

Patent-Abteilung

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

siedende Gemisch aus ~~essig~~<sup>74</sup>igen Ethandiolacrylat besteht.

Beispiel 5.

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

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

Beispiel 6.

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

Durchschlag

Patent-Abteilung

O. S. 11 813 - J 65 757 IVc/12 o - Deutschland 1.1.40 III Dr. Ht/S.

4753

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

Patent-Abteilung  
G.Z. 41 813 -J 65 757 IVa/12 o- Deutschland 1.1.40 III Dr.Ht/S.

*Doktor Renne*  
Beispiel 4 wurde von ~~Laborant Kahl~~, die Beispiele 5 und 6 von  
Dr. Josef SCHMIDT geliefert.

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

*geh. Hecht*  
*A.*

277-200210  
**Durchschlag**

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

Patent-Abteilung

an: Herrn Dr. Hecht

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

Patent-Abteilung

an: Herrn Dr. Hecht

Dr. Ke/fr.

5. Januar 1940.

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

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

Beispiel. 1.

In einen Rührkolben mit Rückflusskühler gibt man 500 Tl. n-Butylalkohol, 200 Tl. Salzsäure <sup>35%</sup> ~~20~~ Tl. Butylacrylat und verdrängt die Luft mit Stickstoff. Hierauf ersetzt man den Stickstoff durch Acetylen und erwärmt auf 40°. Unter gutem Rühren lässt man langsam 170 Tl. Nickelcarbonyl zutropfen. Nach kurzer Zeit setzt eine starke Acetylenaufnahme ein, während der man die Temperatur durch gute Kühlung auf 40° hält. Das Acetylen wird gemäss dem Verbrauch eingeleitet. Nach Beendigung der Acetylenaufnahme saugt man von dem ausgefallenen Nickelchlorid ab. Das Filtrat enthält 435 Tl. <sup>Acetylacrylatester</sup> ~~Estern~~, was einem Umsatz von 95 % des als Nickelcarbonyl zur Anwendung kommenden Kohlenoxyds zu Ester entspricht.

1972-20341104

Durchschlag

## I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

An Herrn Dr. G. G. G.

Ihre Zeichen

D. 118.117

Ihre Nachricht vom

2. 10. 39

Unsere Zeichen

F. 1. 10.

Tag

7. Januar 1940.

Betreff

Patent Nr. 118.117.

Das mit Ihrem Schreiben vom 22. Dezember 1939 mitgeteilte Beispiel wird mit allen Umständen zur Abrundung anderer Schritte auf dem hier in Frage stehenden Gebiet benutzt. Wir haben aber nach eingehender Prüfung des Anmeldungs-textes von O. G. 11817 bedenken, dieses Beispiel einfach nachzuholen, da die Behauptung besteht, dass das Patentamt dieses Beispiel als eine unzulässige Erweiterung betrachtet. In dem vorliegenden unterlegen ist nämlich nicht die Behauptung erfindet die angegeben, dass man die Umsetzung von Aldehyden mit Metallen und Metalloxyden im Gegenwert von Aldehyden als ein Verfahren kann. Es heißt vielmehr auf Seite 2 in der Mitte des zweiten Absatzes, dass sich durch Zusatz von Metallen die Reaktionsgeschwindigkeit steigern lassen, die Metalle im organischen Stufen nachzuholen sind.

Es ist zu erwarten, dass die von der Prüfungsstelle mitgeteilte Erweiterung des Beispiels nicht als ein Verfahren angesehen werden kann und man Gegenstand der Erfindung nach dem Anmelden zu machen, für die Erfindung der Metalle als ein Verfahren als ein Verfahren angesehen werden kann. Es ist zu erwarten, dass die von der Prüfungsstelle mitgeteilte Erweiterung des Beispiels nicht als ein Verfahren angesehen werden kann und man Gegenstand der Erfindung nach dem Anmelden zu machen, für die Erfindung der Metalle als ein Verfahren als ein Verfahren angesehen werden kann.

dass

## I. G. Ludwigshafen

Hexamta acetica.

Unsere Zeichen Fr/Va. Tag 3. 1.40 Blatt 2

Die hier beschriebenen Formen der Erfindung, auf die man Wert legt, könnten geschützt werden, da auch dann leicht wieder von Art der Vermeidung der unzulässigen Erweiterung, in diesem Falle demnachgereichten Beispiels, gemacht wird.

Wir möchten daher im vorliegenden Falle vorschlagen, die Ausführungsform Ihrer Erfindung, die in der Durchführung der Umsetzung in Anwesenheit von Mineralsäuren, aber in Abwesenheit von organischen Säuren besteht, zum Gegenstand einer besonderen Zusatzanmeldung zu machen. Hierzu bestimmt uns auch noch der Gedanke, dass man die ausschließliche Verwendung von Mineralsäuren bei der Umsetzung von Wasser mit Amalgamverbindungen im Sinne der Anmeldung O.L.11698 leicht in eine solche Zusatzanmeldung einbeziehen kann. Auch in dieser Anmeldung ist aber die alleinige Verwendung von Mineralsäuren nichts enthalten, sodass auch diese Anmeldung eine Lücke hat, die durch die Zusatzanmeldung geschlossen werden könnte.

Der Einfachheit halber übersenden wir Ihnen in der Anlage einen Entwurf für eine derartige Zusatzanmeldung mit der Bitte um Prüfung und Richtigkeitsbestätigung. Es wäre zweckmäßig, wenn ein Beispiel einzufügen, das die Umsetzung von Wasser, Acetylen und Nichteartenyl in Gegenwart einer Mineralsäure, wobei es sich um eine andere als Salzsäure, erläutert.

Anteil:

Ihre ergebendsten Grüße.

Ludwigshafen

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 107  
Hauptlaborator

Patentabteilung

... 28. September 193

Beispiel

... in den in dieser Anleitung angegebenen Beispielen lassen sich  
... gearbeitet wurde, sollen wir Ihnen nachfolgend noch ein  
... Beispiel für Mineralsäure mit. Der Ansatz ist mit Mineralsäure durch-  
... geführt.

In einem mit Rückflusskühler und Rührer versehenen Kolben gibt  
man 920 Tl. Äthylalkohol, 50 Tl. Acrylsäureäthylester, 200 Tl.  
Schwefelsäure rein (36-37 ig) und verdrängt die Luft durch Acetylen.  
Während die Mischung unter Rühren langsam auf 40° aufgewärmt wird,  
lässt man 170 Tl. Nickelcarbonyl allmählich Zutropfen. Nach kurzer  
Zeit beginnt unter Absorption des Acetylen eine sehr stürmische  
Reaktion, während der die Temperatur durch gute Kühlung auf 40°  
gehalten wird. Man leitet in den Reaktionskolben das Acetylen  
entsprechend dem Verbrauch ein, so dass kein Unterdruck entsteht.  
Am Ende der Reaktion enthält die Mischung 415 Tl. Acrylsäureäthyl-  
ester, entsprechend einer Ausbeute von 93,3%, berechnet auf den  
CO-Gehalt des Nickelcarbonyls. Der Acrylsäureäthylester wird in  
üblicher Weise isoliert und gereinigt.

*Handwritten signature and notes*

107-3043109

**Durchschlag**

*an Herrn Dr. ... 11957-170*  
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Hauptlaborator

Herrn Dr. ...

Dr. ...

28.4.4

Pat. Nr. 11957 473.

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

Herr Dr. HEZ

Dr. Ka.

26.4.41

Beispiel für Acrylsäure aus  $Ni(CO)_4$ , Acetylen, Wasser mit Bromwasserst.

In einem 1 l Rührkolben mit Rückflusskühler gibt man 83,5 g Bromwasserstoff 48%ig, 200 g Wasser, 4 g Nickelcarbonyl und 200 cm<sup>3</sup> Tetrahydrofuran. Man verdrängt die Luft durch Stickstoff, ersetzt diesen dann durch Acetylen und erwärmt ihn auf 42°. Es setzt Reaktion ein, und das Acetylen wird laufend ersetzt. Es werden 23 l Acetylen aufgenommen. Durch das Tetrahydrofuran erzielt man eine einheitliche flüssige Phase und gleichzeitig wird das Acetylen gut gelöst.

Der Austrag wird, wie üblich, auf Acrylsäure aufgearbeitet.

In gleicher Weise kann man auch substituierte Acetylene umsetzen.

gez. Keller  
• C. Schuster  
• R(epp)

Durchschlag

Jan. 1941 - June 1941

Verfahren zu Herstellung  
substituierter  $\alpha$ -Viscoure  
in der  
Kategorie  $\alpha$  substitu-  
erter  $\alpha$ -Viscoure an ihrer Stelle

Dr. G. O. S. S.

Patentamt des Reiches, Berlin, den 26. April 1942

119767  
Reichspatentamt:

Berlin, den 26. April 1942  
Sachbearbeiter: 4759

11976 7  
Reichspatentamt:

Berlin, den 26. Mai 1942

4759

Patentnummer: J 66 373 IVc/12

Name/Ders:

I.G. Farbenindustrie

Wirklichkeits-Nachweis für die Erfindung  
mit Schreiben vom 12. 11. 1941

Akt.-Ges.

Wirklichkeits-Nachweis für die Erfindung  
mit Schreiben vom 12. 11. 1941

Ludwigshafen a. Rh.

Jhr Zeichen: 11 976

Dr. Hecht

B e s c h l u ß

Die Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Frankfurt a.M. ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 12 o, Gruppe 21 mit der Bezeichnung: "Verfahren zur Herstellung substituierter Acrylsäuren und deren Ester."

Anmeldetag ist der 26. Januar 1940.

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

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

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

Erfindernennung, eingegangen am 19. November 1941.

Schutzerklärung Böhmen und Mähren, eingegangen am 3.

August 1942.

Beschreibung und 1 Patentanspruch, zuletzt eingegangen am 24. Februar 1942.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

gez.: Dr. Krauß.

Wann Dr. Krauß
Ist Gehört
von
Unterschrift
Zuletzt am

G.D.S.

Einschreiben

Kgl. Pat. 45  
4.1942.50000

Eingefertigt

Samletor...

8. Juni 1942

Dr. Hecht

Schh/

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 476 J

Prist: 2. März 1941

F Hauptlaboratoria

C. 3. 11974

In das  
Reichspatentamt,  
Berlin.

*Handwritten notes:*  
21  
nicht mit  
zusammen  
Ks

Patentabt. Pr/Vo. den 23. Februar 1942.

I. 66 373 IVc/12 o.

"Verfahren zur Herstellung substituierter  
Acrylataren und ihrer Ester"

auf den Amtsbescheid vom 16. Januar 1942.

Mit der von der Prüfungsstelle vorgeschlagenen Fassung  
der anzulegenden Unterlagen erklären wir uns einverstanden.  
In der Anlage geben wir das uns zugesandte Stück der Be-  
schreibung unverändert zurück.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

*von Hermann von Kistner*

Anlage:

P. 1. 313 507

F.S. Wir bitten, auf der letzten Seite in der Formel des  
Beispiels 5 die endständige Ethylgruppe zu verbessern.  
Es muss dort "C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>" statt "CH<sub>2</sub>" heißen.

25 Feb. 1942

Durchschlag

11974  
Reichspatentamt  
I. 66 373 IVc/12 o  
Berlin SW 65, den 16. Januar 1942  
Telefon: 8021, 8022, 8023  
Telegraph: 17 48 31



W

7. 11

410

25 FEB 1947

410

1109

and...  
ZUSATS WERKZEUG...  
...  
...  
...

und Amalamsure, bei dem auch die substituierten Acrylsäure mit  
Zusatz weicher, geeigneter anorganischer Salze eine katalytische  
Erweichungswirkung, Kalkwasser, Ammoniumsalze und Phosphorsäure

ferner kann man zur Aktivierung der <sup>Wirkung</sup> ~~Wirkung~~ <sup>Wirkung</sup> ~~Wirkung~~  
Metalle, Schwermetallsalze z.B. Kupfer-, Silber-, Kobalt- oder  
Nickelsalze oder Acetylzinn der Metalle der 1. und 2. Gruppe des  
periodischen Systems benutzen, auch Verbindungen, die Nitryl-  
oder Nitrosid, können zugesetzt werden, ferner kann man  
Anwesenheit von polymerisationsverhindernden Stoffen, wie Chinon,  
Hydrochinon, Kupfernitrat oder der Chloride der Arsen-,  
Antimon- oder Wismut-Gruppe.

Die Bildung der substituierten Acrylsäure aus ihren  
Ester erfolgt nach der nachstehenden Vorschrift.

Wobei R und R' beispielsweise Aryl- oder Alkylreste und  
X Wasserstoff oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Arylalkyl- oder Aryl-  
rest bedeutet kann, kann man von mehrwertigen Alkoholen aus,  
so konnte nur eine oder, wie beim Glycerin, auch mehrere  
Hydroxygruppen verestert sein.

Die Umsetzung kann bei gewöhnlichem, vermindertem oder  
erhöhtem Druck in flüssiger oder gasförmiger Phase fortlaufen  
oder unterbrochen durchgeführt werden, das kann auch in Anwesen-  
heit von inertem Verdünnungsmittel, z.B. Äthern, Estern, Kohlen-  
wasserstoffen oder Chlorkohlenwasserstoffen, arbeiten. Man kann  
auch Mischungen von Wasser und Alkoholen oder Ethern mit frei  
Metallcarbonylen und Acetylenen einsetzen, wobei man die  
Mischungen freier substituierten Acrylsäuren mit deren Ester:

OXALAT

-----

Es ist bekannt, dass der Kohlenoxyd mit einer  
Oxyd mit Chlorfluor und Wasser oder mit Wasserstoff  
Carbonat oder Carbonat reakter ergibt. Verschiedene Verbindungen  
sind beispielsweise beschrieben in Journal of the  
Society, 1864, Seite 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100.

Das vorliegende Verfahren ist es möglich, unge-  
sättigte Carbonate um ihre Ester in einem Arbeitsgang herzu-  
stellen, während bei den bisher angezeigten Verfahren stets  
mehrere Umsetzungen notwendig sind. Es ist es überraschend,  
dass überhaupt eine Umsetzung zwischen dem Kohlenoxyd und dem  
der Metallcarbonat gebundene Kohlenoxyd eintritt, da die  
Umsetzung von Kohlenoxyd mit Kohlenoxyd um Wasser oder Alkohol  
Metallcarbonat schädlich sein sollte und ihre Schwermetall ver-  
drängen würde.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile  
sind Gewichtsteile.

#### Beispiel

Eine Lösung von 50 Teilen Diphenylacetat (70%  
in 70 Teilen Aceton) gibt man zu einer Mischung von 150 Teilen  
Aceton, 100 Teilen Alkohol und 100 Teilen Natriumcarbonat. Die  
Schmelze erhitzt man 1 bis 4 Stunden auf 60°. Nach dem Ab-  
destillieren der flüchtigen Anteile unter vermindertem Druck  
destilliert man die flüchtige Anteile unter vermindertem Druck  
ab. Die flüchtige Anteile aus der Abdestillation dampft man ab  
über ein und nimmt den Rückstand mit Petroläther auf. Der  
Rückstand von Natriumcarbonat wird zur Lösung die Säure ausgefällt,  
die nach der Sublimation bei 13 bis 15° in hochvakuum bei  
170° schmilzt. Die Säure ist Diphenyltransacetat.







I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4133  
Frist: 26. November 1941

2 Hauptlaboratorium

D.Z. 1197

An a:

Reichspatentamt

Notar

Patentabt. Fr/Va. den 18. Nov. 1941.

I. 66 373 IVo/12 o

'Verfahren zur Herstellung substituierter Acrylsäuren und ihrer Ester'

Auf den Amtsbescheid vom 22. Oktober 1940.

Wir ziehen den Antrag, auf die Anmeldung ein Zusatzpatent zu dem auf unsere Anmeldung I. 65 361 IVo/12 o zu erteilenden Patent zu erteilen, zurück und bitten, ein selbständiges Patent zu erteilen. In der Anlage übersenden wir eine entsprechend geänderte Neubeschreibung, in der auch der Stand der Technik berücksichtigt wurde. Ferner haben wir, wie in der mündlichen Verhandlung vereinbart, in den Beispielen 1 und 2 die Ausbeuten nachgetragen sowie ein weiteres Beispiel eingefügt, das die Umsetzung eines zweiseitig durch aliphatische Reste substituierten Acetylene erläutert.

Gleichzeitig übersenden wir die zur Anmeldung gehörende Erfindererklärung. Die Endstoffproben gehen dem Reichspatentamt gesondert zu.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. *H. Müller*

gez. *H. V. Krahn*

Anlagen:

- 1 Neubeschreibung (doppelt)
- 1 Erfindererklärung
- 1 Endstoffprobenverzeichnis
- Endstoffproben (gesondert).

1840-2251-40M-481  
P. 0207

**Durchschlag**

18. Nov. 1941

4739  
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

4739

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

O.Z. 11976 - I. 56 373 IVo/

Auf den Entscheid des Prüfers vom 31. Mai 1940 haben wir folgendes zu erwidern

Sämtliche Entgegnungen sind in genau der gleichen Form schon gegen die O.Z. 11698 sowie gegen O.Z. 11813 erhoben worden. Wir bitten deshalb, unsere ausführlichen Darlegungen in Sachen der O.Z. 11698 (unser Schreiben an Sie vom 7. März 1940) beachten zu wollen.

Die Ausbeute beträgt bei

- Beispiel 1 = 18 Teile
- Beispiel 2 = 21 Teile.

Nachstehend erhalten Sie ein weiteres Beispiel mit einem zweiseitig substituierten Acetylen.

/ Ausserdem erhalten Sie die Stoffproben für die Beispiele 1 - 5.

Beispiel 3.

Eine Lösung von 24 Tl. Pentyl-methyl-acetylen in 60 Tl. Aceton wurde zu dem Gemisch von 120 Tl. Wasser, 9 Tl. Nickelcarbonyl und 10 Tl. Eisessig zugetropft und unter Rühren ca. 8-10 Stunden auf 50-60° erwärmt. Danach wurde filtriert und im Vakuum destilliert, wobei wir die  $\beta$ -Pentyl- $\alpha$ -methyl-acrylsäure vom Siedepunkt 150-155° / 15 mm Hg als Hauptfraktion erhielten.

Die Ausbeute beträgt : 11 Tl. = 32,4 %.

- ges. Gassenmeier
- Rt(echt)
- R(eppe)

Anlagen.

**Durchschlag**

225 204-41  
P. 227

4739

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. R. <sup>427</sup>  
Patentblatt

Frist: 26. März 1941.

Dr. Hees

2 Hauptlaboratoriu

O. Z. 11

26. März 1941

An d

Reichspatentamt

Reichspatentamt

Patentabl. Fr/Va. den 26. März 1941.

I. 66 373 IVc/12 o.

"Verfahren zur Herstellung substituierter Acrylsäuren und ihrer Ester"; Zusatz zum Patent ... (Anmeldung I. 65 361 IVc/12 o).

Auf den Amtsbescheid vom 22. Oktober 1940.

Da unsere Versuche, durch Umlagerung eines einseitig <sup>Isomeren</sup> substituierten aliphatischen/Acetylenkohlenwasserstoffs einer zweiseitig substituierten als Ausgangsstoff für die vorliegende Anmeldung herzustellen, bisher fehlgeschlagen sind, konnten wir noch nicht das von der Prüfungsstelle gewünschte Beispiel ausarbeiten. Wir bitten daher um eine weitere Frist von 2 Monaten, d. h. bis zum 28. Mai ds. Jb.

Ein vorbereitetes Bestätigungsschreiben liegt bei.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT  
522 Ludwigshafen a. R. Kette

Anlage

1 Bestätigungsschreiben

**Durchschlag**

450-1703-50M-4110  
P. 0287

Reichspatentamt

Offensachen: I 66 373 IVc/ 12 o

Sammlung:

Berlin SW 61, den 22. Oktober 1940  
Gedruckter Satz 87/103  
Vertriebspreis: 17 4821

Da

I. G. Farbenindustrie

R 11976 11

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 22. Oktober 1940

4771

Stidamer Straße 87/103

Telefon: 17 43 21

Patentsachen: J 66 373 IVc/ 12 o

Bemerkung:

Da

I. G. Farbenindustrie

Für Zeichen: O. 2. 11976

Aktiengesellschaft

Patr. Einspruch

Ludwigshafen a. Rh.

Dr. Hecht

Hauptlaboratorium

Dr. Hecht

Während der Anheftung wird eine Frist von 3 Wochen zur Anheftung

U. 10 die Frist beginnt mit der Zustellung

G. D. S.

Einschreiben

Kf. pat. 13. 5. 1. 1940. 6000

Handwritten signature/initials

Handwritten notes and stamps: Prüfungsstelle, Patentabteilung, 80.10.40

4772

Reichspatentamt  
Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Anwesend:

4772

Reichspatentamt  
Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Anwesend:

Dr. Krauß  
als Prüfer

Berlin, am 18. Oktober 1940

In Sachen der Patentanmeldung J 66 373 IVc/ 12 o  
Anmelder:

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

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

Mit den Erschienenen wurde der Gegenstand der Anmeldung  
durchgesprochen.

Gegen das Zusatzverhältnis bestehen Bedenken. Bei vorlie-  
gendem Verfahren sollen statt Acetylen bzw. einseitig substi-  
tuirten Acetylenzweiseitig substituierte Acetylene verwen-  
det werden. Der Anwendungsgegenstand vorliegender Anmeldung  
steht also zu dem der Hauptanmeldung weder im Verhältnis der  
Unter- noch Überordnung, sondern er ist vielmehr nebengeordnet.  
Man kann aber ein nebengeordneter Gegenstand nicht zusätzlich  
sein. Außerdem wird das Verfahren nicht nur in einer Richtung,  
sondern nach verschiedenen Richtungen hin abgeändert. Das Zu-  
satzverhältnis ist daher nicht gewährbar. Die Anmelderin  
wird deshalb aufgefordert einen Antrag auf Erteilung eines  
selbständigen Patents zu stellen.

Gleichzeitig ist dann eine neue Beschreibung einzureichen,  
in welcher die Bezugnahme auf die älteren Anmeldungen durch  
sachdienliche Angaben ersetzt ist. Gegenüber den Entgegenhal-  
tungen ist das vorliegende Verfahren als Erfindung in der  
Beschreibung hervorzuheben.

Frist: d r e i Monate.

v.u.g.

ges. Dr. Krauß

26

31. Okt. 1940

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

0. Z. 11976

Patentabteilung

26.10.1940. Pr/Vt

o Hauptlaboratorium

0.2.11976

Patentabteilung

26.10.1940. Pr/Va

0 Hauptlaboratorium

B e r i c h t

Über die mündliche Verhandlung am 18. Oktober 1940.

Dr. Hecht *H*

Anwesend seitens der Prüfungsstelle: *K*

Regierungsrat Dr. Krauß

seitens der I.G.

Dr. Hecht und Dr. Freilensehner.

Hier entwickelte sich eine ausgedehnte Unterhaltung über die Berechtigung des Zusatzverhältnisses. Der Prüfer behauptete, es handle sich um eine Ausbildung nach vier Richtungen, was wir nicht anerkennen wollten. Um dem Prüfer entgegenzukommen, erklärten wir uns bereit, die vorliegende Anmeldung als selbständige Anmeldung aufzuziehen, wobei dann allerdings sämtliche Ausführungsformen als einheitlich zusammen beansprucht werden dürften. Die Forderung nach Lieferung weiterer Beispiele ermäßigte der Prüfer auf unseren Wunsch dahin, dass wir nur noch einen anderen zweiseitig substituierten Acetylenkohlenwasserstoff der Umsetzung unterwerfen.

gez. Freilensehner

gez. K(leber)

gez. H(oldermann)

29.10.1940

**Durchschlag**

Reichspatentamt

31. Mai 1940 4771  
Wilmann

Sitzungsprotokoll J 66 373 IVc/ 12 0

Reichspatentamt

4771  
Mann

31. Mai 1940

J 66 373 IVc/ 12 0

Stammfächer

En

I.G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

in Ludwigslafen a/Rh

Dr. Boen

Der Patent: O.L. 11976

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Herstellung substituierter Acrylsäuren und ihrer Ester", eingegangen am 20. Januar 1940.

