlich die Acetochwefelsäure-Sulfierung und von uns die direkte Sulfierung bearbeitet werden soll.

gez. Krxkalla

gez. Reppe

Durchschlag

D  
A  
K  
87

57 11117  
I. G. Ludwigshafen  
Zwischenprodukten-Gruppe

An Dr. G. G. G. G.

Unsere Zeichen	Ihre Zeichen	Unsere Zeichen	Tag
		P.H.-Abteilung Ex. 01./33.10006	6. Juni 1950

Betreff Abgabe von Ammoniumsulfat aus By. 1.03261.

Da Sie bereits seit 1 Jahr über die Herstellung von Ammoniumsulfat aus Syntheschlack arbeiten, ist von uns aus noch keine Entscheidung im Hinblick auf die Erreichung der Ziele zu erwarten, weil wir auf dem Standpunkt stehen, dass die Angelegenheit nicht patentfähig ist. Wir betrachten die Angelegenheit als reine Betriebsangelegenheit.

*Wend*

4178-6100-SM-1109

00







Betr. Sber. Vor von 15.2.41

4182

In unserer Mitteilung O. 2. 1190- handelt es sich über  
definierte Fluorensalbinsprünge mit nicht über Polymerisations-  
produkte. So ist in den oben erwähnten Schriften an verschiedenen Stellen  
von Polymerisationsprodukten die Rede.

O. 2. 4976 = O. 2. P. 633724 (Zur - Christmann) = Polymerisationsprodukt,  
in dem Fluorensalbinsprünge unvollständiger Natur hergestellt werden.  
O. 2. 4976 lautet Formel für eine Fluorensalbinsprünge völlig aus.

O. 2. 4536 (F. P. 655376) = Zur - Christmann.

Diese definierten Fluorensalbinsprünge lässt man keine anderen Mengen  
Kapillaren, Densit  $\approx 1.1$  einwirken, wenn bestimmte Fluorensalbinsprünge  
Beispiel 1 = 10% Kapillaren; Beispiel 2 = 60% Fluorensalbinsprünge, 40% Kapillaren;  
Beispiel 3 = 10% Benzolinsprünge; Beispiel 4 = abgewaschene Schwefelkohlenstoff wird hergestellt  
mit Ethylalkohol, bis 15-20% Densit enthält. Beispiel 5 = 500 Teile schwerer  
Benzolinsprünge mit 50 Teilen Densit + 35 Teile Ethylalkohol, abgewaschen mit Benzolinsprünge  
Beispiel 6 = 500 Teile Ethylalkoholinsprünge mit 50 Teilen Densit + 35 Teile Ethylalkohol.

O. 2. 4536 fällt aus = keine einheitlichen Produkte, die die Hauptursache  
wird Polymerisationsprodukte, die Densit wenig Fluorensalbinsprünge  
gemischt sind.

0.24784 = E. V. P. 550 551 ... Chemismus

Fluor wasserflüchtig mit Wäpferstoffelement mit ungeschl. Nadel in einem  
Verhalten mit zweifelhafte Vorzeichen als Wasserstoff in Wasser

0.2. 6509 = Vier-Fluorwasser-Chromismus

= Sulfidwasserstoff aus Oxidation

Zur Deutung, dass die Befunde im E. V. P. 647 988 ebenfalls  
eine neue Methode (Fluor-Chromismus) angebracht werden, müsste mit  
Dr. Flammann einverstanden sein.

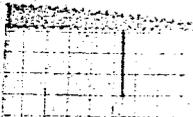
In der Literatur ist folgendes bekannt:

Fluor, 2. Aufl. 1925, Band 2, S. 22:

Man kann mit Hilfe von  $\text{HCl}$  in Fluorwasserstoff die ver-  
schiedensten Halogenwasserstoffe, selbst auch die Chlorwasserstoffe ( $\text{Cl}_2$ )  
in Form von Bromwasser einführen

JL

28.2.40



4174

Arbeitsbuch bes. Partate

Anmeldungen bzw. Patente  
über Olefin-Olefinmittel bzw. Chloral-Olefinmittel.

Werkstoffe

OK 4840 = DRP 647988

Chlorierte K. u. Stoffe aus dimethyläther  
+ aromatischen Kohlenstoff und naphthal.

OK 4995 Olefine aus Paraffinen (Kraack, Schindler)  
+ aromatischen Kohlenstoff + naphthal

OK 8065 Olefine aus Alkoholen  
+ aromatischen Kohlenstoff + naphthal.

Sulfonate

OK 5524 Mess. von Sulf. prod. von  
Alkoholen od. Olefinen als Produkt d. d. d. d.

OK 4865 (abges.) Sulfierung von Olefinen allgemein.

OK 6509 Sulfierung von Kraack- od. Olefinen

Chloroolefine (Sulfonate) Olefine + Chlor-alkohole.

OK 4144 Olefine + Acetolchlophenol.

OK 6401 Olefine mit endst. Sulfonierung  
+ Acetolchlophenol od. Chlor-alkohole.

früher

I. G. Ludwigshafen

Hochdruckversuche

An  
Hauptlaboratorium  
zu Händen von Herr  
Dr. Krazikalla

4175

I. G. Ludwigshafen  
Hochdruckversuche

An  
Hauptlaboratorium  
zu Händen von Herr.  
Dr. Krsikalla

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht nr.	Unsere Zeichen	Dat.
-	-	Gö/Lu 558	16. 2. 40 Fe.

Betreff

In der Besprechung am 26. 1. 40 zwischen den Herren des Hauptlaboratoriums und der Hochdruckversuche wurde vereinbart, daß in der Anmeldung O.Z. 11 893 die Herren Dr. Michael und Dr. Christmann als Miterfinder genannt werden und unsere Anmeldung H.V. 676 gemeinsam weiter verfolgt wird.

Ihre Anmeldung O.Z. 11 904, in der die über 200° siedenden Anteile der aus der Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffes stammenden Kohlenwasserstoffe chloriert, und die Chlorkohlenwasserstoffe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensiert werden und das erhaltene Produkt dann sulfuriert wird, stellen Sie als eine Weiterentwicklung der in DRP 647 988 (O.Z. 7840) beanspruchten Arbeitsweise dar, nach der Polymerisationsprodukte chlorierter wasserstoffreicher Mineralöle mit aromatischen Kohlenwasserstoffen sulfuriert werden.

Die in dem DRP 647 988 beschriebenen Polymerisationsprodukte sind in unseren Anmeldungen O.Z. 5904 (DRP 556 309) sowie 4176 und 4536 (F.P. 655 376) beschrieben, sodaß die Erfinder des Patentes 647 988 zweifellos durch unsere Arbeiten angeregt wurden, die Sulfurierung dieser durch unsere Patente bekannten Polymerisationsprodukte vorzunehmen. In unserem Laboratorium wurden bereits am 18. Februar 1930 durch Behandlung von chloriertem Paraffin und Naphthalin mit Oleum wasserlösliche Sulfonsäuren hergestellt. Da uns s. Zt. die Anmeldung O.Z. 7840 des Hauptlaboratoriums entgangen ist, konnten wir unsere berechtigten Erfindersprüche nicht geltend machen. Die jüngere Anmeldung O.Z. 11 904 unterscheidet sich gegenüber der Patentschrift 647 988 dadurch, daß anstelle der wasserstoffreichen Mineralöle die Hydrierprodukte des Kohlenoxyds als Ausgangsstoffe beansprucht sind. Diese Produkte sind sowohl in unserer Anmeldung O.Z. 5904 (F.P. 702 198)

-2-

57200  
67204 (476)  
200-7203-434-118

4175

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium, Herr. Dr. Krsikalla

als auch in unserer Mitteilungsblatt Nr. 6504 als ungenutzt

4170

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium, Herrn Dr. Arzika...

als auch in unserer Netzmittelanmeldung O. Z. 6509 als Ausgangs-  
stoffe gena.

Nachdem durch unsere Arbeiter die CO-H<sub>2</sub>-Synthese erneut in de.  
Mittelpunkt des Interesses gerückt ist, war es naheliegend, mit  
der vorliegenden Anmeldung O. Z. 11 904 patentrechtlich ein-  
Lücke zu schließ.

Da wir aus den oben geschilderten Gründen weder in dem Patent  
647 988 noch in der vor unserer Anmeldung 6509 abgezwigte  
Anmeldung O. Z. 7995 als Erfinder erwähnt sind, würden wir es als  
gerecht empfinden, wenn jetzt ein Herr unserer Abteilung in irgend-  
einer Form an der Erfindung der Anmeldung O. Z. 11 904 beteiligt  
wird.

330-146-3112

4171 ✓

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

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

4437 ✓

Hochdruckversuche.

08/Lu 558.

15.2.40 Fe.

Dr. Hau/E.

1. März 1940

In dem obigen Schreiben werden Ansprüche auf Nennung als Erfinder gestellt, zu denen wir grundsätzlich Stellung nehmen müssen.

Solange sich eine Erfindung aufbaut auf Mitteilungen, die dem betreffenden Anmelder durch streng vertraulichen Austausch innerhalb der I.G. bekannt geworden sind, erscheint es uns angemessen, über die Frage einer Miterfinderschaft in Gedankenaustausch zu treten. Sofern jedoch ältere Arbeiten vorliegen, die dem Stande der Technik angehören, also z.B. als druckschriftliche Veröffentlichungen vorliegen, kann u.E. eine Forderung auf die Erfinderschaft nicht mehr erhoben werden, die ja auch einen ausserhalb der I.G. stehenden Erfinder gegenüber nicht geltend gemacht werden könnte. Dies trifft aber auf unsere Anmeldung O.Z. 7840 zu. Alle in Ihrem Schreiben angeführten Anregungen sind vom Patentamt als druckschriftliche Vorveröffentlichungen gewertet worden. Patentiert wurde im DRP.647 988 ein ganz spezielles Verfahren zur Herstellung besonders wertvoller Produkte, das mit dem von Ihnen erwähnten Versuch vom 18. 2. 30 nicht aufgefunden wurde. Von berechtigten Erfindersprüchen gegenüber diesem Patent kann u.E. daher keine Rede sein. Wir empfehlen Ihnen hierzu, die Entscheidung des Beschwerdesenats vom 21. Mai 1937 nachzulesen, in der Sie alle obigen Angaben bestätigt finden können.

Bezüglich der Verwendung der durch CO-H<sub>2</sub>-Synthese entstandenen Öle gilt sinngemäss das Gleiche. Auf diese Öle wurden wir nicht durch Sie, sondern durch die Arbeiten Hoesburgs über Mopasin aufmerksam gemacht.

-/-

**Durchschlag**

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

4438

Hochdruckversuche

Auch die Herstellung dieser Öle gehörte dem Stande der Technik an, als sie von uns zu unseren Arbeiten herangezogen wurden. Wir können deshalb Ihre Forderung, als Miterfinder genannt zu werden, nicht als berechtigt anerkennen.

Bezüglich Ihrer Anmeldung O.Z. 6509 liegen die Verhältnisse umgekehrt. Diese Anmeldung ist, wie Sie aus dem Bescheid des Österreichischen Patentamts ersuchen können, bei Kenntnis unserer älteren Schutzrechte O.Z. 4211, O.Z. 5527 und O.Z. 6401 nicht mehr patentfähig. Ob auf diese Anmeldung bei energischer Weiterführung der Beschwerde durch die Einsprechenden in Deutschland ein Patent erteilt werden wird, ist fraglich. Es wäre u.z. viel eher berechtigt gewesen, wenn Sie die Erfinder der Anmeldung O.Z. 4211, 5527 und 6401, die zweifellos den Anstoß zu O.Z. 6509 gegeben haben, als Miterfinder genannt hätten, zumal die ganze experimentelle Bearbeitung und Verteidigung Ihrer Anmeldung auf Grund der hier vorliegenden Sachkenntnisse durchgeführt wurde. Was die Anmeldung O.Z. 7995 anlangt, ist sie auf Grund zweier von uns am 5.8.1932 nachgereichter Beispiele (11 und 12) wegen Uneinheitlichkeit aus der Anmeldung ausgeschieden worden. Schon hieraus ist zu ersehen, dass der Gegenstand dieser Anmeldung nicht in den ursprünglichen Unterlagen enthalten war. Die Verwendung von Krackolefinen zur Herstellung von kapillaraktiven Mitteln ist aber nicht in O.Z. 6509 erstmalig beschrieben worden, sondern ist zum Beispiel schon ganz klar in unserer Anmeldung O.Z. 4211 enthalten. Wir können es daher nicht als ungerechtfertigt ansehen, dass Sie in der Anmeldung O.Z. 7995 als Erfinder nicht genannt worden sind.

Wir können daher eine Benachteiligung Ihrer Herren in der Erfinderfrage unserer älteren Anmeldungen nicht anerkennen, und sehen daher auch aus diesem Anlass kein Grund, einen Ihrer Herren in irgendeiner Form an der Anmeldung O.Z. 11 904 zu beteiligen.

-/-

Durchschlag

4479

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

Hochdruckversuche

1.3.40

III Dr. Hau/E.

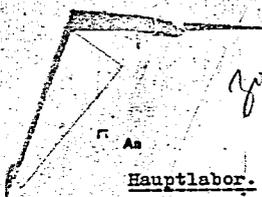
In einzelnen bemerken wir noch, dass das Erfindersische unseres  
DRP. 647 988 (O.Z. 7840) nur in der Auswahl bestimmter Kohlen-  
wasserstoffe (Mineralöle) besteht, da die anderen Massnahmen  
als bekannt anzusehen sind. Die Sulfierungsprodukte Ihrer Poly-  
merisationsprodukte nach DRP. 556 309 liefern schlechte Wasch-  
mittel, da sie als Ausgangsstoffe halbfeste und feste paraffi-  
nische Kohlenwasserstoffe benutzen, die immer zu unbrauchbaren  
Waschmitteln führen.

Ihr DRP. 63-372<sup>(02.4.36)</sup> scheidet bei der Betrachtung vollkommen aus,  
da hier nur Polymerisationsprodukte aliphatischer Halogenver-  
bindungen beschrieben werden.

*gu. Kaufmann*  
Stb.  
D

Durchschlag

278-224-379



Hauptlabor.

*Zu O. Z. 11904 abhengen*  
I. G. Ludwigshafen  
Hochdruckversuche

4180

Herrn Direktor Dr. Roppo

*Pat. O. Z. 11904 ablegen*

4180

I. G. Ludwigshafen  
Hochdruckversuche

Aa  
Hauptlabor.  
(Herrn Dr. Krzikalla)

Herrn Direktor Dr. Neppa

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen G8/Lu.558	Tag 15. Jan. 1940/E
--------------	--------------------	-----------------------------	------------------------

Betreff

*in beigefügter*

Wir sind der Ansicht, dass die von Ihnen eingereichte Anmeldung OZ 11 904 zu eng abgefasst ist und haben daher die beiliegende <sup>beiliegende</sup> Anmeldung an die Patentabteilung zur Einreichung übersandt, damit die Sulfonierung sämtlicher von uns entwickelten Kondensationsprodukte patentrechtlich abgedeckt ist. Wir bitten zu prüfen, ob Produkte gleicher Qualität erzeugt werden, wenn die Kondensation in Abwesenheit cyclischer Verbindungen durchgeführt wird.

Einige der in den Anmeldung <sup>7</sup>beschriebenen Produkte erhielten Sie bereits von uns, um mit diesen Sulfonierungsversuche anzustellen. So sandten wir Ihnen am 8. Nov. 1939 ein aus Chlorparaffin und Naphthalin hergestelltes Kondensationsprodukt und am 14. Nov. 1939 ein Alkylierungsprodukt von Naphthalin mit den bei der Reduktion von Kohlenoxyd mit <sup>zusätzlich in Gegenwart von</sup> gesinterten Eisen anfallenden flüssigen Olefinen. Wir bitten Sie, zu den Anmeldungen Beispiele anzufertigen und einen oder mehrere Herren Ihrer Abteilung als Erfinder zu nennen. Von uns wird als Erfinder Herr Dr. Christmann vorgeschlagen. Da auch die in Ihrer Anmeldung 11 904 beanspruchten Ausgangsstoffe auf unsere Arbeiten und Anregungen zurückgehen, bitten wir, auch in dieser Anmeldung Herrn Dr. Christmann als Miterfinder zu nennen.

*2 Beilagen.*

*Neppa*  
*Prm*

56872  
11.1.40  
39-723-5M-318

*Pat. O. Z. 11904 ablegen*

4180

I. G. Ludwigshafen  
Hochdruckversuche

Aa  
Hauptlabor.  
(Herrn Dr. Krzikalla)

Herrn Direktor Dr. Neppa

*17.0.3 11904 ablegen*  
**I. G. Ludwigshafen**  
Hochdruckversuche

4180

An  
Hauptlabor.  
(Herrn Dr. Krzikalla)  
Herrn Direktor Dr. P. P. P.

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
		GS/Lu. 558	15. Jan. 1940/E

Betreff

Wir sind der Ansicht, dass die von Ihnen eingereichte Anmeldung OZ. 11 904 zu eng abgefasst ist und haben daher die beiliegende <sup>beiliegende</sup> Anmeldung <sup>gipfelförmig</sup> an die Patentabteilung zur Einreichung übersandt, damit die Sulfonierung sämtlicher von uns entwickelten Kondensationsprodukte patentrechtlich abgedeckt ist. Wir bitten zu prüfen, ob Produkte gleicher Qualität erzeugt werden, wenn die Kondensation in Abwesenheit cyclischer Verbindungen durchgeführt wird.

