

90/15.12.1941

XIV/51

05713

U 12.617, 120, 1/06, Univ. Oil Prod. Corp.
28.5.1934 - 16.10.1941.

Olefine sollen mit Kontakten aus H_3PO_4 auf einer kleineren Menge eines Adsorbens, die durch Erhitzen in eine harte Masse verwandelt sind, polymerisiert werden.

N 43.565, 23b, 1/04, N.V. de Bataafsche Petr. Mij.
4.3.1939 - 27.11.1941.

Aliphaten sollen mit $Al_2O_3-Cr_2O_3$ (10-40;90-60) Kontakten mit 15-20 Mikali auf 100 Al + Cr bei $4-600^\circ$ dehydriert und aromatisiert werden.

Thermische Stabilität, Vergiftung, Reaktivierung und Wirksamkeit von Chromoxydgelkatalysatoren. Donovan J. Salley, Harold Lehrer u. Hugh S. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 63, (1941) 1165-66.

Die grüne oder schwarze Farbe des Gels ist nur durch oberflächliche Red. oder Oxydation bedingt u. bildet kein Kriterium für die katal. Wirksamkeit. Der Temp.-Einfl. auf die n-Heptandehydrierung an einem solchen Oxydgel wird untersucht. Bis etwa 525° dominieren Dehydrierung u. Cyclisierung; bei höheren Temp. bis 626° tritt die Vercrackung in den Vordergrund. - Die Anwesenheit von H_2O -Dampf bewirkt eine vorübergehende Desaktivierung des Kontaktes, sowie Vermehrung der Vercrackung gegenüber der Dehydrierung.

Chromoxydgelkatalysatoren für die Dehydrocyclisierung von n-Heptan. John Turkovich, Harold Lehrer u. Hugh S. Taylor. J. Amer. Soc. 63, 1129-31. (1941).

Die Wirksamkeit von verschied. Chromoxydkontakten wird an der Dehydrierung u. Cyclisierung von n-Heptan geprüft. Die Darst. der Katalysatoren erfolgt aus Chromnitrat- oder Loetatitgg. durch Ausfällung von Hydrogelen mit NH_3 , oder durch Red. von Chromsäurelsg. mit A., Zucker oder Oxalsäure, u. Vorerhitzung auf $300-350^\circ$. Die mit A. u. Oxalsäure hergestellten Kontakte besitzen die relativ höchste Wirksamkeit für abwechselnde Dehydrierung von Heptan (I) u. Cyclohexan (II) geprüft. Die Verwendung an I schädigt die Wirksamkeit für nachfolgende Dehydrierung von II nicht. Dagegen sinkt unter II die Aktivität für die Dehydrierung sowohl von II, als auch für eine nachfolgende von I stark ab, u. Reaktivierung wird nach einiger Zeit erforderlich.

Fluorwasserstoff als Kondensationsmittel. J.H. Simons u. G.C. Bassler. J. Amer. Chem. Soc. 63, (1941) 880-81.

Alkylfluoride reagieren ohne Zusatz von HF nicht, Olefine setzen sich mindestens ebenso schnell wie diese um, mit Alkoholen werden trotz dem entstehenden W. hohe Ausbeuten erhalten, mit steigendem Atomgewicht des Halogens sinken die aus Halogenalkylen erhaltenen Ausbeuten.

* An einem mit A. hergestellten Katalysator wird die Wirksamkeit

83/15.11.1941

LIV/50

U 14.792, 120, 1/06; Universal Oil Prod. Co.
28.5.1934 - 30.10.1941.

Als Polymerisationskontakte sollen Formkörper aus H_2PO_4 + Unterschwe Metalloxyde oder -chloride, die auf 180° u. höher erhitzt worden sind, benutzt werden.

I 44.241, 120, 1/06; I.G. - 16.4.1932 - 30.10.1941.

Zusatz von 5% O₂ beim therm. Spalten und Polymerisieren von gasförm. KW zu Benzin verhindert die C-Abscheidung.

Zur Frage über den Hydrierungsmechanismus ungesättigter Kohlenwasserstoffe. III: Die Zusammensetzung der Octylenfraktion des technischen Diisobutylens. R. Obolenzew; - J.Chim.appl. 13 (1940) 789-791. (russ.)

Aus dem durch Polymerisation von Butylen mittels H_2SO_4 erhaltenen Gemisch wurde die bei $125 - 126^\circ$ sd. Fraktion (Mol.-Gew. 127, $d_4^{20} = 0,7544$, $n_D^{20} = 1,4265$) ozonisiert. Aus den Oxydationsprod. wird auf Vorhandensein eines Gemisches von 2, 3, 5-Trimethylhexen-2 u. 2,2-Dimethyl-3-äthylpenten-3 geschlossen.

Herstellung und Anwendung von Einstoffpolymerisaten. Dr. Ing. Franz Urczil; Chemiker-Zeitung 65 (1941) 377-382.

Übers. über die Polymerisation von C_2H_2 , Di- und Monoolefinen, ungesättigten Halogen-KW, Alkoholen, Äthern, Äthylen, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern mit zahlreichen Literaturangaben.

Frz. 860.803; USA P. 12.10.1938 - 24.1.1941 - Stand. Oil Co.

Dehydrierungskatalysator. Die therm.-katalyt. Dehydrierung organ. Verbb., z.B. die Umwandlung von Paraffin-KW-stoffen in Olefine mit der gleichen C-Atomzahl, führt man erfindungsgemäss in Ggw. eines Katalysators durch, der aus einem innigen Gemisch eines schwer reduzierbaren Metalloxyds, bes. Al-Oxyd, u. eines Metallchromits, letzteres vorzugsweise in Mengen von 5-25%, besteht. Geeignete Metallchromite sind die der Metalle der 1., 2., 3., 4., 6. u. 7. Gruppe des period. Systems u. die des V. Fe, u. Co sowie deren Gemische.

Holl. 49.739; D.Patr. 26.10.u.31.10.1938 - 16.12.1940 - I.-G.

Paraffin-Olefinmische. Man unterwirft Paraffin-KW-stoffe im Gemisch mit Halogenwasserstoff bei Temp. oberhalb 500° der Dehydrierung. Die Menge des zuzusetzenden Halogenwasserstoffs beträgt am besten 1-10 Mol je Mol Paraffin-KW-stoff. Es ist vorteilhaft, den bei der Hydrierung abgespaltenen Wasserstoff durch Zusatz von Halogen - im Höchstfall äquivalenter Mengen - ganz oder teilweise als Halogenwasserstoff zu binden.