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

Hauptlaboratorium

Es ist die Lehre bekannt, daß man aus Alkoholen, Estern, Aldehyden und Olefinen durch Kondensation mit Kohlenmonoxyd mit oder ohne Zusatz von Wasser in Gegenwart der verschiedenen Katalysatoren sauerstoffreichere Verbindungen; insbesondere aber Carbonsäuren erhalten kann, vgl. die britische Patentschrift 323 475, insbesondere Seite 1, Zeile 11/36, Seite 2, Zeile 1/13 und Beispiel in Verbindung mit Journal of the chemical society, London, 1936, I, Seite 358/365, insbesondere Beispiele und Formelgleichungen und amerikanische Patentschriften 1 924 762 bis 1 924 769. Daß man durch Zusatz von Alkoholen die entsprechenden Carbonsäureester erhalten kann, ergibt sich auf Grund fachkundiger Überlegungen. Die Anmelderin wird daher aufgefordert, das vorliegende Verfahren gegenüber diesen bekannten Verfahren in der Beschreibung als Erfindung klar herauszustellen.

Das Verfahren ist noch durch weitere zahlenmäßig bestimmten genante Beispiele unter Angabe der Ausbeuten zu

26.7  
Verwertung bis spätestens

Patentamt  
14. Juni 1940  
Die schriftliche Äußerung auf diesen Bescheid ist nur in einfacher Form einzureichen; für neue Entwürfe (Befärbungen, Ansprüche, etc.) sind dagegen 2 Ausfertigungen erforderlich.  
Anträge auf Verlängerung dieses Fristtermins sind bei Ausreichung der Begründung von dem Patentamt zu berücksichtigen.  
Die schriftliche Äußerung auf diesen Bescheid ist nur in einfacher Form einzureichen; für neue Entwürfe (Befärbungen, Ansprüche, etc.) sind dagegen 2 Ausfertigungen erforderlich.  
Anträge auf Verlängerung dieses Fristtermins sind bei Ausreichung der Begründung von dem Patentamt zu berücksichtigen.

Die schriftliche Äußerung auf diesen Bescheid ist nur in einfacher Form einzureichen; für neue Entwürfe (Befärbungen, Ansprüche, etc.) sind dagegen 2 Ausfertigungen erforderlich.  
Anträge auf Verlängerung dieses Fristtermins sind bei Ausreichung der Begründung von dem Patentamt zu berücksichtigen.  
Die schriftliche Äußerung auf diesen Bescheid ist nur in einfacher Form einzureichen; für neue Entwürfe (Befärbungen, Ansprüche, etc.) sind dagegen 2 Ausfertigungen erforderlich.  
Anträge auf Verlängerung dieses Fristtermins sind bei Ausreichung der Begründung von dem Patentamt zu berücksichtigen.

Kgl. Pat. 45 n. St. - 347  
6.1939.60000

14. Juni 1940

4773

erläutern. Es wird darauf hingewiesen, daß der Gegenstand vor-

4773

- 2 -

erläutern. Es wird darauf hingewiesen, daß der Gegenstand vor-  
liegender Anmeldung von dem uer eigenen älteren Anmeldung  
Jf 69 758 IVo/ 12 o (vgl. Seite 2, Absatz 2) mitumfaßt wird.  
Die Anmelderin wird aufgefordert, eine einwandfreie Abgren-  
zung vorzunehmen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

*L. Krauß*  
Dr. Krauß

Ze

C

-----

1900

PLATE  
PLATE PLATE PLATE

NO. 4778  
PLATE PLATE PLATE  
PLATE PLATE PLATE  
PLATE PLATE PLATE

PLATE PLATE

4778





die noch weiter substituiert sein können mit Metallcarbonyl-  
und Wasser oder Alkoholen oder Phenolen umgesetzt lassen  
erhält dann zweifach substituierte Acrylsäure oder deren Ester.

Die Umsetzungsbedingungen sind grundsätzlich die  
gleichen wie bei der Verfahren der erfindungsgemäßen Art.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile  
sind Gewicht.

Beispiel

Eine Lösung von 3 Teilen Diphenylacetylen (Teil  
Nr. 75) in Aceton gibt man zu einer Mischung von 150 Teilen  
Wasser, 4 Teilen Eisessig und 10 Teilen Nickelcarbonyl  
schließend erhitzt man 2 bis 4 Stunden auf 60°. Nach dem  
Destillieren der flüchtigen Anteile unter vermindertem Druck  
extrahiert man mit Äther. Aus der Ätherlösung dampft man  
Äther ab und nimmt den Rückstand mit Petroläure auf. Durch Zusatz  
von Salzsäure wird aus der Lösung die Säure ausgefällt, die nach  
der Sublimation bei 130 bis 150° im Hochvakuum bei 170° schmilzt.  
Die Säure ist  $\alpha$ -Phenyltransazinsäure.

Beispiel

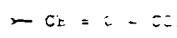
Eine Lösung von 36 Teilen Diphenylacetylen (Teil  
Nr. 250) in wasserfreiem Äthylalkohol gibt man allmählich  
zu einer Lösung von 11,6 Teilen Nickelcarbonyl und 1 Teil

Eisessig

F  
E  
T  
Y  
A

Disessin in 20 Teilen Wasserzucker, 100 Alkohole bis 70 bis 80  
Anschließend erhitzt man in Wasserbad auf 60 bis 70  
70. Wenn das Zinnreze der Mischung im Vakuum wird die alkoholi-  
sche konzentrierte Lösung in Wasser eingetragener und die wässrige  
Lösung mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird getrocknet  
und der Äther verdampft. Der Rückstand siedet bei 110 mm Hg-Druck  
zwischen 140 und 145. Es ist der Äthylester der  $\alpha$ -Phenylzime-

Eine Mischung von 30 Teilen Methylphenylacetat und  
50 Teilen Aceton füllt man langsam unter Rühren zu einer Mischung  
von 150 Teilen Wasser, 50 Teilen Aceton, 20 Teilen Nickelcarbonat  
und 10 Teilen Disessin bei 30 bis 40. Nachdem man die Lösung  
des Methylphenylacetats vollständig zugegeben hat, erwärmt man  
noch 2 bis 4 Stunden lang auf 50. Man arbeitet in der  
Beispiel 1 beschriebener Weise auf. Das ist eine Ausbeute von  
25 Teilen erhaltenes Erzeugnis ist ein Gemisch mehrerer Isomere  
Säuren, das im rohen Zustand ein Schmelzintervall von 10 bis  
110 zeigt. Durch fraktionierte Kristallisation der Natriumsalze  
können zwei Säuren isoliert werden und zwar die  $\alpha$ -Methylzime-  
säure (1) und  $\alpha$ -Phenylcrotonsäure.



11

Beispiel 1

Die  $\alpha$ -Methylcrotonsäure (II) schmilzt bei 70 bis 75°. Ihr Natrium-  
saur ist schwerer löslich und lässt sich aus der wässrigen Lösung  
mit Natriumchlorid ausscheiden; die  $\alpha$ -Phenylcrotonsäure (III)  
schmilzt bei 130 bis 135°. Ihr Natriumsaur ist leichter löslich  
als das Natriumsaur der  $\alpha$ -Phenylcrotonsäure.

Beispiel 2

Eine Lösung von 30 Teilen Methylphenylacetylen  
80 Teilen Toluol, färgt man unter Röhren bei 30 bis 35° zu einer  
Lösung aus 40 Teilen Nickelcarbonat, 10 Teilen Eisessig und  
160 Teilen wasserfreier Äthylalkohol. Man erwärmt noch 2 bis  
Stunden lang auf 60° um die Umsetzung zu Ende zu führen. Man  
arbeitet in der in Beispiel 1 beschriebener Weise auf. Bei der  
Destillation erhält man ein Gemisch verschiedener isomere  
Äthylester, das unter 5 mm Druck zwischen 120 und 140° siedet.  
Die Ausbeute beträgt 30,2 Teile. Der Destillationsrückstand  
enthält noch 4 Teile eines Gemisches der entsprechenden isomere  
Säure

Patentanspruch

4.83

1197

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung substituierter Acrylsäure  
und ihrer Ester in Weiterbildung des Verfahrens nach Patenten ...  
.....(Anmeldungen 1.65 361 IVc/12 c, 1.65 757 IVc/12 o und 1.66282  
IVc/12 o), dadurch gekennzeichnet, dass man hier zweiseitig  
substituierte Acetylene mit Metallecarbonylen und Wasser oder  
Alkoholen oder Phenolen umsetzt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. <sup>4.83</sup>  
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

Patent-Abteilung

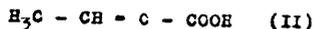
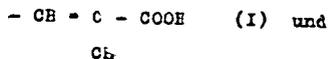
Dr.-Ht./L. 23. Januar 1940

Zusatzanmeldung zu J 65 757 IVc/12 o (Neuanmeldung No. 23/40).

Mit der Fassung der Neuanmeldung No. 23/40 sind wir einverstanden. Wir bitten Sie, noch die Beispiele 3 und 4, die die Umsetzung von Wasser bzw. Äthylalkohol mit Methylphenylacetylen betreffen, nachzureichen. Die beiden Beispiele wurden von Herrn Dr. SINCE ausgeführt.

Beispiel 3

36 Teile Methylphenylacetylen werden in 80 Teilen Aceton gelöst und unter Rühren zu einer Mischung von 150 Teilen Wasser, 50 Teilen Aceton, 40 Teilen Nickelcarbonyl und 15 Teilen Eisensig bei 30 bis 35° langsam hinzugefügt. Nach bestimmter Zugabe der Acetylenkomponente wird noch 3 bis 4 Stunden auf 50° erwärmt. Die Aufarbeitung geschieht in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise über das Natriumsalz und Ausfällen der entstandenen isomeren Säuren mit Salzsäure. Das erhaltene Produkt ist ein Gemisch mehrerer isomerer Säuren und zeigt in rohem Zustand ein Schmelzintervall von 50° bis 110°. Durch fraktionierte Kristallisation der Natriumsalze konnten zwei Säuren isoliert werden und zwar die  $\alpha$ -Methylzimtsäure<sup>(I)</sup> und  $\alpha$ -Phenylcrotonsäure (II)



Die  $\alpha$ -Methylzimtsäure (I) schmilzt bei 74° bis 78°. Ihr Natriumsalz ist schwerer löslich und lässt sich mit Kochsalz ausscheiden; die  $\alpha$ -Phenylcrotonsäure (II) schmilzt bei 130° bis 135°, ihr

**Durchschlag**

-/-

3077-3081109

Patent-Abteilung 23.1.4 I:  
Zusatzanm. z. J. 65 757 IVc/12 o (Neuanmeldung No. 23/40)

Natriumsalz ist leichter löslich als das Natriumsalz der  $\alpha$ -Phenyl-  
sintersäure

Die Gesamtausbeute an Rohprodukt beträgt 27,5 g, was 55% der Theo-  
rie entspricht.

Beispiel

36 Teile Methylphenylacetylen werden in 80 Teilen Toluol gelöst  
und unter Rühren bei 30 bis 35° zu einer Lösung von 40 Teilen  
Nickelcarbonyl und 15 Teilen Eisessig in 160 Teilen abs. Alkohol  
zugefügt. Dann wird zur vollständigen Umsetzung noch 3 bis 4 Stun-  
den auf 60° erwärmt. Die Aufarbeitung geschieht in der früher be-  
schriebenen Weise. Die Destillation liefert ein Gemisch der ver-  
schiedenen isomeren Äthylester, das unter 8 mm Druck zwischen  
120° bis 140° siedet. Die Ausbeute an Ester beträgt 30,2 Teile,  
was 51% der Theorie entspricht. Aus dem Destillationsrückstand  
konnten noch 4 Teile des Gemisches der isomeren Säuren erhalten  
werden.

*Dr. Reckert*  
*R.*

3977-2043109

**Durchschlag**

4. 86

Hauptlaboratorium

Datum: der 12. Januar 1941.  
Dr. S.Methylphenylacetylen.a. SE

36 g Methylphenylacetylen werden in 80 g Aceton gelöst unter Rühren zu einer Mischung von 150 g Wasser, 50 g Aceton, 40 g (= 30 ccm) Nickelcarbonyl und 15 g Eisessig bei 30-35° gegeben und noch 3-4 Stunden bis 50° erwärmt. Aufarbeitung wie üblich über das Na-salz durch Ausfällen mit Säure. Ausbeute: 27,5 g = 55 % d.

Das erhaltene Produkt ist ein Gemisch von isomeren Säuren:  $\gamma$  = 50-110°; es konnten durch fraktionierte Kristallisation der Na-salze zwei Säuren isoliert werden.

1.  $\alpha$ -Methylzimsäure  $\gamma$  = 74-75° 2,5 g

Das Na-salz ist schwerer löslich und lässt sich mit Kochsalz aussalzen.

2.  $\alpha$ -Phenylcrotonsaure  $\gamma$  = 130-135° 4,1 g

Das Na-salz dieser Säure ist etwas leichter löslich.

b) SE

36 g Methylphenylacetylen in 80 g abs. Toluolsprit gelöst gibt man unter Rühren bei 30-35° zu der Lösung von 40 g Nickelcarbonyl und 15 g Eisessig in 160 g abs. Alkohol; anschließend wird noch 3-4 Stunden bis 60° erwärmt. Aufarbeitung wie üblich. Die Destillation liefert ein Gemisch der verschiedenen isomeren Ester, die unter 8 mm Hg zwischen 120-140° übergehen.

Ausbeute 30,2 g = 51 % d.

Aus dem Destillationsrückstand konnten noch 4 g Säure-Gemisch gewonnen werden.

Patent-Abteilung

13. Januar 1946

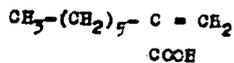
O.2. 11 698 - J. 65 361 IVa/12 o - Deutschland.

Sir bitten Sie, die beifolgenden Beispiele, die die Umsetzung von Hexylacetylen, Phenylacetylen und Diphenylacetylen mit Nickelcarbonyl und Wasser zu den entsprechenden Acrylsäuren betreffen, in die obigen Anmeldung aufzunehmen und beim Reichpatentamt nachzureichen.

Sämtliche Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

23 Teile Hexylacetylen werden in 100 Teilen Aceton gelöst. Die Lösung wird zu einem Gemisch von 100 Teilen Wasser, 5 Teilen Eisessig, 50 Teilen Aceton und 11,5 Teilen Nickelcarbonyl hinzugefügt, während des Eintragens der Lösung des Hexylacetylen wird die Temperatur bei 35 bis 40° gehalten und anschließend das Reaktionsgemisch noch 3 bis 4 Stunden bis auf 48° erhitzt. Die Reste des Nickelcarbonyls sowie die flüchtigen Anteile werden durch Vakuumdestillation entfernt. Durch Extraktion des Rückstandes mit Natronlauge wird die gebildete Säure in das Natriumsalz übergeführt und mit einer geeigneten Säure, wie Salzsäure, die entstandene substituierte Acrylsäure abgeschieden. Das übrige Rohprodukt wird mit Äther aufgenommen und der Vakuumdestillation unterworfen. Die reine Säure schmilzt bei - 6° und siedet unter 0,5 mm Druck bei 98° bis 100°. Unter Atmosphärendruck beträgt der Siedepunkt 243 bis 244°. Die entstandene Säure ist eine  $\alpha$ -substituierte Acrylsäure und ist als n-Oktan-7-carbonsäure-7



anzusprechen.

Die Ausbeute beträgt 8,45 g, entsprechend 26% der Theorie.

377-223109

**Durchschlag**

-/-

Patent-Abteilung  
O. Z. 11 65

13.1.40 II

Beispiel

Ein Gemisch von 50 Teilen Wasser, 10 Teilen Eisessig, 150 Teilen Chloroform werden mit 11,5 Teilen Nickelcarbonyl versetzt und dann zur Stabilisierung 0,5 Teile Hydrochinon zugefügt. Nunmehr werden bei 40° bis 50° unter guter Rührung allmählich 26 Teile Phenylacetylen eingetragen. Nach 5 bis 6 Stunden ist die Reaktion beendet. Aus der grünen Lösung werden Chloroform und evtl. noch vorhandenes Nickelcarbonyl im Vakuum abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird mit Natronlauge extrahiert, wobei die entstandene  $\alpha$ -Phenylacrylsäure



in Lösung geht. Aus der Lösung des Natriumsalzes wird die freie Säure mit Salzsäure ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt das erhaltene Produkt bei 102° bis 103°. Die so unkristallisierte Säure lässt sich sublimieren und schmilzt nach der Reinigung durch Sublimation bei 105°. Der Sublimationsrückstand stellt die durch Diensynthese entstandene  $\alpha$ -Isoatropasäure vor; Schmelzpunkt 237° dar.

Beispiel

Gehört in  
Neuanmeldung  
für disubstituierte  
Acetylene.

36 Teile Diphenylacetylen (Tolan) werden in 75 Teilen Aceton gelöst. Diese Lösung des Tolans wird zu einer Mischung von 150° Teilen Wasser, 5 Teilen Eisessig und 11,5 Teilen Nickelcarbonyl hinzugefügt. Anschließend wird noch 3 bis 4 Stunden bis 60° erwärmt. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Anteile unter vermindertem Druck wird mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt wird der Äther abgedampft und der Rückstand mit Natronlauge aufgenommen. Mit Salzsäure wird aus dem Natriumsalz die Säure in Freiheit gesetzt, die nach der Sublimation bei 130 bis 150° im Hochvakuum einen Schmelzpunkt von 172° zeigt und mit  $\alpha$ -Phenyltransacrylsäure identisch ist

-/-

3077-3043100

**Durchschlag**

Patent-Abteilung  
O. Z. 11 693

13.1.40 III

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

489

Patent-Abteilung  
O.Z. 11 693.

13.1.40 III

C - 1

- C - COOP

Die Ausbeute beträgt 18 g (40% der Theorie).

Die Beispiel 3 bis 5 wurden von Herrn Dr. SINCE geliefert.

*Handwritten signature*  
P.

3077-2083109

Durchschlag

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

489

Patent-Abteilung.

C

D

A

K

87

Patent-Abteilung.

Dr.Ht/b. 12. Januar 1940

O.2. 11 813 - J 65 757 IVo/12 o - Deutschland.

Wir übersenden Ihnen im Ischgang zu ungerem Schreiben vom 9.8.40 weitere Beispiele zur vorliegenden Anmeldung, die die Umsetzung von Alkoholen mit Nickelcarboxyl und Acetylen sowie substituier- ten Acetylenen zu Acrylethern betreffen. Wir bitten gleichzeitig vorzumerken, dass das in Ihrem Schreiben vom 5. 1. 40 in gleicher Sache nachgereichte Beispiel 3 (Herstellung von Acrylsäurebutyl- ester aus Butanol, Nickelcarboxyl und Acetylen in salzsaurer Lösung) zum Beispiel 2 der abgesweigten Neuanmeldung No. 4/40 gemacht wird. Dementsprechend muss das mit unserem Schreiben vom 9. 1.40 nachgereichte Beispiel 4 (Umsetzung von Äthylenglykol) zum Beispiel 3, das Beispiel 5 (Umsetzung von Butandiol-1.4) zum Beispiel 4 und das Beispiel 6 (Umsetzung von Glycerin) zum Bei- spiel 5 gemacht werden.

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

Beispiel 5.

In 800 Teilen Benzol werden 308 Teile Dekalol gelöst und mit 30 Teilen Zinnessig versetzt. Das Gemisch wird auf 38° erwärmt und in der im vorhergehenden Beispiel beschriebenen Weise langsam Acetylen durchgeleitet unter allmählicher Zugabe des Nickelcar- boxyls. Durch Kühlung wird die Temperatur dauernd auf 39 bis 41° gehalten. In etwa 4 Stunden ist die Reaktion beendet.

Vom ausgeschiedenen Nickelacetat wird abfiltriert und das Fil- trat fraktioniert destilliert. Nach dem Abdestillieren des Ben- zols geht zunächst unverändertes Dekalol innerhalb eines Siede-

-/-

377-242109

**Durchschlag**

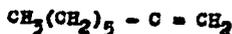
Patent-Abteilung 12.1.40 II  
O.2.11 813 - J 65 797 IVo/12 o - Deutschland Dr.Ht/z.

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

Beim Zusatz von geringen Mengen Benzoylperoxyd <sup>etc</sup> und anderen Peroxyden geht der Ester leicht in feste Polymerisate über.

Beispiel 6.

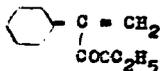
30 Teile Hexylacetylen werden in 80 Teilen Alkohol gelöst. Die erhaltene Lösung wird zu einer Lösung von 200 Teilen Alkohol, 10 Teilen Eisessig und 19,5 Teilen Nickelcarbonyl allmählich bei 30 bis 35° unter Rühren hinzugefügt und anschliessend noch 3 bis 4 Stunden auf 60° erhitzt. Zur Aufarbeitung wird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



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

Beispiel 7.

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



-/-

3077-2043100

**Durchschlag**

Patent-Abteilung 12.1.40 III  
O.2.11 813 - J 65 797 IVo/12 o - Deutschland Dr.Ht/z.

Patent-Abteilung 12.1.40 III  
O.Z. 813 - J 65 797 IVc/12 p - Deutschland. Dr.Ht/7.

durch Vakuumdestillation gereinigt. Er zeigt einen Siedepunkt  
Kp. 17 mm = 124° bis 125°. Die Ausbeute beträgt 14,8 g, entspre-  
chend 33% der Theorie.

Beispiel 5

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

Das Beispiel 5 wurde von Herrn Dr. WOLDAS, die Beispiel 6 - 8  
von Herrn Dr. INCH geliefert.

ges. HECHT  
R(eppe).

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

ges. R(eppe).

11.  
Oct. 1930 - Nov. 1941 Verfahren zur Herstellung primärer  
Amine.  
Preparation of primary amines.  
Frame Nos. 470 - 48.

66-399 1Va/12 g

Reichspatentamt

22. Mai 1941

Patentamt

11. JUN 1941

Dr. 4793

14793

19. 8. 5. 7h

**Reichspatentamt**

Patent Nr. 66 399 IVa/12 q

22. Mai 1941

Patentamt  
11. JUN 1941

in I. O. Farbenindustrie Akt.-Ges.  
in Ludwigshafen a. Rh.

Hauptlaboratorium

18. 6. 41

Herrn Dr. ...  
12. ...  
Zurück an Herrn Mayer

**Beschluss**

Die Patentanmeldung der I. O. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a.M. ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 12 q Gruppe 1/01 mit der Bezeichnung: "Verfahren zur Herstellung primärer Amine".

Anmeldetag ist der 30. Januar 1940.  
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.

Zur Auslegung sind bestimmt:  
Erfindernennung, eingegangen am 9. Januar 1941,  
Beschreibung und 1 Patentanspruch, eingegangen am 30. Januar 1940,  
Erklärung betr. Schutzerstreckung auf das Protektorat Böhmen und Mähren, eingegangen am 3. August 1940.  
Prüfungsstelle für Klasse 12 q



Dr. Ganslin

Hausgericht  
Schaber  
Hauptstaatsanwalt

Ba. /

G. S. S.  
Einschreiben  
Kst. Pat. 45  
3.1941.50000

11 August 1941

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. <sup>4791</sup>

Patentabteilung

Frist: 9. Januar 1941

Ø Hauptlaboratorium

8. Jan. 1941

O. Z. 119e

An die

Reichspatentamt

Berlin

Patentabt. Pr/Va. den 8. Januar 1941.

I. 66 399 IVc/12 a

"Verfahren zur Herstellung primärer Amine"

Auf den Amtsbeseid vom 3. Juli 1940.

Mit der von der Prüfungsstelle vorgeschlagenen Fassung der auszulegenden Unterlagen sind wir einverstanden. In der Anlage geben wir die uns zugesandte Beschreibung unverändert zurück.