Einige der in den Anmeldung beschriebenen Produkte erhielten Sie bereits von uns, um mit diesen Sulfonierungsversuche anzustellen. So sandten wir Ihnen am 8. Nov. 1939 ein aus Chlorparaffin und Naphthalin hergestelltes Kondensationsprodukt und am 14. Nov. 1939 ein Alkylierungsprodukt von Naphthalin mit den bei der Reduktion von Kohlenoxyd mit <sup>besonders in Gegenwart von</sup> gesintertem Eisen anfallenden flüssigen Olefinen. Wir bitten Sie, zu den Anmeldungen Beispiele anzufertigen und einen oder mehrere Herren Ihrer Abteilung als Erfinder zu nennen. Von uns wird als Erfinder Herr Dr. Christmann vorgeschlagen. Da auch die in Ihrer Anmeldung 11 904 beanspruchten Ausgangsstoffe auf unsere Arbeiten und Anregungen zurückgehen, bitten wir, auch in dieser Anmeldung Herrn Dr. Christmann als Miterfinder zu nennen.

*Alten  
P. P. P.*

2 Anlagen.

56878  
17.1.40  
300-723-244-118

Hochdruckversuch:  
GS/Lu. 558

4180  
15. Januar 1940

Druckversuch:  
68/Lu.55'

68-4181  
15. Januar 1940/

Anspruch

Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlinge  
d.g.d. aus hochmolekulare, ganz oder grösstenteils aus Hart-  
oder Weichparaffin bestehende Kohlenwasserstoffe halogeniert,  
dehydriert oder spaltet und die erhaltenen Produkte zweckmässig  
in Gegenwart von cyclischen Verbindungen kondensiert und die  
entstandenen Kondensationsprodukte ganz oder teilweise mit sul-  
fonierenden Mitteln behande.

Beschreibung

Es wurde gefunden, dass man organische Schwefelsäureab-  
kömmlinge herstellen kann, wenn man hochmolekulare, ganz oder  
grösstenteils aus Hart- oder Weichparaffin bestehende Kohlen-  
wasserstoffe halogeniert, dehydriert oder spaltet und die erhal-  
tenen Produkte zweckmässig in Gegenwart von cyclischen Verbin-  
dungen kondensiert und die entstandenen Kondensationsprodukte  
ganz oder teilweise mit sulfonierenden Mitteln behandelt.

Als Ausgangsstoffe kommen gesättigte oder ungesättigte  
flüssige, halb feste oder feste Kohlenwasserstoffe, die über 230°,  
vorteilhaft über 270° siedend und grössere Mengen, z.B. mehr als  
30%, zweckmässig mehr als 50%, Hart- oder Weichparaffin enthalten,  
in Betracht. Derartige Kohlenwasserstoffe können aus paraffinba-  
sischen oder gegebenenfalls auch aus gemischtbasischen Erölen  
oder Druckhydrierungsprodukten von Kohlen, Teeren, Mineralölen  
oder deren höhersiedenden Destillationsprodukten oder ähnlichen  
Kohlenstoffhaltigen Substanzen oder aus synthetischen Produkten,

-2-

13872  
19.1.40

4182

z.B. solcher, die durch Reduktion der Oxide des Kohlenwasserstoffs mit und ohne Druck oder durch Polymerisation bzw. Kondensation gasförmiger oder flüssiger Olefine oder durch Behandlung niedermolekularer Kohlenwasserstoffe mit Hochfrequenter elektrischer Strömen hergestellt.

Die Ausgangsstoffe werden durch die Einwirkung von Halogenen, z.B. Chlor, vorteilhaft in Gegenwart von Halogenüberträgern oder unter Bestrahlung mit Sonnenlicht oder kurzwelligem Licht, ausgesetzt. Die entstandenen Halogenkohlenwasserstoffe werden dann in Gegenwart von Kondensationsmitteln, insbes. Metallhalogeniden, wie Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Perfluorid, Phosphoroxychlorid, akt. Aluminium oder Zinkstaub in Gegenwart von Säure kondensiert. Es hat sich fernerhin als sehr vorteilhaft erwiesen, die Kondensation in Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe, wie Bleicherde, aktive Kieselsäure etc. u.dgl. entweder allein oder im Gemisch mit anderen Kondensationsmitteln auszuführen oder die Kondensationsprodukte einer nachträglichen Behandlung mit diesen Stoffen zu unterziehen. Unter Umständen ist es zweckmässig, die Kondensation unter Zugabe von reaktionshemmenden Verbindungen, wie z.B. Zinkoxyd, Soda, Calciumkarbonat, Ammoniak o.dgl. auszuführen. Die Kondensation kann auch durch hochgespannte und hochfrequente elektrische Ströme bewirkt werden.

Die Kondensation geschieht vorteilhaft in Gegenwart cyclischer Kohlenwasserstoffe, z.B. ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffen oder deren Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffverbindungen. So können z.B. Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthron, Pyren, Chrysen, Benzperylene, Coronen, oder durch aromatisierende

Druckhydrierung oder Dehydrierung gewonnene 1b. Steinkohlenteerfraktionen oder aromatische Oxyverbindungen, wie ebenf. aromatische Ather, ferner aromatische Schwefelverbindungen, z.B. Alkylpolysulfide, Thioplenole, sowie aromatische Stickstoffverbindungen, z.B. Naphtylamin, Carbazol, etc. in Betracht. Die Menge der cyclischer Verbindungen kann 5-50%, vorteilhaft 50-300% (bezogen auf den Ausgangsstoff) betragen.

Die Kondensation kann auch in Gegenwart von anderen flüchtigen Kohlenwasserstoffen, wie Tereben, Mineralölen, deren Destillations-, Extraktions- und Krackprodukten oder Druckhydrierungsprodukten kohlenstoffhaltiger Materialien oder flüssiger Olefinen, die aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen, z.B. durch Cracken, gewonnen werden, oder gasförmigen Olefinen, wie Crackgasen, Alkylen, Propylen, Butylen oder Gemische dieser ausgeführt werden.

Die Kondensation kann in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, z.B. Leuchtöl oder halogenierter Kohlenwasserstoffe, wie Athylenchlorid, durchgeführt werden. Die Reaktion wird bei erhöhter Temperatur, z.B. 20-150°C und bei gewöhnlichem und erhöhtem Druck durchgeführt. Nach der Kondensation wird das Kondensationsmittel abgetrennt und das erhaltene Produkt zweckmässig destilliert.

Man kann aber auch vor der Kondensation aus dem Halogenkohlenwasserstoff durch Überleiten über Eisenerde, Tonerde, Bauxit oder ähnliche Katalysatoren bei erhöhter Temperatur Halogenwasserstoff abspalten. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe können aber auch durch Einführen von Sauerstoff oder Schwefel in den Ausgangsstoff und anschließende Abspaltung der entsprechenden Wasserstoffverbindung erzeugt werden. Man kann auch die Ausgangsstoffe durch

katalytische Dehydrierung oder Spaltung in ungesättigte Kohlenwasserstoffe überführen. Die Spaltung wird zweckmässig bei solchen Ausgangsstoffen durchgeführt, die einen hohen Paraffingehalt aufweisen.

Die Kondensationsprodukte können auch eine Nachbehandlung mit selektiv wirkenden Lösungsmitteln, z. B. verflüssigten Kohlenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur unterzogen werden.

Die erhaltenen Kondensationsprodukte werden dann mit sulfonierenden Mitteln behandelt. Man erhält in Wasser klar lösliche Erzeugnisse, die sich durch hohen Wasch-, Netz-, Emulgier- und Schaumvermögen sowie durch ihre Beständigkeit in sauren, neutralen und alkalischen Bädern auszeichnen. Sie können in Form der freien Säuren oder als Salze mit anorganischen oder organischen Basen verwendet werden, und zwar für sich allein oder in Gemisch mit anderen kapillarwirksamen Mitteln und auch mit anorganischen oder organischen Salzen.

Anspruch

Herstellung von organischer Schwefelsäureabkömmlinge  
d.g.d. man die bei der Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs  
vorteilhaft in Gegenwart von Eisenkatalysatoren anfallenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe zweckmässig unter Zusatz cyclischer Verbindungen zu höhermolekularen Anteilen kondensiert und diese mit sulfonierenden Mitteln behandelt.

Beschreibung

Es wurde gefunden, dass man organische Schwefelsäureabkömmlinge herstellen kann, wenn man die bei der Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs, vorteilhaft in Gegenwart von Eisenkatalysatoren, anfallenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe, zweckmässig unter Zusatz cyclischer Verbindungen, zu höher molekularer Anteile kondensiert und diese mit sulfonierenden Mitteln behandelt.

Um eine grössere Menge an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei der Reduktion des Kohlenoxyds zu erhalten, wird die Reaktion in Gegenwart von Katalysatoren, die aus geschmolzenem oder gesintertem Eisen bestehen, durchgeführt. Vorteilhaft werden die Ausgangsgase mit grosser Geschwindigkeit durch den Katalysatorraum geführt, wie es in der Anmeldung O2 10 824 beschrieben ist. Man kann aber auch die Reduktion nach der bekannten Fischer-synthese durchführen und das entstandene Produkt durch katalytische Dehydrierung bei erhöhter Temperatur oder Einführen von Halogen, Schwefel oder Sauerstoff und anschliessender Abspaltung der entsprechenden Wasserstoffverbindung oder Wasserabspaltung aus den bei der Reaktion anfallenden Alkoholen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe überführen.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden zweckmässig noch einer Raffination, z.B. mit selektiven Lösungsmitteln, wie flüssige schweflige Säure in Gegenwart von Kondensationsmitteln, insbes. Metallhalogeniden, wie ~~Ammoniumchlorid~~, Zinnchlorid, Eisenchlorid, Borfluorid, Inosphoroxchlorid, oder Aluminium oder Zinkstaub in Gegenwart von Salzsäure kondensiert. Die Kondensation kann auch durch hochgespannte und hochfrequente elektrische Ströme bewirkt werden. Es hat sich fernerhin als sehr vorteilhaft erwiesen, die Kondensation in Gegenwart oberflächaktiver Stoffe, wie Bleicherde, aktive Kieselsäure u.dgl. entweder allein oder in Gemisch mit anderen Kondensationsmitteln auszuführen oder die Kondensationsprodukte einer nachträglichen Behandlung mit diesen Stoffen zu unterziehen. Unter Umständen ist es zweckmässig, die Kondensation unter Zugabe von reaktionshemmenden Verbindungen, wie z.B. Zinkoxyd, Soda, Calciumkarbonat, Ammoniak o.dgl. auszuführen.

Die Kondensation geschieht vorteilhaft in Gegenwart cyclischer Kohlenwasserstoffe, z.B. ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffen oder deren Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffverbindungen. So kommen z.B. Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenantren, Pyren, Chrysen, Benzperylene, Coronen, oder durch aromatisierende Druckhydrierung oder Dehydrierung gewonnene Öle, Steinkohlenteerfraktionen oder aromatische Oxyverbindungen, wie Phenol, aromatische Äther, ferner aromatische Schwefelverbindungen, z.B. Alkylpolysulfide, Thiophenole, sowie aromatische Stickstoffverbindungen, z.B. Naphthylamin, Carbazol, etc. <sup>in Betracht</sup> Die Menge der cyclischen Verbindungen kann 5-500 g, vorteilhaft 50-300 % (bezogen auf den Ausgangsstoff), betragen.

Die Kondensation kann auch in Gegenwart von anderen flüchtigen Kohlenwasserstoffen, wie Terpenen, Mineralien, deren Destillations-, Extraktions- und Fraktionierungs- oder Druckhydratisierungsprodukten kohlenstoffhaltiger Materialien oder flüchtigen Sulfiden, die aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen, z.B. durch Fraktionierung werden, oder gasförmigen Sulfiden, wie Fraktionierungsprodukten, Propylen, Butylen oder Benzol abgetrennt werden.

Die Kondensation kann in Gegenwart einer Reihe ungesättigter, z.B. halogenierter Kohlenwasserstoffe, wie Äthylenchlorid, oder Leuchtöl, durchgeführt werden. Die Reaktion wird bei erhöhter Temperatur, z.B. 20-150°C und bei atmosphärischen und erhöhtem Druck durchgeführt. Nach der Kondensation wird das Kondensationsmittel abgetrennt und das erhaltene Produkt zweckmäßig destilliert.

Die Kondensationsprodukte können auch einer Nachbehandlung mit selektiv wirkenden Säuremitteln, z.B. verflüchtigen Kohlenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur unterzogen werden.

Die erhaltenen Kondensationsprodukte werden dann mit sulfonierenden Mitteln behandelt. Man erhält in dieser klar lösliche Erzeugnisse, die sich durch hohes Sapon-, Netz-, Emulsions- und Schaumvermögen sowie durch ihre Beständigkeit in sauren, neutralen und alkalischen Medien auszeichnen. Sie können in Form der freien Säuren oder als Salze mit anorganischen oder organischen Basen verwendet werden, und zwar für sich allein oder in Gemisch mit anderen kapillarwirksamen Mitteln und auch mit anorganischen oder organischen Salzen.

TITLE PAGE

11909  
Nov. 1939 - Jan. 1943 Verfahren zur Herstellung von  
Bernsteinsäure.  
Preparation of succinic acid.  
Frame Nos. 4488 - 4527

B

A

F

11909 72  
Reichspatentamt

4138

Martin GMBH, den 14. Januar 1943  
Elektronische Werke

F

E

T

Y

A

7

1929 72

**Reichspatentamt**

4138

Berlin **SM 61**, den 22. Januar 1943  
 Gekünder Straße 97-103  
 Telephon: 17 45 21

Offenlegung: J. 66. 156 IVa/120

Erfinder: \_\_\_\_\_

in I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft  
 in Ludwigshafen a./Rh.

Hauptlaboratorium

Werkstoffe können sich bei allen Angaben  
 nach Maßgabe erfinden.

Verfahren: \_\_\_\_\_  
 Teilgebiete: Nr. 2 Teil,  
 Klassen: 200 73 bei der Oberstenbergischen Erfindungsanstalt  
 und Göttingen, Deutschland

Zeichen: **O.Z. 11 909**

Dr. Ebel

Dem Antrag in der Einlage vom 22. Januar 1943 entspre-  
 chend wurde in Beispiel 1, Absatz 2, Zeile 2 "0,25 Teile"  
 durch "0,15 Teile" ersetzt.  
 Prüfungsstelle für Klasse 12 o.  
 I.A.

K.

Regierungsinspektor.

G.D.S.

831. Pat. 44  
 2.1940. 40000

81.  
 8. Feb. 1943

7

12 60611

**Reichspatentamt**

4138

Berlin **SM 61**, den 29. März 1941  
 Gekünder Straße 97-103  
 Telephon: 17 45 21

12 60611  
Reichspatentamt

4179  
Berlin SW 61, den 29. März 1941

Pat. Nr. 57-103  
Verfahren: 17-43 21

Offenzeichen: J 66 156 IVd/12 o

Name/Ders:

Sprechende Klassen sind bei allen Eingaben  
zu bezeichnen.

Patentamt-Direktion 11159  
Telefon-Nr.: 22 17  
Postfach: 200 71 bei der Deutschen Reichspost  
und Fernpost, Berlin.

Jahr Seiten: O.Z. 11 909

Köln Dr. *W. Meyer*

*K. Meyer*

Zurück an *Köln Meyer*

in F i r m a

I. G. Farbenindustrie-  
Aktiengesellschaft

in L u d w i g s h a f e n

a. Rh. Pat.-Abt.

*Mc. Dr. Engel*  
*Oppel*  
*R*

B e s c h l u ß .

Die Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktien-  
gesellschaft in Frankfurt a.M. ist bekanntzumachen, und  
zwar in der Klasse 12 o, Gruppe 11 mit der Bezeichnung:  
"Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure."

Anmeldetag ist der 15. Dezember 1939.

Gemäß § 2 Absatz 3 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 beantrag-  
ten, mit der Zustellung dieses Beschlusses beginnenden  
Aussetzungsfrist von d r e i 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 21. August 1940,  
Schutzerstreckungserklärung Protektorat Böhmen und Mähren,  
eingegangen am 3. August 1940,  
Einleitung zur Beschreibung, eingegangen am 21. August 1940,  
Nachtrag zur Beschreibung, eingegangen am 14. Dezember 1940,  
Beschreibung Seiten 3 - 7 mit 1 Patentanspruch, eingegan-  
gen am 15. Dezember 1939.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

*Dr. Donat*  
Dr. Donat.

28. April 1941

S. D. S.

Einschreiben

Kgl. Pat. 45  
S: 1941.50000

Schh/

*Dr. Donat*

Einschreiben  
M.L. Pat. 45  
3.1941.50000

*Handwritten signature/initials*

Spnh/

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

4190 *Mohr*

Frist: 25. Dezember 1940

Ø Hauptlaboratorium  
3. Dez. 1940

O. Z. 11909  
in das  
Reichspatentamt,  
Berlin.

*Dr. Ebol*

Patentabt. Pr/Va. den 13. Dez. 1940.

I. 66 156 IVa/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure".

Auf den Antabescheid von 22. Oktober 1940.

Die von der Prüfungsstelle geforderten Vergleichsversuche lassen sich leider nicht durchführen, da, wie in unserer Eingabe vom 11. Mai 1940 auf Seite 3 unten bereits dargelegt wurde und wie es auch in der neuen Seite 1 der Beschreibung vom 20. August 1940 erwähnt ist, die Oxydation des 1,4-Butylenglykols mit Salpetersäure so stürmisch vor sich geht, dass man diese Reaktion zur technischen Herstellung von Bernsteinsäure nicht benutzen kann. Wenn man 1,4-Butylenglykol in Salpetersäure einbringt, so geschieht zunächst nichts. Man muss, um überhaupt eine Umsetzung zu erzielen, die Mischung erwärmen. Dabei tritt dann eine explosionsartig verlaufende Reaktion ein, sodass sich vergleichbare Bedingungen mit der Oxydation des Tetrahydrofurans gar nicht einhalten lassen. Die Ausbeute an Bernsteinsäure schwankt überdies so, dass man nicht reproduzierbare Ergebnisse erhält.