87/1.11.1941

XIV/49

05715

Holl. 49.735; D.Prior. 15.9.1938 - 16.12.1940; - I.G.

Butan und Butadien erhält man durch therm. Halogenwasserstoff-abspaltung aus Mono- u. Dihalogenbutanen, indem man diese mit Halogenwasserstoff, zweckmässig der 1-10-fachen Raummenge, mischt u. das Gemisch, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, auf Temp. von 20° - 800° , vorteilhaft 450 - 700° erhitzt.

Holl. 49.736; D.Prior. 25.10.1938 u. 8.2.1939 - 16.12.1940.-I.G.

Butadien. Man erhitzt Butylen im Gemisch mit Halogenwasserstoff - im Allgem. der 1-10-fachen Gewichtsmenge - auf oberhalb 500° . Durch Einführung von soviel Halogen, bes. Chlor, in die Umsetzungszone, dass der bei der Dehydrierung des Butylens abgespaltene Wasserstoff ganz oder teilweise unter Bldg. von Halogenwasserstoff gebunden wird, lässt sich das Verf. noch verbessern.

Frz. 859.845; USA 30.9.1938 - 30.12.1940; - Stand.Oil Dev.Co.

Polymerisieren von Olefinen. Ggw. höhersiedender Polymere verhindert die Neubildung aus Olefinen bei der Polymerisation mit z.B. H_2SO_4 .

USA 2.232.869; 30.12.1938 - 25.2.1941; Stand.Oil Dev.Co.

Gasförmige Olefine sollen aus Gasmischungen mit $CuCl$ - HCl - NH_3 - Cl -Lsg. isoliert werden, nachdem diese mit einer olefingesättigten Aufschlämmung von $CuCl$ in HCl - NH_4Cl von C_2H_2 und O_2 befreit worden sind.

US. 2.235.119; 30.12.1938 - 18.3.1941; Stand.Oil Dev.Co.

Als Absorptionsmittel für Olefine, insbes. C_2H_4 , eignen sich NH_3 -haltige Lsgg. von Cuprobenzolsulfonat.

US. 2.235.127; 21.9.1938 - 18.3.1941; Stand.Oil Dev.Co.

Höhere Olefine (1-Buten)-polymere sollen durch Erhitzen unter Druck über den KP des Lsgmittels und Entspannen von diesem befreit werden.

Can.P. 394.849; 13.6.1938 - 25.2.1941; Shell Dev.Co.

Katalytische Umwandlung von Olefinen, besonders Propylen in Alkohole. Bei der in üblicher Weise in Ggw. von 2-10 %ig. H_2SO_4 vorgenommenen Umwandlung fallen eine fl. wss. Phase u. eine fl. KW-stoff-Phase an. Die letztere Phase wird mit soviel W. gewaschen, bis der Alkoholgehalt nicht mehr als 0,05 Mol je Mol Olefin beträgt. Das vom Isopropylalkohol freigewaschene Propylen wird in den Prozess zurückgeschickt.

N 43.677, 23b, 1/04; N.V. de Bataafsche Petr. Mij.
17.11.1939 - 4.9.1941. Niederlande 30.11.1938 = Holl 49.295.

Zum Dehydrieren sollen Kontakte aus 10-40 Al_2O_3 u. 90-60 Cr_2O_3 mit 15-20 Mol-% alkali benutzt werden.

86/1.10.1941

XIV/48

Can.P. 393.560; 27.8.37/31.12.40; Stand.Oil Dev.Co.

Polymerisation gasförmiger Olefine. Man arbeitet mit 50-20 sig. H_2SO_4 bei etwa 95-155° u. leitet die verflüssigten Olefine durch eine Düse von 0,01 - 0,15 Zoll Weite mit einer Geschwindigkeit von mehr als 40 Fuss je Sek. ein. Es soll ein H_2SO_4 -Brd von etwa 3-10 Fuss Höhe in ruhendem Zustand vorhanden sein.

Die Ozonisierungsreaktion. Lous Ling jr.; Chem.Reviews 27 (1940) 437-93.

Ausführliche zusammenfassende Übersicht.

Der Peroxydeffekt bei der Addition von Radikalien an ungesättigte Verbindungen und in Umlagerungsreaktionen. Frank R. Mayo u. Cheves Walling; Chem.Reviews 27 (1940) 351-412.

Literaturbericht über die letzten 10 Jahre.

I 60.836, 12o, 1/06; 16.3.1938 - 21.8.1941. I.G. Zus.z.Anm. I 55.598.

Olefine sollen bei 160-500° mit AlF_3 + Schwermetallen (Kupfer) oder deren Verb. polymerisiert werden.

I 59.407, 12o, 19/02; 26.10.1937 - 28.8.1941. I.G. Metallhalogenide lagern 1,2-Dichlorbuten-3 in 1,4-Dichlorbuten-2 um.

D 74.656, 12o, 5/02; The Distillers Comp. Limited. 19.2.1937 - 24.7.1941. Gr.Britannien 25.2.1936.

Bei der Hydratation von Olefinen mit 3 oder mehr C mit Säuren unter Druck sollen überschüssige Olefine als Lösungsmittel für den gebildeten Alkohol benutzt werden.

USA 2.234.177; 4.11.1938 - 11.3.1941; Univ.Oil Prod.Co.

Bei der Olefinpolymerisation mit festen H_3PO_4 -Kontakten soll zeitweilig die Temp. gesenkt werden bis zur Benzin-Kondensation, wodurch die Hochsiedenden ausgewaschen werden.

US. 2.232.510; Brit. 3.11.1932 - 18.2.1941; W.R.Zoshne, H.M.Stanley, J.B.Dymock.

Zur Olefinhydratation sollen saure Phosphate auf verkohlten organ. Stoffen benutzt werden.

Frz. 857.651; 2.3.40/7.4.41; N.V. de Betaafache Petr.Mij.

Exotherme Rkk. (Olefinpolymerisation mit H_3PO_4 -Kontakten) sollen durch Einführung von ROEGAS an die Stellen stärkster Wärmeabbindung gesteuert werden.

05717

84/15.8.1941

XIV/47

Alkylierung aromatischer Verbindungen mit Alkoholen in Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid. J.Chim.gen. 10 (72) 1151-55. (1941) S.N.Nasárová u. I.P.Zuckerwanik Russ.

FeCl₃ katalysiert die Alkylierung von aromat. K⁺ und Oxyverbb. mit Alkoholen. Tert. Alkohole erfordern 1/2, sekundäre 1 Mol. FeCl₃.