Gleichzeitig übersenden wir die Erfindererklärung.

Die Substanzproben gehen der Prüfungsstelle mit gleicher Post zu.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Schönberg

Anliegen

P. A. 66114

1 Erfindererklärung

2 Substanzproben (gesondert)

1 Substanzprobenverzeichnis.

9. Jan. 1941

656-1283-208-1120  
P. 227

**Durchschlag**

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. <sup>479</sup>

Patent-Abteilung

Hauptlaboratorium

473

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hydrierkatalysatoren

Patent-Abteilung

Herrn Dr. FREIERSEHNER

Dr. Bau/b 29. Okt. 1940.

O.S. 11985.

Ihr Schreiben vom 24.10.40.

Laut Bescheid des Reichspatentamts vom 3. Juli ds. Js., 3. Absatz, sollen wir uns binnen 3 Monaten mit der von Prüfer vorgeschlagenen Änderung unseres allgemein gehaltenen Patentanspruchs einverstanden erklären. Der Prüfer hat, wie aus der Anlage der Zuschrift ersichtlich ist, den Anspruch auf Verwendung von Katalysatoren im allgemeinen auf ausgesprochene Hydrierungskatalysatoren eingeschränkt.

Es ist uns eine amerikanische Anmeldung bekanntgeworden (A.P. 2 192 523), die sich mit nahezu demselben Gegenstand befasst. Hier wird zur Überführung sekundärer und tertiärer Amine in primäre bzw. sekundäre Amine Manganoxyd verwendet, das man nicht oder nur mit Einschränkung als Hydrierungskatalysator ansprechen kann.

Unter Würdigung dieses Sachverhaltes ersuchen wir, den Antrag auf Fristverlängerung dennoch zu stellen.

Anlagen:

Patentakt O.S. 11985  
mit Bescheid des RPA.

*108. (Fischer)  
(Müller)  
(Richter)*

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

Hauptlaboratorium

*Handwritten signature*

Ihre Zahl:  
Dr. Palyr

Ihre Nummer:  
10.9.

Unser Zahl:  
10.9.

10. Oktober 1940.

Betreff: C. 2.1195 - 1. 6. 1938  
"Verfahren zur Herstellung primärer AM."  
Bescheid vom 3. Juli 1940

In Ihrem Schreiben vom 10. September 1940 bitten Sie um Fristverlängerung nachzusuchen, weil Sie noch orientierende Versuche ausführen wollen, ob sich auch andere Katalysatoren eignen. Wir bemerken hierzu, dass es zur Erledigung des Bescheids keiner Versuche bedarf, denn der Prüfer will die Anmeldung bekanntmachen. Er verlangt nur Substanzproben, die wohl noch vorrätig sein dürfte.

Wenn sich zeigen sollte, dass die Umsetzung auch mit anderen Katalysatoren als Hydrierungskatalysatoren durchgeführt werden kann, könnte dies in der vorliegenden Anmeldung doch nicht berücksichtigt werden, da in den ursprünglichen Unterlagen lediglich Hydrierungskatalysatoren genannt worden sind. Falls Sie jedoch nur feststellen wollen, ob auch andere Hydrierungskatalysatoren als die ausdrücklich genannte brauchbar sind, so braucht deshalb keine Fristverlängerung beantragt zu werden, denn die Anmeldung schützt in der vom Prüfer vorgeschlagenen Fassung die Verwendung aller Hydrierungskatalysatoren.

Wir bitten daher, uns nunmehr Substanzproben zuzusenden, damit wir den Bescheid erledigen können. Die Frist läuft am 9. November in Berlin.

3852-056-546-1109

4797

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

Hauptlaboratorium.

Dr. Bau/fr.

10.9.1940

Fr/Vs.

24. Oktober 1940.

O.Z. 11985 - I. 66 399 IVc/12 q  
"Verfahren zur Herstellung primärer Amine".  
Bescheid vom 3. Juli 1940.

In Ihrem Schreiben vom 10. September 1940 bitten Sie, um Fristverlängerung nachzusuchen, weil Sie noch orientierende Versuche ausführen wollen, ob sich auch andere Katalysatoren eignen. Wir bemerken hiersu, dass es zur Erledigung des Bescheids keiner Versuche bedarf, denn der Prüfer will die Anmeldung bekanntmachen. Er verlangt nur Substanzproben, die wohl noch vorrätig sein dürften.

Wenn sich zeigen sollte, dass die Umsetzung auch mit anderen Katalysatoren als Hydrierungskatalysatoren durchgeführt werden kann, könnte dies in der vorliegenden Anmeldung doch nicht berücksichtigt werden, da in den ursprünglichen Unterlagen lediglich Hydrierungskatalysatoren genannt worden sind. Falls Sie jedoch nur feststellen wollen, ob auch andere Hydrierungskatalysatoren als die ausdrücklich genannten brauchbar sind, so braucht deshalb keine Fristverlängerung beantragt zu werden, denn die Anmeldung schützt in der vom Prüfer vorgeschlagenen Fassung die Verwendung aller Hydrierungskatalysatoren.

Wir bitten daher, uns nunmehr Substanzproben zuzusenden, damit wir den Bescheid erledigen können. Die Frist läuft am 9. November in Berlin ab.

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

Durchschlag

24. OKT. 1940

4723

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

Patent-Abteilung!

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. <sup>4723</sup>  
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung!

Dr. Bau/fr. 10. Sept. 1940.

O.Z. 11985 - I. 66 399 IVo/12 a.

Verfügung des Reichspatentamts vom 3. Juli 1940.

Da wir noch orientierende Versuche anstellen wollen, ob die Reaktion auch in Gegenwart anderer Katalysatoren ausgeführt werden kann, bitten wir Sie, eine Fristverlängerung von zwei Monaten zu beantragen. Die vom Prüfer gewünschten Substanzproben lassen wir Ihnen in einiger Zeit zugehen.

*mit Eisen  
" Kupfer)*

1873-25-440

**Durchschlag**

2

0

*11985 21* <sup>4723</sup>  
Reichspatentamt  
Berlin SW 61, den 3. Juli 1940  
Sachbearb. Gade 47-123  
Seitens 17 4/21





in Gegenwart anderer inert ... Stickstoff ...  
... Wasserstoff ...

Als Katalysatoren verwendet man Hydrierungskatalysatoren  
oder deren Mischungen. Insbesondere solche die für die Hydrierung  
von Nitrobenzol zu dem entsprechenden Aminet geeignet sind. Besonders  
wertvoll sind Katalysatoren die als wesentlicher hydrieren-  
dritter Bestandteil, Kobalt oder Nickel enthalten. Auch andere  
Metalle der 8. Gruppe des Periodischen Systems sind geeignet.  
Ferner auch Kupfer oder Kupferoxyd. Auch können die Hydrierungs-  
katalysatoren oder deren Mischungen Aktivatoren enthalten  
Chrom-, Magnesium-, Manganoxyd oder Alkali- und Erdalkali-  
hydroxyde bzw. -oxyde. Die Katalysatoren können auch durch  
aktiviert.

Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich  
in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln ausgeführt  
sein.

Die in der nachstehenden beistehenden angegebene Teil  
sind gegeben.

#### Beispiel

In einem Druckgefäß, errichtet man 200 Teile hexamethylen-  
amin, 20 Teile Methanol und 20 Teile eines Kobaltkatalysator  
(hergestellt aus einer Aluminium-Formaldehydierung durch Entfernen  
des Aluminiums) und 100 Teile wasserfreies Ammoniak in Gegenwart  
von Wasserstoff. 9 Stunden lang auf 140°C bei Gesamtdruck beträgt  
130 at. Das Umsetzungsvermögen wird filtriert und fraktioniert  
destilliert.

-----

T

Y

△

bestillt. Der ... ..  
unveränderter ... ..

Patent

... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..

Patent

... ..  
... ..  
... ..

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

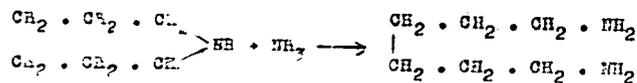
Entw.

20.12.3

Dr. Baur/R.

Verfahren zur Herstellung primärer Amine aus Hexamethylenimin.  
Vorbereitung zur Herstellung von Hexamethyldiamin.

Wie wir gefunden haben, lässt sich unter Mitwirkung geeigneter Katalysatoren der Hexamethyleniminring sprengen. In Gegenwart von  $\text{NH}_3$  entstehen primäre Amine, beispielsweise unter  $\text{N}_2$ -Anlagerung - gemäß dem Schema:



Hexamethyldiamin

Die Reaktion wird zweckmäßig bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in flüssiger Phase durchgeführt. Im allgemeinen genügen jedoch Temperaturen von 80 - 250°. Auch ist die Gegenwart von  $\text{N}_2$  günstig, es kann aber in Gegenwart inerte Gase z.B.  $\text{N}_2$  sowie in Gemischen dieser mit  $\text{H}_2$  ebenfalls gearbeitet werden.

Geeignete Katalysatoren sind Hydrierungskatalysatoren, <sup>oder deren Mischungen</sup> insbesondere solche, die für die Hydrierung von Nitrilen zu den entsprechenden Aminen geeignet sind, vor allem Katalysatoren, die als wesentlich hydrierend wirkenden Bestandteil Co oder Ni <sup>1</sup> ent-

- 2 -

977-2043100

Durchschlag

20.12.3  
Dr. Baus/K.

halten. Auch andere Metalle der 8. Gruppe des period. System:  
rerr  
sind brauchbar ~~oder auch Cu bzw. Cu Cl~~ Die Katalysatoren können  
auf Trägern fixiert werden.

Das Verfahren ist kontinuierlich oder diskontinuierlich, in Gegen-  
wart ~~von~~ ~~der~~ ~~Präsenz~~ von Lösungsmitteln durchführbar.

Beispiel

In einem Druckgefäß erhitzt man 200 Tl. Hexanethylenimin, 20 Tl.  
Methanol und 20 Tl. eines Co-Legierungskatalysators mit einem  
Metallgehalt von 70 % und 100 Tl. wasserfreies  $NH_3$  9 Std. auf  
 $140^\circ$ . Das Umsetzungsgemisch wird sodann klar filtriert und frak-  
tioniert destilliert. Neben wenig Rückstand und der Hauptmenge  
des unveränderten Hexanethylenimins erhält man Hexamethyldiamin.

Beispiel

In der Anordnung des Beispiels 1 wird mit Ni, anstelle von Co-  
Katalysator (Metallgehalt 80%) und 300 g  $NH_3$  12 Std. auf  $200^\circ$   
erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird Hexamethyldiamin in guter

1 Ausbeute erhalten.

- x) Auch können die Hydrazin-katalysatoren oder deren Mischungen beliebige  
Aktivatoren enthalten, z.B.  $Cr_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ , Alkali- u.  
Erdalkalihydroxyde bzw. Oxide.

307-204110

Durchschlag

20.12.3  
Dr. Bau/K.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. <sup>4356</sup>  
Hauptlaborator

2D.12.3  
Dr. Bau/h.

Patentanspr.

Verfahren zur Herstellung primärer Amine aus Hexamethylenimin,  
vorzugsweise zur Herstellung von Hexamethyldiamin, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass Hexamethylenimin in Gegenwart von Katalysatoren  
und Ammoniak zur Reaktion gebracht wird.

977-20M3100

**Durchschlag**

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. <sup>4356</sup>  
Patentabteil

Entwurf

Dr. Riemann  
9.10.1939. Pr/VB

Entwurf

9.10.1939. Pr/Va

Neuanmeldung No.

Verfahren zur Herstellung von Hexamethyldiamin.

Bei der Herstellung von Hexamethyldiamin durch katalytische Hydrierung von Adipinsäuredinitril entstehen als Nebenerzeugnisse sekundäre Amine, beispielsweise Hexamethylenamin und gradkettige Amine, die man sich durch Abspaltung von Ammoniak aus mehreren Mol Hexamethyldiamin entstanden denken kann, z.B.  $\omega, \omega'$ -Diaminodihexylamin.

Es wurde nun gefunden, dass man derartige sekundäre Amine ebenfalls in Hexamethyldiamin überführen kann, wenn man sie in Anwesenheit von Hydrierungskatalysatoren mit Ammoniak erhitzt.

Geeignete Hydrierungskatalysatoren sind insbesondere solche, die sich für die Hydrierung von Nitrilen zu den entsprechenden Aminen eignen, vor allem Katalysatoren, die als wesentlichen hydrierend wirkenden Bestandteil Kobalt oder Nickel enthalten. Es eignen sich auch andere Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems oder auch Kupfer. Die Katalysatoren können auf Trägern angewandt werden.

Die Umsetzung kann in flüssiger Phase oder in der Gasphase bewirkt werden. Beim Arbeiten in der flüssigen Phase genügen häufig bereits Temperaturen zwischen etwa  $50^{\circ}$  und  $200^{\circ}$ . Es ist zweckmäßig, inerte Lösungsmittel, wie Wasser oder Alkohole mitzuverwenden. Das Verfahren lässt sich sowohl bei gewöhnlichem als auch erhöhtem Druck ausführen.

64-816-2006-179

**Durchschlag**

18. Okt. 1939  
P. 972

Es ist zweckmäßig, neben Ammoniak auch noch Wasserstoff anzuwenden, um eine Dehydrierung des entstehenden Hexamethylenamins zu verhindern oder zurückzudrängen. Der Wasserstoff kann auch in Mischung mit anderen Gasen, z. B. Stickstoff, angewandt werden.

Die als Ausgangsstoffe dienenden sekundären Amine können einzeln oder als Gemisch angewandt werden. Beispielsweise kann man ein Gemisch sekundärer Amine verwenden, wie es nach dem Abtrennen des Hexamethylenamins aus dem bei der Hydrierung des Adipinsäuredinitrils erhaltenen Erzeugnis anfällt.

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

Beispiel 1

In einem Druckgefäß erhitzt man 200 Teile Hexamethylenamin, 20 Teile Methanol und 20 Teile eines Kobaltkatalysators (z. B.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  usw.) und 100 Teile wasserfreies Ammoniak 9 Stunden lang auf  $140^\circ$ . Das Umsetzungsgemisch wird vom Katalysator abfiltriert und fraktioniert destilliert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentblatt

4896

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Hexamethylendiamin, dadurch gekennzeichnet, dass man sekundäre Amine, wie sie bei der katalytischen Hydrierung des Adipinsäuredinitrils entstehen, mit Ammoniak in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren erhitzt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

**Durchschlag**

64-2516-2024-179

DEP.

Feb. 19. - Fri. 19. Herstellung von Kooerminen:  
1,4-Diaminoanthracin.  
Preparation of derivatives:  
1,4-diaminoanthracine.

Frankfurt, adG.

~~Die Darstellung von 1,4-Diaminoanthracin ist in der Zeitschrift für Naturwissenschaften, Band 1, Seite 100, beschrieben.~~

4830

4810

410 Dr. Schöningh

*Dir*

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Patentabt. Lu/T 25. Juni 1943.

I 66 410 IVd/22 b (O.Z. 11983)  
"Herstellung von Abkömmlingen des 1,4-Diaminoanthrachinons";  
Zus.z. Patent... (Anmeldung I 50 797 IVd/22 b)  
... vom 11. Februar ds. Js. teilen wir

4810 R

**I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.**  
Patentabt. Lu/T 28. Juni 1943.

I 66 410 IVd/22 b (O.Z. 11989)  
"Herstellung von Abkömmlingen des 1,4-Diaminoanthrachinons";  
Zus. s. Patent... (Anmeldung I 50 797 IVd/22 b)

Ergänzend zu unserer Eingabe vom 11. Februar ds. Js. teilen wir mit, dass gegen die Erteilung des Patents und die Veröffentlichung der Druckschrift keine Bedenken bestehen. Gleichzeitig überreichen wir einen Antrag über die Nennung der Erfinder.

Da Herr Dr. Köberle verstorben ist, hat Frau Wilhelmine Köberle als alleinige Erbin unterschrieben. Die Erbberechtigung haben wir bereits mit unserer Eingabe vom 13. Dezember 1940 in Sachen

I 55 414 IVd/8m (O.Z. 9456) durch Vorlage eines Erbscheins des hienigen Antegerichts vom 28. November 1940 nachgewiesen.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT  
gez. Holdermann ppz. Klebe.

An das  
Reichspatentamt  
Berlin.

Dr. Schlichting

Anlage:  
Erfindernennung.

Ø Hauptlabor Juni 1943  
23. Juni 1943

**Durchschlag**

173 2299-4884-1102/100000  
P 4287

173 2299-4884-1102/100000  
P 4287  
Reichspatentamt

Berlin SW 61, den  
Postfach 5047-103  
Telefon 15 44 11

4811  
5. Januar 1943

11783 71  
Reichspatentamt

4811  
Berlin SMD 61, den 5. Januar 1942

Mitteilungsnummer: J 66 410 IVd/22b

Erfinder:

die I. G. Farbenindustrie

Akt.-Ges.

in Ludwigshafen, Rho.

Die Seiten: O. Z. 11 989

Auf die Eingabe vom 6. November 1942

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

Für die ausliegenden Unterlagen wird die aus der Anlage ersichtliche Fassung vorgeschlagen. Mit den Änderungen wolle sich die Anmelderin binnen zwei Monaten einverstanden erklären und entweder die Anlage unverändert zurückgeben oder zwei Heinschriften der hier alsdann entbehrlichen Anlage einreichen. - Falls Heinschriften nicht eingereicht werden, wird zur öffentlichen Auslegung das die Änderungen als solche enthaltende Stück benutzt werden, wodurch auch die geänderten Stellen für jedermann erkennbar werden. Kann das Einverständnis nicht ausgesprochen werden, so ist der Widerspruch eingehend zu begründen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Auf der Farbtafel wurde für "Beispiel vorliegender Anmeldung" "Beispiel 1 vorliegender Anmeldung" eingesetzt.  
Prüfungsstelle für Klasse 22b

An Referent

Herrn C. *Loh*

2. Bureau

Verzeichnis Nr. 1

Dr. Reich

*Am 5 April*

Schm.

O. D. S.

Einschreiben

Kz. Pat. 45  
11.1942.50000



O.S. 11 999  
I 68 418 IVd/22 b

1. Februar 1940  
~~Oktober 1942~~  
G. H. LWT

Herstellung von Abkömmlingen des 1,4-Diaminoanthrachinons.  
Zusatz zum Patent... ..(Ans.I 60 797 IVd/22 b)

Nach dem Patent ... .. (Anmeldung I 60 797 IVd/22 b) werden Abkömmlinge von 1,4-Diaminoanthrachinonen mit verschiedenartigen aliphatisch gebundenen Resten in den Aminogruppen erhalten, wenn man auf die Leukoverbindungen von 1,4-Dioxyanthrachinonen Gemische von mindestens zwei verschiedenen primären Aminen mit aliphatisch gebundenen Aminogruppen, jedoch nicht gleichzeitig ein primäres Alkylamin und ein primäres Oxalkylamin einwirkt lässt.

Es wurde nun gefunden, dass man bei dem genannten Verfahren statt von den Leukoverbindungen von 1,4-Dioxyanthrachinonen auch von Gemischen daraus mit 1,4-Dioxyanthrachinonen selbst ausgehen kann. Man kann hierbei als Ausgangsstoffe entweder ein Gemisch aus einem 1,4-Dioxyanthrachinon und einem Leuko-1,4-dioxyanthrachinon verwenden oder aber dieses Gemisch in Zusammenhang mit der eigentlichen Umsetzung in der Weise erzeugen, dass man von einem 1,4-Dioxyanthrachinon ausgeht und eine zu dessen vollständiger Überführung in seine Leukoverbindung unzureichende Menge eines Reduktionsmittels mitverwendet.

Man arbeitet zweckmäßig in Gegenwart von Lös- oder Verdünnungsmitteln, z.B. Wasser, aliphatischen Alkoholen, Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen, niedrigmolekularen, aliphatischen Carbonsäuren oder flüssigen Ketonen (Aceton oder Phenyläthylketon) unter mäßigen Erwärmen. Da die Endstoffe in allgemeinen gewisse Mengen Leukoverbindung enthalten, ist es zweckmäßig, das Umsetzungsgemisch eine

Fortsetzung



verbindung unzureichende Menge eines Reduktionsmittels zusetzen, z. B. Zinkstaub oder Natriumhydrosulfid.

Beispiel

Eine Mischung von 90 Teilen 1,4-Dioxyanthrachinon, 60 Teilen einer 2%igen Lösung von Ethylamin in Athanol, 45 Teilen Benzylamin, 10 Teilen Zinkstaub und 700 Teilen Athanol wird in einem geschlossenen Gefäß unter Rühren so lange auf etwa 100° erhitzt, bis das 1,4-Dioxyanthrachinon verschwunden ist. Dann läßt man erkalten, saugt ab und wäscht mit Athanol aus. Das so erhaltene blaue Pulver färbt Acetatseide in kräftigen blauen Tönen.

Ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn man anstelle des Gemische von Ethylamin und Benzylamin die in vorstehendem Absatz des Beispiels 1 genannten Amingemische verwendet.

Anstelle von Zinkstaub kann man beispielsweise auch Natriumhydrosulfid oder Dioxindol verwenden.

Patentansprüche

1. Herstellung von Abkömmlingen des 1,4-Diaminoanthrachinons nach Patent ... (Anmeldung I 50 707 IVd/22 b), dadurch gekennzeichnet, dass man hier auf Gemische aus 1,4-Dioxyanthrachinonen und deren Leukoverbindungen Gemische von mindestens zwei verschiedenen primären Aminen mit aliphatisch gebundenen Aminogruppen, jedoch nicht gleichzeitig ein primäres Alkylamin und ein primäres Oxalkylamin einwirken läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von einem 1,4-Dioxyanthrachinon allein ausgeht und eine zu seiner völligen Umwandlung in die Leukoverbindung unzureichende Menge eines Reduktionsmittels zusetzt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT  
Köln

doppel

**Durchschlag**

571-277-634-413  
P 227

Reichspatentamt  
Prüfungsstelle für Klasse 22

4816  
Berlin, den 16. Oktober 1942.

Anwesend:  
R.R.Dr.Roick  
als Prüfer

In Sachen der Patentanmeldung  
J 66 410 IVd/22 b

erschien heute auf Ladung zur Anhörung der von der Anmelderin beauftragte

Herr Dr. Anton Luber  
ausweisen durch Vollmacht.

Mit dem Erschienenen wurde der Gegenstand der Anmeldung durchgesprochen.

Auf Grund der Ausführungen der Anmelderin wird die Forderung der Prüfungsstelle, einen Antrag auf Erteilung eines selbständigen Patents zu richten, im vorliegenden Falle fallen gelassen.

Für einen noch nachzurückenden zweiten Patentanspruch ist folgende Fassung erforderlich:

"Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man von einem 1,4-Dioxyanthrachinon allein ausgeht und eine zu seiner völligen Umwandlung in die Leukoverbindung unzureichende Menge eines Reduktionsmittels zusetzt."

Dieser Patentanspruch 2 ist noch durch ein Beispiel zu erläutern.

Frist: Drei Monate.

E.u.E.

gez. Dr. Roick

Th/

Patentabteilung

4317  
Dr. L. K. K. K.

Hauptlabor *He* Dr. Schlichung *YKL* Lu, 21. Okt. 1942 Lu/T

B e r i c h t

über die mündliche Verhandlung vor der Prüfungsstelle  
am 16.10.42 O.Z. 11 989

Anwesend:

vom Reichspatentamt: Dr. Roick  
von der I.G.: Dr. Lubert

Im Anschluss an die Stammanmeldung wurde die vorliegende Anmeldung besprochen. Nach einer längeren Erörterung über die Frage des Zusatzverhältnisses erklärte Dr. Roick, dass er angesichts der besonderen Lage des Falles unserer Auffassung zustimme und das Zusatzverhältnis anerkenne. Es sei weiterhin noch erforderlich, ähnlich wie in Sachen der Hauptanmeldung, einen Unteranspruch anzufügen, der das im letzten Absatz des Beispiels 1 geschilderte Verfahren wiedergebe. Für diesen Anspruch wurde folgende Fassung vereinbart:

"Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von einem 1,4-Dioxyanthrachinon allein ausgeht und eine zu seiner völligen Umwandlung in die Leukoverbindung unzureichende Menge eines Reduktionsmittels zusetzt."