In übrigen böte aber die Verwendung des Tetrahydrofurans an Stelle von 1,4-Butylenglykol bei der Oxydation mit Salpetersäure auch dann patentbegründende Vorteile, wenn die Oxydation des 1,4-Butylenglykols technisch mit Salpetersäure durchführbar wäre. Das einzige bisher bekannte Verfahren zur Herstellung des 1,4-Butylenglykols <sup>aus leicht zugänglichen Rohstoffen</sup> ist das der Hydrierung des Butin-2-diol-1,4. Dieser Körper wird aber, da er durch

**Durchschlag**

Umsetzen  
12. Dez. 1940

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

4597

459v

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

Patentabteilung

Umsetzen von Acetylen mit wässriger Formaldehydlösung hergestellt wird, stets in wässriger Lösung erhalten, und das aus ihm durch katalytische Hydrierung erhaltene 1,4-Butylenglykol ist daher ebenfalls swangläufig in wässriger Lösung. Um aber 1,4-Butylenglykol mit Salpetersäure oxydieren zu können, muss man es vorher vom Wasser trennen. Dies erfordert eine Destillation. Wesentlich vorteilhafter ist es aber, die wässrige 1,4-Butylenglykollösung unmittelbar in eine wässrige Tetrahydrofuranlösung überszuführen. Diese Wasserabspaltung gelingt auch bei stark verdünnten wässrigen 1,4-Butylenglykollösungen. Aus der so erhaltenen wässrigen Tetrahydrofuranlösung lässt sich aber das Tetrahydrofuran sehr viel leichter isolieren als das 1,4-Butylenglykol aus entsprechend verdünnten Lösungen, da das Tetrahydrofuran einen wesentlich niedrigeren Siedepunkt hat.

Unter Zugrundelegung des Standes der Technik zur Zeit der Einreichung der vorliegenden Anmeldung ist es also wirtschaftlicher und damit auch technisch vorteilhafter, für eine Umsetzung, die mit wasserfreien oder nur wenig wasserhaltigen Verbindungen ausgeführt werden muss, Tetrahydrofuran zu verwenden.

Wir bitten, unsere obigen Darlegungen in der aus der Anlage ersichtlichen Weise auch noch in der Anmeldebeschreibung zum Ausdruck zu bringen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Weber

Anlage:

1 Nachtrag (doppelt).

459-1263-504-4110  
PATENT

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4492

O.S. 11909

I. 66 156 IVa/12 o.

17. Dez. 1940. Fr/Va.

Nachtrag

Wir bitten, auf der mit unserer Eingabe vom 20. August 1940 eingereichten Seite 2 am Ende des zweiten Absatzes folgendes einzufügen: "Da das Butin-2-diol-1,4 in wässriger Lösung erhalten wird, liegt auch das 1,4-Butylenglykol zunächst in wässriger Lösung vor. Selbst wenn die Oxydation des 1,4-Butylenglykols mit Salpetersäure zur Bernsteinsäure nicht, wie eingangs erwähnt, schwierig durchführbar wäre, böte es doch Vorteile, an Stelle des 1,4-Butylenglykols Tetrahydrofuran als Ausgangsstoff zu benutzen, denn das Tetrahydrofuran lässt sich auch aus verdünnten wässrigen 1,4-Butylenglykollösungen durch Wasserabspaltung herstellen. Die dabei erhaltenen wässrigen Tetrahydrofuranlösungen lassen sich indessen sehr viel leichter durch Destillation in wasserarmes Tetrahydrofuran überführen als dies bei 1,4-Butylenglykol möglich ist, wenn es in wässriger Lösung entsprechender Konzentration vorliegt."

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

Doppelt.

4504-1382-504-4110  
P. 2022

**Durchschlag**

4493

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

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung!

14. Nov. 1940

Dr. Eb/fr. 13. Nov. 1940.

O.Z. 11909 - I.66 156 IVa/12 o.

Verfügung des Reichspatentamts vom 22. Okt. 1940.

Der Hauptvorteil des Tetrahydrofurans gegenüber dem 1.4-Butylenglykol bei der Bernsteinsäureherstellung liegt beim billigen Preis des Tetrahydrofurans. Das Butylenglykol entsteht bei seiner Synthese aus Acetylen und Formaldehyd in Form einer 30%igen Lösung und ist so zu verdünnt für die Oxydation mit Salpetersäure. Man muss es eindampfen. Billiger ist es aber, das Butylenglykol aus seiner wässrigen Lösung als Tetrahydrofuran nach dem Verfahren I.64 512 IVa/12 q (O.Z. 11512) zu verflüchtigen. Das Tetrahydrofuran ist zwar teurer als die wässrige Lösung des 1.4-Butylenglykols, aber billiger als das wasserfreie Butylenglykol.

Die von dem Prüfer verlangten zahlenmäßig bestimmten Vergleichsversuche sind nicht durchführbar; denn im letzten Absatz der Seite 3 Ihrer Erwiderung an das Patentamt vom 11.5.40 ist beschrieben, dass die Umsetzung von Butylenglykol mit Salpetersäure explosionsartig verlaufen kann. Die Versuche sind hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute nicht genau wiederholbar.

Aber selbst wenn sie es wären und genau gleich gut wie beim Tetrahydrofuran verliefen, müsste man diesem aus den obengenannten Gründen den Vorzug geben.

*187. Gebel  
(Ruffen)*

**Durchschlag**

172-24-430

11909 11  
Reichspatentamt4493  
22. Oktober 1940

1909 11  
Reichspatentamt

4491  
22. Oktober 1940

Überschriften: 66 156 IVd /12o

Berlin 22B 61, der  
Gesetz vom 27. 10. 1937  
Patentgesetz, § 10 Abs. 1  
Inkrafttreten: 17. 11. 37

Erfinder:

I.G. Farbenindustrie

Bestimmte Gruppen hat bei dem Erfinder  
und Erfindern einsehlich.

Aktiengesellschaft

Patentanwalt  
Friedrich-Wilhelm  
Friedrich-Wilhelm  
Friedrich-Wilhelm  
Friedrich-Wilhelm

Hauptlaboratorium

in Ludwigshafen a./Rh.

Dr. Ebal

Der Zeichen: O.Z. 11 909

An Referent  
Herrn Dr. *Friedrich-Wilhelm*  
z. Kammer u. Erteilung  
U.S. Schr. d. Pat.

*Wendelme*  
26.8

Auf die Eingabe vom 20. August 1940.

Gegenüber der als bekannt nachgewiesenen Überführung von 1,4-Butylenglykol mit Salpetersäure in Bernsteinsäure weist das beanspruchte Verfahren, das als Ausgangsstoff für das mit Salpetersäure zu oxydierende Tetrahydrofuran ebenfalls 1,4-Butylenglykol verwendet (vergl. die Ausführungen im dritten Absatz der neuen Beschreibungseinleitung gemäß vorliegender Eingabe), zunächst den Nachteil auf, daß das 1,4-Butylenglykol erst in Tetrahydrofuran übergeführt werden muß. Bei Aufrechterhaltung der Anmeldung sind daher die in 5. und 6. Satz der neuen Beschreibungseinleitung gegenüber diesem bekannten Verfahren geltend gemachten Vorteile dem angegebenen Nachteil in schlüssig bestimmten Vergleichsversuchen unter sonst völlig gleichen Bedingungen gegenüberzustellen, und es ist glaubhaft zu machen, daß die von der Anmelderin angeführten Vorteile den erwähnten Nachteil in einer die Patentfähigkeit des beanspruchten Verfahrens begründenden Weise überwiegen.

Es erscheint zweckmäßig, gegebenenfalls eine den vorstehenden Ausführung Rechnung tragende Ergänzung der neuen Beschreibungseinleitung in doppelter Ausfertigung einsureichen.

Frist zur Äußerung: 2 w o 1 Monate.  
Die Frist beginnt mit der Zustellung.  
Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

*Dr. Donat*  
Dr. Donat.

20.10.1940

*Frist 25. November*

*140*  
Patentabteilung  
20.10.40  
Die Patentinhaberin hat die schriftliche Mitteilung  
an die Kammer u. Erteilung  
nicht übersandt  
140

1909  
Einheitszeichen  
Pat. Nr. 1220.50000

4495  
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Patentabteilung

Frist: 1. September 1940

δ Hauptlaboratorium

20. AUG. 1940

O. Z. 11909

An das

Reichspatentamt,

Berlin.

Dr. Ebel

Patentabt. Fr/Va. den 20. August 1940.

I. 66 156 IVd/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure".

Auf den Amtsbescheid vom 27. Juni 1940.

Wir bitten, in den auszulegenden Unterlagen die bisherige Seite 1 durch die in der Anlage doppelt übersandten neuen Seiten 1 und 2 zu ersetzen und die übrigen Seiten entsprechend anders zu nummerieren. Um Papier zu sparen, haben wir davon abgesehen, zusammenhängende neue Unterlagen einzureichen. Wir hoffen die Prüfungsstelle hiermit einverstanden.

Die neuen Seiten 1 und 2 geben in der Einleitung einen Überblick über den Stand der Technik und stellen die Vorteile und auch die unerwartete Wirkung der Erfindung heraus. Es wurde auch noch auf die leichte Zugänglichkeit der Ausgangsstoffe verwiesen.

Die Erfindererklärung wird ebenfalls in der Anlage übersandt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez: Haldemann, ppa. Braun

Anlagen:  
~~1. Seite 1~~ 2. (doppelt)  
1. Erfindererklärung.

20. AUG. 1940

Durchschlag

Pat. 1004-400  
10007

4493  
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Patentabteilung

4493

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

O.Z. 11909

I. 56 156 IVd/12 o.14. Dezember 1939.  
10. August 1940. Fr/Va.Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure.

Es ist bekannt, dass bei der Elektrolyse von Furfurol eine Mischung von Bernsteinsäure und Maleinsäure entsteht, in der man durch weitere Elektrolyse auch die Maleinsäure in Bernsteinsäure überführen kann. Man hat auch bereits vorgeschlagen, Furfurol mit Oxalsäure zu oxydieren. Dieses Verfahren, das mit großer Sorgfalt ausgeführt werden muss, liefert neben Bernsteinsäure auch noch Essigsäure und Ameisensäure. Nach anderen Vorschlägen kann man durch Oxydation von Cyclobutanol oder Methylcyclopentan Bernsteinsäure erhalten; praktische Bedeutung haben diese Verfahren aber nicht erlangt, da die Ausgangsstoffe schwer zugänglich sind. Man hat auch schon versucht, durch Oxydation von 1,4-Butylenglykol Bernsteinsäure herzustellen, jedoch macht die Durchführung dieser Oxydation Schwierigkeiten. Bei der Behandlung von 1,4-Butylenglykol mit Salpetersäure beispielsweise setzt die Oxydation schlecht ein; erwärmt man dann, um sie einzuleiten, so geht die Oxydation zu stürmisch vor sich. Schließlich ist es auch bekannt, Bernsteinsäure durch Oxydation von Bernstein oder durch Hydrierung von Maleinsäure herzustellen. Die bekannten Verfahren gehen entweder von technisch schwer zugänglichen oder nur beschränkt zur Verfügung stehenden Ausgangsstoffen aus oder liefern keine reine Bernsteinsäure

oder**Durchschlag**234-234-400  
PAC207

4497

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

oder brauchen mehrere Stufen. Die Hydrierung von Maleinsäure gelingt zwar in guter Ausbeute, doch setzt dieses Verfahren voraus, dass die Maleinsäure selbst herzustellen wird.

oder brauchen mehrere Stufen. Die Hydrierung von Maleinsäure gelingt zwar in guter Ausbeute, doch setzt dieses Verfahren wieder voraus, dass die Maleinsäure selbst hergestellt wird.

Es wurde nun gefunden, dass man in einem Arbeitsgang Bernsteinsäure als einheitliches Erzeugnis erhält, wenn man Tetrahydrofuran mit Salpetersäure oder mit höheren Oxyden des Stickstoffs oxydiert. Tetrahydrofuran ist leicht zugänglich durch Wasserabspaltung aus 1,4-Butylenglykol, das seinerseits durch Hydrieren des bei der Kondensation von Acetylen mit Formaldehyd in Gegenwart von Kupferacetylid erhältlichen Butin-2-diol-1,4 leicht hergestellt werden kann.

Es war zwar, wie eingangs erwähnt, bekannt, dass man bei der Elektrolyse des Furfurols Bernsteinsäure neben Maleinsäure und bei der Behandlung des Furfurols mit Caroscher Säure Bernsteinsäure neben Acetonsäure und Essigsäure erhält. Es ist aber dennoch überraschend, dass bei der Oxydation des Tetrahydrofurans Bernsteinsäure entsteht, denn zwischen ihm und dem Furfurolo bestehen wesentliche Unterschiede im Aufbau. Tetrahydrofuran ist ein gesättigter innerer Äther, während Furfurolo ein Aldehyd mit zwei Doppelbindungen im Furanring ist. Auch ist es bemerkenswert, dass weder die Elektrolyse noch die Oxydation des Furfurols Bernsteinsäure als einheitliches Erzeugnis liefert, während die Oxydation des Tetrahydrofurans nach der Erfindung fast ausschließlich zu Bernsteinsäure führt.

Die Umsetzung wird bei Verwendung von Salpetersäure zweckmäßig bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur bewirkt. Bei zu hohen Temperaturen besteht die Gefahr, dass die entstandene Bernsteinsäure weiter, beispielsweise zu Oxalsäure, oxydiert wird. Am zweckmäßigsten benutzt man 50 - 75 %ige Salpetersäure bei Temperaturen zwischen etwa 20 und 40°, also unterhalb des Siedepunktes der Salpetersäure. Dabei ist es vorteilhaft, die Konzentration der Salpetersäure während der Umsetzung nicht zu tief sinken zu lassen, was man dadurch erreicht, dass man die 50 - 75 %ige Salpetersäure in einer solchen Menge anwendet, dass nach Beendigung der Umsetzung und dem Abfiltrieren der Bernsteinsäure noch eine mindestens 15 %ige Salpetersäure zurückbleibt. Aus dieser kann man dann durch

Eindampfen

Durchschlag

257-258-400  
F4257

11909/22

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 27. Juni 1940. 4493

Patentamt Nr. 97-103  
Bismarckstr. 17 43 21

Patentnummer: J. 66 156 IVd/12c



4199  
Bismarck

O. Z. 11909

Dr. Ebel  
P. R. K. G.  
R

Frist: 14. Mai 1940.

Ø Hauptlabor. 14 5.40

An das  
Reichspatentamt,  
Berlin.

Patentabt. Fr/Va. den 14. Mai 1940.

I. 66 156 IVd/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure".

auf den Amtsbescheid vom 11. März 1940.

Die vorliegende Erfindung hat es sich zur Aufgabe gesetzt, die Herstellung von Bernsteinsäure auf einem neuen Weg vorteilhafter zu ermöglichen, als dies bisher der Fall war. Zunächst bedient sich das angemeldete Verfahren eines großtechnisch besonders leicht zugänglichen Ausgangsstoffes, des Tetrahydrofurans. Man erhält dieses durch Wasserepaltung aus 1,4-Butylenglykol, das seinerseits durch Hydrieren des bei der Kondensation von Acetylen mit Formaldehyd in Gegenwart von Kupferacetylid erhältlichen Butin-2-diol-1,4 leicht hergestellt werden kann.

Aus dieser der Technik in großen Mengen zur Verfügung stehenden Verbindung erhält man in einem Arbeitstag unmittelbar in guter Ausbeute die gewünschte Bernsteinsäure. Das Wesen der Erfindung besteht also in drei Punkten: 1.) leicht zugänglicher Ausgangsstoff, 2.) ein Arbeitstag und 3.) ein einheitliches Erzeugnis.

Aus dieser Betrachtung heraus ergibt sich ohne weiteres, dass das angemeldete Verfahren technisch den Umsetzungen überlegen ist, die Bernsteinsäure in mehreren Verfahrensstufen herstellen. Um ein Mehrstufenverfahren handelt es sich beispielsweise auch bei den aus der Patentschrift 459 234 bekannten

Verfahren

**Durchschlag**

14. Mai 1940

4500

Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure aus Furfurol. Dort wird durch Elektrolyse von Furfurol eine Mischung von Maleinsäure und Bernsteinsäure erhalten, und zwar beträgt der

4500

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

Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure aus Furfurol. Dort wird durch Elektrolyse von Furfurol eine Mischung von Maleinsäure und Bernsteinsäure erhalten, und zwar beträgt der Anteil der Maleinsäure, wie aus dem Beispiel 2 der Patentschrift hervorgeht, ungefähr drei Viertel. In einem zweiten Arbeitgang kann man nun die Maleinsäure ebenfalls elektrolytisch zu Bernsteinsäure reduzieren. Dieses bekannte Verfahren ist also dem angemeldeten Verfahren dadurch unterlegen, dass es mehrere Arbeitsstufen braucht. Ausserdem ist der Umsatz, bezogen auf die Größe der Umsetzungsgefäße, bei einer Elektrolyse wesentlich geringer als bei der Oxydation mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen.