Die gemeinsame Polymerisation von Acetylen und Butylen bei stillen elektrischen Entladungen. A.D.Petrow und D.N.Andrejew. J.Chim. appl. 12 (1941) 1341-47 UdSSR. (russ.)

Die Polymerisation eines C₂H₂-Butylengemisches durch Einwirk. stiller elektr. Entladungen (15 000 V, 35 bis 40 Milliamp.) führt zu einem Polymerisat, das aus etwa 80 % (C₂H₂n-2)_x (davon 88 % kautschukähnliches Polymerisat, bestand. 71% nehmen an, dass der Prozess nach CH₃CH₂CH = CH₂ + CH = CH → 2 CH₂ = CH-CH=CH₂ über Butadien verläuft.

Holl.L. 49.942; D.Prior.4.10.1938 - 15.2.1941, I.G.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Chlorkohlenwasserstoffen. Die HCl-Abspaltung wird bei Temp. von etwa 600-740° in Rk.-Gefäßen aus Stählen mit einem Gehalt von etwa 30-40 % Chrom u. etwa 1-5 % Molybdän vorgenommen.

USA 2.225.933, 26.8.1937 - 14.12.1940; Stand.Oil Dev.Co.

Alkylhalogenide. Äquimolekulare Gemische von FeCl₃ und AlCl₃ oder ZnCl₂ katalysieren die HCl-anlagerung an Olefine, z.B. C₂H₄. Die Kontakte können in Nitromethan oder -ethan oder C₂H₅Cl gelöst sein.

USA 2.225.543; 16.5.1938 - 17.12.1940; - Dow. Chemical Co.

Herstellung von Athylbenzol. Ggw. von 1-Propylbenzol erhöht die Ausbeute an Athylbenzol bei der Alkylierung von C₆H₆ mit C₂H₄ + AlCl₃.

Frz. 360.289; D.Prior. 19.9.1938, 22. u. 22.4.1939 - 10.1.1941. Ruhrchemie AG.

Sauerstoffhaltige Verbindungen. Aus Olefinen unter Druck erhält man mit CO Aldehyde etc., z.B. C₂H₄; Co-TH-Kontakt, 90-100°, 100 at, = 40 % Propionaldehyd, 20 % Diäthylketon u. 40 % höhersd. Aldehyde u. Ketone etc.

84/15.9.1941

XIV/46

05718

Über die Bildung von Propylen durch Dehydrierung von Propan.
Matake Kurokawa u. Yutaka Takenaka, J.Soc.chem.Ind.Japan, suppl,
Bind. 44, 45B-47B, (1941).

Das Temp.-Optimum der Dehydrierung von Propan liegt zwischen
600 u. 650°. (Geschwindigkeit von 100-300 ccm/Min.) An Kataly-
satoren wurden UO_2 , CuO , Ag_2O , Al_2O_3 , Cr_2O_3 u. Mn_2O_3 unter-
sucht, von denen sich UO_2 als am stärksten selektiv für die De-
hydrierung erwies.

USA 2.217.865; 26.4.35/15.10.40. Shell Dev.Co.

Dehydrierungskatalysator. Man imprägniert Al_2O_3 mit 5-40 %, vor-
zugsweise 15-25 %, Cr-Oxyd. Verwendung vorzugsweise bei Temp.
von 400-700°. Aus Propan erhält man ca. 30 % Propylen.

Katalytische Dehydrierung am Beispiel der Kohlenwasserstoffe.

Alex G. Oblad, Robert F. Marschner u. Llewellyn Heard. J.Amer.chem.
Soc. 62. (1940) 2066-69.

KW-stoffe aller Art (Cyclohexan, Athylbenzol, Caprylen, n-Heptan,
2,24-Tri-äthylpentan etc.) werden bei 480° über Chromoxydkate-
lysatoren dehydriert. Cyclohexan liefert dabei arom. KW-stoffe,
prakt. ohne Rückstand. Die Paraffine reagieren weniger schnell,
die Aktivität des Katalysators u. die Abscheidung von Kohle
werden grösser. Die Cyclopentane werden nur langsam dehydriert,
wie die Olefine scheiden sie grosse Mengen von Kohle ab. Methyl-
te arom. KW-stoffe werden nicht angegriffen; arom. KW-stoffe
mit längeren aliph. Seitenketten (Athylbenzol) werden langsam
dehydriert, die Rk-Prod. wirken stark vergiftend auf den Kataly-
sator.

USA 2.230.648; 1.6.1939 - 4.2.1941; The Polymerisation Process
Corp.

Hg-pyrophosphat eignet sich zur Olefinpolymerisation.

USA 2.224.071; Brit.Prior.25.5.1937 - 3.12.1940. Albert Wassermann

Polymerisieren von Olefinen oder Acetylenen. Als Katalysatoren
eignen sich für diesen Zweck Sulfide der Metalle Cu, Fe, Ni, Co,
Ti etc., die mit Schwermetallsulfaten aktiviert sind. Die Menge
des Sulfats soll nicht weniger als 5 % u. nicht mehr als 50 %
des Sulfids betragen.

USA 2.230.978-80; Brit.11.10.1938 - 4.2.1941; The Polymerization
Process Corp.

Teilweise reduzierte Pyrophosphate, insbes. von Cu, eignen sich
zur Olefinpolymerisation. Man kann einen Reduktionsbeschleuniger
(Zn-staub) zusetzen und einen Teil des Pyrophosphats durch
Doppelsalzbildung mit Alkali-pyrophosphat vor der Reduktion
schützen.

I 59.829, 12o 1/06; I.G. - 6.12.1937 - 29.5.1941.

Olefine sollen mit H_2PO_4 + Cu polymerisiert werden.

G 98.869, 12o, 1/06; Gewirkschaft Victor, Castrop-Rauxel; - 3.11.1938 - 12.6.1941.

Als Träger für H_2PO_4 -Kontakte soll mit Säuren ausgelaugter Bimsstein verwendet werden.

USA 2.228.131, 8.1.1938 - 7.1.1941; U.O.P.C.

Bei der Polymerisation gasförmiger Olefine mit festen (H_2PO_4) Kontakten sollen nach dem 1. Turm die Nebel höherer Polymerer auslösen lassen werden; der Aufarbeitungsgrad und die Kontaktlebensdauer in den nachfolgenden Türmen steigt dann.

USA 2.227.606, 22.12.1937 - 7.1.1941; Process Management Co.

Zur Dehydrieren und Aromatisieren von Aliphaten soll Cr_2O_3 (als Cr-Nitrat + NH_3) bei geeigneter Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit benutzt werden.