Weiterhin sollen wir zur Erläuterung dieses Unteranspruchs ein weiteres Beispiel liefern. Für die Einreichung dieser Forderungen entsprechender neuer Unterlagen wurde eine Frist von 3 Monaten vereinbart.

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

26. Okt. 1942

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4317

O.Z. 11 989

Hauptlabor

4310

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

Hauptblatt

O.3.11 P

An die  
Reichspatentamt  
Berlin

Dr. Schlichter

Patentabt. Lu/1 11. Mai 1941

I 66 41C IVd/E.  
"Herstellung von N-Substitutionsprodukten des  
α-Aminoanthrachinons und seiner Abkömmlinge."

In unserer Eingabe vom 9. Dezember 1941 haben wir gebeten, die Prüfung unserer oben bezeichneten Anmeldung auszusetzen, bis die Entscheidung des Beschwerdensenats in Sachen der Anmeldung I 54 684 IVd/22 b vorliege. Diese Entscheidung ist nunmehr am 22. April ds. Js. ergangen, und zwar gleichzeitig mit der Entscheidung über die ursprüngliche Hauptanmeldung der vorliegenden Anmeldung I 47 977 IVd/22 b. In den beiden Entscheidungen wird dargestellt (vgl. insbesondere Seite 2 Mitte der Entscheidung über I 47 977), dass aus den von der Prüfungsstelle im Bescheid vom 27. August 1941 unten angeführten französischen Patentschriften 627 071 und Zusatz 34/876 keine Angaben über Eigenschaften, insbesondere über das färberische Verhalten des 1-Methylamino-4-oxäthylaminoanthrachinons, bekannt geworden sind, sodass ein Vergleich mit den nach dem angemeldeten Verfahren hergestellten Verbindungen nicht möglich ist. Entsprechend dieser Entscheidung, die die Angaben in den beiden französischen Patentschriften ausdrücklich als nicht patenthindernd für die genannten älteren Anmeldungen bezeichnet, haben wir für die vorliegende Anmeldung die beiden französischen Patentschriften als patenthindernd auszuscheiden.

Des weiteren haben wir schon auseinandergesetzt, dass unser Antrag auf Erteilung eines Zusatzpatents auf die vorliegende Anmeldung

Durchschlag

15. Mai 1942

511-1178-40M-432  
P 5287

4311

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

11 98

meldung als Zusatz zu dem auf die Anmeldung I 50 797 IVd/22 b zu erteilen den selbständigen Patentrecht erteilt ist. Wir verweisen insbesondere auf Seite 2 oben unserer Eingabe vom 19. April 1941. In der Anlage überreichen wir eine neue Seite 1, die wir anstelle der ersten Seite der ursprünglichen Unterlagen einzufügen bitten. Wir haben darin die in unserer

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patent-Abteilung

11 989

4511

meldung als Zusatz zu dem auf die Anmeldung I 50 797 IVa/22 b zu erteilenden selbständigen Patent berechtigt ist. Wir verweisen insbesondere auf Seite 2 oben unserer Eingabe von 16. April 1941. In der Anlage überreichen wir eine neue Seite 1, die wir anstelle der ersten Seite der ursprünglichen Unterlagen einzufügen bitten. Wir haben darin die in unserer genannten Eingabe auf Seite 2 vorgeschlagenen Änderungen, die durch die Änderung des Zusatzverhältnisses erforderlich waren, berücksichtigt.

Die Sach- und Rechtslage ist nunmehr soweit geklärt, dass nach unserer Ansicht die von der Prüfungsstelle ursprünglich vorgesehene mündliche Frörterung des Anmeldegegenstands nicht mehr notwendig erscheint. Vielmehr glauben wir, dass die Bekanntmachung der Anmeldung aufgrund der nunmehr vorliegenden Unterlagen beschlossen werden kann. Wenn die Prüfungsstelle jedoch gleichwohl eine mündliche Besprechung für erforderlich hält, bitten wir um baldige Anberaumung eines Termins.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT  
Gen. Holtermann u. G. Klebe

Anlage

Neue Seite 1 (doppel)

Durchschlag

392-2091-1034-41  
P. 0207

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

D'schlag an  
Hauptlabor

O.Z. 11 989

*Dr. J. Z. 11 989*

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. *Dr. J. 200*

Patentabteilung

D'schlag an  
Hauptlabor

O.Z. 11 989

An das  
Reichspatentamt  
Berlin

*Dr. J. 200*

Patentabt. Lu/T 9. Dezember 1941

I 66 410 IVd/22 b  
"Herstellung von H-Substitutionsprodukten des  
α-Aminanthrachinons und seiner Abkömmlinge."  
Beschaid von 4. November 1941.

Die Prüfungsstelle verlangt in dem vorliegenden Bescheid, dass wir der Forderung in Absatz 4 und 5 des früheren Bescheids von 27.8.41 nachkommen. Es handelt sich also anscheinend um die schon früher erhobene Forderung der Prüfungsstelle, für die vorliegende Anmeldung Antrag auf Erteilung eines selbständigen Patents zu ~~erheben~~ stellen.

Wie wir bereits in unserer Eingabe vom 19.4.41 ausführten, können wir diese Forderung nicht als berechtigt anerkennen. Die Gründe hierfür haben wir in der genannten Eingabe angegeben.

Da jedoch noch nicht feststeht, welchen Umfang die Anmeldung I 50 797 haben wird, möchten wir vorschlagen, dass auch die Frage des Zusatzverhältnisses erst bei der noch abzuwartenden mündlichen Verhandlung erörtert wird. Wir bitten daher, die Prüfung der vorliegenden Anmeldung auszusetzen, bis die Entscheidung des Bescheidsenats in Sachen der Anmeldung I 54 684 vorliegt.

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

*9. Dec 1941*

2640-2251-6234-481  
P. 2227

**Durchschlag**

*432*

4. November 1941

Reichspatentamt

4.482

4. November 1941

Reichspatentamt

Patentnummer: 3 54 412 IVd/22 b

Firma  
I. G. Farbenindustrie  
Akt.-Ges.

Anmelder:

Hauptlaboratorium  
Ludwigshafen/K.

Neubaustr. 10  
Ludwigshafen/K.

Dbr. Zeilen. 0.2. 1. 98

Dr. Schilling

Die Prüfungsstelle ist mit dem Vorschlag der Anmelderin auf Nichtabhaltung einer mündlichen Verhandlung im. zur Beschwerdeentscheidung in Sachen der Anmeldung 3 54 412 IVd/22 b einverstanden.

Der in Absatz 4 und 5 des vorangehenden Bescheides erhobene Forderung ist innerhalb einer Frist von drei Monaten nachzukommen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.  
Prüfungsstelle für Klasse 22 b.

*Herrn Dr. Schilling  
zur Reledigung  
6.12.41. Kleinmann*

Dr. Krick.

Zur Äußerung bis spätestens

Falls bis dahin eine schriftliche Äußerung nicht vorliegt, können wir die Verantwortung für eine rechtzeitige und gründliche Erledigung nicht übernehmen.

Schh/

15.1.

Patentabteilung

3.12.41

G.D.G.

Einschreiben

K3f. Pat. 45  
10.1941.50000

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

4824

0.2. 11 98

Dr. Schilling an  
Hauptlabor

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4826

0.7. 11 98

D'schlag an  
Hauptlabor

An das  
Reichapatentamt

Berlin

Patentabt. Lu/7

I 66 410 IVd/22b  
"Herstellung von H-Substitutionsprodukten des  $\alpha$ -Amino-  
anthrachinons und seiner Abkömmlinge."  
Bescheid vom 27. August 1941.

Die Prüfungsstelle ist auf Sonnabend, den 6. Dezember, vormittags 10 Uhr, eine mündliche Verhandlung mit dem Hinweis anberaumt, dass bei der Verhandlung die Anmeldung I 50 797 und die in Sachen dieser älteren Anmeldung entgegengehaltenen französischen Patentschriften berücksichtigt werden sollen. Nun hat die Prüfungsstelle mit Bescheid vom 28. Mai 1941 vorgeschlagen, das Prüfungsverfahren der älteren Anmeldung bis zur Entscheidung in der noch älteren Anmeldung I 54 684 auszusetzen.

Wir gestatten uns daher die Anfrage, ob es nicht im Sinne dieser Anregung zweckmäßig wäre, auch die vorgeschlagene mündliche Verhandlung über die beiden Anmeldungen erst dann stattfinden zu lassen, wenn der Beschwerdesenat zu der in Sachen der Anmeldung I 54 684 zu entscheidenden Frage Stellung genommen hat.

Wenn die Prüfungsstelle jedoch eine Besprechung der Anmeldungen unabhängig von jeder Entscheidung für wünschenswert hält, sind wir hierzu gern bereit, doch wäre eine Verschiebung des Verhandlungstermins auf einen Tag, an dem der Bearbeiter Beschwerdeverhandlungen wahrzunehmen hat und deshalb in Berlin ist, sehr angenehm. Wir würden der Prüfungsstelle, falls sie die Verhandlung nicht unserer Anregung entsprechend verschiebt, nach Eingang einer Antwort auf die vorliegende Eingabe einen passenden Tag mitteilen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. I. V. Krzikalla gez. ppa. Kleber

**Durchschlag**

3840-2731-404-41  
P. 027

Reichspatentamt

27. August 1941

Berlin 225 61, Postfach 100  
Gelehrten-Campus 42-100  
Telefon: 11 43 21

Patentamt

Erteilt am: 27. August 1941

Patentnummer: J 66 410 IVd/22b

Erteilt an: I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Erteilt für: 10 Jahre

Erteilt in: Berlin

Reichspatentamt

Berlin 238 61, den 27. August 1941  
Geschäfts-Straße 2-103  
Telefon: 17 42 21

Anmeldungs-Nr.: J 66 410 IVd/22b

Erfinder: Adr.

In: I.G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

Ludwigshafen/Rh.

Die Erfindung ist in einer Sprache zu beschreiben, die für den Fachmann verständlich ist.  
Die Erfindung ist in einer Sprache zu beschreiben, die für den Fachmann verständlich ist.  
Die Erfindung ist in einer Sprache zu beschreiben, die für den Fachmann verständlich ist.

Jahr Zeichen: 11 939

An Referent  
Herrn Dr. Lehmann  
Kommissar u. Prüfung  
Ue-schr. d. Ref.:

Auf die Eingabe vom 19. April 1941.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren in Klasse 22b durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen drei Monaten sich zu äußern. Die Frist beginnt mit der Zustellung. Die Anmeldeunterlagen sind ertragsgemäß geändert worden.

Da es auch, wie bereits im vorangehenden Bescheid auf Seite 2, Absatz 2 hervorgehoben wurde, bekannt ist, 1,4-Diaminoanthrachinone mit verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen in den Aminogruppen durch Umsetzen von Gemischen aus 1,4-Dioxyanthrachinon und Leuko-1,4-dioxyanthrachinon mit Gemischen aus aliphatischen und aromatischen Aminen herzustellen, liegt in der Erkenntnis, daß anstelle der aromatischen Amine Amine mit aliphatisch gebundener Aminogruppe mit Vorteil verwendbar sind, in jedem einzelnen Falle eine selbständige neue patentierbare Erfindung dar.

Ein Zusatzverhältnis zu der Anmeldung J 50 797 IVd/22b kann daher ebenfalls nicht aufrecht erhalten werden. Es ist vielmehr der Antrag auf Erteilung eines selbständigen Patentes zu richten.

Zur Klarstellung verschiedener Fragen wird eine mündliche Verhandlung auf Sonnabend den 6. Dezember vormittags 10 Uhr anberaumt. Bei der Verhandlung werden die Anmeldung J 50 797 IVd/22b und die französischen Patentschriften 627 071 und 34 876 (Zus.) berücksichtigt werden.

*Handwritten notes:*  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

*Handwritten notes:*  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

Eintrag-Nr.:  
Kgl. Pat. 45  
R-1941.50000

Prüfungsstelle für Klasse 22b  
*Handwritten signatures:*  
Herrn Dr. Lehmann  
Herrn Dr. Schilling

11 90

An Ge.  
Reichspatentamt  
Berlin

Patentamt. Lu/Do. 10. April 1924.

I. 66 410 IVa/22a  
Herstellung von B-Substitutionsprodukten  
des -Ammoniumsulfats und seiner Abkömmlinge.  
Reinhold von 26. 11. 1920

In der Anlage überreichen wir eine Tafel mit  
von der Prüfungsstelle geforderten Vergleichsführungen. Da die  
Tafel auch eine Ausführung nach dem Beispiel der Anmeldung er-  
hält, ist eine gesonderte Einreichung von erläuternden Aus-  
führungen nicht erforderlich. Die Probe überreichen wir gesondert.  
Die Vergleichsführungen erläutern den in letztem Absatz der Be-  
schreibung in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Angaben der  
Anmeldung I. 90 797 IVa/21b durch den Anmeldegegenstand gegen-  
über dem angeführten Stand der Technik erzielten technischen  
Fortschritt.

Die Einwendungen der Prüfungsstelle gegen un-  
sern Antrag auf Erteilung eines Zusatzpatentes auf die vorliegende  
Anmeldung richten sich gegen den zur Zeit vorliegenden Antrag,  
das Patent des Institutes zu dem auf die Anmeldung I. 47 977 zu  
gehörenden Patent zu erteilen. Nun haben wir bereits für die  
Anmeldung I. 90 797 Antrag auf Erteilung eines selbstständigen  
Patentes gerichtet.

Das Verfahren der vorliegenden Anmeldung besteht  
in einer weiteren Ausbildung der Erfindung jener Anmeldung, so  
wie wir hiermit den Antrag stellen, auf die vorliegende Anmeldung  
ein Zusatzpatent an der genannten Anmeldung zu erteilen.

Durchschlag

1516-1283-5046-1110  
P. 6287

432

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGS-STR. 29, A. R. F.

Patentanwalt

Die weitere Ausbildung des in der älteren Anmeldung geschützten Verfahrens besteht darin, dass zur Herstellung derselben Farbstoffe statt der Leukverbindungen von 1,4-Diarylmethylenaminen Gemische aus diesen Leukverbindungen mit 1,4-Diarylmethylenaminen verwendet werden.

Entsprechend der beantragten Änderung des Zusatzverhältnisses bitten wir die Anmeldeunterlagen wie folgt zu ändern.

Der erste Absatz auf Seite 1 ist zu streichen.

In Zeile 7 auf Seite 1 ist das Wort "gleichfalls" zu streichen.

In Zeile 13-14 auf Seite 1 sind die Worte "weiterhin" und "galestri" zu streichen.

Den Antrag auf Eintragung der Erklärung über eine Erstreckung des Schutzrechtes auf das Protektorat Böhmen und Mähren ziehen wir hiermit zurück.

Sie nehmen an, dass gegen den Bekanntmachungsbeschluss keine Bedenken mehr bestehen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Kleber

gez. Fr...

2 Anlagen  
1 Probe gesendet

434-132-504-4111  
7027

Durchschlag

Reichspatentamt

26. november 1940

829/80  
Karl Kalla

Offenzeichen: 66 410 IVd/22 b

I. G. Farbenindustrie A. G.

Reichspatentamt

26. November 1940

48290  
Patentkelle

Offenzeichen: J 66 410 IVd/22 b

Zumeldert:

Dr. Schlichting

I. G. Farbenindustrie A.G.

Ludwigshafen a. Rh.

Verfahren zur Herstellung von N-substitutionsprodukten des A-Aminoanthracinons und seiner Abkömmlinge

Hauptlaboratorium

Dat. Zeichnen: O.2. 11 989

25.1.41

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend: "Herstellung von N-Substitutionsprodukten des A-Aminoanthracinons und seiner Abkömmlinge", eingegangen am 21. Februar 1940.

Auf die Eingabe vom 30. August 1940.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 22 b durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen drei Monaten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Es ist bekannt, 1,4-Dioxyanthracinone in Form ihrer Leukoverbindungen oder in Gegenwart reduzierender Mittel mit primären Aminen mit aliphatisch gebundener Aminogruppe zu Alkylaminoanthracinonen umzusetzen (vgl. die britischen Patentschriften 15 355 vom Jahre 1908, besonders Beispiel III, Absatz 1 und 268 891, ferner deutsche Patentschrift 543 824, Klasse 22 b, Gruppe 3, Beispiel 2).

Ferner ist es bekannt, Gemische aus 1,4-Dioxyanthracinonen und deren Leukoverbindungen mit demischen primären Amino- und zwar Alkyl- und Arylaminen, zu N-substituierten 1,4-Diaminoanthracinonen umzusetzen (vgl. die amerikanische Patentschrift 1 967 772).

Es ist durch in Sonderbeilage genau erläuterten zur Anlegung bestimmten Vergleichsfärbungen anschaulich zu sehen, daß die nach dem beanspruchten Verfahren erhaltlichen Farbstoffe den aus den britischen Patentschriften 15 355 vom Jahre 1908 und 268 891, aus der deutschen Patentschrift 543 824 und aus der amerikanischen Patent-

Zur Ausfertigung des Bescheides  
Falls bei dem eine schriftliche Anmerkung nicht vorliegt, können wir die Vorvermutung des eine rechtswirksame und geprüfte Urpatent sein bestreuen.

S. 3. e.  
Einfachlesen  
Hst. Pat. 45  
12.1940.50000

Handwritten signature

4021

schrift 1 967 772 bekannten nachstliegenden Farbstoffen in der in der Einleitung hervorgehobenen sicherlichen





weise erzeugen, dass man vor einer 1,4-Dioxyanthrachinon aus-  
 zent und ein zu dessen vollständiger Oxydation in selb-  
 Leuko-Verbindung unzureichend: Menge eines Reduktionsmittels ein-  
 verlei.

Man arbeitet zweckmäßig in Gegenwart von Base- oder  
 Verdünnungsmitteln, z.B. Wasser, aliphatischer Alkohole, Kohlen-  
 wasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen, niedrigmolekulare,  
 aliphatischer Carbonsäuren oder ihrer Ester, Ketone oder  
 Phenylalkohole unter Wassererwärmen. Da die Endstoffe in  
 allgemeinen Fällen keine Leuko-Verbindung enthalten, ist es  
 zweckmäßig, das Umsetzungsmedium ein Zeitlang mit einem Oxy-  
 dationsmittel, z.B. Sauerstoff oder Luft, zu behandeln. Hierbei  
 setzt man zweckmäßig kleine Mengen einer sekundären oder ter-  
 tiären Base wie Piperidin oder Dimethylamin und gegebenenfalls  
 einen Sauerstoffüberträger zu, z.B. ein Kupfer- oder

Man hat zwar schon Leuko-1,4-Dioxyanthrachinon mit  
 einem Katalysator oder mit Gemischen aus Kupfer- oder Kupfer-  
 umgesetzt und vorgeschlagen, die dabei erhaltenen Verbindungen  
 zunächst zum Färben von Acetat-Kunstseide zu verwenden, in ver-  
 gleich zu den bekannten Verbindungen zeichnen sich die neuen  
 Farbstoffe durch ein wesentlich besseres Aufziehvermögen auf  
 Acetatseide und höhere Löslichkeit in organischen Stoffen  
 (Mineralölen, Wachsen, Kunstmasse) aus.

Die in den folgenden Beispielen angegebene Teile sind  
 Gewichtsteile.

#### Beispiel

Eine Mischung von 5 Teilen Leuko-1,4-Dioxyanthrachinon,  
 19 Teilen 1,4-Dioxyanthrachinon, 18 Teilen einer 25-prozentigen

wässriger Methylaminlösung, 10 Teile n-Butylamin und 20 Teile Isobutylalkohol. Wird unter Rühren solange auf etwa 60° erwärmt, bis die Umsetzung beendet ist. Zur Vervollständigung der Farbstoffbildung erhitzt man das Gemisch noch kurze Zeit unter Zuleitung von Luft zum Sieden, lässt es dann abkühlen, wäscht es mit Acetatseide in sehr echten klaren tiefblauen Tönen. Ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn man anstelle des genannten Gemisch von Methylamin und n-Butylamin beispielsweise folgende Mischungen benutzt: Methylamin - Ethylamin, Athylamin - Propylamin, Methylamin - n-Propylamin.

Grünstichig blau färbende Farbstoffe erhält man, wenn man als Ausgangsstoff 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon in Gemisch mit seiner Leukoverbindung anwendet.

Man kann auch von 1,4-Dioxyanthrachinon allein ausgehen und eine zu seiner völligen Umwandlung in die Leukoverbindung ausreichende Menge eines Reduktionsmittels zusetzen, wie Zinkstaub oder Natriumhydrosulfid.

Patentanspr.

Herstellung von Abkömmlingen des 1,4-Diaminoanthrachinons nach Patent.....Anmeldung 1.50797 Ivo/220, dadurch gekennzeichnet, dass man hier auf Gemische aus 1,4-Dioxyanthrachinonen und deren Leukoverbindungen Gemische von mindestens zwei verschiedene primären Aminen mit aliphatisch gebundene Aminogruppen, jedoch nicht gleichzeitig ein primäres Alkylamin und ein primäres Oxalkylamin einwirken lässt.

I.G. PAPPENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

K

G

D

A

R

87

118  
Dec. 1934 - Aug. 1944 Verfahren zur Herstellung von  
ungesättigten Aminosäuren in  
ihrer freien  
Preparation of unsaturated  
amino acids and their ester.

Patent No. 485. - 118

4331

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

6.2.11 95-

D.A. Hauptlabor

An das  
Reichspatentamt  
Berlin

Dr. Hecht H.

Patentabt. KU/Ht. 23. April 1943.

1.65 487 IVc/12c

"Verfahren zur Herstellung von ungesättigten organischen  
Thiosäuren und ihren Estern"

Sir nehmen Bezug auf unsere Eingabe vom 30. Oktober 42.

Sie wie wir hörten, beabsichtigt das Oberkommando der Wehrmacht, für unsere Anmeldungen über die Herstellung von Acrylverbindungen aus Acetylen, Kohlenoxyd oder Carbonylverbindungen und Wasser oder Alkoholen die Geheimhaltung während der Kriegsdauer zu verfügen (siehe unsere Eingabe vom 10. April 1943 in Sachen der Anmeldung 1.65 361 IVc/12c). Da die vorliegende Anmeldung die gleiche Reaktion für Schwefelwasserstoff oder Mercaptane behandelt, darf auch sie während der Kriegsdauer nicht bekannt werden.

Wir bitten deshalb vorerst nochmals um Verlängerung der Ansetzung der Bekanntmachung um 3 Monate, d. i. bis zum 4. August 1943. Pristkarte liegt bei.

Wir hoffen, daß inzwischen die endgültige Verfügung der Wehrmacht erfolgt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT  
gen. Haldemann ppa. Kleber

Pristkarte.

207-3567-3034-423  
P 2207

Durchschlag

27. April 1943

1199  
Reichspatentamt

Erfindungsbüro J 66 487 IVc/12c

Berlin ZBR 61, den 23. April 1943  
Erfinder: Ernst W.-H.  
Erfindung: 17 40 1

4332

die

1199  
Reichspatentamt

Berlin ZIR 61, den 23. April 1942  
Südliche Straße 67-10  
Telefon: 17 45 2

4832

Offenzeichens: J 66 487 IVc/14

Stammort:

an die

I.G. Farbenindustrie

Aktienges.

Ludwigshafen a.Rh.

Zuständige Behörden für die Klassen-  
und Patentrechtlichen Angelegenheiten

Reichspatentamt, Berlin  
Postfach 100, 1000 Berlin  
Telefon: 17 45 2  
Südliche Straße 67-10, Berlin  
Telefon: 17 45 2

Maupfahrschreiben

Der Zeichen...