Die Patentschrift 469 234 konnte dem Fachmann auch nicht die Anweisung geben, dass durch die Oxydation einer anderen Verbindung als des Furfurols gerade Bernsteinsäure in hervorragender Ausbeute entsteht. Wenn man schon eine Analogie zwischen dem Furfurol und dem Tetrahydrofuran annimmt, so hätte der Fachmann durch die Angaben der Patentschrift nur zu der Annahme geführt werden können, die Oxydation von Tetrahydrofuran mit Salpetersäure liefere Maleinsäure. Es besteht aber eine solche Analogie zwischen Furfurol und Tetrahydrofuran nicht. Dass beide Verbindungen einen sauerstoffhaltigen heterocyclischen Ring enthalten, ist lediglich eine unsere Ähnlichkeit. Wesentlich ist, dass das Tetrahydrofuran ein gesättigter innerer Äther ist, während das Furfurol an dem Furanring zwei Doppelbindungen enthält.

Die gleichen Erwägungen gelten auch für die in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, in der 4. Auflage, Band 2, Seite 602 im zweiten vollständigen Absatz berichtete Herstellung von Bernsteinsäure aus Furfurol mit Hilfe von Caro'scher Säure. Dieses Verfahren liefert auch nicht ein einheitliches Erzeugnis, sondern neben Bernsteinsäure auch noch Essigsäure und Ameisensäure. Darüber hinaus muss die Oxydation des Furfurols mit Sorgfalt ausgeführt werden, damit die entstehenden Zwischenverbindungen auch wirklich in Bernsteinsäure, Ameisensäure und Essigsäure übergehen. Es zeigt sich also, dass die Erfindung gegenüber der bekannten Oxydation des Furfurols wesentliche technische Fortschritte aufweist, und dass aus der Tatsache, dass Furfurol oxydierbar ist, die Oxydierbarkeit des Tetrahydrofurans zu Bernsteinsäure nicht herzuleiten war.

Durchschlag

Die

15-0230-10234-1120

4501

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

11909

Die unter in Beilsteins Handbuch erwähnten Möglichkeiten, Bernsteinsäure aus Cyclobutanol oder Methylcyclopentan

4501

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

11909

Die in der in Beilsteins Handbuch erwähnten Möglichkeiten, Bernsteinsäure aus Cyclobutanol oder Methylcyclopentan herzustellen, haben nicht die geringste technische Bedeutung, da diese Ausgangsstoffe technisch nicht zugänglich sind. Wie bedeutungslos diese Vorschläge sind, geht auch schon daraus hervor, dass auf Seite 663 des Beilstein'schen Handbuchs, Band 2, im zweiten vollständigen Absatz ein ganz anderes Verfahren zur technischen Darstellung von Bernsteinsäure angegeben wird, nämlich die Herstellung aus Bernstein selbst. Dieser Arbeitsweise gegenüber einen technischen Vorteil nachzuweisen, dürfte sich erübrigen, da es sich beim Bernstein nicht um ein billiges technisches Großerzeugnis handelt.

Die von Ullmann in der Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Auflage, Band 2, Seite 295, erwähnten Herstellungsweisen von Bernsteinsäure haben wegen der schlechten Ausbeute keine praktische Bedeutung erlangen können. Lediglich die Hydrierung der Maleinsäure gelingt in guter Ausbeute, doch setzt ein solches Verfahren wieder voraus, dass die Maleinsäure selbst hergestellt wird. Es wird zwar von Ullmann erwähnt, dass die Maleinsäure durch Oxydation von Benzol technisch leicht zugänglich sei. Dies ist nur bedingt richtig. Bei diesem Verfahren beträgt die Ausbeute im allgemeinen nicht mehr als 50 %. Auf jeden Fall gehen zwei der im Benzol enthaltenen Kohlenstoffatome verloren, während beim angemeldeten Verfahren Ausgangsstoff und Enderzeugnis die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten. Also auch gegenüber dem Vorschlag, Bernsteinsäure durch Hydrierung von Maleinsäure herzustellen, bedeutet das angemeldete Verfahren eine patentfähige Bereicherung der Technik.

Es war auch bekannt, dass die Oxydation von 1,4-Butylenglykol Bernsteinsäure liefert, jedoch ist auch dieses Verfahren technisch unbefriedigend, da die Ausführung der Oxydation ausserordentliche Schwierigkeiten macht. Bei der Behandlung mit Salpetersäure beispielsweise setzt die Oxydation des 1,4-Butylenglykols zunächst nicht ein; erwärmt man dann, um sie einzuleiten, so geht die Oxydation zu stürmisch vor sich, und es entstehen unerwünschte Nebenerzeugnisse. Ausserdem stört

die

**Durchschlag**

35-4238-10004-3120

4502

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

die Bildung von Salpetersäureestern des 1,4-Butylenglykols, die sich auch nur durch Erhitzen oxydieren lassen und dabei explosionsartig zerfallen können. Demgegenüber verläuft die Oxydation von Tetrahydrofuran mit Salpetersäure auch bei ver-

4502

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

die Bildung von Salpetersäureestern des 1,4-Butylenglykols, die sich auch nur durch Erhitzen oxydieren lassen und dabei explosionsartig zerfallen können. Demgegenüber verläuft die Oxydation von Tetrahydrofuran mit Salpetersäure auch bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen leicht und glatt ohne die Bildung explosibler Nebenprodukte. Das Verhalten des 1,4-Butylenglykols bei der Oxydation gab auch dem Fachmann keine Anweisung, die Herstellung von Bernsteinäure durch Oxydation von Tetrahydrofuran zu versuchen. Zunächst ist es bekannt, dass Äther im Gegensatz zu Alkoholen Oxydationsmitteln gegenüber ausserordentlich beständig sind, wie das schon aus einem Vergleich des Diäthyläthers mit dem Äthylalkohol hervorgeht. Wenn schon der leicht oxydierbare Alkohol (1,4-Butylenglykol) bei der Oxydation mit Salpetersäure Schwierigkeiten bereitet, wieviel mehr war dies für den entsprechenden Äther (Tetrahydrofuran) zu erwarten.

Wir nehmen an, dass die von der Prüfungsstelle gegen die Patentfähigkeit des Anmeldungsgegenstandes erhobenen Bedenken durch unsere vorstehenden eingehenden Darlegungen behoben sind, und bitten, die Bekanntmachung der Anmeldung nunmehr zu beschließen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT  
gez.: Holdermann ppa. Schönberg

33-4728-100M-3129

**Durchschlag**

4503

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

4533

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
HauptlaboratoriumPatent-Abteilung.

Dr.-Py/E. 9. April 1940

O.2.11 909 - J.66 156 IVd/12 o - Deutschland.  
Verfügung des Reichspatentamts vom 11. 3. 1940.

Zu den in Ergebnis der Prüfung in der Klasse 12 o der Patentanmeldung betreffend: "Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure" gemachten Einwänden stellen wir folgendes fest:

- 1.) Tetrahydrofuran ist ein gesättigter Äther, der hinsichtlich der Oxydation zur Bernsteinsäure überhaupt nicht mit dem gegen Oxydationsmittel besonders leicht empfindlichen Puffurofrol verglichen werden darf (vgl. BEILSTEIN 4.Aufl., Band 17, Seite 274). Dass beide Substanzen "Verbindungen mit einem Furanring" sind, hat nur untergeordnete, formel- und nomenklaturmässige, aber keine chemische Bedeutung. Mit gleichem Recht könnte man schliessen, dass Butadien und Butan gleiche chemische Eigenschaften besitzen müssten. Ausserdem besitzt das Puffurofrol eine Aldehydgruppe, die in jedem Falle eine Oxydation wesentlich erleichtert. Die in unserem Verfahren erzielte Umsetzung des Tetrahydrofurans ist insofern bemerkenswert, als es sich um eine bequeme einheitliche Oxydation eines gesättigten und ausserdem wasserlöslichen Äthers handelt, während sonst die Oxydation gesättigter Äther schon wegen ihrer Wasserlöslichkeit nicht so einfach durchzuführen ist (vgl. z.B. die Oxydation von Diäthyläther C 1923 IV 207, (1926, I, 2182; C 1928, II, 745)).
- 2.) Das Verfahren nach der Patentschrift 469 234 der Klasse 12 o liefert ein Gemisch von Bernsteinsäure und Maleinsäure, das durch besondere Massnahmen getrennt werden muss - durch Kristallisation bzw. durch nachträgliche Reduktion der Maleinsäure. - Unser Verfahren dagegen liefert in einem einzigen Arbeitsgang die theoretische Ausbeute einer schmelz-

-/-

**Durchschlag**

276.204.79

4534

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
HauptlaboratoriumPatent-Abteilung  
O.2.11909-J.66156 IVd/12 o-Deutschland 9.4.40 Dr.-Py/E.

II

4534

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

O. Z. 11909-J. 66156 IVd/12 c-Deutschland

9.4.40

II

Dr. Fy/E.

punktreinen Bernsteinsäure.

- 3.) Cyclobutanol und 1.4-Butandiol sind Alkohole und als solche der Oxydation leichter zugänglich als gesättigte Äther (vgl. Äthylalkohol und Diäthyläther C. 1928, II, 745); unso bemerkenswerter ist es, dass in unserem Verfahren der gesättigte Äther Tetrahydrofuran auf so einfache Weise quantitativ zur Bernsteinsäure oxydiert werden kann. Aus Cyclobutanol erhält man nur 37% Bernsteinsäure (vgl. BEILSTEIN, 4. Aufl., Band VI, Seite 4). Methylcyclopentan schliesslich liefert nach der zitierten Schriftumsstelle bei der Oxydation nur Gemische von Glutarsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure und Ameisensäure (vgl. auch BEILSTEIN, 4. Aufl., Band V, Seite 27).
- 4.) Was den technischen Fortschritt betrifft, so können wir feststellen, dass keines von den im ULLMANN erwähnten älteren Verfahren auch nur entfernt die Einfachheit und Ergiebigkeit des neuen Verfahrens aufweist. Ein einfacher Vergleich der Darstellungsverfahren offenbart dies. Lediglich die Hydrierung der Maleinsäure gelingt in guter Ausbeute, doch ist die Zugänglichkeit der Maleinsäure aus Benzol nicht so einfach, wie es im ULLMANN zum Ausdruck kommt. Die tatsächliche Ausbeute an Maleinsäure beträgt nicht über 50%. Im Übrigen beweist die Tatsache, dass Bernsteinsäure kein Grossprodukt des Marktes ist, dass es an einem Verfahren zur Darstellung der für so viele Zwecke verwendbaren Bernsteinsäure in grösserem Masstabe fehlt. Die Wirtschaftlichkeit des neuen Verfahrens wird nicht nur durch den quantitativen Umsatz, sondern auch noch in weiterem Masse durch die Wiedergewinnung der eingesetzten Salpetersäure begründet.
- 5.) Kostenbetrachtungen und technische Zugänglichkeit eines Ausgangsstoffes sollten bei der Beurteilung der Patentwürdigkeit überhaupt keine Rolle spielen, Trotzdem können wir

-/-

Durchschlag

4535

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaborat.

Patent-Abteilung

O. Z. 11909-J. 66156 IVd/12 c-Deutschland

9.4.40

II

Dr. Fy/E.

4535

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

Patent-Abteilung  
O. 2. 11909-J. 66156 IVa/12 o-Deutschland 9.4.40 Dr. P. V. B. II:

auch diesem Einwand begegnen Tetrahydrofuran ist heute nach dem Verfahren der Patentansmeldung No. 1, 64 512 Klasse IVa/12 q einer der bequemst zugänglichen Körper aus der aliphatischen Chemie.

*12 Ozon  
(Kohl)  
Rippe*

Durchschlag

278-224-170

11909 JK  
Reichspatentamt

Antragszeichen: J 66 156 IVa/12o

Name des:

Die Patente werden für die angegebenen

4535

Berlin SW 61, den 11. März 1940.  
Erläuterung: 97-103  
Genehmigung: 17 48 21

In I. G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

1909 11  
Reichspatentamt

4506

Berlin SW 61, den 11. März 1940.  
Erläuter. Straße 97-103  
Telefon: 17 48 21

Anmelder: J 66 156 IVd/120

In I.G. Farbenindustrie

Name der:

Aktiengesellschaft

Die Patente werden erst bei allen Angaben und Zeichnungen veröffentlicht.

Druck- und Verlagsamt:  
Druck- und Verlagsamt: 17, 2 Berlin,  
Postfach: 200 73 bei der Deutschen Reichspost  
und Reichsbank, Berlin.

Dr. med. Z  
Gyckel  
R

Ludwigshafen a./Rh.

Der Zeichen: O.Z. 11 909

Hiermit  
Erklärung  
Hauptlaboratorium

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend:  
"Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure",  
eingegangen am 15. Dezember 1939.

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

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Hauptlaboratorium 12.8.40

Bei der Prüfung des beanspruchten Verfahrens auf  
Erfindungscharakter ist zu berücksichtigen, daß es  
bekannt ist, Verbindungen mit dem Furanring durch  
oxydative Aufspaltung in Bernsteinsäure überzuführen  
(vergl. die Patentschrift 469 234 der Klasse 12 o,  
Gruppe 11 sowie Beilstein, 4. Auflage, Band 2, Seite  
602, 2. vollständiger Absatz). Aus der zuletzt er-  
wähnten Schriftumsstelle geht weiterhin hervor, daß  
man durch oxydative Aufspaltung mit Salpetersäure  
auch schon cyclische Verbindungen wie Cyclobutanol  
und Methylcyclopentan in Bernsteinsäure übergeführt  
hat. Schließlich hat man aber auch schon aus dem Butan-  
diol-(1,4) mit Hilfe von Salpetersäure Bernsteinsäure  
hergestellt (vergl. Beilstein a.a.O., Seite 601,  
Zeile 3 von unten).

hergestellt  
193

Am 11. März 1940  
Zur Klärung bis spätestens 11.4.40

Die in dem schriftlichen Ausweisungs  
verfahren können die Verantwortlichen  
für die Verzögerung- und eventuelle Erledigung  
des Verfahrens übernehmen

Datenauszug

G.D.S.  
Einschreiben  
Kst. Pat. 45  
11.1939.50000

Weder gegenüber diesem Stande der Technik noch  
gegenüber anderen bekannten Verfahren zur Herstellung  
von Bernsteinsäure (vergl. Ullmann, Enzyklopädie der  
technischen Chemie, 2. Auflage, Band 2, Seite 295 bis  
296 sowie Beilstein a.a.O., Seite 603, 2. vollständi-  
ger Absatz) ist ersichtlich, inwiefern das beanspruch-  
te Verfahren als technische Methode zur Herstellung  
von Bernsteinsäure patentbegründende Merkmale aufwei-  
sen soll.

4517

- 2 -  
Bei dem Nachweis des angemeldeten Verfahrens als  
patentfähige Erfindung gegenüber dem Bekannten würde  
auch zu berücksichtigen sein, in welchem Maße der je-





zindampfen. zweckmäßig unter verminderten Druck noch weiter  
Bismutensäure ausschleimen und sie gleichzeitig so konzentrieren,  
dass sie zu einer neuen Ansammlung allenfalls nach Aufstärken  
mit hochprozentiger Salpetersäure verwendet werden kann.

Man kann es sich auch mit verdünnter Salpetersäure  
oxydieren, wobei es sich empfiehlt bei Temperaturen über 100°C  
zu arbeiten, die Aufarbeitung ist allerdings dadurch erschwert,  
dass viel Bismutensäure in der Abflauge gelöst wird.

Wenn die Salpetersäure frei von salpetriger Säure ist,  
ist es zweckmäßig, ihr vor Anfangs ein wenig salpetrige Säure  
zuzusetzen, da die Umsetzung dann sicher einsetzt und ruhiger  
verläuft.

Man kann die Oxydation mit Salpetersäure auch so aus-  
führen, dass man unter verminderten Druck arbeitet und gegebenen-  
falls gleichzeitig Inerte Gas, wie Stickstoff oder Kohlen-  
dioxid oder Luft durch die Umsetzungsmischung leitet. Dadurch  
gelingt es, die entstehende Wärme in technisch vorteilhafte  
Weise auszunutzen. Der verminderte Druck bewirkt eine erhöhte  
Verdampfung von Wasser oder verdünnter Salpetersäure, wodurch  
es möglich wird, das Umsetzungsgemisch ohne aussere Kühlung  
auf einer gewünschten Temperatur zu halten. Gleichzeitig wird  
das bei der Umsetzung entstehende Wasser kann oder zur Teil-  
entfernung, das man andernfalls durch nachträgliches Verdampfen  
wieder beseitigen müsste, um die Säure wieder auf die zu  
Oxydation günstigste Konzentration zu bringen. Ein solche

Verfahren:

Verfahren lässt sich auch in ununterbrochener Betriebsart durch-

Verfahren lässt sich auch in ununterbrochener Betriebsführung durchführen, indem man frische Salpetersäure zusammen mit Tetrahydrofuran in solcher Menge fortlässt, so das Umsetzungsgehalt einbringt, dass die Salpetersäurekonzentration rasch auf die gewünschte Höhe gehalten wird. Wenn man lediglich noch die Menge des durch die Umsetzungswärme verdunsteten Wassers berücksichtigen muss. Dabei ist es vorteilhaft, die entstehenden Dämpfe fraktioniert zu kondensieren, wodurch man die in ihm enthaltene Salpetersäure konzentriert zurückgewinnen kann.

Die Umsetzung mit Salpetersäure kann in Anwesenheit von Sauerstoffüberträgern, wie Eisen, Mangan, Vanadium oder Chromverbindungen, bewirkt werden, jedoch verläuft sie auch ohne Katalysatoren durchwegs erfolgreich.