USA 2.229.661, 12.8.1933 - 28.1.1941; Stand.Oil Dev.Co.

i-Buten soll in C_2H_6 -Lsg. mit BF_3 bei tiefer Temp. zu Hochpolymeren polymerisiert werden.

USA 2.228.356, 29.5.1939 - 14.1.1941; - H.B.Kipper.

Bei Dehydrieren soll man in fl. Phase mit weniger als 20 %-igem O_2 bei Ggw. von Fe oder Cu-Oxyd arbeiten (375° , 4 Atm.)

USA 2.228.669, 25.11.1938 - 14.1.1941; Shell Dev. Co.

Gegenwart eines Lösungsmittels (Pentan, i-Okтан) bei der selektiven i-Buten-polymerisation bei 55-75 %-iger H_2SO_4 , bei 75-110° erhöht die Ausbeute an Dimeren.

USA 2.220.287, 1.2.1937 - 5.1.1940; Stand.Oil. Dev.Co.

Höhermolekulare Olefine mit Kochpunkten oberhalb der Gasolinfraktion, die man durch Dehydrieren, z.B. von Paraffinwachs erhält, unterwirft man der stillen elektr. Entladung, bis man Polymerisationsprod. mit einem Mol.-Gewicht von 400-10.000 erhält. Verwendung als Schmiermittel, Überzugsmittel, Imprägnierungsmittel, ferner als Zusatzmittel für Schmieröle. -fette.

USA 2.230.461, 25.2.1938 - 4.2.1941; - U.O.P.C.

Metalle der 8. Gruppe (Ni) in H_2PO_4 -kontakten befördern die Aromatenbildung bei der Olefinpolymerisation.

Frz. 863.503, 22.2.1940 - 3.4.1941. I.G.Farbenindustrie.

Paraffine sollen bei Ggw. von HCl bei $>500^\circ$ dehydriert werden. z.B. 500 g n-Butan + 1500 g HCl : 650° = 485 g C_4 mit 20 % Olefin.

Frz.863.781, 1.10.1939 - 9.4.1941; - Stand.Oil Co.

Zur Dehydrieren sollen Ni + (Ga, Co, Fe)-Borate benutzt werden:
 15) Co_2 + 1 Ni-tetraborat, 528 ; 33 cm³ C_8 -Fraktion (OZ= 38) gibt
 35 cm³ Gas (70 % H_2); Benzin OZ = 56, keine Kohle.

USA 2.222.012; 12.4.1938 - 19.11.1940; The Don.Chem.Co.

Bei der Alkylierung von Aromaten (C_6H_6) mit Olefinen (C_2H_4) bei Ggw. von $AlCl_3$ soll ein Teil der Rk-flüssigkeit über frisches $AlCl_3$ geführt werden, wobei die in ihr enthaltene Organometallverb. reaktiviert wird, so dass die Fl. von neuem $C_2H_4 + C_6H_6$ umsetzt.

USA 2.227.559; 26.2.1940 - 7.1.1941; Gulf Research & Dev.Co.

Herstellung von klopffestem Benzin. Man alkyliert Isoparaffine, wie Isobuten oder Isopentan, mit Olefinen, wie Propylen oder Butenen, bei Temp. zwischen -10 u. $+30^\circ$ in Ggw. von konz. H_2SO_4 , die eine geringe Menge Ni in Form von $NiSO_4$ enthält.

Can.P. 387.807; 28.1.1937 - 2.4.1940; USA Prior.17.9.1936

Can.P. 387.808; 13.2.1937 - 2.4.1940; USA Prior.15.10.1936.

Universal Oil Products Co.

Dehydrieren aliphatischer Kohlenwasserstoffe. "an behandelt diese mit Katalysatoren (Ti, Zr, Ce, Hf, Th, V, Ta) auf solchen Trägern, die eine geringe katalyt. Aktivität besitzen (Al-Oxyd, Mg-Oxyd, Bauxit, Montmorillonit, Bentonit, Kieselgur, Glaukonit) 0,1-6 Sek. bei Temp. von $450 - 700^\circ$ u. 0,25 - 7 at absol. Druck.

I 55.598, 12o, 1/06; I.G. Farbenindustrie AG.,
23.7.1936 - 13.3.1941.

Niedere Olefine können mit AlF_3 polymerisiert werden.

I 58.456, 12o, 1/06; I.G. Farbenindustrie AG.
6.7.1937 - 20.3.1941.

Mit Friedel-Crafts-Kontakten aus konz. niederen Olefinen erhaltene Polymerisate sollen hydriert und vorher oder nachher mit Ätznatron und überhitztem Wasserdampf behandelt werden.

I 54.871, 12o, 1/06; I.G. Farbenindustrie AG.
25.4.1936 - 13.3.1941; Frz.P.890.972

Als Kontaktträger für Polymerisationskatalysatoren (H_3PO_4) soll A-Kohle mit einem Schüttgewicht unter $16g/100\text{ cm}^3$ benutzt werden.

I 63.074, 12i, 10; 5.12.1938 - 27.3.1941; I.G. Farbenindustrie AG.

Molekülverbindungen des BF_3 mit organischen Säuren erhält man aus $HF + B_2O_3$ - Säureanhydrid.

I 51.038, 12o, 19/01; 23.11.1934 - 13.3.1941; I.G.

Die thermische Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen soll in Regeneratoren mit möglichst kleinem freien Querschnitt durchgeführt werden.

05721

XIV/43

Die Reaktion von Wasserstoffatomen mit Butan. S.W.R.Stencio und E.A.Brown. J.chem.Physic 8 (1940) 754-758.

Die Atomkonz. beträgt 5-1 %, die Vers.-Temp. 35, 100, 170 u. 250°. Bei der tiefsten Temp. ist das einzige Rk.-Prod. CH₄. Dagegen entsteht bei höheren Temp. auch C₂H₆ in merklichen Mengen, während C₃H₈ im ganzen Messbereich fehlt. Primärprozess = H + C₄H₁₀ --- C₄H₉ + H₂.

Belg.435.906; 9.8.1939 - 11.4.1940; D.Prior.30.8., 7.9., 21.9, 11.10., 14.11. u.22.11.1938; Ruhrchemie AG.

Aromatisieren und Dehydrieren von Kohlenwasserstoffen. Man verwendet als Katalysatoren ein Gemisch aus MgO u. Cr₂O₃ mit mehr als 10 % Cr₂O₃.

Schwz.P. 206.606/607; 3.9.1937 - 16.11.1939; D.Prior.9.9.1936; Zus.z.Schwz.P. 200.981; C.1939.I.5145. - I.G.Farbenindustrie AG.