11 992

12.5.42  
Dr. Hecht

Handwritten: <i>Rechnung</i>
Handwritten: <i>11.992</i>
Handwritten: <i>12.5.42</i>
Handwritten: <i>Dr. Hecht</i>
Handwritten: <i>Zurück</i>

Beschluss

Die Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktienges. in Frankfurt a.M. ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 12 o Gruppe 21 mit der Bezeichnung: "Verfahren zur Herstellung von ungesättigten organischen Thioisuren und ihren Estern".

Anmeldetag ist der 3. Februar 1940.

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

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

Zur Auslegung sind bestimmt:  
Erfindernennung, eingegangen am 27. Dezember 1941,  
Schutzerklärung Böhmen und Mähren, eingegangen am 5. August 1940,  
Beschreibung und 1 Patentanspruch, eingegangen am 27. Dezember 1941.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Dr. Krauß



Angefertigt:

*Hecht*  
Angelegte

Dr.

7. Mai 1942

©.D.S.

Einschreiben

KzI. Pat. 43  
4. 1942. 50000

*MIT 11.5.42*

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

4833

Dr. Hecht

Printed: January 1942

Frist: 1. Januar 1941

O. Z. 1195

2 Hauptlaboratorien

An aa.

Reichspatentes.

Berlin

Patentabt. Fr/Va. den 24. Dez. 1941.

I. 66 457 IVc/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von ungesättigten organischen Thiosäuren und ihren Estern".

Auf den Amtsbescheid vom 5. November 1941.

Mit der von der Prüfungsstelle vorgeschlagenen Fassung der auszulegenden Unterlagen erklären wir uns einverstanden. Wir übersenden in der Anlage Reinschriften einer entsprechend gefassten Neubeschreibung, bei der wir die Umsetzungserzeugnisse dem ersten Vorschlag der Prüfungsstelle entsprechend als "ungesättigte organische Thiosäuren" bezeichnet haben. Im Beispiel 1 wurde der Stabilisator geändert.

Die Anlage zum Bescheid haben wir zurückgehalten, da sie bei der Prüfungsstelle entbehrlich zu sein scheint.

Die Erfindernennung ist beigelegt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Klobar

Anlagen:

- 1 Neubeschreibung (doppelt)
- 1 Erfindererklärung.

360-221-404-421  
P. 227

**Durchschlag**

O. S. 11992

I. 65 497 IVc/12 c.

2. Februar 1940.

Sf. Dezember 1941.  
Fz/Va.Verfahren zur Herstellung von ungesättigten  
organischen Thio Säuren und ihren Estern.

Es ist bekannt, dass man durch Umsetzen von Kohlenoxyd mit Oxygen und Wasser oder mit Alkoholen gesättigte Carbonsäuren oder Carbonsäureester erhält. Derartige Umsetzungen sind beispielsweise beschrieben in Journal of the Chemical Society, London, 1936, Band I, Seiten 358 - 365, und in der britischen Patentschrift 325 475.

Es wurde nun gefunden, dass man ungesättigte organische Thio Säuren und ihre Ester, z.B. Thioacrylsäure  $\text{CH}_2=\text{CHCOSH}$  und deren Ester, erhält, wenn man Acetylen oder ein- oder zwei-seitig substituierte Acetylene und Metallecarbonyle auf Schwefelwasserstoff oder Mercaptane einwirken lässt. Als Metallecarbonyle sind beispielsweise die Carbonyle des Nickels, Kobalts, Eisens, Wolframs und Molybdäns geeignet; besonders vorteilhaft verwendet man Nickelcarbonyl.

Als schwefelhaltige Ausgangsstoffe eignen sich ausser Schwefelwasserstoff ein- oder mehrwertige aliphatische, cycloaliphatische, aromatisch-aliphatische, aromatische und auch heterocyclische Mercaptane, die selbst noch andere Substituenten enthalten können. Beispielsweise seien hier genannt

**Durchschlag**äthylmercaptan.

Äthylmercaptan, Dodecylmercaptan, Thioglykolsäure, Oktodekandithiol-(12,18), Benzylmercaptan, Thiophenol, p-Thiokresol und 2-Mercaptobenzothiazol.

Anstelle von Acetylen kann man auch substituierte Acetylenkohlenwasserstoffe, z.B. Methylacetylen, Dimethylacetylen, Äthylacetylen, Isopropenylacetylen oder Phenylacetylen, anwenden, oder auch Verbindungen der Acetylenreihe, die noch Substituenten enthalten, z.B. Butinol-(3), 3-Methylbutin-1-ol-(3) oder 2-Alkylamino- oder 2-Arylamino-butin-(3)-Verbindungen.

Die Umsetzung wird am zweckmäßigsten in der Weise bewirkt, dass man in flüssiger Phase den Schwefelwasserstoff oder das Mercaptan mit einer Verbindung der Acetylenreihe, z.B. mit Acetylen selbst, erforderlichenfalls unter Überdruck, zusammenbringt und gleichzeitig das Metallcarbonyl, z.B. Nickelcarbonyl, am besten entsprechend der Aufnahme an Acetylen, antropfen lässt. Es ist zweckmäßig, die Umsetzung in einem inerten Lösungsmittel zu bewirken, als solche kommen beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, in manchen Fällen auch Wasser in Betracht. Die Umsetzung liefert meist Wärme, sodass man nach eingetretener Reaktion häufig anfangs kühlen muss, um die günstigste Temperatur einhalten zu können. Die günstigste Umsetzungstemperatur liegt im allgemeinen zwischen etwa 40 bis 70°. Bei tieferer Temperatur sinkt die Umsetzungsgeschwindigkeit, bei höherer besteht die Gefahr, dass unerwünschte Nebenreaktionen die Ausbeute beeinträchtigen. Temperaturen über 100° kommen daher in der Regel nicht in Betracht. Wie bereits erwähnt wurde, kann unter erhöhtem Druck gearbeitet werden. Hier genügt

schon

**Durchschlag**

schon ein Überdruck von 1 at; falls sich ein Mercaptan schwierig

schon ein Überdruck von 1 at; falls sich ein Merkaptan schwierig umsetzen lässt, kann man das Acetylen unter höherem Druck, z.B. 20 at, einwirken lassen. Hierbei wird zweckmäßig in Anwesenheit eines inerten Verdünnungsmittels, wie Stickstoff, gearbeitet.

Um das bei der Umsetzung freiwerdende Metall zu binden, sorgt man zweckmäßig dafür, dass eine Säure anwesend ist. Man kann hier beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure oder auch organische Säuren, wie z.B. niedermolekulare Fettsäuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure, anwenden. Die Säuremenge wird zweckmäßig so bemessen, dass sie zur Bindung des Metalls ausreicht; ein Säureüberschuss schadet meist nicht, in manchen Fällen begünstigt er sogar die Umsetzung. Bei Verwendung zu großer Mengen starker Säuren ist allerdings eine stärkere Polymerisation der gebildeten monomeren ungesättigten Thioverbindung zu befürchten. Bei Verwendung von schwächeren organischen Säuren, z.B. von Essigsäure, reagiert das Metall teilweise mit nicht umgesetzten Merkaptanen unter Bildung von Metallmerkaptiden; bei Verwendung von Schwefelwasserstoff entsteht Metallsulfid.

Mit Merkaptanen setzen sich Acetylen und Metallcarbonyl zu Thioestern der Acrylsäure um, wobei man aus einwertigen Merkaptanen Verbindungen mit einer, aus mehrwertigen Merkaptanen Verbindungen mit mehreren Acrylgruppen erhält.

Wenn die Ausgangsstoffe ausser der Sulfhydrylgruppe noch weitere Substituenten enthalten, z.B. Oxy- oder Aminogruppen, die ebenfalls mit Acetylenen und Metallcarbonylen zu reagieren vermögen, so können neben Thioestergruppen noch Acryl-estergruppen oder Acrylaminogruppen gebildet werden.

Viele der schwefelhaltigen Acrylsäureabkömmlinge

nach

Durchschlag

nach der Erfindung zeigen zur Polymerisation. Es empfiehlt sich

nach der Erfindung neigen zur Polymerisation. Es empfiehlt sich dann, die Umsetzung in Anwesenheit geringer Mengen polymerisationsverhindernder Stoffe auszuführen. Als solche eignen sich z.B. tertiäre Amine, wie N-S-Naphthylpyrrolidin oder mehrwertige Phenole, z.B. Hydrochinon. Die mehrwertigen Phenole reagieren zwar selbst mit Metallecarbonylen und Acetylen; die Umsetzung mit den Schwefelverbindungen geht jedoch rasch vor sich, sodass eine Veränderung der stabilisierenden Wirkung jener Phenole unter den erwähnten Bedingungen praktisch nicht beobachtet wird. In manchen Fällen gelingt es jedoch selbst durch Zusatz solcher Mittel nicht, die Polymerisation während der Umsetzung zu verhindern.

Ungesättigte organische Thioacidsäuren oder deren Ester waren bisher nur durch Umsetzen ungesättigter Carbonsäurechloride mit Kaliumsulfhydrat oder Bleimercaptiden zugänglich, also aus Verbindungen, die zunächst aus ungesättigten Carbonsäuren hergestellt werden müssen. Nach dem vorliegenden Verfahren ist es möglich, ungesättigte organische Thioacidsäuren oder deren Ester unmittelbar aus Verbindungen der Acetylenreihe, also aus technisch besonders leicht zugänglichen Rohstoffen, herzustellen. Dabei ist es überraschend, dass überhaupt eine Umsetzung zwischen den Acetylenen und dem in den Metallecarbonylen gebundenen Kohlenoxyd eintritt, da bei der Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasser Metallecarbonyle schädlich sein sollen und ihre Anwesenheit vermieden werden soll.

Man hat schon Acetylen mit Schwefelwasserstoff oder Mercaptanen umgesetzt, ohne dabei jedoch in Anwesenheit von Metallecarbonylen zu arbeiten. Dementsprechend entstanden bei den bekannten Verfahren keine Thioacidsäuren oder deren Ester, sondern entweder Thioester, oder gesättigte oder un-

Durchschlag

sättigte

sättigte Thioether.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile

sättigte Thioether.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

190 Teile Dodecylmercaptan, 175 Teile Toluol, 46 Teile Eisessig und 2 Teile N-S-Ephthylpyrrolidin werden in einem mit Rührer und Rückflusskühler versehenen Gefäß auf 45° erwärmt. Man läßt langsam 42 Teile Nickelcarbonyl in dem Maße Zutropfen, wie Acetylen, das man unter einem Überdruck von etwa 0,1 at einleitet, verbraucht wird. Die Aufnahme an Acetylen beträgt etwa 26 Teile. Das Gemisch erwärmt sich zunächst, sodass man kühlen muss. Im weiteren Verlauf der Umsetzung wird schwach erwärmt, um eine gleichmäßige Temperatur von 45 bis 50° aufrecht zu erhalten. Nach beendeter Umsetzung läßt man erkalten, filtriert von dem ausgefallenen Gemisch von Nickelacetat und Nickelmercaptid ab und verdampft das Toluol im Vakuum. Aus der zurückbleibenden viskosen schwärzlichen Flüssigkeit werden durch Destillation nach unverändertem Ausgangsstoff 52 Teile einer bei 159 bis 163° und 11 mm Druck siedenden leicht polymerisierenden Flüssigkeit erhalten, die zwecks Stabilisierung mit einigen Kristallen ~~Hydrochinon~~ <sup>Hydrochinon</sup> versetzt wird. Sie enthält bereits eine große Menge von Acrylsäurethiododecylester. Nach dieser ersten Fraktion, die noch durch den Ausgangsstoff voranreinigt ist, erhält man dann 16 Teile einer unter 11 mm bei 174 bis 178° oder unter 0,5 mm bei 113 bis 133° siedenden Fraktion, die reiner monomeres Acrylsäurethiododecylester von der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  ist.

Beispiel 2.

**Durchschlag**

224-221-224-221  
1932

Beispiel 2.

116 Teile Thiophenol, 25 Teile Eisessig, 260 Teile

Beispiel 2.

116 Teile Thiophenol, 25 Teile Eisessig, 260 Teile Toluol und 2 Teile Hydrochinon werden in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise auf 50 bis 55° erwärmt, während man in Anteilen unter dauerndem Nachpressen von Acetylen 42 Teile Nickelcarbonyl einträgt. Die Aufarbeitung geschieht in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Nickelsaisens und Nachwaschen mit Toluol, sowie nach Abdestillieren des Toluols im Vakuum erhält man ein bräunliches Gemisch, das im Vakuum fraktioniert wird. Hierbei erhält man nach einem Vorlauf von Thiophenol 35 Teile einer ersten Fraktion ( $Kp_{10 \text{ mm}} = 118 \text{ bis } 150^\circ$ ) und 25 Teile einer zweiten Fraktion ( $Kp_{10 \text{ mm}} = 150 \text{ bis } 180^\circ$ ). Die erste Fraktion enthält Acrylsäurethiophenylester von der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4$ ; sie ist noch mit Ausgangsstoff verunreinigt. Die zweite Fraktion besteht aus fast reinem Acrylsäurethiophenylester.

Beispiel 3.

In der in Beispiel 1 beschriebenen Weise setzt man 160 Teile p-Thiokresol, 300 Teile Toluol, 2 Teile Hydrochinon, 25 Teile Eisessig mit 42 Teilen Nickelcarbonyl und 25 Teilen Acetylen um. Um die Umsetzung in Gang zu bringen, erhitzt man anfangs auf 62°, später wird die Temperatur auf 55° gesenkt. Bei der Aufarbeitung erhält man 36 Teile einer ersten Fraktion von  $Kp_{7 \text{ mm}} = 123 \text{ bis } 140^\circ$ , die noch Ausgangsstoff enthält, und 40 Teile einer zweiten Fraktion von  $Kp_{7 \text{ mm}} = 141 \text{ bis } 210^\circ$ , die aus dimerem Acrylsäurethio-p-tolyester besteht. Destilliert man das Umsetzungserzeugnis sofort im Hochvakuum, so erhält

man4284-1281-2084-1120  
PAGE 2**Durchschlag**

man den monomeren Acrylsäurethio-p-tolyester von der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$  als unter 0.5 mm bei 68 bis 95° siedende

man den monomeren Acrylsäurethio-p-tolylolester von der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$  als unter 0,5 mm bei 68 bis 95° siedende Fraktion.

Beispiel 4.

Zu einer Lösung aus 126 Teilen Athylmercaptan, 178 Teilen Tetrahydrofuran, 90 Teilen Eisessig und 3 Teilen Hydrochinon gibt man in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise allmählich 32 Teile Nickelcarbonyl und presst Acetylen nach Maßgabe des Verbrauchs auf. Bei einer Umsetzungstemperatur von 45° ist in etwa 1 1/2 Stunden unter Aufnahme von 18 Teilen Acetylen die Umsetzung beendet. Man saugt von dem gebildeten Nickelmercaptid-Niederschlag ab und versetzt das Filtrat in einem Abscheider mit etwa 1000 Teilen Wasser. Das Tetrahydrofuran geht in die wässrige Lösung über. Man schüttelt das Ganze zur Entfernung der Essigsäure mit Natriumbicarbonat und trennt dann die gebildete Ölschicht ab. Nach dem Trocknen des Öls, welches das Umsetzungserzeugnis enthält, mit Natriumsulfat wird es destilliert. Hierbei erhält man 66 Teile einer zwischen 73 und 104° bei Atmosphärendruck übergelenden, im wesentlichen aus Acrylsäurethioäthylester von der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$  bestehenden Fraktion und noch 3 Teile vom Kp. = 105°. Der Destillationsrückstand ist ein Polymerisat.

Beispiel 5.

In einem Rührgefäß vermischt man eine Lösung von 153 Teilen Benzylmercaptan in 520 Teilen Toluol, der zur Stabilisierung 2 Teile Hydrochinon hinzugefügt sind, mit 50 Teilen Eisessig. Man erhitzt auf etwa 45° und gibt langsam 43 Teile Nickelcarbonyl in der in den Beispielen 1, 2 und 3 beschriebenen Weise zu, wobei man gleichzeitig Acetylen nach

Maßgabe**Durchschlag**4304-1263-3008-4120  
P. 2022

Maßgabe der zugefügten Nickelcarbonylmenge einleitet. Es werden etwa 26 Teile Acetylen aufgenommen. Von dem entstandenen Nieder-

7

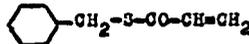
87

4844

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

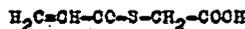
Messgabe der zugefügten Nickelcarbonylmenge einleitet. Es werden etwa 26 Teile Acetylen aufgenommen. Von dem entstandenen Niederschlag saugt man ab, verdampft das Toluol im Vakuum und destilliert den Rückstand im Vakuum. Es gehen bei 94 bis 103° und 0,6 mm 177 Teile Acrylsäurethioäthylester der Formel



über, was einer Ausbeute von 77 % entspricht.

Beispiel 6.

150 Teile Thioglykolsäure werden in 520 Teilen Toluol gelöst und zur Stabilisierung mit 2 Teilen Hydrochinon versetzt. Zu dem Gemisch gibt man 50 Teile Eisessig. Unter Rühren lässt man allmählich 45 Teile Nickelcarbonyl Zutropfen und leitet nach Maßgabe des Carbonylzusatzes Acetylen ein. Es werden etwa 1,17 Mol Acetylen, entsprechend 30,4 Teilen aufgenommen. Man filtriert vom Niederschlag ab und extrahiert ihn mit Aceton. Das Filtrat und der Acetonauszug werden zusammen im Vakuum eingedampft. Der Rückstand besteht aus 135 Teilen eines Gemisches von etwa 90 % der S-Acrylthioglykolsäure der Formel



und etwa 10 % unveränderter Thioglykolsäure, was einer Ausbeute von etwa 82 % entspricht.

Durch Destillation kann die Säure, allerdings unter teilweiser Zersetzung der gebildeten Acrylverbindung, in die reine Verbindung vom Siedebereich 100 bis 120° bei 0,6 mm Hg übergeführt werden.

Beispiel 7.

Bei 0° werden 42 Teile Schwefelwasserstoff in 750 Teilen Tetrahydrofuran gelöst. Zu der Lösung gibt man 2 Teile Hydrochinon und 45 Teile Eisessig und trägt dann 45 Teile

**Durchschlag**

Nickelcarbonyl

4844-1783-4086-4228  
Patent

4842

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Nickelcarbonyl ein. Gleichzeitig leitet man Acetylen bei 5° bis bis 5° ein, wobei etwas weniger als 1 Mol (etwa 22 Teile) Acetylen aufgenommen wird. Das beim Zerfall des Nickelcarbonyls in Freiheit gesetzte Nickel setzt sich mit einem Teil des Schwefelwasserstoffs

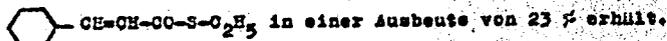
## I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN 1898.

Patentabteilung

Nickelcarbonyl ein. Gleichzeitig leitet man Acetylen bei 3° bis bis 5° ein, wobei etwas weniger als 1 Mol (etwa 22 Teile) Acetylen aufgenommen wird. Das beim Zerfall des Nickelcarbonyls in Freiheit gesetzte Nickel setzt sich mit einem Teil des Schwefelwasserstoffs um, sodass Nickelsulfid entsteht. Vom Nickelsulfid wird abgesaugt und das Tetrahydrofuran im Vakuum verdampft. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert, wobei bei 10 mm und 22° 15 Teile übergehen, die aus einem Gemisch von Eisessig und Thioacrylsäure bestehen. Als Nebenprodukt entsteht noch in sehr geringer Menge ein kristallines Körper unbekannter Struktur von masserart widerwärtigem Geruch, der wahrscheinlich aus 6 Mol Thioacrylsäure durch Abspaltung von Kohlenoxysulfid und Schwefelwasserstoff entsteht.

Beispiel 8.

Zu einer Lösung von 31 Teilen Äthylmercaptan, 31 Teilen Phenylacetylen, 1 Teil Hydrochinon und 22 Teilen Eisessig in 70 Teilen Benzol lässt man bei 50° 22 Teile Nickelcarbonyl tropfen. Die Mischung wird noch 5 Stunden bei 40 - 50° gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Umsetzungsgemisch destilliert, wobei man als Hauptfraktion den unter 1 mm Druck zwischen 120 bis 140° siedenden 2-Phenyl-acrylsäurethioäthylester von der Formel

Beispiel 9.

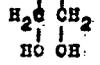
Zu einer Lösung von 31 Teilen Äthylmercaptan, 43 Teilen Butin-2-diol-(1,4), 15 Teilen Eisessig und 1 Teil Hydrochinon in 70 Teilen Benzol lässt man bei 50° 22 g Nickelcarbonyl tropfen. Man rührt weitere 6 Stunden bei 50° und filtriert. Bei der Vakuumdestillation erhält man als Hauptfraktion den  $\alpha$ , $\beta$ -Dimethylol-acrylsäurethioäthylester ( $Kp_2 = 142 - 147^\circ$ ) von der

Formel**Durchschlag**4842-123-2284-123  
7/22/37

4843

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN 18954.  
Patentabteilung

Formel  $O_2H_5-S-CO-C=OH$ . Die Ausbeute beträgt 15 %.



Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von ungesättigten organischen Thioäuren und ihren Estern, dadurch gekennzeichnet, dass man Acetylen oder ein- oder zweiseitig substituierte Acetylene und Metalloxyde auf Schwefelwasserstoff oder Mercaptane in der Wärme, zweckmäßig in Anwesenheit von anorganischen oder organischen Säuren und Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, notfalls unter Druck, einwirken lässt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

*gez. i. V. Saldel*

*gez. ppa. Klobner*

Doppelt.

Durchschlag

4804-1703-0004-1120  
P. 2027

1934 7.2

Dr. Klobner  
4843

Reichspatentamt

Berlin 23 61; 17a  
Postfach Straße 47-103  
Telefon: 17 28 71

5. November 1941

Dr. Hecht  
484

Patentnummer: 66 487 IVc/12 o

Name des Erfinders:

Zusätzliche Angaben für die Eintragung  
und die Patenterteilung.

Erfindungsgegenstand: ...  
Befähigt: ...

in  
I. G. Farbenindustrie  
Akt.-Ges.

in Ludwigshafen a. Rh.

*Handwritten:* Hauptlaboratorium

*Handwritten:* Dr. Hecht

Der Zeichner: O. G. 11 992 K., Va

*Handwritten:* ...

Auf die Eingabe vom 23. August 1941.

Es ist noch zu überprüfen, ob man die herstellbaren Verbindungen entweder als "ungesättigte organische Thio-säuren" oder als "ungesättigte Thiogarbonensäuren" zweckmäßig bezeichnet.

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

Für die auszulegenden Unterlagen wird die aus den Anlagen ersichtliche Fassung vorgeschlagen. Mit den Änderungen wolle sich die Anmelderin binnen e i n e m M o n a t einverstanden erklären und zwei Heftschriften einreichen. Kann das Einverständnis nicht ausgesprochen werden, so ist der Widerspruch eingehend zu begründen.

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

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungestelle für Klasse 12 o

*Handwritten:* G. Krauß  
Krauß

*Vertical handwritten note:* ...

*Vertical handwritten note:* Falls die darin eine schriftliche Aenderung nicht vorliegt, können wir die Verantwortung für eine rechtzeitige und gründliche Erledigung nicht übernehmen.

*Vertical handwritten note:* Patentabteilung, 0.12.41

G. D. G.

Einschreiben

Hst. Pat. 45  
10.1941.50000

*Stamp:* 9. Dez. 1941 Ph/

*Handwritten:* ...



1199:

Anstelle von Acetylen kann man auch substituierte Acetylenkohlenwasserstoffe, z.B. Methylacetylen, Dimethylacetylen, Äthylacetylen, Isopropenylacetylen oder Phenylacetylen, anwenden, oder auch Verbindungen der Acetylenreihe, die noch Substituenten enthalten, z.B. Butinol-3, 3-Methylbutin-1-ol-3 oder 2-Alkylamino- oder 2-Arylamino-3-Verbindungen.