Bei der Umwandlung von Tetrahydrofuran in Bernsteinsäure mit Hilfe der höheren Oxide des Stickstoffs arbeitet man zweckmäßig in flüssiger Phase. Beispielsweise kann man zu flüssigem Stickstofftetroxyd langsam Tetrahydrofuran oder eine Lösung von Tetrahydrofuran in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Wasser, verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure, fließen lassen. Oder man leitet durch das flüssige, allenfalls verdünnte Tetrahydrofuran gasförmiges Stickstoffdioxid, Stickstoffmonoxyd oder sauerstoffärmere Stickoxyde, eignet sich nicht für die Oxydation.

Bei der Oxydation mit höheren Stickoxyden arbeitet man ebenfalls vorteilhaft bei gewöhnlicher oder nur mäßig erhöhter Temperatur, um eine zu weitgehende Oxydation zu vermeiden.

Gegebenenfalls

Gegebenenfalls kann die Umsetzung in Gegenwart von Oxydation-

Gegebenenfalls kann die Umsetzung in Gegenwart von Oxidationskatalysatoren, z.B. Eisen, Mangan, Vanadium- oder Molybdänverbindungen, ausgeführt werden. Man kann auch unter erhöhtem Druck:

Man kann auch so vorgehen, dass ein Gemisch aus Stickstoffdioxid und Sauerstoff in flüssigem, gegebenenfalls verdünntes Tetranitrodioxid einleitet. Zweckmäßig führt man hierbei das Gas in Kreislauf, indem man den verbrauchten Sauerstoff und geringe Verluste durch niedriges Stickoxid, die durch weitgehende Reduktion entstehen können, von Luft, Sauerstoff oder fortlaufend ergänzt. Die Bildung von nicht mehr regenerierbarem Stickoxydul und Stickstoff lässt sich durch ein genügend enges Grenzverhältnis, das man bei Sauerstoffüberschuss anwendet.

Die bei der Oxidation entstehende, oder aus der Salpetersäure zugesetzte salpetrische Säure kann in Gemisch mit Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid zerfallen; das Stickstoffdioxid wird ganz oder zum Teil ebenfalls zur Oxidation ausgenutzt. Die entweichende Gasbestehen überwiegend aus Stickstoffmonoxid, das nach der Zuführung von Luft oder Sauerstoff auf übliche Weise zu Salpetersäure verarbeitet werden kann. Es kann es auch mit Luft oder Sauerstoff wieder in Stickstoffdioxid überführen und dies erneut nach der Erfindung zur Herstellung von Bernsteinsäure verwenden. Bei dieser Ausführungsform der Erfindung ist als eigentliches Oxidationsmittel der Sauerstoff anzusehen.

Die in der nachstehenden Beispiele genannten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1:

Beispiel

Man lässt zu 100 Teilen 70 Teile Salpetersäure, diese  
 0,04 Teile Natriumnitrat zugesetzt werden. Langsam  
 94 faches Tetrahydrofuran fließen. Durch äußere Kühlung soll  
 man dafür sorgen, dass sich die Temperatur zwischen 20 und 25° hält.  
 Während der Oxydation entweichen Nitrose Gase, die in  
 üblicher Absorptionstürme wieder in Salpetersäure übergeführt  
 werden können. Nachdem alles Tetrahydrofuran zugesetzt ist,  
 rührt man zur Vollendung der Kristallisation noch einige Stunden  
 weiter und saugt dann den entstandenen Kristallbrei ab. Die  
 so erhaltene Bernsteinsäure wird noch mit wenig kaltem Wasser  
 gewaschen und dann getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,35 Teile.

Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch weitere  
 0,25 Teile Bernsteinsäure, wenn man die Mutterlauge durch Zugabe  
 von hochkonzentrierter Salpetersäure wieder auf einen Salpeter-  
 säuregehalt von 65 % einstellt. Man kann sie zu einem zweiten  
 Ansatz benutzen, wodurch sich die Gesamtmenge der gewonnenen  
 Bernsteinsäure noch erhöht.

Beispiel

Man lässt zu 3,06 Teilen Stickstofftetroxyd langsam  
 eine Lösung von 1 Teil Tetrahydrofuran in 1,4 Teilen Wasser  
 unter Rühren fließen. Durch äußere Kühlung wird die Temperatur  
 unter 20° gehalten. Nachdem das Tetrahydrofuran vollständig  
 zugesetzt ist, rührt man bei gleicher Temperatur noch einige  
 Stunden weiter, bis die Kristallisation beendet ist. Dann saugt  
 man den Kristallbrei ab und wäscht mit etwas Wasser nach. Man  
 erhält

erhält 1,00 Teile Bernsteinsäure aus der Mutterläuge lässt sich noch weitere 0,06 Teile gewinnen, sodass man auf eine etwa 100 fache Gesamtausbeute.

Beispiel

Man leitet in ein Gemisch von kleineren Teilen Tetrahydrocuran und Wasser oder etwa 20 facher Salpetersäure eine lebhaften Stickstoffdioxidstrom über der Gemisch aus Stickstoffdioxid und Luft oder Sauerstoff mit etwa 2 - 4% Stickstoffdioxidgehalt. Durch Wasser kühlt die Temperatur zwischen 20 und 30°C zweckmäßig ab. Man fängt ab, wenn die Wärmeentwicklung aufhört, lässt man erkalten und saugt die gebildete Bernsteinsäure ab. Das Filtrat kann mit weiteren Tetrahydrocuran aufgefüllt und die Oxydation in der beschriebener Weise fortgesetzt werden. Auch kann man der Gasstrom in Kreislauf führen. Die Ausbeute an Bernsteinsäure entspricht nahezu der berechneten.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure, dadurch gekennzeichnet, dass man Tetrahydrocuran mit Salpetersäure oder höheren Oxyden des Stickstoffs oxydiert.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

4515

Dr. Hagemann

Patentabteilung

13. Dez

Fr/7a.

29. 11. 1939

Dr. Fy/Ri.

12. Dezember 1939

Neuanmeldung Nr. 630

Verfahren zur Herstellung von Borsteinsäure.

Unter Bezugnahme auf Ihr Schreiben vom 29. v. M. betr. Neuanmeldung Nr. 630 erhalten Sie in der Anlage Beispiel 3. Ein Beispiel für die Oxydation von gasförmigen Tetrahydrofuran mit gasförmigen Stickstoffdioxid liegt nicht vor; wir bitten also, diese Möglichkeit zu streichen.

*J. J. Hagemann*  
*" H. H.*  
*" H.*

Anlage.

29.11.39

**Durchschlag**

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

4515

Anlage zu Memo an Patentabteilung

12.12.39

Dr. Fy/Ri.

Anlage zu Memo an Patentabteilung

12.12.39  
Dr. Py/Ri.

Beispiel 3:

Man leitet in ein Gemisch von gleichen Teilen Tetrahydrofuran und Wasser oder etwa 20 %-iger Salpetersäure einen lebhaften Stickstoffdioxid-Strom oder ein Gemisch aus Stickstoffdioxid und Luft oder Sauerstoff mit etwa 20-40 % Stickstoffdioxid. Durch bessere Kühlung wird die Temperatur zwischen 20 u. 50°, zweckmäßig bei 30° gehalten. Sobald sich Aussen- und Reaktionstemperatur ausgleichen, läßt man erkalten und saugt die gebildete Bernsteinsäure ab. Das Filtrat kann mit weiterem Tetrahydrofuran aufgefüllt und die Oxydation in eben beschriebener Weise fortgesetzt werden. Der Gasstrom kann im Kreislauf geführt werden. Die Ausbeute ist quantitativ.

**Durchschlag**

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

4515

Anlage zu Memo an Patentabteilung

12.12.39  
Dr. Py/Ri.

Beispiel 3:

Man leitet in ein Gemisch von gleichen Teilen Tetrahydrofuran und Wasser oder etwa 20 %iger Salpetersäure einen lebhaften Stickstoffdioxid-Strom oder ein Gemisch aus Stickstoffdioxid und Luft oder Sauerstoff mit etwa 20-40 % Stickstoffdioxid. Durch massige Kühlung wird die Temperatur zwischen 20 u. 50°, zweckmässig bei 30° gehalten. Sobald sich Aussen- und Reaktionstemperatur ausgleichen, lässt man erkalten und saugt die gebildete Bernsteinsäure ab. Das Filtrat kann mit weiterem Tetrahydrofuran aufgefüllt und die Oxydation in eben beschriebener Weise fortgesetzt werden. Der Gasstrom kann im Kreislauf geführt werden. Die Ausbeute ist quantitativ.

377-204310F  
**Durchschlag**

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

4515

An Hauptlaboratorium.

Ebel

Dr. Nie

I. G. Ludwigshafen  
Patentabteilung

4513

An Hauptlaboratorium.

*Dr. Ebel  
Dr. P. P. P.*

*Dr. Ebel*

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht von	Unsere Zeichen	Tag
Dr. Eb/E.	24.11.39	Fr/Va.	29. November 1939.

Betreff Neuanmeldung Nr. 630  
"Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure".

In der Anlage übersender wir Ihnen unseren Entwurf für die oben bezeichnete Neuanmeldung mit der Bitte um Prüfung.

*Ks.o.m.*

Der Entwurf ist gegenüber den von Ihnen ausgearbeiteten Unterlagen wesentlich erweitert worden durch Aufnahme von Verfahrensmaßnahmen, die in Patentschriften und -anmeldungen über die Cyclohexanoloxydation beschrieben sind. Wenn von diesen Maßnahmen eine oder mehrere bei Ihrem Verfahren nicht anwendbar sind, dann bitten wir Sie, dies anzugeben, und wir können dann die in Betracht kommenden Hinweise wieder streichen.

Wir bitten Sie noch um Beachtung folgender Punkte:

*Homologen  
einzu-  
fügen  
be-  
finden.*

1.) Lässt sich die Umsetzung nicht auch bei den Homologen des Tetrahydrofurans anwenden? Zutreffendenfalls könnte die vorliegende Anmeldung noch erweitert werden. Allerdings empfehlen wir für einen solchen Fall, noch ein Beispiel für ein Methyl- oder Polymethyltetrahydrofuran einzufügen. Notfalls kann die Oxydation der Homologen auch zum Gegenstand einer Zusatzanmeldung gemacht werden, wenn Ihnen an einer raschen Einreichung der vorliegenden Anmeldung gelegen ist und Sie noch kein Beispiel haben.

2.) Es wäre uns sehr erwünscht, ein Beispiel in den ursprünglichen Unterlagen zu haben, das die Oxydation des

Tetrahydrofurans

*30 NOV 1939  
P. P. P.*

3853-9038-034-1109

I. G. Ludwigshafen

4517

Hauptlaboratorium.

Unsere Zeichen Fr/Va. Tag 29.11. Blatt 2

Tetrahydrofurans mit ...

Hauptlaboratorium.

Unser Zeichen Pr/Va. Tag 29.11. Blatt 2

Tetrahydrofurans mit gasförmigem Stickstoffdioxid erläutert, etwa wie es für Cyclohexanol in O.Z.11394 beschrieben ist.

3.) Wenn über die Behandlung von gasförmigem Tetrahydrofuran mit gasförmigem  $\text{NO}_2$  Erfahrungen vorliegen, wäre auch dafür ein Beispiel erwünscht. Zu beachten ist, dass die katalytische Oxydation von Tetrahydrofuran in der Gasphase zu Maleinsäure führt (s.O.Z.11200).

*Niemann*

Anlage:

1 Neuannmeldungsentwurf.

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

4517 A

Patent-Abteilung.

25. Nov. 1939

Dr. Niemann

Dr. Eb/E.

24. November 1939

Neuanmeldung.

Sie erhalten in der Anlage den Entwurf einer Neuanmeldung  
" Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure "   
mit der Bitte um weitere Behandlung.

Anlage!

*Handwritten initials and marks*

**Durchschlag**

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4518  
Hauptlaboratorium 24. November 1939 Dr. Eb/E.

Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure.

Es wurde gefunden, dass man Bernsteinsäure in quantitativer Ausbeute erhält, wenn man Tetrahydrofuran mit Salpetersäure oxydiert. Die Umsetzung ist exotherm. Bei zu hoher Temperatur oder bei zu grosser Konzentration der Salpetersäure wird die Bernsteinsäure weiter oxydiert und es entsteht Oxalsäure und schliesslich Kohlensäure. Als zweckmässig hat es sich erwiesen, eine 50- bis 75-prozentige Salpetersäure zu verwenden und dementsprechend Temperaturen zwischen 40° und 20°C einzuhalten. Verdünntere Salpetersäure erfordert höhere Temperaturen. Sie hat ausserdem den Nachteil, dass zuviel Bernsteinsäure in der Mutterlauge gelöst bleibt.

Es hat sich gezeigt, dass Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure ist, erst nach einiger Zeit zu wirken beginnt und dass die Umsetzung dann oft zu heftig verläuft, sodass Verluste durch Oxalsäurebildung entstehen. Man kann dem leicht abhelfen, indem man von Anfang für die Anwesenheit von salpetriger Säure sorgt.

Die Oxydation lässt sich auch bewerkstelligen, in dem man gasförmiges oder flüssiges Stickstofftetroxyd wässrigem oder gasförmigen Tetrahydrofuran zuführt. Bekanntlich verhält sich das Tetroxyd wie das gemischte Anhydrid aus Salpetersäure und salpetriger Säure.

-/-

Durchschlag

4519

Die bei der Oxydation entstehende oder die in einer der vorgenannten Weisen zugeführte salpetrige Säure kann ihrerseits zerfallen in



sodass auch ihre Oxydationskraft noch mindestens teilweise mit ausgenützt wird. Das entweichende Gas besteht jedenfalls überwiegend aus Stickoxyd, NO. Man kann es in bekannter Weise durch Luft wieder oxydieren und dann in Form des Stickstofftetroxydes oder der Salpetersäure zur Oxydation weiterer Mengen Tetrahydrofuran benutzen. Bei dieser Ausführungsform des Verfahrens ist als eigentliches Oxydationsmittel der Luftsauerstoff anzusehen.

Die Bernsteinsäure lässt sich im unterbrochenen oder durchgängigen Betrieb gewinnen. Sie scheidet sich schmelzpunktrein, kristallinisch ab.

#### Beispiel 1.

Man lässt zu 6,62 Gew. Teilen 65%iger Salpetersäure, die 0,05 Teile Natriumnitrit enthalten, langsam 1 Gewichtsteil Tetrahydrofuran (94%ig) fließen. Durch küssere Kühlung sorgt man dafür, dass sich die Temperatur zwischen 20 und 25°C hält. Nach beendeter Vermischung rührt man zur Vollendung der Kristallisation noch einige Stunden weiter und saugt dann den entstandenen Kristallbrei ab. Die Bernsteinsäure wird noch kurz mit kaltem Wasser gewaschen und dann getrocknet. Ausbeute 1,39 Gew. Teile.

Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch weitere 0,25 Gew. Teile Bernsteinsäure. Wenn man die Mutterlauge durch Zugabe

**Durchschlag**

-/-

377-200109

von hochkonzentrierter Salpetersäure <sup>weiter</sup> weiter auf einen Salpetersäuregehalt von 65% einstellt, kann man sie zu einem zweiten Ansatz benützen und erhält dann die Gesamtmenge der gebildeten Bernsteinsäure durch unmittelbare Kristallisation.

Die bei der Oxydation entweichenden nitrosen Gase werden in den üblichen Absorptionstürmen wieder auf Salpetersäure verarbeitet.

Beispiel 2.

Man lässt zu 3,06 Gew. Teilen Stickstofftetroxyd, 1 Gew. Teil Tetrahydrofuran in 1,4 Gew. Teilen Wasser langsam unter Rühren zufließen. Durch gute Kühlung wird die Temperatur unter 20° gehalten. Nach beendetem Zulauf rührt man bei gleicher Temperatur noch einige Stunden weiter, bis die Kristallisation abgeschlossen ist. Dann saugt man den Kristallbrei ab und wäscht mit etwas Wasser nach. Ausbeute 1,55 Teile Bernsteinsäure, in der Mutterlauge verbleiben 0,08 Teile. Gesamtausbeute also 1,64 Teile = 100% der Theorie.

Patentanspruch.

Verfahren zur Darstellung von Bernsteinsäure, dadurch gekennzeichnet, dass man Tetrahydrofuran mit den Oxyden des Stickstoffs, die sauerstoffreicher als NO sind, oder mit deren Hydraten behandelt.

*J. J. J.*

**Durchschlag**

3977-2143109

4521

Patentabz.  
Abschrift

Niederländisch

Patentamt der Niederlande  
Postfach 1000, Haag

Patentamt

NO 30463

Patentamt, Patent Nr. 16018 vom 1. April 1918  
1918/1919 - (G. 1. 1918)

Arbeit übermittelte vor ...  
einer bei uns ...  
Bedenken ...  
der Prüfer ...  
ernhalten wird ...  
dieses Beispiel ...  
Erwähnung ...  
den, mit je einer ...

Die Frist zur ...  
n.J. ab ...  
sem Datum ...

...  
Niederländisch  
...  
... Unterschrift

Anlagen: 2 Kopien ...  
Übersetzung ...

*Hauptlaboratorium*  
*mit der Bitte um Aufsehung*  
*bis spät. 4. Januar 1919*  
*mit Patentabz.*  
*14.11.18*

14. NOV 1918  
9987

PATENT  
Vordruck

4521  
UEBERSETZUNG

N.O. 30463

HAAG der

1918

PATENT:

4522

Vorprüf.