Herstellung eines Gemisches kernalkylierter aromatischer Verbindungen. Man lässt eine von 180-200°sd. Fraktion eines Olefingemisches, das durch Dehydratisierung u. Polymerisierung der bei der katalyt. Red. von CO entstehenden Alkohole mit etwa 5-12 C-Atomen gewonnen wurde; in Ggw. von Katalysatoren, wie BF₃, AlCl₃, H₂SO₄, auf Bzl. oder Naphthalin einwirken. Das gebildete Benzolgemisch (Kp₃ = 110-160°) kann als Ausgangsmaterial für die Herfst. von Textilhilfsmitteln verwendet werden.

USA 2.217.019; 28.2.1938 - 8.10.1940; Universal Oil Products Co.

Alkylieren von Isobutan. Man erhält ein Motorbenzin mit einem Octanwert von etwa 94, wenn man Isobutan mit gasförmigen Olefinen, wie Athylen, Propylen, Butylen, bei Temp. zwischen 0 u. 35° in Ggw. von BF₃, Ni, HF u. bzw. oder H₂O zur Rk. bringt, wobei Alkylierung des Isobutans eintritt.

USA 2.203.873; 1.6.1937 - 11.6.1940; I.G.Farbenindustrie Ag.

Polyisolefine von hohem Molekulargewicht, mindestens 27 500 bis 250 000 u. höher erhält man aus möglichst weitgehend von S.S-Verbb., Olefinen mit mehr als 4 C-Atomen, O-haltigen KV-stoffderiv. u. aromat. Verbb. befreiten Isoolefinen. Die Anwesenheit gesätt. KV-stoffe oder niederer Olefine ist nicht schädlich. Die Polymerisation erfolgt bei möglichst tiefen Temp. (-30 bis -80°) Als Katalysatoren werden AlCl₃, ZnCl₂, BiCl₄ u. bas. BF₃ angewandt.

FeCl₂

05722

Brit. 518.749, 1.9.1938 - 4.4.1940; Robert Freeborn Ruthruff.

Polymerisieren von Olefinen. Als Katalysator zur Umwandlung gasförmiger Olefine in fl. KW-Stoffe eignet sich Kupferpyrophosphat, auch in Mischung mit Gadolinumpyrophosphat.

Brit. 521.891, 11.10.1938 - 4.7.1940; Zus. zu Brit. 518.749 (vorst. Ref.) Robert Freeborn Ruthruff.

Polymerisieren von Olefinen. Kupferpyrophosphat stellt man zweckmäßig in der Weise her, dass man ein lösl. Cu-Salz, wie Cu-Sulfat oder -Acetat, mit einem lösl. Pyrophosphat, wie Na-Pyrophosphat, in wss. Lsg. zur Rk. bringt.

USA 2.205.159, 22.10.1936 - 18.6.1940. Gulf Research & Dev. Co.

Herstellung von Polymerbenzinen. Bei der Herst. niedrigsied., fl. Polymerisate aus gasförmigen Olefin-KW-Stoffen wird die Bldg. höhered. Polymerisate dad. herabgemindert, dass anstelle einer starken Säure für sich allein ein Gemisch von einer starken Säure (wie H₂SO₄ oder Bzl.-, Toluol-, Phenol- oder Naphthalinsulfonsäure) mit Borsäure als Katalysator angewandt wird.

Frz. 355.381, 26.5.1939 - 9.5.1940; D.Prior. 27.5.1938. N.V. Internationale Hydrogeneringsoctrooien Mij.

Herstellung klopfester Benzine aus höher siedenden Olen. Diese, bes. Ole der CO-Hydrirung, werden einer katalyt. Spaltung oder Druckhydrirung bei sehr hohen Drucken, vorzugsweise solchen über 400 at, über Katalysatoren, die arm an Schwermetallen sein sollen, unterworfen. Als Kontakte kommen in Frage Bleicharden, bes. Al-Silicate, ferner akt. Kohlen, bes. aktivierte Braunkohlenkoks.

Canada 390.498; angemeldet: 18.12.1936; veröffentlicht: 6.8.1940: Carbide and Carbon Chemicals Ltd.

Hydratationskatalysatoren. Bei der katalyt. W.-Anlagerung an Olefine oder aliphat. Ather bei Temp. von 105-400° und hohen Drucken bis zu 365 at werden als Katalysatoren Legg. von Hetero- oder Isopolysäuren bzw. deren Salzen angewandt. Die Heteropolysäuren haben als Zentralatom Si, B, As, oder P, als koordinierte Gruppen Oxyde von W, Mo, Cr, V, S, Se oder Te. Bes. geeignet sind Kieselwolframsäuren.

Brit. 518.165, 17.5.1938 - 21.3.1940; A.Prior. 23.6.1937. Sinclair Refining Co.,

Polymerisieren von Olefinen. Zur Vermeidung von Temp.-Schwankungen beim Polymerisieren von Olefinen mit festem H₃PO₄-Kontakt soll das Ausgangsgas mit olefinarmer (Stabilisator-) Gas verdünnt werden.

Über katalytische Umrwandlungen des Äthylbenzols. S.R.Serguienko, Acad.Sci.URSS 29 (1940) 36-40. (Russ).

Das die Umwandlung aliph. in olefin. KW-stoffe spezif. fördernde Zn-Chromat liefert bei 600° bis zu 35 % Styrol, daneben aber auch etwas Bzl. u. Toluol. Die Anwendung von Cr₂O₃ oder ZnO als Trägersubstanzen erhöhte die dehydrierende Wirksamkeit nicht. Erstere verursacht erhöhten Bzl.- u. Toluolgeh. der Kondensate, letzteres erhöht die gebildete Toluolmenge und hindert die Entstehung von Benzol.

Die Praxis der katalytischen Spaltung erschwert Vergleichs verschiedener Spaltverfahren. J.S.Gary und H.W.Ortendahl; Natl. Petrol.News 32 (1940) Nr.42. Refin.Technol. 370-72.

Ein direkter Vgl. der katalyt. mit nichtkatalyt. Spaltverf. ist auf Grund der stark unterschiedlichen Betriebsbedingungen nicht möglich. Bei der Houdry-Anlage lagen die Durchsätze zwischen 0,75 u. 1,90 Vol. Öl je Vol. Kontakt u. Std. bei Bzn.-Ausbeuten von 30 - 50 %. Die im Labor erziellichen hohen Bzn.-Ausbeuten von 60 - 65 % sind techn. unter wirtschaftlichen Bedingungen nicht erzielbar. Oft ist es zweckmässiger, bei katalyt. Spaltanlagen auf hohen Gasdruck zu arbeiten, der dann am wirtschaftlichen therm. ohne Katalysatoren weiter auf Bzn. verarbeitet wird.