Die Umsetzung wird am zweckmäßigsten in der Weise bewirkt, dass man in flüssiger Phase den Schwefelwasserstoff oder das Merkaptan mit einer Verbindung der Acetylenreihe, z.B. mit Acetylen selbst, erforderlichenfalls unter Überdruck, zusammenbringt und gleichzeitig das Metallcarbonyl, z.B. Nickelcarbonyl, am besten entsprechend der Aufnahme an Acetylen, zutropfen lässt. Es ist zweckmäßig, die Umsetzung in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel zu bewirken; als solche kommen beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, in manchen Fällen auch Wasser in Betracht. Die Umsetzung liefert meist Wärme, sodass man nach eingetretener Reaktion häufig anfangs kühlen muss, um die günstigste Temperatur <sup>im</sup> innehalten zu können. Die günstigste Umsetzungstemperatur liegt im allgemeinen zwischen etwa 40 bis 70°. Bei tieferer Temperatur sinkt die Umsetzungsgeschwindigkeit, bei höherer besteht die Gefahr, dass unerwünschte Nebenreaktionen die Ausbeute beeinträchtigen. Temperaturen über 100° kommen daher in der Regel nicht in Betracht. Wie bereits erwähnt <sup>man</sup> kann unter erhöhtem Druck gearbeitet werden. Hier genügt schon ein Überdruck von 1 <sup>at</sup> ~~atm~~; falls sich ein Merkaptan schwierig umsetzen

1199:

umsetzen lässt, kann man das Acetylen unter höherem Druck, z.B. 20 <sup>atm.</sup> ~~atm.~~, einwirken lassen. Hierbei wird zweckmäßig in Anwesenheit eines inerten Verdünnungsmittels, wie Stickstoff, gearbeitet.

Um das bei der Umsetzung freiwerdende Metall zu binden, sorgt man zweckmäßig dafür, dass eine Säure anwesend ist. Man kann hier beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure oder auch organische Säuren, wie z.B. niedermolekulare Fettsäuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure, anwenden. Die Säuremenge <sup>muss quantitativ</sup> ~~ist so~~ <sup>so</sup> ~~besten so groß~~, dass sie zur Bindung des Metalls ausreicht; ein Säureüberschuss schadet meist nicht, in manchen Fällen begünstigt er sogar die Umsetzung. Bei Verwendung zu großer Mengen starker Säuren ist allerdings eine stärkere Polymerisation der gebildeten monomeren ungesättigten Thioverbindung zu befürchten. Bei Verwendung von schwächeren organischen Säuren, z.B. von Essigsäure, reagiert das Metall teilweise mit nicht umgesetzten Mercaptanen unter Bildung von Metallmercaptiden; bei Verwendung von Schwefelwasserstoff entsteht Metallsulfid.

Mit Mercaptanen setzen sich Acetylen und Metallcarbonyl zu Thioestern der Acrylsäure um, wobei man aus einwertigen Mercaptanen Verbindungen mit einer, aus mehrwertigen Mercaptanen Verbindungen mit mehreren Acrylgruppen erhält.

Wenn die Ausgangsstoffe <sup>die</sup> ~~ausser~~ der Sulphydrylgruppe noch weitere Substituenten enthalten, <sup>die</sup> ~~wie~~ z.B. Oxy- oder Aminogruppen, ebenfalls mit Acetylenen und Metallcarbonylen zu reagieren vermögen, so können neben Thioestergruppen noch Acryl-estergruppen oder Acrylaminogruppen gebildet werden.

Viele

1199:

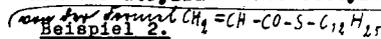
Viele der schwefelhaltigen Acrylsäureabkömmlinge nach der vorliegenden Erfindung neigen zur Polymerisation. Es empfiehlt sich dann, die Umsetzung in Anwesenheit geringerer Mengen polymerisationsverhindernder Stoffe auszuführen. Als solche eignen sich z.B. tertiäre Amine, wie N-β-Naphthylpyrrolidin oder mehrwertige Phenole, wie z.B. Hydrochinon. Die mehrwertigen Phenole reagieren zwar selbst mit Metallcarbonylen und Acetylen; die Umsetzung mit den Schwefelverbindungen geht jedoch rasch vor sich, sodass eine Veränderung der stabilisierenden Wirkung jener Phenole unter den erwähnten Bedingungen praktisch nicht beobachtet wird. In manchen Fällen gelingt es jedoch selbst durch Zusatz solcher Mittel nicht, die Polymerisation während der Umsetzung zu verhindern.

Die in nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile

#### Beispiel 1.

190 Teile Dodecylmercaptan, 175 Teile Toluol, 46 Teile Eisessig und 2 Teile N-β-Naphthylpyrrolidin werden in einem mit Rührer und Rückflusskühler versehenen Gefäß auf 45° erwärmt. Man lässt langsam 42 Teile Nickelcarbonyl in dem Maße zutropfen, wie Acetylen, das <sup>unter</sup> einem Überdruck von etwa 0,1 <sup>at</sup> atm. einge-  
leitet wird, verbraucht wird. Die Aufnahme an Acetylen beträgt etwa 26 Teile. Das Gemisch erwärmt sich zunächst, sodass man kühlen muss. Im weiteren Verlauf der Umsetzung wird schwach erwärmt, um eine gleichmäßige Temperatur von 45 bis 50° aufrecht zu erhalten.

erhalten. Nach beendeter Umsetzung lässt man erkalten, filtriert von dem ausgefallenen Gemisch von Nickelacetat und Nickelmerkaptid ab und verdampft das Toluol im Vakuum. Aus der zurückbleibenden viskosen schwärzlichen Flüssigkeit werden durch Destillation nach unverändertem Ausgangsstoff 52 Teile einer bei 159 bis 163° und 11 mm Druck siedenden leicht polymerisierenden Flüssigkeit erhalten, die zwecks Stabilisierung mit einigen Kristallen Methylenblau versetzt wird. Sie enthält bereits eine große Menge von Acrylsäurethiododecylester. Nach dieser ersten Fraktion, die noch durch den Ausgangsstoff unreinigt ist, erhält man dann 16 Teile einer unter 11 mm bei 174 bis 178° oder unter 0,5 mm bei 113 bis 133° siedenden Fraktion, die reiner monomerer Acrylsäurethiododecylester ist.



116 Teile Thiophenol, 25 Teile Eisessig, 260 Teile Toluol und 2 Teile Hydrochinon werden in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise auf 50 bis 55° erwärmt, während man in Anteilen unter dauerndem Nachpressen von Acetylen 42 Teile Nickelcarbonyl einträgt. Die Aufarbeitung geschieht in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Nickelsalzes und Nachwaschen mit Toluol, sowie nach Abdestillieren des Toluols im Vakuum erhält man ein bräunliches Gemisch, das im Vakuum fraktioniert wird. Hierbei erhält man nach einem Vorlauf von Thiophenol 35 Teile einer ersten

ersten Fraktion (Kp. 10 mm = 118 bis 150°) und 23 Teile einer zweiten Fraktion (Kp. 10 mm = 150 bis 180°). Die erste Fraktion <sup>von der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2$</sup>  enthält Acrylsäurethiophenylester, sie ist noch mit Ausgangsstoff verunreinigt. Die zweite Fraktion besteht aus fast reinem Acrylsäurethiophenylester.

#### Beispiel 3.

In der in Beispiel 1 beschriebenen Weise setzt man 160 Teile p-Thiokresol, 300 Teile Toluol, 2 Teile Hydrochinon, 25 Teile Eisessig mit 42 Teilen Nickelcarbonyl und 25 Teilen Acetylen um. Um die Umsetzung in Gang zu bringen, erhitzt man anfangs auf 62°, später wird die Temperatur auf 55° gesenkt. Bei der Aufarbeitung erhält man 36 Teile einer ersten Fraktion vom Kp. 7 mm = 123° bis 140°, die noch Ausgangsstoff enthält, und 40 Teile einer zweiten Fraktion vom Kp. 7 mm = 141 bis 210°, die aus dimerem Acrylsäurethio-p-tolyester besteht. Destilliert man das Umsetzungserzeugnis sofort im Hochvakuum, so erhält man <sup>von der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2$</sup>  den monomeren Acrylsäurethio-p-tolyester als unter 0,5 mm bei 68 bis 95° siedende Fraktion.

#### Beispiel 4.

Zu einer Lösung aus 126 Teilen Äthylmerkaptan, 178 Teilen Tetrahydrofuran, 50 Teilen Eisessig und 3 Teilen Hydrochinon gibt man in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise allmählich 32 Teile Nickelcarbonyl und presst Acetylen nach Maßgabe des Verbrauchs auf. Bei einer Umsetzungstemperatur von 45° ist in etwa 1 1/2 Stunden unter Aufnahme von 18 Teilen

Acetylen

4851

- 7 -

11992

Acetylen die Umsetzung beendet.

Man saugt von dem gebildeten Nickelmercaptid-Nieder-  
schlag ab und versetzt das Filtrat in einem Abscheider mit etwa  
1000 Teilen Wasser. Das Tetrahydrofuran geht in die wässrige  
Lösung über. Man schüttelt das Ganze zur Entfernung der Essig-  
säure mit Natriumbicarbonat und trennt dann die gebildete Öl-  
schicht ab. Nach dem Trocknen des Öls, <sup>unlöslich</sup> ~~das~~ das Umsetzungserzeugnis  
enthält, mit Natriumsulfat, wird <sup>es</sup> destilliert. Hierbei erhält man  
66 Teile einer zwischen 75 und 104° bei Atmosphärendruck über-  
gehenden, im wesentlichen <sup>von der Formel</sup>  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_5$  bestehenden  
Fraktion und noch 3 Teile vom Kp. = 105°. Der Destillations-  
rückstand ist ein Polymerisat.

[[ Beispiel 5-7 P.A. 243 663/47 ]] [ Beispiel 8-9 P.A. 200 534/41 ]

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Thio<sup>carbon</sup>säuren  
und ihren Estern, dadurch gekennzeichnet, dass man Acetylen  
oder ein- oder zweiseitig substituierte Acetylene und Metall-  
carbonyle auf Schwefelwasserstoff oder Mercaptane <sup>in der Molar</sup> zweckmäßig  
~~in Anwesenheit der Säuren~~ <sup>in Anwesenheit von Säuren</sup> einwirken lässt.

*(mit Lösungsmittel oder Verdünnungsmitteln)*

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

P. A. 243 663

4852

87

P. A. 243.663

4852

Hauptlaboratorium

O. 2. 11992

An den  
Reichspatentamt,  
Berlin.

Patentabt. 7x/Va.

13. April 1940.

I. 64 437 IVa/12 a.

"Verfahren zur Herstellung von ungesättigten  
Thioestern und ihren Salzen".

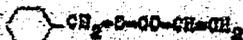
Vir bitten, die nachstehenden Beispiele in unsere  
Anmeldung aufzunehmen. Sie erläutern die Umsetzung der in der  
Beschreibung bereits erwähnten Methylthioglykolsäure und  
Benzylthioester und des Schwefelwasserstoffs mit Acetylen und  
einem Metallecarbonyl.

«Beispiel 1»

In einem Rührgefäß vermischt man eine Lösung von  
157 Teilen Benzylthioester in 520 Teilen Toluol, der zur  
Stabilisierung 2 Teile Hydrochinon hinzugefügt sind, mit  
50 Teilen Essigsäure. Man erwärmt auf etwa 45° und gibt langsam  
47 Teile Nickelcarbonyl in der in den Beispielen 1, 2 und 3  
beschriebenen Weise zu, wobei man gleichzeitig Acetylen nach  
Zugabe der angefügten Nickelcarbonylmenge einleitet. Es werden  
etwa 25 Teile Acetylen aufgenommen. Von dem entstehenden  
Niederschlag saugt man ab, verdampft das Toluol im Vakuum  
und destilliert den Rückstand im Vakuum. Dabei gehen bei  
ca. 0,8 mm bei 54 bis 105° 157 Teile Thiobenzylthioester

Sax

der Formel



hier, was einer Ausbeute von 77 % entspricht.

Beispiel 6:

150 Teile Thio glykolsäure werden in 520 Teilen Schmelz gelöst und zur Stabilisierung mit 2 Teilen Hydrochinon versetzt. In das Gemisch gibt man 50 Teile Eisessig. Unter Rühren lässt man allmählich 45 Teile Nickelcarboxyl antropfen und leitet nach Zugabe des Carboxylzusatzes Acetylen ein. Es werden etwa 1,17 Mol Acetylen, entsprechend 30,4 Teilen aufgenommen. Man filtriert vom Niederschlag ab und extrahiert ihn mit Aceton. Das Filtrat und der Acetonauszug werden zusammen im Vakuum eingedampft. Der Rückstand besteht aus 139 Teilen eines Gemisches von etwa 90 % der S-Acetylthio glykolsäure der Formel



und etwa 10 % unveränderter Thio glykolsäure, was einer Ausbeute von etwa 82 % entspricht.

Durch Destillation kann die Säure, allerdings unter teilweiser Zersetzung der gebildeten Acetylverbindung, in die reine Verbindung vom Siedebereich 100 bis 120° bei 0,6 mm Hg übergeführt werden.

Beispiel 7:

Bei 0° werden 42 Teile Schwefelwasserstoff in 750 Teilen Tetrahydrofuran gelöst, und in der Lösung gibt man 2 Teile Pyridin und 45 Teile Eisessig und trägt dann 45 Teile Nickelcarboxyl ein. Gleichzeitig leitet man Acetylen bei 5°

ein

E

T

Y

Z

4854  
1899

- 3 -

bis 5° ein, wobei etwas weniger als 1 Mol (etwa 22 Teile)  
Acetylen aufgenommen wird. Das beim Zerfall des Nickelcarbonyls  
in Freiheit gesetzte Nickel setzt sich mit einem Teil des  
Schwefelwasserstoffs um, sodass ein Nickelsulfid entsteht.  
Von Nickelsulfid wird abgedunstet und das Tetrahydrofuran in  
Vakuum verdunstet. Der Rückstand wird in Vakuum destilliert,  
wobei bei 10 mm und 22° 15 Teile übergehen, die aus einem  
Gemisch von Essigsäure und Thioacrylsäure bestehen. Als Neben-  
produkt entsteht noch in sehr geringer Menge ein kristalliner  
Körper unbekannter Struktur von äußerst widerwärtigen Geruch,  
der wahrscheinlich aus 6 Mol Thioacrylsäure durch Abspaltung  
von Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff entsteht. >>>

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Resultat.

P. A. 600 034

4855

9. A. 6 00 034

4855

C. 2. 11992

1.66 497 IV/13. 9.

23. August

1941.  
27/Va.

K O R R E K T U R

Auf Seite 1 bitten wir, vor dem 1. Absatz einzufügen:  
<Es ist bekannt, dass man durch Umsetzen von Kohlenoxyd mit Olefinen und Wasser oder mit Alkoholen gesättigte Carbonsäuren oder Carbonsäureester erhält, Derartige Umsetzungen sind beispielsweise beschrieben in Journal of the Chemical Society, London, 1936, Band I, Seiten 358 - 363, und in der britischen Patentschrift 323 479.>

In der 1. Zeile des bisherigen Absatzes 1 bitten wir, hinter "wurde" einzufügen "aus".

Auf Seite 4 bitten wir, hinter dem ersten Absatz einzufügen:

<Ungesättigte Thioäuren oder deren Ester waren bisher nur durch Umsetzen ungesättigter Carbonsäurechloride mit Kaliumsulphydrat oder Bleiacrylaten zugänglich, also aus Verbindungen, die zunächst aus ungesättigten Carbonsäuren hergestellt werden müssen. Nach dem vorliegenden Verfahren ist es möglich, ungesättigte Thioäuren oder deren Ester unmittelbar aus Verbindungen der Acetylenreihe, also aus technisch besonders leicht zugänglichen Rohstoffen, herzustellen. Dabei ist es überraschend, dass überhaupt eine Umsetzung zwischen den Acetylen und dem in den Metallcarboxylaten gebundenen Kohlenoxyd eintritt, da bei der Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasser

Metallcarboxylate

übernehmend, dass überhaupt eine Umsetzung zwischen dem Acetylen  
und dem in den Metallcarboxylen gebundenen Kohlenoxyd eintritt,  
da bei der Umsetzung von Oxidieren mit Kohlenoxyd und Wasser

Metallcarboxyle

- 3 -

11992 4856

Metallcarboxyle schädlich sein sollen und ihre Anwesenheit  
vermieden werden soll.

Man hat schon Acetylen mit Schwefelwasserstoff oder  
Kupferacetat umgesetzt, ohne dabei jedoch in Anwesenheit von  
Metallcarboxylen zu arbeiten. Dementsprechend entstanden bei  
den bekannten Verfahren keine Thioesterkohlenäuren oder deren Ester,  
sondern entweder Thioacetaldehyd oder gesättigte oder ungesättigte  
Thioether. >>

In der letzten Zeile des Beispiels 1 bitten wir, vor  
"ist" einzufügen: "von der Formel  $CH_3-SH-CO-S-O_{12}H_{25}$ ".

In der dritten Zeile von Seite 6 bitten wir, vor dem  
Strichpunkt (1) einzufügen: "von der Formel  $CH_3-CH-CO-S$  ".

In der vorletzten Zeile von Beispiel 2 bitten wir,  
vor "als" einzufügen: "von der Formel  $CH_3-SH-CO-S$    $CH_3$ ".

Auf Seite 7 bitten wir, in Zeile 10 vor "bestehen"  
einzufügen: "von der Formel  $CH_3-SH-CO-S-O_{12}H_{25}$ ".

Hierzu bitten wir, folgende Beispiele aufzunehmen:

Beispiel 81

In einer Lösung von 21 Teilen Äthylmercaptan, 51 Teilen  
Phenylacetylen, 1 Teil Hydrochinon und 22 Teilen Nicotin in  
70 Teilen Benzol lässt man bei 50° 22 Teile Nickelcarboxyl  
tropfen, <sup>in Benzol</sup> das Gemisch wird noch 5 Stunden bei 40 - 50° gerührt.  
Nach dem Filtrieren wird das Umsetzungsprodukt destilliert,  
wobei man die Hauptfraktion des unter 1 mm Druck zwischen 120  
bis 140° siedenden S-Phenyl-acrylsäureäthyläthylester von der  
Formel   $-CH=CH-CO-S-O_{12}H_{25}$  in einer Ausbeute von 25 % erhält.

Beispiel 82

Beispiel 21

In einer Lösung von 31 Teilen Ethylacrylat, 45 Teilen Butin-3-diol-(2,4), 15 Teilen Essigsäure und 1 Teil Hydrochinon in 70 Teilen Benzol lässt man bei 50° 22 g Nickelcarbonyl tropfen. Man rührt weitere 6 Stunden bei 50° und filtriert. Bei der Vakuumdestillation erhält man als Hauptfraktion den  $\alpha$ , $\beta$ -Dimethylacrylsäureäthylester ( $K_p = 142 - 147^\circ$ ) von der Formel  $C_2H_5-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)-CH_3$ . Die Ausbeute beträgt 15 %.



J. G. FARBENINDUSTRIEN AKTIENGESELLSCHAFT

Vorsatz

4000  
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Frist: 2. Dezember 1941

δ Hauptlaboratorium

O.I. 11992

In das

Reichspatentamt,

Berlin.

24. Nov. 1941

*Dr. F. Hecht  
H. Gassenmüller*

Patentabt. Pr/Va. den 24. Nov. 1941.

I. 66 487 IVq/12 o.

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

Auf den Amtsbescheid vom 17. September 1941.

In Nachgang zu unserer Eingabe vom 23. August d. J. m.  
Übersenden wir mit gleicher Post die Endstoffproben nach den  
Beispielen 1 bis 5 sowie 6 und 9. Von einer Übersendung der  
Proben nach Beispielen 6 und 7 möchten wir wegen des ausser-  
ordentlich unangenehmen Geruches dieser Stoffe absehen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Haldemann

gez. A. V. Krzikalla

Anlage:

1 Endstoffprobenverzeichnis

7 Endstoffproben (gesondert).

3000-2751-4234-421  
P. 2007

**Durchschlag**

4859  
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

4859

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

Va. 13.9.41 Dr.Gm/fr. 26.Sept.1941.

O.Z. 11992 - I.66 487 IVc/12 o."V.a.H.von ungesättigten Thioskuren u.ihren Estern".

Verfügung des Reichspatentamts vom 17.Sept.1941.

Auf das Schreiben des Reichspatentamts vom 17.9.41 teilen wir Ihnen mit, dass wir zur Zeit damit beschäftigt sind, die Ausgangsmaterialien für Beispiel 1 und 5 herzustellen. Da wir jedoch durch andere kriegswichtige Arbeiten dauernd in Anspruch genommen sind, können wir den vom Reichspatentamt für die Ablieferung der Proben vorgeschriebenen Termin auf keinen Fall einhalten. Wir bitten Sie deshalb um eine Verlängerung dieser Frist auf mindestens 4 Wochen nachsuchen zu wollen. Was das Beispiel 6 anbelangt, teilte uns die Herstellerin der Thioglykolsäure mit, dass sie zur Zeit nicht in der Lage ist dieselbe zu liefern. Wir sehen uns deshalb leider gezwungen, die Herstellung der Substanzprobe für Beispiel 6 auf unbestimmte Zeit zu verschieben.

gez. Gassenmeier

" Ht(echt)

" R(appe)

200 200-01  
7027**Durchschlag**

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4860

Patentabteilung

Frist: 25. ~~August~~ <sup>August</sup> 1941

23. Aug. 1941

Ø Hauptlaboratorium

*Bitte noch Proben für die Beispiele 7-9.*

O.Z. 11992

An das

Reichspatentamt,

Berlin.

*Dr. Hoelt*  
*Dr. H. H. H.*  
*Dr. H. H. H.*

*1, 5, 6, 7, 8, 9*

*2, 3, 4, 8, 9*

Patentabf. Fr/Va. den 13. August 1941.

I. 66 487 IVc/12 o.

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

Auf den Amtsbescheid vom 22. Juli 1940.

In der Anlage übersenden wir einen Nachtrag zur Beschreibung, der den Stand der Technik schildert und die erfinderischen Merkmale des Anmeldegegenstands hervorhebt. Der Nachtrag enthält ferner zwei weitere Beispiele für die Umsetzung verschiedenartig substituierter Acetylene mit Mercaptanen. Die Unterlagen enthalten nun Beispiele für hoch- und niedermolekulare aliphatische Mercaptane, für arylaliphatische und aromatische Mercaptane, für Schwefelwasserstoff und für eine Thio-carbonsäure, sowie für verschiedenartige Verbindungen der Acetylenreihe. Damit ist die Durchführbarkeit der Erfindung in einem ganz breiten Umfang bewiesen worden, und wir bitten die Prüfungsstelle, keine weiteren Beispiele zu verlangen, die doch grundsätzlich nichts anderes zeigen könnten als das bereits durch zahlreiche Beispiele Erläuterte.

Die von der Prüfungsstelle für die Beispiele verlangten Formeln sind ebenfalls in der Anlage enthalten.

Die Substanzproben übersenden wir mit gleicher Post mit Ausnahme der nach Beispiel 1, die neu hergestellt werden muss.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlagen:

- 1 Nachtrag (doppelt)
- Substanzproben für
- Beispiele ~~2-9~~ (Beispiele) 2-6, 8-9
- 1 Substanzprobenverzeichnis

*gez. Holdmann PPA. Klüber*

23. Aug. 1941

*PPA*

**Durchschlag**

2377-1024-1000-001

4860

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

O. 2. 11992

I. 66 487 IVc/12 G.23. August 1941.  
Fr/Va.H a c h t r a g :

Auf Seite 1 bitten wir, vor dem 1. Absatz einzufügen:

"Es ist bekannt, dass man durch Umsetzen von Kohlenoxyd mit Olefinen und Wasser oder mit Alkoholen gesättigte Carbonsäuren oder Carbonsäureester erhält. Derartige Umsetzungen sind beispielsweise beschrieben im Journal of the Chemical Society, London, 1936, Band 1, Seiten 358 - 369, und in der britischen Patentschrift 323 475."