UEBERSETZUNG

N.O. 522

HAAK der

Hilber 12

Betr. holländische Patentanmeldung No. 12762 v. 1921  
Eingegangen am 12. Januar 1922  
Anmelder Dr. J. VAN DER BEEK

Die Vorprüfung der obenerwähnten Patentanmeldung hat ergeben, dass die Anmeldung den gesetzlichen Bedingungen für die Anlegung nicht entspricht wie unten näher auseinandergesetzt wird:

Es wird Ihnen die Gelegenheit geboten vor dem 1. Februar 1922, entweder die erhobenen Bedenken schriftlich zu widerlegen oder für Ergänzung oder Verbesserung der ursprünglichen Anmeldung Sorge zu tragen:

Sollten Sie die gebotene Gelegenheit innerhalb der gestellten Frist nicht benutzt haben, so wird die Anmeldung an die für ihre weitere Behandlung zu bildende Anmeldeabteilung weitergesandt werden.

Wegen der Anmeldung haben Sie mir jetzt keine Neuheitsbedenken herausgestellt. In der Beschreibung wäre aufzunehmen, dass es bekannt war, Benzolsteine aus d-Methyltetrahydrofuran herzustellen (Benzolsteine, S. 100 im am. patentl. (Bersteins) Handbuch der organischen Chemie, Auflage Band III, Seite 661, 1911).

Ich möchte mich hierüber bezüglich der Ausbeute der Reaktion, welche in Beispiel 1 beschrieben ist, erlauben. Es scheint hier nämlich von einer Ausbeute von mehr als 100% die Rede zu sein.

In Zusammenhang mit dem Zusatz zu dieser Anmeldung (indl. Patentamt. 1922) sind einige Schwierigkeiten aufgetreten, worauf auf dem ersten Brief bezüglich dieser Zusatzanmeldung hingewiesen werden wird.

Der Vorprüfer  
Unterschrift

*in d. Hülle  
verfügb.*

D 8-1000-3/42 B.  
K 1922.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

4523

Hauptlaboratorium

Patentabteilung

25. Nov. 1922

Patentabteilung

25. Nov. 1942

Dr. Fy/R6 19. Nov. 1942

O.Z. 11909

Holl. Patentann. 104 362

s. Schreiben Nederlandsch Octrooibureau  
's-Gravenhage, den 23.10.42

Der Einwand gegen die Ausbeute in Beispiel 1 ist nämlich: Dort soll es nämlich heißen: Ausbeute 1,39 Gew.Tl. Bernsteinsäure. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch weitere 0,15 Tl. Bernsteinsäure und nicht wie angegeben 0,25 Tl. Im übrigen bitten wir Sie die Verfügung im gewünschten Sinne zu erledigen und bei der Literaturstelle Chem. Zentralbl. 23 I, 815 zu vermerken, dass die Oxydation des  $\alpha$ -Methyltetrahydrofurans dort mit Kaliumpermanganat ausgeführt ist. Abgesehen davon, dass eine Oxydation mit Permanganat wegen des hohen Äquivalentgewichtes und der Regeneration des Braunstein, unwirtschaftlich ist, erhält man neben Bernsteinsäure noch Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure. In der zweiten Literaturangabe Beilstein Handbuch der Org. Chemie 4. Auflage Band III, Seite 606, Zeile 3 v.u. hatten wir in der Antwort auf den Amtsbescheid des Reichspatentamtes vom 22.10.1940 Stellung genommen.

Die Richtigstellung der Ausbeute in Beispiel 1 wäre auch in den übrigen Anmeldungen vorzunehmen.

222-108-442  
F. 111

Berechnung

M. (F. 111)  
(W. 111)

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

4524

Nederlandsch Octrooibureau  
24 Laan Copes v. Cattenburch  
Haag

*Hauptklober*  
*Dr. H. P. Kleber*  
*X*

N.O. 30463 Pr/M-s 23.10.42 Patentabt. 36/42. 21. Januar 1943  
Holl. Patentann. 104 362 entspr. der  
deutschen Ann. I 66 156 IVa/120 - O.Z. 11 909.

Zur Erledigung des vorliegenden Amtsbescheids geben wir Ihnen die nachstehenden Unterlagen:

Zur Berücksichtigung der vom Prüfer genannten Schriftstellen (bei Beilstein, Bd. III, S. 601, handelt es sich offenbar um den Band II, S. 601) bitten wir an geeigneter Stelle der Beschreibung, zweckmässig vor den Beispielen, den folgenden Absatz einzufügen:

Es ist bereits bekannt, dass man durch Oxydation von  $\alpha$ -Methyl-tetrahydrofuran mit Kaliumpermanganat Bernsteinsäure erhält. Abgesehen davon, dass dabei auch noch andere organische Säuren als Nebenerzeugnisse entstehen, ist das Arbeiten mit Kaliumpermanganat wegen seines hohen Äquivalentgewichts und dem Erfordernis, den gebildeten Braunstein wieder zu regenerieren, sehr unwirtschaftlich. Man hat auch schon versucht, durch Oxydation von Butandiol-1,4-Bernsteinsäure herzustellen, jedoch macht die Durchführung dieser Oxydation Schwierigkeiten, insofern als die Oxydation schlecht einsetzt und beim Versuch, sie durch Erwärmen einzuleiten, zu stürmisch vor sich geht."

Im Beispiel 1 bitten wir noch einen Schreibfehler richtig zu stellen, es muss dort im Absatz 2, Zeile 2, anstatt "0,25 Teile" heissen "0,15 Teile".

Bezüglich des letzten Absatzes des Amtsbescheids verweisen wir auf unsere Erledigung i. S. der Zusatzanmeldung 106 397 (O.Z. 12 871). - Photokopien der entgegengehaltenen Schriftstellen liegen bei.

Hochachtungsvoll  
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlagen.

**Durchschlag**

gez. Höltermann ppa. Kleber

22. Jan. 1943

300-221-206-4102  
P. 0207

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

4525

2 Hauptklober:

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4525

2 Hauptlabor

15

Nederlandsch Octrooi-bureau.  
Laan Copes van Cattenburck  
H a a P / Hollan

Dr. Ebel

H.C. 30.463  
St/Sp-s

24.2.4

Patentabt. St/RB

O.2. 11 909 - holl. Patentann. 104.362  
entspr. der deutschen Ann. I. 66 156 IV d/12 o.

Zu Ihrem Schreiben vom 24. Februar 1943 bemerken wir folgendes:

Ihre Annahme, daß die auf Seite 4, Zeile 5 u.f. beschriebene Ausführungsform des Verfahrens ein Kreislaufverfahren darstellt, trifft nicht zu und ist aus den dortigen Angaben auch nicht herauszulesen. Es heißt dort vielmehr, daß man in flüssiges Tetrahydrofuran ein Gemisch aus Stickstoffdioxid und Sauerstoff einleitet und das Gas (d.h. das Gasgemisch) zweckmäßig im Kreislauf führt, wobei man verbrauchte Gase von Zeit zu Zeit oder fortlaufend ergänzt. Das Tetrahydrofuran nimmt dabei am Kreislauf nicht teil, wie es für ein Kreislaufverfahren notwendig wäre und nach der Zusatzanmeldung 106 397 auch der Fall ist, sondern in das flüssige Tetrahydrofuran wird, wie es für Chargeverfahren charakteristisch ist, solange Oxydationsmittel eingeleitet, bis der gewünschte Oxydationsgrad erreicht ist. Die angegebene Kreislaufführung des Oxydationsgases ist dabei keineswegs Bedingung, sondern nur zweckmäßig <sup>und</sup> ändert sich am Gesamtverfahren nichts Grundsätzliches, wenn man von einer Regenerierung der niederen Stickoxyde im Kreislauf absieht und statt dessen ein frisch vorbereitetes Stickstoffdioxid-Sauerstoff-Gemisch in das Tetrahydrofuran einleitet.

Wir hoffen, daß durch obige Ausführungen Ihre Bedenken behoben werden. Eine Änderung der beanstandeten Stelle der

Durchschlag

13. März 1943

3000-2251-1034-1102  
P. 2207

4526

Nederlandsch Octrooibureau, Haag St/RB

O.2. 11 909 - holl. Patentann. 104.362

Beschreibung halten wir bei dem geschilderten Sachverhalt

4526

Nederlandsch Octrooibureau, Haag St/RB

16. März 1943 2

O.Z. 11 909 - holl. Patentanm. 104.362

Beschreibung halten wir bei dem geschilderten Sachverhalt für entbehrlich, da sie nicht mit dem Gegenstand der Zusatzanmeldung kollidiert.

Hochachtungsvoll

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

F.S. Auf Seite 3, erste Zeile, nach "Verfahren" ist einzufügen "unter vermindertem Druck".

X

O

D

4527

Abschrift R8.

NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU

16. GRAVENHAGE

4527

Abschrift R6.

NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU

'S-GRAVENHAGE  
LAAN COPES VAN CATTENBURGH 24

I.G. Farbenindustrie A.G.,  
Patentabteilung,  
LUDWIGSHAFEN a.Rh.

N.O. 30.463  
Pr/Sp-s

Haag, den 24. Februar 1943.

Betr.: holl. Patentsanmeldung 104.362 entspr. der  
deutschen Anm. I 66.156 IVd/12c - O.Z. 11.909.

Wie wir Ihnen in unserem Schreiben von heute in Sachen der Patentsanmeldung 106.397 Ned. (O.Z. 12.871) mitteilten, haben wir die Möglichkeit zur Aufrechterhaltung der Zusatzanmeldung mit dem Vorprüfer besprochen. Dabei hat sich herausgestellt, daß, wenn die Zusatzanmeldung weitergeführt wird, einige Änderungen in der Hauptanmeldung 104.362 (O.Z. 11.909) notwendig sein werden. Diese sind die folgenden.

Der Prüfer wünscht, daß auf Seite 2 und Seite 3 "einsolches Verfahren" usw. verdeutlicht wird damit klar hervorgeht, daß hier nur die Rede ist von einem fortlaufenden Verfahren unter vermindertem Druck.

Wir möchten noch bemerken, daß auf Seite 4, in Zeile 5 u.f. "Arbeiten mit einem Gemisch von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff" behandelt wird. Dazu führt man das Gas zweckmäßig im Kreislauf, wobei man den verbrauchten Sauerstoff und geringe Verluste durch niedere Stickstoffoxyd von Zeit zu Zeit oder fortlaufend ergänzt. Wir sind der Meinung, daß hier sicherlich von einer im ununterbrochenen Betrieb durchgeführten Reaktion die Rede ist und daß mit Rücksicht auf diesen Fassung einige Änderungen notwendig sein werden.

Da es uns nicht möglich war, die amtliche Verfügung in Sachen der Patentsanmeldung 106.397 fristgemäß zu erledigen und die Anmeldungen 106.397 und 104.362 zusammenhängen, haben wir auch in Sachen der Hauptanmeldung eine Fristverlängerung beantragt. Wir haben diese Verlängerung bekommen: Die neue Frist läuft am 9. Mai d.J. ab, sodaß wir Ihnen w. Informationen rechtzeitig vor diesem Datum entgegensehen.

Hochachtungsvoll  
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU  
gez. Unterschrift

D  
A  
K  
87

TITLE PAGE

11915  
Nov. 1939 - March 1942 Verfahren zur Herstellung von N-  
Substitutionserzeugnissen des 2-Amino-  
butadien-1,3.  
Preparation of N-substitution  
products of 2-amino-butadiene-1,3.

Frame Nos. 4528 - 4553

O.2.11915

I. 66 176 IVd/12 o.

1942.  
Pr/Ve.

Nachtrag:

Neuer Patentanspruch:

"Verfahren zur Herstellung von N-Substitutions-  
erzeugnissen des 2-Aminobutadien-1,3, dadurch gekennzeichnet,  
dass man die nach dem Verfahren der Patente ... .. und ... ..  
(Anmeldungen I. 59 747 und I. 65 302 IVd/12 o) erhältlichen  
N-Substitutionserzeugnisse des 2-Aminobutin-3 in der Gasphase  
erhitzt."

Dem ersten Absatz der Beschreibung bitten wir folgende  
Fassung zu geben:

"Es wurde gefunden, dass man <sup>die</sup> N-Substitutionserzeugnisse  
des 2-Aminobutadien-1,3 erhält, wenn man <sup>die</sup> N-Substitutions-  
erzeugnisse des 2-Aminobutin-3, die beispielsweise durch Um-  
setzen von Acetylen mit primären oder sekundären Aminen nach  
den Patenten ... .. und ... .. (Anmeldungen I. 59 747 und  
I. 65 302 IVd/12 o) zugänglich sind, in der Gasphase erhitzt."

I.G. FARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez Holdermann ppa. Kleber

Doppelt.

Durchschlag

31. März 1942

1942-1302-2104-1110  
Patent

11915 82  
Reichspatentamt

Berlin OSB 61, den 18. Oktober 1941  
Stichtag: 97-103  
Ausgeber: 17 08 21

11315 82  
**Reichspatentamt**

Berlin GB 61, den 18. Oktober 1941  
Südfrieder Straße 97-103  
Telefon: 17 68 21

Antragzeichen: J 66 176 Ivd/22 o  
Erfinder: Adr.

in  
Firma I.G. Farbenindustrie  
Akt.-Ges.  
in Ludwigshafen/Rh.

Technische Angaben sind bei allen Blättern  
mit Zeichnung verbunden.  
Verfahren-Bezeichnung 1458  
Verfahren-Nr.: 2077  
Geheimnis: 2077 bei der Reichspatentämter Erprobungsstelle  
und Staatsrat, Berlin.

**Hauptlaboratorium**  
Dr. Hecht  
"Hessmann" Gym

Jahr Zeichen: O.Z. 11 915

An Referent: Dr. Hindemith Auf die Eingabe vom 2. Dezember 1940.

Unter Nr. d. Ref.: 11 915 Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit  
der Aufforderung mitgeteilt, binnen d r e i Monaten  
sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Zur Rekatfertigung der allgemeinen Fassung  
betreffenden Angabe im Patentanspruch ("N-Substitutions-  
erzeugnisse des 2-Aminobutins-3") wolle die Anmelderin  
erklären, mit welchem Erfolge das beanspruchte Verfahren  
bei Verwendung von 2-Acylaminobutinen-3 wie 2-Acetyl-  
aminobutin-3 ausführbar ist. Nütigenfalls ist der  
Anmeldungsgegenstand hinsichtlich der Ausgangsstoffe  
im Patentanspruch und in der Beschreibung auf die  
Verwendung derjenigen Ausgangsverbindungen zu  
beschränken, welche in den ursprünglichen Unterlagen  
in bestimmter Weise genannt sind, bzw. auf die Umset-  
zung derjenigen Verbindungen, welche als Enderzeugnisse  
des Verfahrens der Anmeldungen J 59 747 Ivd/12 o und  
J 65 302 Ivd/12 o erhalten werden (vergl. hierzu  
Seite 1, Absatz 1, Satz 2 der ursprünglichen Unter-  
lagen.)

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Hindemith  
( Dr. Hindemith )

Veränderung bis spätestens 9.12.41  
Gültig bis dahin eine schriftliche Aeußerung  
nach vorliegt, kühnlich die Verantwortung  
für die Richtigkeit der Angaben und für die  
Erfolgung der Erfindung  
27.10.41  
Patentabteilung

Pat. Nr. 10.1941.50000

*Just 22 Januar*

**I.G. FARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.**  
Patentabteilung

4530

Frist: 5. Dezember 1940

Ø Hauptlaboratorium

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

4530

Frist: 5. Dezember 1940

Hauptlaboratorium  
2. Dez. 1940

O. K. 11915  
An das  
Reichspatentamt,  
Berlin.

Dr. Hecht  
H. H. H. H.  
H. H. H. H.

Patentabt. Nr/Va. den 2. Dez. 1940.

I. 66 176 IVG/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von N-Substitutionserzeugnissen  
des 2-Aminobutadiens-1,3".

Auf den Amtsbescheid vom 2. September 1940.

Sie bitten, dem Vorschlag der Prüfungsstelle folgend,  
in den Anmeldeunterlagen folgende Änderungen vorzunehmen:  
Auf Seite 2 bitten wir, in Zeile 4 "oder" durch "und"  
zu ersetzen.

In der vorletzten Zeile von Seite 2 bitten wir, hinter  
"geleitet" ein Komma zu setzen, das Wort "Der" klein zu schreiben  
und das Wort "Katalysator" zu streichen. In der letzten Zeile  
auf Seite 2 bitten wir, "wird hergestellt" zu streichen und  
statt "Aluminiumoxyd" zu schreiben "Aluminiumhydroxyd".

Auf Seite 3 bitten wir, in der ersten Zeile statt  
"Eisenoxyd" einzusetzen "Eisenhydroxyd". In Zeile 4 von Seite 3  
bitten wir, hinter "Größe" einzufügen "hergestellt worden ist".

In der Anlage übersenden wir die zur Anmeldung  
gehörende Erfindererklärung. Die Endstoffproben gehen dem  
Reichspatentamt mit gleicher Post zu.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlagen:

Endstoffproben (gesondert)  
1 Endstoffprobenverzeichnis  
1 Erfindererklärung.

gez. Holdormann ppa. Huber

2. Dez. 1940

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen  
Patentabteilung

4530  
H. H. H. H.

An Hauptlaboratorium

Dr. Hecht

I. G. Ludwigshafen  
Patentabteilung

4537 Dr. Niemann

An Hauptlaboratoriu

Dr. Hechtly

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht	Unsere Zeichen	11
Dr. Gm/L.	16.10.19.	Pr. V.	2. Oktober 1940.

Betreff O.Z. 115.