Dehydrierung. II. Mitt. Die Abspaltung und Wanderung von Methylgruppen vom sekundären Kohlenstoffatom während der katalytischen Dehydrierung. R.F.Linstead und S.L.S.Thomas; J.chem.Soc.1940, 1127-34.

Verschiedene Hydrophthale, die CH₃-Gruppen an ein cycl. gebundenen C-Atom gebunden enthalten, wurden in der Gasphase mit Baolmetallkatalysatoren dehydriert, wobei Wanderung der angularen CH₃-Gruppe bzw. ihre Abspaltung als CH₄ auftritt. cis-9-Methyloctalin liefert Naphthalin. cis-4,9-Dimethyloctalin liefert 1-Methyl-naphthalin u. 1,5-Dimethylnaphthalin. Als Katalysatoren fanden Pt- u. Pd-Metall Verwendung, von denen die Pd-Katalysatoren die Methyl- u. Pd-Metall zu begünstigen scheinen. Kontakte auf Asbest als Träger begünstigen die CH₃-wanderung, Holzkohle als Träger die CH₄-Abspaltung.

Frz.856.716, 21.6.1939 - 3.8.1940; USA Prior. 29.7.1938. Esso Co.

Alkylierung von Isoparaffinkohlenwasserstoffen. Die Alkylierung mittels gasförmiger Olefine zwecks Gewinnung von Bzn. erfolgt unter Verwendung von 92-98 %ig. H₂SO₄ als Katalysator unter Druck in der Fl.-Phase bei Temp. zwischen -17 °C.-38 °C. und zwar im mehrstufigen Gegenstromverfahren. Jede Stufe umfasst ein Rk.- und ein Absetzgefäss. In das letzte Rk.-Gefäss wird frische H₂SO₄ eingeführt, während die übrigen Rk.-Gefässe mit aus den nachgeschalteten Absetzgefässen zurückgeführter H₂SO₄ gesättigt werden, wodurch ein bestimmtes Verhältnis zwischen den KW-stoffen und dem H₂SO₄ zu erhalten werden kann.

05724

Die Einwirkung von Raney-Nickel auf Alkohole. Die Wahrscheinlichkeit einer Vereinerung des Katalysators mit den Wasserstoffreceptoren. Raymond Paul, C.R. heb. Séances Acad. Sci. 208 (1939) 1319-21.

Beim Erhitzen der Alkohole mit Raney-Ni. am Rückfluß bis zum Nachlassen der H_2 -Entw. werden folgende Ausbuten an Aldehyd oder Keton erzielt: aus Propanol- (2) bei 78° 16 %, aus Butanol- (2) bei 90° 61 %, aus Octanol- (2) bei 120° 80 % etc. Im Falle der prim. Alkohole entgeht ein Teil des Alkohols der Dehydrierung durch Red. der CH_2OH - zur CH_2 -Gruppe. Gebildete Ketone oder Aldehyde können sich am Ni fixieren und es lähmen.

Kontaktcyclisierung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen. B.A. Kazansky, A.L. Libermann, A.F. Plats, S.R. Serguenco und N.D. Zelinsky; C.R. (Doklady) Acad. Sci. URSS 27 (1940) (N.8.8) 446-52. (Russ.)

Cr (OH)₃ wirkt nur nach mehrstündigem Erhitzen auf 450° in H_2 stark dehydrierend und cyclisierend. Glukose schädigt, jedoch einen geglähtes Cr_2O_3 neben gefälltem Cr_2O_3 enthaltenden Kontakt weniger stark. 10 % Fe_2O_3 erhöht die Aktivität und macht den Kontakt regenerierfähig. B_2O_3 bewirkt Auftreten höherer Polymerisate. - Ausbute an Aromaten aus Synthin bei $450-500^\circ$ 14 - 40 %. - Cycloporeffine treten nicht auf.

Destruktive Hydrierung hochmolekularer Polymerer. Vladimir N. Ipatieff und Raymond F. Schaad; Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32 (1940) 762-64.

Man erhält aus Polymerisationsprodd. von Isobutylen bei 250° nur $NiO + H_2$, nur paraffin. KW.-stoffe, so daß angenommen werden muß, daß das Polymerisat lange aliphate Ketten besitzt. Butadienkautschuk u. Naturkautschuk geben nur naphten. KW.-stoffe, Die Hydrierung von Isopren liefert Isopentan u. cycl. Hydropolymere

USA 2.211.747; 21.4.1938 - 13.8.1940 - The Texas Co.

Die Alkylierung (z.B. Buten + 1-Butan) soll so durchgeführt werden, daß die Rkteilnehmer in einen ständig kreisenden Strom von Rkprod. und Kontakt (H_2SO_4) eingeführt werden, so daß i-Paraffine im Überschuß sind, wobei man einen Teil des Kreisstromes abzieht und aufarbeitet.

USA 2.216.372; 27.12.1937 - 1.10.1940; Standard Oil Co.

Von Aromaten und Cycloolefinen freie Spaltgase mit Olefinen bis zu C_8 sollen mit $AlCl_3$ oder dergl. polymerisiert und das Prod. zu einem Schmieröl hydriert werden.

USA 2.216.552; 21.2.1939 - 1.10.1940; Shell Dev. Co.

Bei der $C_3 + C_4$ -Olefinpolymerisation mit H_2PO_4 -Kontakten wirkt O_2 schädlich und muß entfernt werden, indem z.B. die zur H_2S -entfernung benutzte NaOH entlüftet oder das Gas bei 250° über Fe oder Cu geleitet wird.

05725

XIV/40

In Nr. 71 muß es statt
XIV/41 XIV/39 heißen.

USA 2.212.952; 18.2.1939 - 27.8.1940; Sinclair Refining Co.

Umwandlung gasförmiger in flüssige Kohlenwasserstoffe. Die Polymerisation wird zurückgedrängt, die Alkylierung begünstigt, wenn man von C₁-C₄ Mischungen ohne C₂H₆ mit höchstens 25 Mol-% C₂ ausgeht, die bis 30 % C₃H₆ + C₄H₈ neben C₂H₄ + C₂H₂ enthalten und sie unter Druck über H₃PO₄-Kontakte leitet.

USA 2.220.950; 3.11.1938 - 12.11.1940; Stand.Oil. Dev.Co.