In der 1. Zeile des bisherigen Absatzes 1 bitten wir, hinter "wurde" einzufügen "man".

Auf Seite 4 bitten wir, hinter den ersten Absatz einzufügen:

"Ungesättigte Thio Säuren oder deren Ester waren bisher nur durch Umsetzen ungesättigter Carbonsäurechloride mit Kaliumsulfhydrat oder Bleimercaptiden zugänglich, also aus Verbindungen, die zunächst aus ungesättigten Carbonsäuren hergestellt werden müssen. Nach dem vorliegenden Verfahren ist es möglich, ungesättigte Thio Säuren oder deren Ester unmittelbar aus Verbindungen der Acetylenreihe, also aus technisch besonders leicht zugänglichen Rohstoffen, herzustellen. Dabei ist es überraschend, dass überhaupt eine Umsetzung zwischen den Acetylenen und dem in den Metallcarbonylen gebundenen Kohlenoxyd eintritt, da bei der Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasser

Metallcarbonyl**Durchschlag**

277-1974-234-01

4862

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

11992

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

Patentabteilung

Metallcarbonyle schädlich sein sollen und ihre Anwesenheit vermieden werden soll.

Man hat schon Acetylen mit Schwefelwasserstoff oder Mercaptanen umgesetzt, ohne dabei jedoch in Anwesenheit von Metallcarbonylen zu arbeiten. Dementsprechend entstanden bei den bekannten Verfahren keine Thiocarbonylsäuren oder deren Ester, sondern entweder Thioacetaldehyd oder gesättigte oder ungesättigte Thioäther."

In der letzten Zeile des Beispiels 1 bitten wir, vor "ist" einzufügen: "von der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ ".

In der dritten Zeile von Seite 6 bitten wir, vor dem Strichpunkt (!) einzufügen: "von der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4$ ".

In der vorletzten Zeile von Beispiel 3 bitten wir, vor "als" einzufügen: "von der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ ".

Auf Seite 7 bitten wir, in Zeile 10 vor "bestehen" einzufügen: "von der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ ".

Weiterhin bitten wir, folgende Beispiele aufzunehmen:

Beispiel 8:

Zu einer Lösung von 31 Teilen Äthylmercaptan, 51 Teilen Phenylacetylen, 1 Teil Hydrochinon und 22 Teilen Eisessig in 70 Teilen Benzol lässt man bei 50° 22 Teile Nickelcarbonyl tropfen. Das Ganze wird noch 5 Stunden bei 40 - 50° gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Umsetzungsgemisch destilliert, wobei man als Hauptfraktion den unter 1 mm Druck zwischen 120 bis 140° siedenden S-Phenyl-acrylsäure-thioäthylester von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$  in einer Ausbeute von 23 % erhält.

Beispiel 9:**Durchschlag**277-1974-524-41  
P. 2027

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

Patentabteilung

Beispiel 9:

Zu einer Lösung von 31 Teilen Äthylmercaptan, 49 Teilen

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4863

Patentabteilung

Beispiel 9:

Zu einer Lösung von 31 Teilen Äthylmercaptan, 49 Teilen Butin-2-diol-1,4, 15 Teilen Eisessig und 1 Teil Hydrochinon in 70 Teilen Benzol lässt man bei 50° 22 g Nickelcarbonyl tropfen. Man rührt weitere 6 Stunden bei 50° und filtriert. Bei der Vakuumdestillation erhält man als Hauptfraktion den  $\alpha, \beta$ -Dimethylol-acrylsäure-thioäthylester ( $K_p = 142 - 147^\circ$ ) von der Formel  $C_2H_5-S-CO-C-OH$ . Die Ausbeute beträgt 15 %.



I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdsmann ppa. Kleber

Dorsalt:

2175-1974-224-421  
F. 1932

**Durchschlag**

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4864

Hauptlaboratorium

4864

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

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

20. AUG. 1941

P. 6.8.40  
Bl. 29.5.41  
V/Zl. 8.7.41

Dr.-Gm/B. 19. August 1941

D.P.-Ann. J. 66 487 IVo/12 o - O.Z. 11 992.  
Antbescheid des Prüfers vom 22.7.1940.

Auf den Bescheid des Prüfers vom 22. 7. 1940 haben wir folgendes zu erwidern:

Was die entgegengehaltene britische Patentschrift 325 475 anbelangt, beschreibt diese ein Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonsäuren und deren Ester durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkohole bei Anwesenheit von verschiedenen Katalysatoren, bestehend aus Cer- und Antimonsäuren, wobei dem Kohlenoxyd verschiedene Zusätze wie Wasserstoff, Stickoxyde und Wasserdampf zugegeben werden. Das Gasgemisch wird mit dem betreffenden Alkohol bei hohem Druck über den Katalysator geleitet und die entstehende Säure abgezogen.

Aus dem genannten ist ersichtlich, dass das Verfahren nach der englischen Patentschrift sowohl was die Ausgangsstoffe und Reaktionsbedingungen wie auch was die Endprodukte anbelangt von unserer Anmeldung vollkommen verschieden ist.

In der angeführten Literaturstelle: Journal of the Chemical Society London 1926, Seite 358 - 365 sind weitere Umsetzungen der in B.P. 325 475 beschriebenen Art angeführt, z.B. mit Isobutylalkohol u.s.w.

In dem entgegengehaltenen DRP. 625 660 wird die Umsetzung von Acetylen mit Schwefelwasserstoff beschrieben, wobei man je nach den Reaktionsbedingungen und angewandten Lösungsmitteln aus Acetylen und Schwefelwasserstoff  $\alpha$ -Thioacetaldehyd oder Äthylmercaptan erhält, der  $\alpha$ -Thioacetaldehyd geht im Verlauf der Reaktion in die trimere Form über. Das bei der Reaktion entstehende Äthyl-

-/-

Durchschlag

R. P. - ANM. J. 66 457 IVa/12 a - O. S. 11 992.

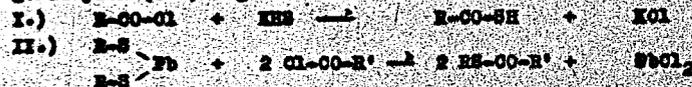
Acrocyten kann mit Acetylen weiterhin am Äthylvinylsulfid reagieren und dieses wiederum weiter unter Anlagerung eines Äthyl-acrocyten zu Ithandithialäthyläther. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass nach DEP. 625 660 in keinem Falle Thioäuren oder deren Ester erhalten werden können, da hier nur sauerstofffreie Reagenzien zur Anwendung gelangen, so dass die für Thioäuren oder Thioester charakteristische Gruppe R-CO-SH bzw. R<sub>1</sub>-CO-S-R<sub>2</sub> niemals gebildet werden kann.

Nach unserem Verfahren gelingt es jedoch, in einem Arbeitsgang solche Thioäuren bzw. Thioester herzustellen, womit nach unserer Meinung das Erfindersche des neuen Verfahrens ganz eindeutig klargestellt ist.

Die entgegengehaltene deutsche Patentschrift 617 545 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Thiovinyläthern bzw. Ithandithialäthern. Auch hier werden in keinem Falle Thioäuren oder Thioester erhalten, womit auch gegen diese Patentschrift eine Abgrenzung gegenüber dem neuen Verfahren gegeben ist.

In übrigen arbeiten beide entgegengehaltene Verfahren unter anderen Reaktionsbedingungen, indem höhere Temperaturen angewandt werden müssen und auch zum Teil erhöhte Drücke.

In übrigen mussten ungesättigte Thioäuren bis jetzt in der Weim dargestellt werden, dass man ungesättigte Säurechloride mit Kaliumsulfhydrat umsetzte (I), während zur Darstellung der entsprechenden Ester entweder die Säurechloride mit Mäinerscaptiden (II) oder die Alkalische von ungesättigten Thioäuren mit Halogenalkylen (III) umgesetzt werden mussten.



-/-

Durchschlag

1939-1941-41  
F. 1021

R.-Anm.-J. 66 487 IVo/12 o - O.E. 11 992.



Man ersieht daraus ohne weiteres, dass hier mehrere Reaktionsstufen zur Darstellung der Thioäuren bzw. Thioester notwendig sind, während dieselben bei unserem Verfahren in einem Arbeitsgang leicht dargestellt werden können.

Die Formeln für die Endprodukte der Beispiele 1 - 4 sind folgende:



Substanzproben für das Beispiel 1 zu liefern ist uns zur Zeit leider unmöglich, da Dodecylmercaptan nicht zu bekommen ist, auch ist kein anderes höheres Fettmercaptan greifbar. Wir werden deshalb sobald es uns möglich ist die Substanzprobe nachliefern.

Anbei erhalten Sie 2 neue Beispiele mit substituierten Acetylenen und die Substanzproben der Beispiele 2 - 6.

Beispiel 5.

In einer Lösung von 51 g Äthylmercaptan, 51 g Phenylacetylen, 1 g Natrium und 22 g Eisessig in 70 cm Benzol werden bei ca. 50°C Nickelcarbonyl getropft und ca. 5 Stunden bei 40 - 50° gerührt.

Nach dem Filtrieren wird das Reaktionsprodukt destilliert, wobei man als Hauptfraktion eine Flüssigkeit vom Siedepunkt = 120 bis

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

4867

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

Dr. Gm/B.

19.8.41 4

P.-Anmeldung J. 66 487 IVa/12 e - O.Z. 11.992.

140°/1 mm erhält, die nach Analyse als  $\beta$ -Phenyl-acrylsäure-thio-  
äthylester von der Formel: -CH=CH-CO-S-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, auszusprechen ist.  
Ausbeute = 22 g = 25%.

Beispiel 1

In einer Lösung von 31 g Äthylmercaptan, 43 g Butindiol-1,4, 15 g  
Essigsäure und 1 g Hydrochinon in 70 ccm Benzol werden bei ca. 50°  
22 g Nickelcarbonyl getropft und weitere 6 Stunden bei 50° ge-  
rührt.

Nach dem Filtrieren wird dann das Reaktionsgemisch im Vakuum  
destilliert, wobei man als Hauptfraktion den  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylol-  
acrylsäure-thioäthylester vom Siedepunkt 142 - 147°/2 mm erhält.

Formel: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-S-CO-CH



Ausbeute: 13 g = 15%.

gez. Gassenmeier

" Ht(eohé)

" R(eppe)

*Autoren: Labglanzproben*

Durchschlag

# I. G. Ludwigshafen

Patent-Abteilung

4868  
13. Juli 1941

An

Hauptlaboratorium.

*Heck*  
*Dr. J. ...*

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
		2/21.	8. Juli 1941.

Betreff O. 2. 11 592 Deutschl.

Auf unserem letzten Fristgesuch, mit dem wir eine Frist bis zum 25. August d. J. für die Erledigung des Bescheids vom 22. Juli 1940 beantragten, hat das Patentamt vermerkt, dass die Fristverlängerung zum letzten Male bewilligt werde. Wir bitten Sie daher, die Versuche von einem anderen Herrn ausführen zu lassen, da wohl mit der rechtzeitigen Rückkehr des eigentlichen Bearbeiters nicht zu rechnen ist.

Wenn die Versuche nicht geliefert werden, müsste die Anmeldung auf Acetylen beschränkt werden, da bisher nur dafür Beispiele vorhanden sind. Erwünscht wäre vor allem ein Beispiel für einen höheren Acetylenkohlenwasserstoff und einen Acetylenalkohol.

Bei Ihrer Erledigung bitten wir Sie auch, zum Stande der Techn. Stellung zu nehmen.

25-2M-778

*Heck*  
*13. Juli 1941*  
*Dr. ...*

4869

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

An die  
Kommande der Einheit der  
Feldpostnummer 11 936 V.

Einschreiben!

Pl./Hl. O. Juli 1941

Wir überreichen Ihnen anliegend einen an den Soldaten Ihrer  
Einheit

Dr. Kurt HERBERG

gerichteten Brief und bitten Sie, ihn dem Adressaten persönlich  
auszuhändigen, mit Rücksicht darauf, dass es sich dabei um eine  
wichtige Angelegenheit handelt.

Für Ihre Beachtung danken wir im voraus bestens und schließen mit

Heil Hitler!

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

*gez. H. Schönborg* gez. Reppo

Anlage.

200 200-411  
F. 2007

**Durchschlag**

4870

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

4876  
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

03. 11992

Soldat  
Dr. Kurt Morzel,  
Feldpost Nr. L 11 996.V.

Pl./Rt. 6. Juli 1941

Sehr geehrter Herr Doktor!

Wir bitten Sie, den beifolgenden Erfinderfragebogen an der angekreuzten Stelle mit Ihrer Unterschrift zu versehen und ihn der Sicherheit wegen möglichst über Ihre Einheit umgehend eingeschrieben an uns zurückzusenden.

Wir hoffen gern, dass es Ihnen noch gut geht und wünschen Ihnen auch für die Zukunft alles Gute.

Heil Hitler!

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

90 Jop Schönbach gez. Reppa

Palace

Durchschlag

100 204-01  
F. 204

4870

Abschrift/R.  
Patentamt Lu

487

Abschrift/R.  
Patentabt.Lu

I.G.LEVERKUSEN  
Patentabteilung

Vertraulich.

I.G. Patentabteilung  
z.Hd.d.Herrn Dir.Dr.Holdermann  
Ludwigshafen a.Rh.

Bt. 23.9.40

Patentanmeldung I 66 487 IVc/12 o v.3.2.40 (O.Z.11992)

Wir nehmen Bezug auf unser Schreiben vom 11.7.40 und bitten um Mitteilung, ob Sie in der Zwischenzeit Proben der Verbindungen nach dem im vorgenannten Schreiben bezeichneten Formeln II und III hergestellt haben. Gegebenenfalls bitten wir um Versand an die im letzten Absatz unseres Schreibens vom 11.7.40 genannte Adresse unter Benachrichtigung nach hier.

PATENTABTEILUNG LEVERKUSEN

gez.Knauff

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4872

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4872

δ Hauptlaboratorium

23. Dez. 1940

O.S. 11992

An das

Reichspatentamt,

Berlin.

*He. Hocht*

Patentabt. Fr/Va. den 23. Dez. 1940.

I. 66 487 IVc/12 o.

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

Auf den Amtsbescheid vom 22. Juli 1940.

Wir sind zu unserem Bedauern gezwungen, nochmals um eine Verlängerung der Frist zur Erledigung des Bescheides vom 22. Juli 1940 zu bitten. Der Bearbeiter der Anmeldung wurde vor einiger Zeit zum Heeresdienst einberufen. Wir haben mehrfach versucht, ihn für die Durchführung der Versuche beurlauben zu lassen; alle unsere Gesuche sind bisher abgelehnt worden. Wir hoffen aber dennoch, dass es gelingt, die Beurlaubung zu erreichen. Es war auch nicht möglich, die Arbeiten von einem anderen Herrn ausführen zu lassen, da es sich bei den Erzeugnissen um Stoffe handelt, die bei vielen Menschen Ekzeme hervorrufen. Der Bearbeiter gehört nicht zu diesen Menschen, sondern ist gegenüber den Stoffen weitgehend unempfindlich.

Wir bitten um weitere 2 Monate Frist, d. i. bis zum 20. Februar 1941.

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

Anlass:  
1 Bestätigung.

23. Dez. 1940

Durchschlag

123-0006-1110

Aktenexemplar 4873

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Aktenexemplar 4873

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

Empfänger

Kurt Merkel,  
20. Ers. Lg. Nachrichten Rgt. 12,  
Fernsprechtug,  
Mainz - Land.

Dr. H. / Zi.

17. September 1940

Sehr geehrter Herr Doktor !

Zwecks Erledigung dringender Antbescheide in Sachen unserer  
O. Z. 10 022 und O. Z. 11 992 sind umfangreiche Vergleichsversuche  
für das Reichspatentamt erforderlich. Da Sie als Sachbearbeiter  
sämtliche auf das Verfahren bezüglichen Laboratoriumsarbeiten  
kennen, wäre uns sehr daran gelegen, wenn Sie während eines Urlaubs  
von etwa 14 Tagen hier in Ludwigshafen Ihre Erfahrungen zur Ver-  
fügung stellen könnten, um durch Rücksprache mit anderen Herren  
sowie durch Anbeugung und Vorschläge die aufgetretenen Schwierig-  
keiten bei der Erledigung dieser Anmeldungen raschestens beseitigen  
zu helfen. Es ist Ihnen bekannt, dass das Verfahren insbesondere  
der O. Z. 11 992 wehrwirtschaftlich bedeutungsvoll ist und dass seine  
Weiterentwicklung keinen Aufschub duldet. Wir wenden uns deshalb  
an Sie persönlich mit der Bitte unter Vorlage dieses Schreibens  
bei Ihrer vorgesetzten Dienststelle um einen sofortigen Sonderur-  
laub nachzusuchen. Wir sind überzeugt, dass Ihre vorgesetzte  
Dienststelle für unsere Notlage Verständnis haben wird und Ihnen  
einen Sonderurlaub bewilligt.

Wir hoffen, dass es Ihnen gut geht und grüßen mit

Heil Hitler !

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. I. V. Krzikalla

gez. Repps

Durchschlag

Reichspatentamt

Berlin 27061, den 22. Juli 1940

4874

Abgabedatum: 7.66.487 IVa/12 o

Erfinder:

Dr. Hecht

Hauptlaboratorium

in

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Ludwigshafen a/Rh

Der Setzen: 0.2.11992

An Referat  
Herrn Dr.  
z. Kenntnis u. Prüfung  
Unterschr. d. Ref.:

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Thiosäuren .....", eingegangen am 3. Februar 1940.

Verhandlung  
16.7.

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 der Beschreibung ist der Stand der Technik (z.B. britische Patentschrift 323 475, Journal of the Chemical Society London, Seite 358/365, <1936/7 insbesondere die deutschen Patentschrift 625 660 und 617 543) eingehend zu berücksichtigen, und darzulegen, worin das Erfindersische gegenüber dem bekannten Verfahren gesehen werden soll. Weiterhin ist anzugeben, welche Vorteile das vorliegende Verfahren gegenüber den bekannten Verfahren, nach welchen ebenfalls ungesättigte organische Thiosäuren hergestellt werden können, aufweist.

Das Verfahren ist außerdem noch durch weitere zahlenmäßig bestimmte gehaltene Beispiele zu erläutern, in welchen die verschiedenartigsten Ausgangsstoffe, wie sie insbesondere auf Seite 1, letzter Absatz, Zeile 2/4, Seite 2, Absatz 2, Seite 3, Absatz 3, Zeile 3/4 und Absatz 4 der Beschreibung angegeben sind, zur Anwendung gelangen.

Die nach den Beispielen erhältlichen Produkte sind durch Angabe ihrer Formeln näher zu kennzeichnen. Gleichzeitig sind die vorschriftsmäßigen Proben einzureichen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Dr. Kraus

Die Erfindung ist als selbstständig zu betrachten, wenn sie die Verknüpfung der einzelnen Erfindungsteile als überauswiegend ist.

S. S. C.

Erfinders

Pat. 45  
3.1940:50000

15. Oktober

23. Juli 1940

4875

Patent-Abteilung

Durchschlag an:

Herrn Dir. Dr. AMBROS

J.2/2o

18.6.40

Dr.-Ht./B.

24. Juni 1940

Neue Acrylsäuresynthese von Herrn Dir. Dr. RHPPE.

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

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

- J. 55 361 IVa/12 o (O.Z. 11 698) Herstellung von Acrylsäuren aus Acetylen, Metallkarbonylen und Wasser.
- J. 65 757 IVa/12 o (O.Z. 11 813) Herstellung von Acrylethern aus Acetylen, Alkoholen und Metallkarbonylen.
- J. 65 758 IVa/12 o (O.Z. 11 814) Herstellung von Acrylsäuren und/oder ihren Estern durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd, Acetylen und Wasser bzw. Alkoholen.
- J. 66 167 IVa/12 o (O.Z. 11 916) Herstellung von Acrylsäureamiden aus Acetylen, Aminen und Metallkarbonylen.
- J. 66 282 IVa/12 o (O.Z. 11 958) Herstellung von Acrylsäureestern gemäß Anmeldung J 65 757 unter Verwendung von Mineralsäuren.
- J. 66 373 IVa/12 o (O.Z. 11 976) Herstellung von Acrylsäuren und Acrylsäureestern aus doppelt substituierten Acetylenen, Metallkarbonylen und Wasser bzw. Alkoholen.

-/o

4876

Patent-Abteilung

Neue Acrylsäuresynthese v. H. Dir. Dr. RHPPE.

24.6.40

II

Dr.-Ht./B.

4876

Patent-Abteilung 24.6.40 II  
Ions Acrylsäure synthese v. R. Dir. Dr. REIPE. Dr. Ht/B.

J. 66 487 IVa/12 e (O. S. 11 992) Herstellung von Thioacrylestern  
und Thioacrylsäure aus Acetylen,  
Metallkarbonylen und Mercaptanen  
bzw. Schwefelwasserstoff.

Wir bitten, nach Kriegsende sämtliche Anmeldungen in allen Län-  
dern einreichen, in denen auch die Herstellung des Butindiole  
zum Patent angemeldet wurde.

*Handwritten signature and initials*

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

18.4.40

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

~~Patentnummer~~ 18 4 40

*Dr. Hoch*  
*H. H.*  
*Merkel*  
*ke*

Patentnummer 13, 1904 1904

**BEZUG**  
Auf das Patent Nr. 13, 1904 1904  
des Erfinders Dr. H. H. Merkel  
aus Ludwigshafen a. Rh.

Das Patent Nr. 13, 1904 1904  
des Erfinders Dr. H. H. Merkel  
aus Ludwigshafen a. Rh.  
bezieht sich auf ein Verfahren  
zur Darstellung von  
Schwefelkohlenstoff aus  
Schwefelkohlenstoffdioxid  
und Kohlenstoff.

Es ist bekannt, dass Schwefelkohlenstoff  
aus Schwefelkohlenstoffdioxid  
und Kohlenstoff dargestellt  
werden kann. In der Praxis  
wird hierzu ein Gemisch  
aus Schwefelkohlenstoffdioxid  
und Kohlenstoff in einem  
geschlossenen Gefäß  
erhitzt. Die dabei entstehende  
Schwefelkohlenstoffdioxid-  
gasphase wird abgeführt  
und in einem weiteren  
Schritt in Schwefelkohlenstoff  
überführt.

Durchschlag

15. Juni 1904

Das Finanz

**Artikel 11**

Das Finanz

**Artikel 12**

Das Finanz

**Artikel 13**

Das Finanz

**Artikel 14**

Das Finanz

**Artikel 15**

Das Finanz

Durchschlag



4880

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

Patent-Abteilung.

5. April 1940

Dr. Ht/E.

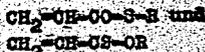
4. April 1940

J. 66 487 IVc/12 o - O.Z. 11 992 - Deutschland.

In obiger Anmeldung "Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Thioacrylen und deren Estern" bitten wir Sie, die nachstehenden Beispiele 5 und 6, die die Umsetzung mit Benzylmerkaptan und Thioglykol<sup>1)</sup> beschreiben, nachzureichen.

Wir bitten ferner zu prüfen, ob das beigelegte Beispiel 7 mit Schwefelwasserstoff, das die Herstellung der Thioacrylensäure demonstrieren soll, nachgereicht werden kann. Allerdings ist hier die Ausbeute ziemlich schlecht, sodass wir von der Angabe einer Ausbeutezahl absehen wollen.

Wir weisen intern noch darauf hin, dass die gebildeten Thioacrylverbindungen mit den isomeren Acrylthioestern im Gleichgewicht stehen, d.h., dass sich zwischen den Verbindungen



in allgemeinen ein stationärer Zustand einzustellen pflegt.