Das in Ihrer Schreiben vom 16. Oktober enthaltene Beispiel 3 a können wir in die vorliegende Anmeldung nicht nachreichen, da in den ursprünglichen Unterlagen nicht angegeben ist, dass die Zersetzung des Nickelcarbonyls auch durch Bronz (oder neben die) Stelle von Säure/bewirkt werden kann. Falls diese Arbeitsweise technisch bedeutungsvoll ist, müsste sie zum Gegenstand einer besonderen Anmeldung gemacht werden, wobei zweckmäßig auch andere Mittel, die sich ähnlich wie Bronz zur Zersetzung des Nickelcarbonyls eignen, beansprucht werden sollten. Nach den Erfahrungen im Prüfungsverfahren bei den Patentanmeldungen zur Herstellung von Acrylsäure und ihren Estern wird auch die vorliegende Anmeldung wohl auf das Arbeiten in Anwesenheit von Säure beschränkt werden müssen, sodass alle Arbeitsweisen, bei denen die Zersetzung des Nickelcarbonyls durch andere Stoffe als durch Säure bewirkt wird, ungeschützt bleibt.

K. 2. 1

*Handwritten signature/initials*

Wir empfehlen weiter, für die vorliegende Anmeldung noch ein Beispiel mit einer zweiseitig substituierten Acetylierung auszupräparieren. In den bisherigen Beispielen 1 bis 4 ist noch auf Verlangen des Prüfers die Ausbeute anzugeben.

*Handwritten notes:*  
 Folgend  
 auspräparieren  
 mit nachgeschickter  
 Verlangen des Prüfers

*Handwritten signature*

24. Okt. 1940  
Dr. Niemann

100-2058-AM-1109

119945 H. K.

Reichspatentamt

4537

Dr. Niemann

Berlin SW 61, den 2. September 1940

2. September 1940

Anmeldungs-Nr. 66-176-IVa/12 o.

Erfinder:

I. G. Farbenindustrie

11945 H.K.

4532 17. November

Reichspatentamt

Berlin SW 1, den 2. September 1940

Patentnummer: J. 66-176-IVa/12 o.

Erfinder: I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Ludwigshafen a/Rh

Jhr Zeitgen: O.2. 11915

Patentamt, Eingangsnummer: 2105 SEP 1940

Dr. Hecht H.K. [Signature]

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Herstellung von N-Substitutionserzeugnissen des 2-Aminobutadien-1,3", eingegangen am 16. Dezember 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.

In den Unterlagen erscheinen folgende Änderungen zweckmäßig bzw. notwendig:

Da bei dem beanspruchten Verfahren offenbar Zersetzungen sowohl der Ausgangsstoffe als auch der Endstoffe zu vermeiden sind, erscheint es notwendig, auf Seite 2, Zeile 4 der Beschreibung "oder" durch "und" zu ersetzen.

Da aus einer kolloidalen Aluminiumhydroxyd-Eisenhydroxyd-Lösung mittels Alkalihydroxyd offenbar nicht Aluminiumoxyd als solches, sondern Aluminiumoxydhydrat oder Aluminiumhydroxyd gefällt wird, erscheint es notwendig, in der letzten Zeile von Seite 2 der Unterlagen anstelle von "Aluminiumoxyd" "Aluminiumhydroxyd" einzusetzen. In entsprechender Weise ist in der 1. Zeile von Seite 3 der Unterlagen "Eisenoxyd" offenbar in "Eisenhydroxyd" zu ändern.

Da ferner die Herstellung des in den Beispielen verwendeten Katalysators nicht Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist, erscheint es notwendig, die Fassung der dienbezüglichen Angaben des Beispiels 1 so zu ändern, daß hinsichtlich des Umfanges des Anmeldegegenstandes keine Zweifel entstehen können. Hierzu erscheint es zweckmäßig, die Zeilen 3 bis 8 von Beispiel 1 in folgender Weise zu ändern:

..... über einen Katalysator geleitet, der durch

G.D.G. Einschriften

Kst. Pat. 45 5.1940.50000

Pat. 5. Nov. 40

10. Sep. 1940

Vert. im Patentamt  
Zahlreiche Ausserungen  
in den Zeilen wie zu Veranlassung  
der schriftlichen und mündlichen Erledigung  
zu erheben.

Erwidern bis spätestens 22.9.40

Patentabteilung

453.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Vorstand: Hermann Schmitt, Vorsitz; August v. Schott, Carl Schott, Fritz v. Schott, Hermann Schmitt, Carl v. Schott.  
 Aufsichtsrat: Carl Schott, Vorsitz; August v. Schott, Carl Schott, Fritz v. Schott, Hermann Schmitt, Carl v. Schott, Wilhelm v. Schott, Heinrich v. Schott, Carl v. Schott, Fritz v. Schott, Hermann Schmitt, Carl v. Schott.

Über: Verfahren zur Herstellung von N-Substitutions-

erzeugnissen des 2-Aminobutadien-1,3 vom 19. Dezember 1937

Pr. 11

Verfahren zur Herstellung von N-Substitutions-  
erzeugnissen des 2-Aminobutadien-1,3

Es wurde gefunden, dass man N-Substitutionserzeugnisse des 2-Aminobutadien-1,3 erhält, wenn man N-Substitutionserzeugnisse des 2-Aminobutadien-1,3 in der Gasphase erhitzt. Derartige Verbindungen sind beispielsweise zugänglich durch Umsetzung von Acetylen mit primären oder sekundären Aminen nach den Patenten ... (Anmeldungen J. 59 747 und J. 60 302 IVd. 11).

Die Leichtigkeit, mit der die Umwandlung vor sich geht, ist je nach der Art der Substituenten in der Aminogruppe des Aminobutins verschieden. Dementsprechend sind auch die anzuwendenden Umsetzungsbedingungen verschieden. So genügt es beispielsweise zur Herstellung von N-Phenyl-2-aminobutadien-1,3 oder dessen im Phenylkern substituierten Abkömmlingen, den Ausgangsstoff einige Zeit lang über seinen Siedepunkt (z.B. 10-30° darüber) zu erhitzen, beispielsweise indem man ihn durch ein über den Siedepunkt erhitztes leeres Rohr leitet. Bei anderen Verbindungen sind höhere Temperaturen oder längere Verweilzeiten

634

oder



vor 1 % Eisenoxyd auf einer Kolonne von Aluminiumoxyd Eisenhydroxy-Lösung mittels N-Kaliumhydroxyd Auswaschen mit 0,5% Peptisierer durch sehr verflüchtigen Esterbaurer Forme Körnern vor 4 bis 10 µm Größe der Zusammensetzung betragend 2-aminobutan-1-ol der Stoffe auf einer Kolonne der Kondensation der Duretherne mit einer Flüssigkeit durch Vakuumdestillation der Flüssigkeit durch Aminostoffe auf einer Kolonne der Flüssigkeit abtrennen

Beispiel

in der in Beispiel beschriebenem Weise liefert man N-Methyl-N-phenyl-2-aminobutan-1-ol

über mit Eisenoxyd aktivierte Aluminiumoxyd. Das erhaltene N-Methyl-N-phenyl-2-aminobutan-1-ol ist eine hellgelbe kristallisierende Flüssigkeit von Siedepunkt 210 bis 215 °C bei 760 mm bzw. 120 bis 125 °C bei 10 mm Hg.

In entsprechender Weise erhalt man aus N-Methyl-N-phenyl-2-aminobutan-1-ol bei 210 bis 215 °C bei 760 mm bzw. 70 bis 80 °C bei 10 mm Hg ein Produkt, das bei 125 °C

Patentansprüche

45

Patent

Verfahren zur Herstellung von hochstetigkeitsfähigen  
Nissen des 2-ATINOXYL...  
A-DU...  
:

...FABRIK MITTEL... AKTIENGESELLSCHAFT

A

G

13

A

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4537  
Hauptlaboratorium

Patentabteilung  
1. DEZ 1913

Patentabteilung

14. Dez.

Dr.Ht./Rl. 13. Dezember 1939

Benennung Nr. 634/39.

V.z.H. v. E-Substitutionserzeugnissen des 2-Aminobutadien-1,3.

Wir bitten, in Beispiel 1 für die Länge und den Durchmesser des elektrischen Kontaktofens folgende Zahlen einzusetzen:

Länge: 75 cm, Durchmesser: 2,8 cm.

Auf Seite 2 bitten wir im Absatz folgendermassen zu schreiben:

Die Umsetzungstemperaturen liegen etwa zwischen 250 und 350°. Bei einem Durchsatz von etwa 30 bis 80 g auf den Liter Umsetzungsraum betragen die erzielten Umsätze bei Verwendung von Katalysatoren etwa 50 bis 90 %, ohne Katalysatoren weniger.

In der drittletzten Zeile im 2. Absatz muss hinter "Mulfrefractionen" ein Punkt gesetzt werden, da die Bromzahlen für den Butinkörper und das Butadien natürlich dieselben sind und in jedem Falle 4 Atome Brom addiert werden.

Im übrigen sind wir mit dem Entwurf einverstanden und bitten um Einreichung der Anmeldung.

Beispiele mit aliphatischen und hydrocyclischen Aminobutinen werden nachgeliefert.

*[Handwritten signature]*

Durchschlag

3077-20M1109

Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 2-Aminobutadien-  
1,3-derivaten.

Es wurde gefunden, dass sich die gemäß den Patentanmeldungen J. 59 747 und J 65 302 aus Acetylen und aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen, primären oder sekundären Aminen dargestellten 2-Alkylaminobutin-3-Produkte beim Überleiten über geeignete Katalysatoren isomerisieren lassen. Dabei wird in der Weise vorgegangen, dass die obengenannten Aminobutine in Dampf- form über geeignete Katalysatoren geleitet werden bei Temperaturen, die etwa 10 bis 30° oberhalb ihrer Siedetemperatur liegen. Die erhaltenen Isomerisationsprodukte unterscheiden sich vom jeweiligen Ausgangsmaterial durch höheren Siedepunkt sowie durch die Werte für Dichte, Brechungsindex, Molrefraktion und Bromzahl. Die bei diesen Messungen gefundenen Werte lassen den eindeutigen Schluss zu, dass die Isomerisationsprodukte Butadienderivate und nicht etwa Chinaldinderivate sind.

Geeignete Katalysatoren sind aktivierte Leicht- oder Schwermetalloxyde z.B. ein mit Eisenoxyd aktiviertes Aluminiumoxyd. Die Wirkung kann durch Zusätze von z.B. Titan-, Chrom-, Molybdän-, Wolfram-, Uran- und Vanadinverbindungen erhöht werden. Die Ofentemperaturen bewegen sich z.B. bei Verwendung von aromatischen Aminen zwischen 260 - 300°. Der Ofendurchsatz beträgt bei allen Produkten etwa 55 bis 70 g pro Liter Kontaktraum und Stunde. Die durchschnittlichen Ausbeuten betragen 60 bis 90%.

Durchschlag

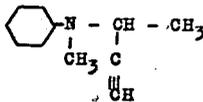
Die erhaltenen N-substituierten 2-Aminobutadien-1.3-derivate eignen sich als Zwischenprodukte für Farbstoffe, Textilhilfsmittel und Pharmazeutika. Sie sind polymerisierbar und vor allem zur Verarbeitung mit Natur- und Kunstkautschuk geeignet.

Beispiel 1.

In einem elektrisch beheizten Kontaktofen wurde 2-Phenylaminobutadien-1.3 über einen Kontakt, der durch Füllen von Aluminiumoxyd in Gegenwart von 1% Eisenoxyd aus einer kolloidalen Aluminiumhydroxyd-Eisenhydroxyd-Lösung mittels Alkali hergestellt war, ausgewaschen, und dann durch Behandeln mit sehr verdünnter Salpetersäure peptisiert und dann zu Körnern von 4 bis 6 mm Grösse geformt war, bei einer Temperatur von 250 bis 255° geleitet. Der Ofendurchsatz beträgt 60 g pro Liter Kontaktraum und Stunde. Man erhält in einer Ausbeute von 70 bis 80% eine helle, im Gegensatz zu 2-Phenylaminobutadien-1.3 nicht kristallisierende Flüssigkeit vom Siedepunkt 245° bei 760 mm bzw. 112 bis 115° bei 10 mm. Nach Analyse und Bromzahl erwies sich der Körper als 2-Phenylaminobutadien-1.3.

Beispiel 2.

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird Methylanilidobutin



( $n_{D20} = 0,9970$ ,  $n_{D20} = 1,5496$ , Mol.-Refraktion  $R_D^2$  beob. 50,81, Mol.-Refraktion  $R_D^2$  ber. 51,34) im Kontaktofen bei 260 bis 270°

-/-

**Durchschlag**

behandelt, wobei derselbe Ofendurchsatz wie in Beispiel 1 einge-

behandelt, wobei derselbe Ofendurchsatz wie in Beispiel 1 eingehalten wird. Das Isomerisationsprodukt ist eine helle, nicht kristallisierende Flüssigkeit vom Siedepunkt <sup>250 bis 260°</sup> <sup>bei 760 mm</sup> bzw. 120 bis 128° bei 10 mm. Der Brechungsindex  $n_D^{20}$  beträgt 1,5917, die Dichte  $d_4^{20}$  1,0028, woraus sich nach LORENTZ-LORENZ eine Mol-Refraktion  $R_D = 53,68$  ergibt, während unter einer Exaltation von 0,77 Einheiten <sup>aus</sup> 53,18 berechnet. Die beobachtete Bromzahl wurde zu 200 gefunden, während sich für das Butadien-derivat 201 berechnet.

In entsprechender Weise wird aus Athylanlidobutin bei einer Temperatur von 260 bis 270° eine helle Flüssigkeit als Isomerisationsprodukt in einer Ausbeute von 70 bis 80% erhalten vom Siedepunkt 125 bis 135° bei 10 mm. Hier wurde die Mol-Refraktion zu 57,45 gefunden, während der berechnete Wert 56,70 betragen soll.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von  $\beta$ -substituierten 2-Aminobutadien-1,3-Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die nach dem Verfahren der ~~DEPT~~ <sup>Patentansprüche</sup> (Anmeldungen J 59 747 und J 65 302) erhältlichen 2-Aminobutin-3-körper in der Gasphase über geeignete Katalysatoren leitet.

*per ...  
Hesselt.*

Durchschlag

Ludwigshafen O. <sup>1915</sup>

4541

DIVISION 6, ROOM 489E

Walter Reppe et al.

Serial No. 367,20

Filed November 26, 19.

For N-SUBSTITUTED 2-AMINO-BUTADIENES-  
AND A PROCESS OF PRODUCING SAME.

New York, N.Y., July 17, 1941.

Hon. Commissioner of Patents.

Sir:

In response to the Office Action of February 14, 1941 applicants desire to amend as follows:

Cancel claims 1 to 11 and insert the following claims:

11. A process for the production of N-phenyl-2-amino-butadienes-1.3 which consists in exposing in the gas phase a member of the group consisting of 2-aminobutines-3 substituted in the amino group by a phenyl radicle and 2-aminobutines-3 substituted in the amino group by a phenyl radicle and a lower alkyl radicle to a temperature exceeding 200° C but below the temperature at which the starting and final material are substantially decomposed.

12. A process for the production of N-phenyl-2-amino-butadienes-1.3 which consists in leading the vapors of a member of the group consisting of 2-aminobutines-3 substituted in the amino group by a phenyl radicle and 2-aminobutines-3 substituted in the amino group by a phenyl radicle and a lower alkyl radicle through a vessel heated to temperatures within the range of 200 to 350° C.

A process for the production of N-phenyl-amino-butadienes-1.3 which consists in leading the vapors of a member of the group consisting of 2-aminobutines-3 substituted in the amino group by a phenyl radicle and 2-aminobutadienes-3 substituted in the amino group by a phenyl radicle and a lower alkyl radicle through a vessel heated to temperatures within the range of 200 to 350° C, charged with an active surface catalyst.

A process for the production of N-phenyl-2-amino-butadienes-1.3 which consists in leading the vapors of a member of the groups consisting of 2-aminobutines-3 substituted in the amino group by a phenyl radicle and 2-aminobutines-3 substituted in the amino group by a phenyl radicle and a lower alkyl radicle through a vessel heated to temperatures within the range of 200 to 350° C, charged with aluminum oxide.

11. A process for producing N-phenyl-2-aminobutadienes-1.3 which consists in leading vaporized N-phenyl-2-aminobutine-3 through a vessel heated to a temperature within the range of 200 to 350° C.

Remarks.

Process claims 1 to 5 have been rewritten as claims 11 to 13 respectively in order better to define the present invention. The claims have been restricted to the process of producing N-phenyl-2-aminobutadienes-1.3 and N-lower alkyl-N-phenyl-substituted-2-aminobutadienes-1.3, thereby overcoming the rejection set out in the first paragraph of the Office Action. Claim 11, corresponding to former claim 1 specifies the conduct of the reaction at temperatures above 200° C but below the temperature at which substantial decomposition occurs. It is believed that the objections raised in the second paragraph of the Office Action are completely overcome.

With respect to the rejection of claim 1 as being indefinite and too broad in "a catalyst", it is noted that no claim 13 specifies that the vessel is filled with "an active surface catalyst". It is believed that this term is free from objections. Basis for this limitation may be found in the first paragraph on page 2 of the specification.

The product claims 8 to 10 have been cancelled thereby obviating the necessity of electing species. The only process species is that defined in claim 15, corresponding to original claim 5. It is noted that an obvious error in line 2 of claim 5 has been corrected in rewriting this claim.

The references cited have been applied only to the product claims and since the product claims have been cancelled, it appears that a discussion of the references is unnecessary. Suffice it to say that neither of the Chemical Abstracts citations nor the Carothers et al patent describe a process of producing *active* 2-phenyl-2-aminobutadienes-1,3 by heating the corresponding 2-aminobutadienes-3 as disclosed and claimed by applicants.

Favorable reconsideration in the premise and allowance of this application are solicited.

Respectfully,

Attorneys for Applicants. -

1  
F. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4511  
Hauptlaboratorien

Patentabteilung

Patentabteilung.