Die Polymerisation von Olefinen soll mit metallorganischen Halogeniden bei tiefer Temp. bewirkt werden, z.B. i-Buten, -78° + AlCl₁(CH₃)₂ + AlCl₂CH₃ ergibt gummiähnliches Prod. vom Molgew. 10-20000.

USA 2.205.141, 31.12.1937 - 18.6.1940; Stand.Oil. Dev.

Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen. Als Kontakte sollen durch Zersetzung von komplexen Chromaten gewonnene Chromite von Cu, Ag, Cd, Mg, Ca, Co, Ni etc. benutzt werden.

USA 2.217.507; 23.11.1938 - 8.10.1940; H.B.Kipper.

Butylene und C₂H₂ (oder Cupren) ergeben bei -80° mit BF₃ und ggf. + Cu-Chloride vulkanisierbare gummiähnliche Polymerisate.

USA 2.221.171; 29.9.1937 - 12.11.1940; Texas Co.

Die Polymerisation von Olefinen soll zunächst thermisch und mit dem Rest katalytisch (H₃PO₄) durchgeführt werden.

USA 2.221.000; 11.8.1937 - 12.11.1940; Stand.Oil.Dev.Co.

Bei Polymerisation von i-Buten mit BF₃ bei Drucken von mehr als 350 Atm (z.B. 1400) erhält man Harze.

Brit. 521.023; USA Prior. 8.3.1938 - 6.6.1940; Stand.Oil.Dev.Co.

Herstellung von Polymerisationsprodukten von halogenierten Isoolefinen. Man behandelt halogenierte Isoolefine, wie Isobutenylchlorid, bei 40 - 100° mit 50 - 100 %ig. H₂SO₄ oder H₃PO₄. Die Prodd., die im wesentlichen Di- und Trimeren des Ausgangsstoffes darstellen, dienen als Zusatzstoffe für Schmieröle und Benzine.

I 61.775, 121,2; I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft
1.7.1938 - 30.1.1941.

Der bei der Alkylchloridsplaltung anfallende HCl soll aus den Olefinen mit 22 %iger Salzsäure ausgewaschen und die gewonnene stärkere Säure durch Elektrolyse wieder auf 22 % verdünnt werden.

USA 2.211.248, angemeldet: 25.1.1938; veröffentlicht: 13.8.1940;
Pure Oil Co.

Olefinarme Gase sollen unter Druck mit Weschöl gewaschen, die vorzugsweise gelösten Olefine unter höherem Druck wieder ausgetrieben und unter diesem Druck polymerisiert werden.

USA 2.212.951, angemeldet: 19.2.1939; veröffentlicht: 27.8.1940;
Sinclair Refining Co.

Behandelt man eine Olefin-Paraffinmischung (C_3-C_4 mit wesentlichen Mengen C_2) mit einem H_2PO_4 -Kontakt bei 93-232° und Drucken über 35 atm (Beispiel: 56), so erhält man mehr stabiles Benzin, als wenn man bei höheren Temp., niedrigeren Drucken und ohne C_5 arbeitet.

USA 2.204.673, angemeldet: 19.12.1935; veröffentlicht: 18.6.1940.
Standard Oil Dev. Co.

Polymerisieren von Olefinen. Zum Polymerisieren, Spalten oder Reformieren soll Silicagel benutzt werden, auf dem $AlCl_3$ aus $C_2H_4Cl_2$ -Lsg. niedergeschlagen ist.

USA 2.181.642, angemeldet: 14.7.1937; veröffentlicht: 28.11.1939;
Texas Co.

Selektive Polymerisation von tertiären Olefinen. i- und n-Buten wird mit trockenem HCl behandelt, das i-Butylchlorid abgetrennt, therm. zersetzt und das regenerierte i-Buten polymerisiert.

USA 2.203.826, angemeldet: 31.12.1937; veröffentlicht: 11.6.1940;
U.O.P.C.

Dehydrieren von Kohlenwasserstoffen. Zum Dehydrieren und Aromatisieren von Aliphaten sollen Kontakte benutzt werden, die neben Al_2O_3 (65) noch Cr_2O_3 (30) und Ni (5) enthalten.

USA 2.210.148, Deutsche Prior. 6.12.1937, veröffentlicht: 6.8.40;
Heinz Indert.

Zur Polymerbenzinherstellung aus gasförmigen Olefinen sollen H_2PO_4 -Kontakte mit einem feinverteilten Metall, das weniger elektropositiv ist als H, benutzt werden. z.B. Cu auf A-Kohle + H_3PO_4 .

USA 2.212.155, angemeldet: 1.11.1938; veröffentlicht: 20.8.1940.
E.I. du Pont de Nemours & Co.

Zur Herstellung von Hochpolymeren aus C_2H_4 sollen Hydrierkontakte + Alkalihydrid oder alkaliforgan. Verb. benutzt werden; z.B. $O,5 Ni$ auf Kieselgur + 3,72 n-Butyl-Li in Bzl. + 125 C_2H_4 (70 at, 50°) = 36 Polymer vom FP. 106-110.

Kontaktcyclisierung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen. N.D. Zelinsky, B.A. Kazansky, A.L. Libermann, I.B. Lossik, A.F. Plate und S.N. Serguienko; C.R. (Doklady) Acad. Sci. URSS 27 (1940) (N. 6, 8) 443-45.

Die Lebensdauer von Cr_2O_3 -Kontakten für die Cyclisierung von Synthin wird durch starkes Glühen herabgesetzt; wirksam und regenerierfähig sind $Cr(OH)_3$, gefällt auf Cr_2O_3 oder Al_2O_3 ; 5-10 % V_2O_5 oder ThO_2 (auch MoO_3 und U_3O_8) auf Al_2O_3 .

05727

XIV/37.

Holl. 49.295; angemeldet: 31.11.1938; veröffentlicht: 16.9.1940.
N.V. de Bataafsche Petrol Mj.

Dehydrieren von Cycloalkanen zu Cycloalkenen. Man behandelt Cycloalkane mit 6-12 C-Atomen bei 400-600° mit $Al_2O_3-Cr_2O_3$ -Kontakten, die 10-40 % Cr_2O_3 enthalten und mit höchstens 30% vorzugsweise 15-20 Mol Alkali je 100 Mol Al_2O_3 und Cr_2O_3 aktiviert sind.

USA 2.215.868; angemeldet: 18.10.1937; veröffentlicht: 24.9.1940;
Pan American Refin-Corp.