Beispiel 5:

In einen Rührgefäß werden 155 Teile Benzylmerkaptan in 520 Teilen Toluol gelöst, zur Stabilisierung 2 Teile Hydrochinon zugefügt und das Gemisch mit 50 Teilen Eisessig versetzt. Dann mehr auf etwa 45° erwärmt und langsam 45 Teile Nickelcarbonyl in der in den Beispielen 1, 2 und 3 beschriebenen Weise zugegeben, wobei gleichzeitig Acetylen nach Maßgabe der zugefügten Nickelcarbonylmenge eingegas wird. Es werden etwa 26 Gewichtsteile Acetylen aufgenommen. Zur Aufarbeitung wird von dem entstandenen Niederschlag abgesaugt, das Toluol im Vakuum

Durchschlag

4881

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung  
J. 66487 IVc/120 - 0.2.11992.

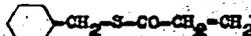
4.4.40

Dr. Ht./Dr. Hl.

8.

verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei gehen bei 0,8 mm bei 94 bis 105° 137 Teile Thioacrylsäurebenzylester<sup>\*)</sup> über, was einer Ausbeute von 77% entspricht.

\*) der Formel

Beispiel 6.

150 Teile Glykolsäure werden in 520 Teilen Toluol gelöst und zur Stabilisierung mit 2 Teilen Hydrochinon versetzt. Zu dem Gemisch gibt man 50 Teile Eisessig. Unter Rühren lässt man allmählich 43 Teile Nickelcarbonyl Zutropfen und gibt nach Abgabe des Versuches Acetylen hinzu. Es werden etwa 1,17 Mol Acetylen, entsprechend 30,4 Gewichtsteile, aufgenommen.

Zur Aufarbeitung wird vom Niederschlag abfiltriert und der Niederschlag im Extraktionsapparat mit Aceton extrahiert. Das Filtrat und der Acetonauszug werden zusammen im Vakuum eingedampft. Der Rückstand besteht aus 135 Teilen eines Gemisches von etwa 90% der erwarteten S-Acrylthioglykolsäure der Formel



und etwa 10% unveränderter Thio glykolsäure, was einer Ausbeute von etwa 82% entspricht.

Durch Destillation kann das Produkt allerdings unter teilweiser Zersetzung der gebildeten Acrylverbindung gereinigt und ein reines Präparat vom Siedebereich 100 bis 120° bei 0,6 mm Hg erhalten werden.

Beispiel 7.

Bei 0° werden 42 Gewichtsteile Schwefelwasserstoff in 750 Gewichtsteilen Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 2 Teilen Hydrochinon und 45 Teilen Eisessig 43 Teile Nickelcarbonyl eingetragen, wobei bei + 5° bis + 5° etwas weniger als 1 Mol (12 Teile) Acetylen aufgenommen werden. (Hierbei reagiert das beim Zerfall des Nickelcarbonyls in Freiheit gesetzte Nickel mit einem Teil des Schwefelwasserstoff, sodass ein glänzender Nickel-

Durchschlag

4882  
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung  
J. 65487 IVc/12c - O.Z. 11992.

4.4.40 III  
Dr. Ht/Dr. Hl/E.

sulfidspiegel entsteht ). Vom Nickelsulfid wird abgesaugt und das Tetrahydrofuran im Vakuum verdampft. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert, wobei bei 10 mm und 22° 15 g übergehen, die aus einem Gemisch von Eisensig und gebildeter Thioacrylsäure bestehen. Als Nebenprodukt entsteht noch in sehr geringer Menge ein kristalliner Körper von unbekannter Struktur von äußerst widerwärtigem Geruch ~~aus dem~~ ~~unbekanntes~~, der wahrscheinlich aus 6 Mol Thioacrylsäure durch Abspaltung von Kohlenoxysulfid und Schwefelwasserstoff besteht.

193. Kurt Merkel  
Hecht  
R. (Hf)

Durchschlag

4883  
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

31.1.1940

Dr.Ht/S.

30. Januar 1940

Nennmeldung 695/39.

Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Thioäuren und ihren Estern.

Mit Ihrem Entwurf sind wir einverstanden. Wir bitten jedoch, das beifolgende neue Beispiel, das die Umsetzung von Äthylmerkaptan mit Nickelcarbonyl und Acetylen beschreibt, einzufügen. Wir bitten ferner, noch folgende Änderungen vorzunehmen:

In Beispiel 2 bitten wir in Zeile 4 zu schreiben: "42 Teile Nickelcarbonyl".

In Beispiel 3 muss es heißen: "Bei der Aufarbeitung erhält man 36 Teile einer 1-Fraktion von  $Kp., N = 123$  bis  $140^{\circ}$ , die noch Ausgangsmaterial enthalten und 40 Teile einer 2-Fraktion von  $Kp., N = 141$  bis  $210^{\circ}$ , die aus diesem Acrylsäurethio-p-tolylester besteht". Bei sofortiger Destillation im Hochvakuum wird der monomere Ester von  $Kp., 0,5 = 68^{\circ} - 95^{\circ}$  erhalten.

Beispiel 4.

126 Teile Äthylmerkaptan werden in 178 Teilen Tetrahydrofuran gelöst, 50 Teile Eisessig und zur Stabilisierung 3 Teile Hydrochinon hinzugefügt. Nunmehr wird in der oben beschriebenen Weise unter allmählicher Zugabe von 32 Teilen Nickelcarbonyl Acetylen nach Massgabe des Verbrauchs aufgespritzt. Bei einer Reaktionstemperatur von  $45^{\circ}$  ist in etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden unter Aufnahme von 18 Teilen Acetylen die Reaktion beendet.

Von dem gebildeten Nickelmerkaptid-Niederschlag wird abgesaugt und das Filtrat in einem Abscheider mit etwa 1 000 Teilen Wasser versetzt. Das Tetrahydrofuran geht nunmehr in die wässrige Lösung über. Zur Entfernung der Essigsäure wird das Reaktionspro-

-/-

Durchschlag

Durchschlag

-/-

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

4884

Patent-Abteilung  
Neuanmeldung 693/39.

30.1.40

II

dukt mit Natriumbicarbonat neutralisiert und die hierbei sich bildende Schicht abgelaassen. Nach dem Trocknen des Oles, das das Reaktionsprodukt enthaelt mit Natriumsulfat, wird das Produkt der fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei werden 66 Teile einer zwischen 75 und 104° bei Atmospharendruck uebergelenden Fraktion aufgefangen und noch weiterhin 3 Teile vom Kp. 105°. Der Destillationsrueckstand stellt ein Polymerisat dar. Die erste Fraktion besteht im wesentlichen aus Thioacrylsaeureaethylester.

*geg. Meibohm  
Gefu  
R.*

Durchschlag

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

Patent-Abteilung

23. Dez. 1939

*Dr. G. Kalla*

A

K

87

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

Patent-Abteilung

23. Dec. 1939

Dr. H. E. 4836

Dr. Ht./E. 21. Dezember 1939

Neuanmeldung.

In der Anlage überreichen wir Ihnen den Entwurf einer Neuanmeldung

"Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Abkömmlingen der Acrylsäure und ihren Substitutionserzeugnissen"

mit der Bitte um Prüfung und baldige Einreichung. Ein Beispiel für Schwefelwasserstoff sowie für 2-Meraptobensothiazol als heterocyclisches Merkaptan sowie einen zweiwertigen Merkaptan (Oktodekandithiol) werden in Kürze nachgeliefert werden.

In die Anmeldung sollten auch gleich doppelseitig substituierte Acetylene aufgenommen werden, wie Dimethylacetylen, Acetylacetylen, 1-Butindiol etc.

**Durchschlag**

gez. Hecht. gez. R(eppe).

52-1084-28

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

4836  
Ludwigshafen a. Rh., den 21. Dec. 1939  
Dr. Ht./E.

Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Abkömmlingen der  
Acrylsäure und ihrer Substitutionserzeugnissen.

Es wurde gefunden, dass man Derivate und Substitutionsprodukte  
von Ethacrylsäure



wobei  $R_1$  Wasserstoff, einen aliphatischen oder aromatischen  
Rest und  $R_2$  Wasserstoff, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl-  
oder heterocyclischen Rest bedeuten, leicht in guter Ausbeute  
erhalten kann, wenn man auf Mercaptane  $R_2\text{SH}$  Acetylenkohlenwas-  
serstoffe  $R_1\text{C}\equiv\text{CH}$  in Gegenwart von Metallcarbonylen einwirken  
lässt. Als Metallcarbonyle sind beispielsweise die Carbonyle  
des Nickels, Kobalts, Eisens, Wolframs und Molybdäns geeignet;  
besonders vorteilhaft ist das Nickelcarbonyl zu verwenden.

Die Umsetzung wird am zweckmäßigsten in der Weise bewirkt, dass  
man in flüssiger Phase das Mercaptan mit den betreffenden Ace-  
tylenkohlenwasserstoffen, erforderlichenfalls unter Überdruck  
zusammenbringt und gleichzeitig das Metallcarbonyl, z.B. Nickel-  
carbonyl, an besten entsprechend der Aufnahme an Acetylenkohlen-  
wasserstoff, Zutropfen lässt. Es ist zweckmäßig, die Umsetzung  
in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel zu bewirken,  
als solche kommen beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe,  
in manchen Fällen auch Wasser, in Betracht. Die Umsetzung liefert  
in allgemeiner Wärme, sodass man nach eingetretener Reaktion

Durchschlag

häufig anfangs kühlen muss, um die günstigste Temperatur innehalten zu können. Die günstigste Umsetzungstemperatur liegt im allgemeinen zwischen etwa 40 bis 70°. Bei tieferer Temperatur sinkt die Umsetzungsgeschwindigkeit, bei höherer besteht die Gefahr, dass unerwünschte Nebenreaktionen die Ausbeute beeinträchtigen. Temperaturen über 100° kommen daher in der Regel nicht in Betracht. Wie bereits erwähnt, kann unter erhöhtem Druck gearbeitet werden. Hier genügt schon ein Überdruck von 1 Atm.; falls sich ein Merkaptan schwierig umsetzen lässt, kann man den Acetylenkohlenwasserstoff unter höherem Druck, z. B. 20 Atm., einwirken lassen. Hierbei wird zweckmässig in Anwesenheit eines inerten Verdünnungsmittels, wie Stickstoff, gearbeitet.

Um das bei der Umsetzung freiverdende Metall zu binden, sorgt man zweckmässig dafür, dass eine Säure anwesend ist. Man kann hier beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure oder auch organische Säuren, wie z. B. niedermolekulare Fettsäuren (Ameisensäure oder Essigsäure) anwenden. Die Säuremenge ist am besten so gross, dass sie zur Bindung des Metalls ausreicht; ein Säureüberschuss schadet meist nicht, in manchen Fällen begünstigt er sogar die Umsetzung bei Verwendung zu grosser Säuremengen, wobei dann allerdings eine stärkere Polymerisation des gebildeten Monomeren zu befürchten ist. Bei Verwendung von schwächeren organischen Säuren, wie z. B. Essigsäure reagiert das Nickel nur teilweise mit nicht umgesetzten Merkaptanen unter Bildung von Nickelmercaptiden, und bei der Verwendung von Schwefelwasserstoff entsteht Nickelsulfid, falls man z. B. Nickelcarbonyl als Metallcarbonyl verwendet.

Durchschlag

dass eine Veränderung der stabilisierenden Wirkung unter den erwähnten Bedingungen praktisch nicht beobachtet wird). In manchen Fällen gelingt es jedoch selbst durch Zusatz solcher Mittel nicht, die Polymerisation während der Umsetzung zu verhindern.

in  
Die nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel 1.

190 Teile Dodecylmercaptan, 175 Teile Toluol, 46 Teile Essig, 2 Teile N- $\beta$ -Naphthylpyrrolidin werden in einer mit Rührer versehenen Rückflussapparatur auf 45° erwärmt und nunmehr langsam 42 Teile Nickelcarbonyl in den Masse eingetroffen, wie Acetylen, das unter einem Überdruck von etwa 0,1 atm. eingeleitet wird, verbraucht wird. Die Aufnahme an Acetylen beträgt etwa 26 g. Das Gemisch erwärmt sich zunächst, sodass man kühlen muss. Im weiteren Verlauf der Umsetzung wird schwach erwärmt, um eine gleichmäßige Temperatur von 45 bis 50° aufrecht zu erhalten. Nach beendeter Reaktion lässt man erkalten, filtriert von dem ausgefallenen Gemisch von Nickelacetat und Nickelmercaptid ab und verdampft das Toluol im Vakuum. Aus der zurückbleibenden viskosen schwärzlichen Flüssigkeit werden bei 159 bis 163° und 11 mm Druck 52 Teile einer leicht polymerisierenden Flüssigkeit erhalten, die zwecks Stabilisierung mit einigen Kristallen Methylblau versetzt wurde. Nach dieser ersten Fraktion, die noch durch das Ausgangsmaterial verunreinigt ist, werden dann 16 Teile eines höher siedenden Produktes von  $K_p$  11 mm  $\Delta$  174° bis 178° erhalten, das praktisch

**Durchschlag**

4893

Abschrift/2.  
Patentabt.Lu.

*Dr. Hecht H*

I.G. LEVERKUSEN PAT. ABT.

An Patentabteilung  
Ludwigshafen.

St.

*149*  
*23/10.40*

Betr.: Patentanmeldung I 66 487 IVc/12 o v. 3.2.40 (O.Z./11992).

auf unsere Anfrage vom 23.v.M. sind wir bisher ohne Ihre Nachricht geblieben. Herrn Dr. Schrader, Pflanzenschutzlabor., Elberfeld, dem wir die betr. Verbindungen zu übersenden baten, ist ebenfalls noch keine diesbezügliche Mitteilung zugegangen. Wir gestatten uns daher nochmals, an die Übersendung der Proben bezw. an die Stellungnahme zu erinnern und bitten, uns eine kurze Mitteilung zugehen zu lassen, wann wir mit der Erledigung der Angelegenheit rechnen können.

PATENTABTEILUNG LEVERKUSEN  
gez. Redies.

*Bis Kriegsende zurückstellen!*  
*Hecht*

*9.10.40*

I.G. Ludwigshafen

4894

An  
Herrn Dr. Hecht  
Hauptlaboratorium.

Das Zeichen Das Merkmal von Unser Merkmal von Unser Merkmal Unser Zeichen Ludwigshafen a. Rh.  
Patentabt. R. 27. August 40.

Betr.: Patentanmeldung I 66 487 IVc/12 o - O.Z. 11992.

In Sachen der obigen Anmeldung übersandten wir Ihnen am 12. Juli Ozalidpause eines Schreibens von Leverkusen vom 11. Juli d.J. Da uns bis jetzt noch keine Äusserung Ihrerseits zugegangen ist, erlauben wir uns, Sie daran zu erinnern.

*Hecht*

*Hecht!*

VERBODEN TOEGANG

Alle Exemplare

FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

I. G. Farbenindustrie A.-G.  
Patent-Abteilung

an: Patent-Abt. Lu.

Karlshausen-I. G. Werk.

Nr. 23.10.40

Dr. Rv/F/Tr. 1. Nov. 1940.

Patentansmeldung I. 66 487 IVc/12 o vom 3.2.40 (O.Z. 11992).

Wir beziehen uns auf Ihre beiden Schreiben vom 23. Sept. und 23. Okt. ds. Js. an unsere Patent-Abteilung, mit denen Sie Proben der in der obigen Anmeldung beschriebenen Verbindungen erbeten. Da unser in Frage kommender Sachbearbeiter zum Revisionsdienst eingezogen ist und wir zur Zeit mit anderen dringenden Arbeiten überlastet sind, ist es uns vorerst nicht möglich, die von Ihnen gewünschten Muster anzufertigen. Sobald wir aber dass in der Lage sein werden, werden wir auf die Angelegenheit zurückkommen.

I. G. LUDWIGSHAFEN A./RH.  
HAUPTLABORATORIUM

gez. 47 Krikalla

Durchschlag

<u>REEL NO.</u>		<u>INDEX</u>	<u>FRAME NOS.</u>
C-79	11700 July 1939 - July 1944.	Verfahren zur Herstellung von Piperidonen und Piperidinen. Preparation of piperidones and piperidines.	3410 - 3441
	11701 March 1939 - Aug. 1939	Klebstoffe. Adhesives.	3442 - 3459
	11704 June 1939 - May 1943	Verfahren zum Spinnfarben von Celluloseestern und -ethern. Process for spin-dyeing of cellulose esters and ethers.	3460 - 3501
	11717 July 1939 - June 1943	Verfahren zur Herstellung von aromatischen Vinylverbindungen. Preparation of aromatic vinyl compounds.	3502 - 3523
	11718 July 1939 - Aug. 1940	Verfahren zur Herstellung von Isobutylen. Preparation of isobutylene.	3524 - 3533
	11721 July 1939 - Nov. 1942	Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'- Dichloräthyläther. Preparation of 1,4-dichlorobutane and 4,4'- dichloroethyl ether.	3534 - 3603
	11726 June 1939 - Feb. 1940	Verfahren zum Beschriften und Besetzen von Folien. Process for marking tracing cloth.	3604 - 3610
	11727 Aug. 1939 - May 1940	Herstellung von Netzmitteln. Preparation of wetting agents.	3611 - 3628
	11734 July 1939 - Nov. 1943	Verfahren zum Lösen von Cellulose. Process for dissolving cellulose.	3629 - 3669

<u>REEL NO.</u>	<u>INDEX</u>	<u>FRAME NOS.</u>
C-79-	11739 Aug. 1939 - Dec. 1942 Verfahren zur Herstellung von Amino-alkyl- und Aminoaryl- $\beta$ -pyrrolidonen. Preparation of amino-alkyl and aminoaryl- $\beta$ -pyrrolidones.	3670 - 3708
	11748 Aug. 1939 - Nov. 1942 Bindemittel fuer Anstrichmittel, Spachtelmassen und Kitten. Binding agents for coatings, cements and putties.	3709 - 3730
	11753 July 1939 - Aug. 1943 Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Aethylenreihe. Preparation of compounds of the ethylene series.	3731 - 3772
	11762 Sept. 1939 - April 1940 Verfahren zur Herstellung von sauren Schwefelsaureestern hoehermolekularer, Hydroxylgruppen enthaltender Verbindungen. Preparation of acid sulfonic acid esters of high-molecular compounds containing hydroxyl groups.	3773 - 3794
	11763 Sept. 1939 - Jan. 1940 Verfahren zur Herstellung von sauren Schwefelsaureestern hoehermolekularer, Hydroxylgruppen enthaltender Verbindungen. Preparation of acid sulfonic acid esters of high-molecular compounds containing hydroxyl groups.	3795 - 3812
	11766 Aug. 1939 - Feb. 1941 Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Preparation of condensation products.	3813 - 3855
	11769 Aug. 1939 - Oct. 1939 Verfahren zur Herstellung von Superpolyamiden. Preparation of superpolyamides.	3856 - 3870

<u>REF. NO.</u>	<u>INDEX</u>	<u>FRAME NOS.</u>
C-79		
11787 Sept. 1939 - May 1941	Verfahren zur Herstellung von N-Vinylimidazolen. Preparation of N-vinylimidazoles.	3871 - 3888
11795 Aug. 1939 - May 1940	Herstellung von Dinitrielen. Preparation of dinitriles.	3889 - 3897
11803 Aug. 1939 - Jan. 1942	Verfahren zur Herstellung von Aldehyden. Preparation of aldehydes.	3898 - 3933
11812 Aug. 1939 - June 1940	Verfahren zur Herstellung von Aminotrisazofarbstoffen. Preparation of aminotrisazo dyestuffs.	3934 - 3960
11813 Sept. 1939 - March 1943	Verfahren zur Herstellung von Estern der Acrylsäure und ihrer Substitutionsprodukten. Preparation of esters of acrylic acid and its substitution products.	3961 - 4023
11814 Sept. 1939 - Jan. 1943	Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Carbonsäuren und ihren Estern. Preparation of unsaturated carboxylic acids and their esters.	4023 - 4087
11817 Sept. 1939 - July 1943	Verfahren zur Herstellung von Farbstoffsalzen. Preparation of dye salts.	4088 - 4125
11822 Aug. 1938 - Aug. 1943	Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Borfluorids. Preparation of compounds of borofluoride.	4126 - 4153
11842 Oct. 1939 - Feb. 1942	Verfahren zur Herstellung von Stickstoffhaltigen Erzeugnissen. Preparation of nitrogen-containing products.	4154 - 4184

<u>REEL NO.</u>		<u>INDEX</u>	<u>FRAME NOS.</u>
C-79	11844 Oct. 1939 - Nov. 1943	Herstellung von organischen Schwefelverbindungen. Preparation of organic sulfur compounds.	4185 - 4221
	11847 Oct. 1939 - Feb. 1943	Herstellung von Polyasthern. Preparation of polyethers.	4222 - 4233
	11861 Nov. 1939 - May 1944	Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen. Preparation of monoazo dyes.	4234 - 4281
	11874 Oct. 1939 - June 1944	Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl. Preparation of nickel carbonyl.	4282 - 4319
	11893 Nov. 1939 - Nov. 1943	Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen. Preparation of organic sulfuric acid derivatives.	4320 - 4392
	11904 Sept. 1939 - Nov. 1943	Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen. Preparation of organic sulfuric acid derivatives.	4393 - 4487
	11909 Nov. 1939 - Jan. 1943	Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure. Preparation of succinic acid.	4488 - 4527
	11915 Nov. 1939 - March 1942	Verfahren zur Herstellung von N-Substitutionserszeugnissen des 2-Aminobutadien-1,3. Preparation of N-substitution products of 2-amino-butadiene-1,3.	4528 - 4553
	11918 Dec. 1939 - May 1942	Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Acrylsäure und ihrer Substitutionserszeugnisse. Preparation of nitrogen-containing derivatives of acrylic acid and substitution products.	4554 - 4595

<u>INDEX NO.</u>	<u>INDEX</u>	<u>FRAME NOS.</u>
C-79 11944 Nov. 1939 - Aug. 1943	Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen. Process for improving heat stability of high-polymeric halogen-containing substances.	4596 - 4667
11945 Dec. 1939 - Dec. 1943	Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen. Process for improving heat stability of high-polymeric halogen-containing substances.	4668 - 4686
11951 Dec. 1939 - Nov. 1944	Verfahren zur Herstellung von Kobalt- oder Eisenkarbonyl. Preparation of cobalt or iron carbonyl.	4687 - 4725
11958 Dec. 1939 - Jan. 1943	Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und ihren Substitutionsprodukten oder deren Estern. Preparation of acrylic acid and its substitution products or their esters.	4726 - 4758
11976 Jan. 1940 - June 1942	Verfahren zur Herstellung substituierter Acrylsäuren und ihrer Ester. Preparation of substituted acrylic acids and their esters.	4759 - 4792
11985 Oct. 1939 - Nov. 1943	Verfahren zur Herstellung primärer Amine. Preparation of primary amines.	4793 - 4808
11989 Feb. 1940 - April 1944	Herstellung von Abkömmlingen des 1,4-Diaminoanthrachinons. Preparation of derivatives of 1,4-diaminoanthraquinone.	4809 - 4830
11992 Dec. 1939 - Aug. 1944	Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Thio Säuren und ihren Estern. Preparation of unsaturated thio acids and their esters.	4831 - 4895

GENERAL SUBJECT

PATENTANMELDUNGEN DES HAUPTLABORATORIUMS,  
DIE AN HERRN DIREKTOR DR. REPPE ABGESANDT WERDEN.

REPPE FILES - PATENT APPLICATIONS  
MAIN LABORATORY, LUDWIGSHAFEN.

Reel No. C - 79

(Attention of LF also)

Source of Documents:

Dr. Reppe Files

Folder Nos:

11700	11739	11803	11861	11951
11701	11748	11812	11874	11958
11704	11758	11813	11893	11976
11717	11762	11814	11904	11985
11718	11763	11817	11909	11989
11721	11766	11822	11915	11992
11726	11769	11842	11916	
11727	11787	11844	11944	
11734	11795	11847	11945	

Filed by:

JIOA

Date:

END OF REEL

NO. C-79