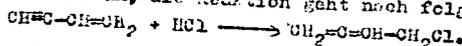
Dr. Gu./Al. 9. Mai 1941

C. 2. 11 915 - Amerika, Ser. Nr. 367 298.  
Verfügung des amerikanischen Patentamtes vom 14. II. 41.

Zu den von Prüfer angezogenen Literaturstellen ist folgendes zu bemerken:

Zu A. F. 2 675 363 von Carothers.

Carothers geht zur Darstellung des 3-Chloracetyllens, das er als 4-Chlor-butadien-1.2 bezeichnet, von Monovinylacetylen aus und lagert daran Salzsäure an, die Reaktion geht nach folgendem Mechanismus



Carothers lagert also hier an Vinylacetylen, das eine Doppel- und eine Dreifachbindung enthält, Salzsäure in 1.4-Stellung an, wobei neben der Überführung der Dreifachbindung in eine Doppelbindung die Doppelbindung der Vinylgruppe wandert, so dass er zu 3-Chloracetyllallen (4-Chlor-butadien-1.2) gelangt, dieses wird u. a. mit Ammoniak in 3-Methylaminoallen, das als 4-Amino-butadien-1.2 bezeichnet wird, übergeführt.

Das von uns beanspruchte Verfahren unterscheidet sich von dem Carothers also in folgenden Punkten:

- 1.) Carothers geht von einem Körper aus der im Molekül eine Dreifach- und eine Doppelbindung enthält, während sich bei unserem Verfahren lediglich eine Dreifachbindung im Molekül befindet.
- 2.) Carothers lagert HCl an das Molekül an, wobei er das 3-Chloracetyllallen erhält, das er dann weiter durch Umsatz mit  $\text{NH}_3$  in das 3-Methylaminoallen (4-Amino-butadien-1.2) verwandelt, während in unserem Verfahren in einem einzigen Isomerisationsprozess aus dem entsprechenden Butin, das 2-Amino-butadien-1.3 erhalten wird.

- / -

Dr. Gu./Al.  
1941

Durchschlag

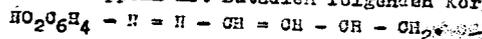
Q.Z. 11 915 - AMERICA

3.) Das Verfahren von Carothers unterscheidet sich nicht nur dadurch von dem unserigen, dass dort mehrere Umsetzungen zur Herstellung des Aminobutadiens notwendig sind, während bei uns lediglich eine Isomerisation vor sich geht, sondern auch durch den Umstand, dass Carothers von anderen Ausgangsmaterialien ausgeht und zu anderen Endprodukten, die man richtigerweise gar nicht als Butadienderivate, sondern als Allenderivate auffassen müsste, gelangt.

Dementsprechend ist auch die Arbeitsweise bei unserem Verfahren eine ganz andere wie die von Carothers. Während es sich bei unserem Verfahren um eine katalytische Isomerisation eines Moleküls, das sich in seiner Zusammensetzung nicht verändert, handelt, nimmt Carothers eine Synthese vor mit mehreren Reaktionsstufen und unter Einführung von verschiedenen Atomgruppen.

Zu Chemical Abstracts, Vol. 32, page 515.

Es werden hier Kupplungsreaktionen von Diazoverbindungen mit Eisenzn beschrieben. So erhält man durch Diazotieren von p-Nitroanilin und Kuppeln mit Butadien folgenden Körper



Weder die Darstellung noch die chemische Konstitution dieser Körper haben mit den von uns dargestellten Amino-butadien-derivaten etwas gemein. Weiter wird beschrieben, dass der oben dargestellte Körper durch Reduktion mit  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  in p-Phenylendiamin und Pyrrolin übergeht, analoge Körper werden weiter erhalten bei Kupplung von diazotiertem p-Nitroanilin mit 2,4-Hexadion, jedoch handelt es sich stets um Körper und Darstellungsvorfahren, die mit unserem Verfahren in keinerlei Zusammenhang stehen.

Zu Chemical Abstracts, Vol. 33, page 3731.

Hier ist die Kondensation von  $\alpha$ -Naphthylamin mit Aldol beschrieben. Dabei kann das Amin mit 1 oder mit 2 Molekülen Aldol kondensieren, wobei folgende Körper entstehen:

- / -

Durchschlag

496 204-411  
P. 2027

Q.Z. 11 915 - AMERICA

Hauptlaboratorien

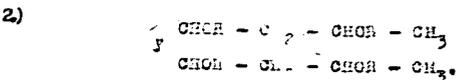
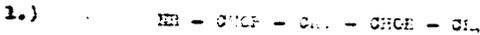
Patentabteilung

Dr. Sa/41.

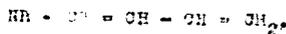
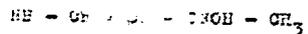
9.5.41

3

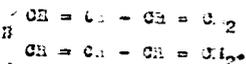
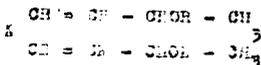
Cl. 11 915 - America



Aus dem Butandiol-1,3-Resten dieser Körper können nun je ein oder 2 Mol Wasser herausgespalten werden, wobei man zu den entsprechenden 1,3-Butadienderivaten gelangt:



Ganz analog verhält sich das Kondensationsprodukt aus 1 Mol α-naphthylamin und 2 Mol Aldol



Vergleicht man das hier angewandte Verfahren mit dem unseren, so lassen sich keinerlei Ähnlichkeiten feststellen. Während hier Kondensations-Reaktionen und Wasserabspaltung vorgenommen werden müssen, handelt es sich bei unserem Verfahren lediglich um eine Isomerisation, die als Katalyse ausgeführt wird. Ausserdem erhält man hier Derivate des 1-Aminobutadien-1,3, während bei unserem Verfahren nur Derivate des 2-Aminobutadien-1,3 erhalten werden.

gez. Gassenmaier  
 H(echt)  
 R(eppe)

Durchschlag

228-411  
 7627

Patentabteilung

Dr. Hoch *[Signature]* *[Signature]* *[Signature]*



Herrn  
Herrn von Jalla  
Herrn Jalla

Durch die Änderungen der claims 1 - 9 werden die auf Seite 1 des Bescheides erhobenen Einwände beseitigt. Für die Weiterführung wäre claim 9 als besondere species auszuwählen.

Die entgegengesetzte Literatur ist nur auf die Stoffansprüche 6 - 10 angewandt worden. Da für die dort beanspruchten Anilinderivate gegenüber den entsprechenden isomeren Anilinderivaten, die bereits bekannt sind, keine besonderen Vorteile nachgewiesen werden können, bitten wir, diese claims zu streichen.

Die Gültigkeit der Stoffansprüche wäre ohnehin durch die Angaben des Carother-Patents, Beispiel 16, in Frage gestellt, wo die Herstellung des *p*-Phenyl-4-amino-butadien-1,2 (2,3-Dinitroanilin) aus 4-Chlorbutadien-1,2 beschrieben ist. Wenn man bei dieser Reaktion das durch Umlagerung von 4-Chlorbutadien-1,2 erhaltene 2-Chlorbutadien-1,3 verwendet, so erhält man in der Tat die in Anspruch 6 der Anmeldung angegebene Verbindung. Wir halten auch aus diesem Grund die Weiterverfolgung der Stoffansprüche für aussichtslos.

Respektvoll

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

4545-208-4119  
F. 1937

Durchschlag

Bitte um Rückgabe an  
Patentabteilung

4545

Form 4858-C  
Lidoff:CV  
DEPARTMENT OF COMMERCE  
UNITED STATES PATENT OFFICE  
WASHINGTON

Project No. 2  
All communications regarding this application should be addressed to the Patent Office, and should be accompanied by a copy of the application.

Please send below a communication from the EXAMINER in answer to this application.

23 APR 1944

Bitte um Rückgabe an  
Patentabteilung

4549

Form 4898-C DEPARTMENT OF COMMERCE  
UNITED STATES PATENT OFFICE  
WASHINGTON

Send and take a communication from the EXAMINER in  
charge of the application. *2* *PE*  
Applicant: *Halter Keppe et al*

*Halter Keppe et al*  
521 Fifth Avenue  
New York, N.Y.

MAILED  
FEB 14 1941

Ser. No. 367,298  
Filed November 26, 1940  
For *H-SUBSTITUTED-2-AMINO-*  
*BUTADIENES-1,3 AND A PROCESS*  
*OF PRODUCING SAME.*

This application has been examined and the following  
references are made of record:-

- Carothers et al 2,075,365* Mar. 9, 1937 260/577z  
Chemical Abstracts, Vol. 32, page 515 - Abstract of - Arbusov  
et al in "Jour. Gen. Chem." (U.S.S.R.), Vol 7, page 2195  
to page 2201 (1937).
- Chemical Abstracts*, Vol. 33, page 3781 - Abstract of -  
*Kimikawa et al* in "Jour. Soc. Rubber Ind." (Japan) Vol.  
11, pages 382-395 (1938) in English pages 733-735.

Claims 1, 2, 3, 4, 6 and 7 are rejected as being in-  
definite and too broad in "H-substituted", since it is not  
pointed out what the substituent is, nor how it is linked to  
the molecule. H-phenyl and H-lower alkyl-H-phenyl substi-  
tuents only have been disclosed (See Corona Card Tire Co. v  
Lover Chem. Corp. 1928 C. L. 255, and Am. Chem. Paint Co. v  
Firestone Steel Products Co. 40 U. S. P. Q. 269).

Claim 1 is rejected as being indefinite and too broad  
in "elevated temperature", since the basis for estimating  
this condition is not set forth. The criticized term in-  
cludes temperatures so little above the normal as to be un-  
detectable thereover and temperatures so high as to cause de-  
composition, polymerization, etc.

Claim 7 is rejected as being indefinite and too broad  
in "a catalyst", since it is not pointed out what the catalyst  
is. All possible catalysts are not operative in the claimed

*Rev. O. L. 11-915*  
*I 14 7361*

DEPARTMENT OF COMMERCE  
UNITED STATES PATENT OFFICE  
WASHINGTON, D. C.

4550

Serial No. 367,290

2.

In the absence of an allowable generic claim, tentative selection of a single species is required from among:

- (I) Claims to *N*-phenyl-2-amino-butadiene-1,3;
- (II) *N*-methyl-*N*-phenyl-2-amino-butadiene-1,3;
- (III) *N*-ethyl-*N*-phenyl-2-amino-butadiene-1,3.

Claims 6 to 10 are rejected as lacking in invention over Kisisins et al who disclose *N*-naphthyl 1-amino-butadiene-1,3. In the absence of a showing of unexpected properties (by comparison) there is no invention seen in the claimed 2-amino isomers over the compound of Kisisins, nor is there any invention seen in substituting a phenyl or an alkyl phenyl group for the naphthyl group.

Similarly, claims 6 and 7 are rejected as lacking in invention over Arundon et al, who disclose an *N*-phenyl substituted 1-amino-butadiene-1,2.

Claims 6 to 10 are further rejected as lacking in invention over Carothers et al, who disclose *N*-methyl-*N*-phenyl-*N*-phenyl-2-amino-butadiene-1,2. In the absence of a showing of unexpected properties, the claimed isomers are not seen to involve invention over the products of Carothers et al. Further, Carothers et al disclose the rearrangement of 1-substituted-butadiene-1,2 to 2-substituted-butadiene-1,3. Carothers et al also disclose the halide, which, if employed in the (carboxyl) almination step (Example 16), would produce the claimed product. There is no invention seen in the obtaining of the claimed isomeric amines, since the Carothers et al disclosure suggests to the chemist a method of producing

Examiner.

DUE FOR REPLY AUG 14 1941

4551

893

HUTZ & JOSLIN  
521 FIFTH AVENUE  
NEW YORK

Ser. No. 267,298,  
Reppe et al appln.  
O. Z. 11915,  
I. 14,736.

August 22, 1941.

RECEIVED  
AUG 22 1941

Dr. Hecht  
*[Handwritten signature]*

I. G. Farbenindustrie A. G.  
Ludwigshafen.

Das Patentamt hat uns benachrichtigt, dass die obige Anmeldung am 5. August 1941 angenommen worden ist. Die Schlussgebuehr ist demgemass bis zum 5. Februar 1942 zu bezahlen.

Wir bitten Sie hoerlichst, die Beschreibung und die Ansprueche nochmals sorgfaeltig zu ueberpruefen.

Falls wir keine weiteren Nachrichten von Ihnen erhalten, wird die Schlussgebuehr in der Woche vor dem 5. Februar 1942 bezahlt und die Anmeldung in der vorliegenden Fassung veroeffentlicht werden.

Hochachtungsvoll

*[Handwritten signature]*

Heuratorium  
-6.12.41

Anlage: Examiner's amendment.  
MC

6  
Address only  
The Commissioner of Patents,  
Washington, D. C.  
and one copy printed by name

L898-c

534

L1:GV

DEPARTMENT OF COMMERCE  
UNITED STATES PATENT OFFICE  
WASHINGTON

Paper No. 11

All communications respecting this  
application should give the serial number,  
date of filing, and name of  
the applicant.

Please find below a communication from the EXAMINER in  
charge of this application

  
Commissioner of Patents.

Applicant Walter Hoppe et al

Hutz and Joslin  
521 Fifth Avenue  
New York, N.Y.

Ser. No. 367,298  
Filed November 26, 1940  
For PROCESS OF PRODUCING N-  
PHENYL 2-AMINO-BUTADIENES  
1,3

In accordance with the provisions of Order No. 2308, dated March 12, 1917, which reads in part as  
follows:

“The clerical irregularities in the application may be corrected by the examiner, but said  
corrections must be in the form of an amendment, approved by the Principal Examiner  
or certain person in the file, and made a part of the record. The changes specified in  
the above report will be entered by the clerk in the regular way.

“If the amendments specified are made by the examiner in the application above identified,  
should the same be not be satisfactory to the applicant, appropriate amendment may be proposed  
and if it is possible the specification has not been printed. . . .  
If applicant's amendments are as follows:

The title has been changed to:

PROCESS OF PRODUCING N-PHENYL 2-AMINO-BUTADIENES 1,3

Examiner.

4553

Div. 6  
Address only  
The Commissioner of Patents  
Washington, D. C.  
and has any other to use

Exam 4898-C  
L1101  
DEPARTMENT OF COMMERCE  
UNITED STATES PATENT OFFICE  
WASHINGTON

Paper No. 4  
All communications respecting this  
application should give the serial number  
date of filing, and name of  
the applicant

Please find below a communication from the EXAMINER in  
charge of this application

*[Signature]*  
Commissioner of Patents

Applicant Walter Reppe et al

Huts and Joslin  
521 Fifth Avenue  
New York, N.Y.

Ser. No. 367,298  
Filed November 26, 1940  
For PROCESS OF PRODUCING N-  
PHENYL 2-AMINO-BUTADIENES  
1,3

In accordance with the provisions of Order No. 2308, dated March 12, 1917, which reads in part as follows:

Obvious informalities in the application may be corrected by the examiner, but said correction must be in the form of an amendment, approved by the Principal Examiner in writing, placed in the file, and made a part of the record. The changes specified in the amendment will be entered by the clerk in the regular way.

the changes, hereinafter specified, are made by the examiner in the application above identified. Should these changes not be satisfactory to the applicant, appropriate amendment may be proposed under the provisions of Rule 78, provided the specification has not been printed. The application has been amended as follows:

The title has been changed to:

PROCESS OF PRODUCING N-PHENYL 2-AMINO-BUTADIENES 1,3

Examiner.

TITLE PAGE

3

11916  
Dec. 1939 - May 1942

Verfahren zur Herstellung  
stickstoffhaltiger Abkömmlinge der  
Acrylsäure und ihrer Substitutionserzeugnisse.  
Preparation of nitrogen-containing  
derivatives of acrylic acid and  
substitution products.

Frame Nos. 4554 - 4595

11916 71  
Reichspatentamt

Anmeldung J. 66 167 IVc/12 o

4554  
Berlin 27 61, den 9. Mai 1942  
Patentamt

18. MAI 1942

11916 7A  
Reichspatentamt

4554

Berlin SW 61, den 9. Mai 1942  
Patentabteilung

Anmelder: J. 66 167 IVc/12 o.

18. MAI 1942

Erfinder:

I. G. Farbenindustrie.

Wichtigste Maschinen sind bei allen Maschinen  
und Vorrichtungen angegeben.

Hauptlaboratorium

Akt.-Ges.

Wachstums-Verfahren 1138

Verfahren Nr. 12011

Wachstums-Verfahren 1138  
Verfahren Nr. 12011  
Wachstums-Verfahren 1138  
Verfahren Nr. 12011

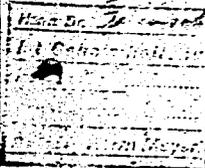
Ludwigshafen a. Rh.

21. 5. 42

HA

Die Zeichen:

Dr. Hecht



Beschluss

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

„Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Acrylsäure und ihrer Substitutionsverbindungen.“

Anmeldetag ist der 18. Dezember 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 Ausstellung dieses Beschlusses beginnenden Aussetzungsfrist von drei Monaten, wegen Zahlung der Bekanntmachungsgebühr, siehe Anlage.

Zur Auslegung sind bestimmt:

Erfindernennung, eingegangen am 8. September 1941,

Schutzerklärung Böhmen und Mähren, eingegangen am 3.

August 1940,

Beschreibung und 1 Patentanspruch, zuletzt eingegangen

am 13. Dezember 1941.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

gez.: Dr. Krauß.

Handwritten signature: Dr. Krauß



Handwritten signature: Krauß

21. Mai 1942

D. D. G.

Einschreiben

Kgl. Pat. 45  
A. 1942. 50000

Göhh/

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. 4555  
Patentabteilung

Frist: 24. Dezember 1941