Beim Abbrennen verunreinigter saurer Kontakte (H_3PO_4 auf Ton) mit im Kreislauf geführten Regenerationsgas sollen die Gase nach dem Kontakt zur Entfernung von Säurenebeln mit Wasser gewaschen und durch Baumwolle filtriert werden.

USA 2.215.062; angemeldet: 31.10.1934; veröffentlicht: 17.9.1940;
Process Management Co.

$NaAlCl_4$ polymerisiert nur C_3 - und höhere Olefine. Die C_2H_4 - und paraffinhaltigen Restgase sollen daher anschließend therm. unter Druck polymerisiert werden.

USA 2.216.284-85; angemeldet: 9.2.1939; veröffentlicht: 1.10.40.
U.O.P.C.

n-Olefine sollen bei 200-566° über Kontakten aus den Hydraten von $Al_2O_3 + SiO_2 + (Th, Zr) O_2$ in i-Olefine isomerisiert werden; z.B. 100 SiO_2 , 5 Al_2O_3 , 0,5 ThO_2 ; 400°, 1 at, 3 L Fl. n-Penten - 1/h/L Kontaktraum = 7 % Gas, 72 % C_5 , 17 % Höheresiedendes; C_5 = 82 % i-Penten.

USA 2.212.995. Brit.-Prior. 25.1.1939; veröffentlicht: 27.8.1940,
L. Wassermann.

Die Olefinpolymerisation soll mit einem geformten Kontakt aus CuS , $CuSO_4$ und H_3PO_4 (z.B. 30:4:2 oder 15:9:4 Pyro) durchgeführt werden.

USA 2.214.481; angemeldet: 25.3.1939; veröffentlicht: 10.9.1940;
U.O.P.C.

Die Alkylierung von i-Paraffinen (i-Butan) mit Olefinen (n-Buten) soll mit $H_2SO_4 + HF$, z.B. 1:4, 30%, fl.Phase, durchgeführt werden.

USA 2.210.316; angemeldet: 6.7.1937; veröffentlicht: 6.8.1940;
The Dow Chem.Co.

Bei der Adsorption niederer Olefine in H_2SO_4 zu Alkylschwefelsäuren wirken Cuprissalze (z.B. 2 % $CuSO_4$) beschleunigend.

USA 2.213.247; angemeldet: 20.4.1937; veröffentlicht: 3.9.1940;
Houdry Process Corp.

Bei der katalyt. Olefinpolymerisation (Al -Hydrosilikat) soll das Restgas über einen H_2 -verbrennenden Kontakt (4 Kaolin + 1 CuO) und danach über einen Dehydrierungskontakt ($Cr_2O_3 + Al_2O_3$) geleitet, mit Treibgas versetzt und polymerisiert werden. Die Kontakte werden period. mit Luft regeneriert.

05728

Mit Isomerisation verbundene Alkylierung. II. Die Alkylierung von Benzol mit Olefinen, Naphthenen, Alkoholen und Alkylhaliden. V.N. J. Patieff, Hermann Pines und Louis Schmerling, J. org. Chemistry 5 (1940), 253-263. Bei der Alkylierung von Aromaten mit Olefinen, Alkoholen, Cycloparaffinen bewirkt H_2SO_4 als Kontakt Isomerisierung (z.B. Penten-1 + C_2H_4 ergibt 2- und 3-Phenylpentan). $AlCl_3$ dagegen nicht (z.B. $C_6H_6 + n$ -Propylalkohol \rightarrow n-Propylbenzol).

USA 2.209.452; angemeldet: 29.12.1938 - veröffentlicht: 30.7.1940 - Standard Oil Dev. Co.

Die Anlagerung von Olefinen (C_2H_4) an $CuCl$ soll in einem inerten Lösungsmittel (Kerosin) erheblich rascher vorgehen.

USA 2.209.458; angemeldet: 30.11.1938 - veröffentlicht: 30.7.1940 - Standard Oil Co.

Die Dehydrierung von Bzn. soll bei Ggw. von 1-6 Mol. Stickoxyden auf 100 Mole KW-stoff mit Dehydrierungskontakten (insbesondere mit Cr_2O_3) bei $+345^\circ$ (480°) vorgenommen werden; die Kontakte bleiben dann lange wirksam.

USA 2.211.219; angemeldet: 1.12.1937 - veröffentlicht: 13.8.1940 - Pure Oil Co.

Als Dehydrierungskontakte sollen Mischkontakte aus einem Schwermetall der 1. Gruppe, einem Metall der Fe-Gruppe und einer bas. reagierenden Alkalimetallverb. benutzt werden; z.B. $Cu:Fe:K_2CO_3 = 80:1:1$ bei $400 - 725^\circ$. Durch die Anwesenheit von W.-Dampf während der Umsetzung wird die Aktivität des Kontaktes wesentlich herabgemindert.

USA 2.209.450; angemeldet: 19.10.1936 - veröffentlicht: 30.7.1940 - Phillips Petrol. Co.

2,2-Dimethylbutan erhält man, wenn 1-Butan mit 10% Aethylen bei 70 at solange auf $400-593^\circ$ erhitzt, dass weniger als 10% der KW-stoffe zersetzt werden. Weitere Beispiele mit 1-Butan, C_3H_6 ; $i-C_4H_8$; $i-C_4H_8 + CH_4$; $i-C_5H_{12} + C_2H_4$; $n-C_4H_{10} + C_2H_4$.

USA 2.204.194; angemeldet: 25.11.1938 - veröffentlicht: 11.6.1940 - Standard Oil Dev. Co.

Alkylieren von Paraffinkohlenwasserstoffen. Zum Alkylieren von tert. Paraffinen mit Olefinen soll bei Drucken bis 85 at mit konz. H_2SO_4 + 0,5-20% eines Oxyds der 5. Gruppe (P, V, As) gearbeitet werden.

Frz. 851.592; USA-Prior. 18.3.1938 - veröffentlicht: 11.1.1940 - Texaco Dev. Co.

Herstellung von Motortreibstoffen. Ein isobutanhaltiges Gas wird mit Olefinen bei Temp. zwischen -40 und 79° und Drucken zwischen 1,75 und 10,5 at in Ggw. von konz. H_2SO_4 zur Rk. gebracht, wobei Alkylierung des Isobutans eintritt. Das Verhältnis von Isobutan zu den Olefinen soll 1:1 bis 20:1 betragen.

USA 2.209.981; angemeldet: 1.9.1936 - veröffentlicht: 6.8.1940 - Dow Chem. Co.

Verbrauchte $AlCl_3$ -Kontakte (für $C_2H_4 + HCl = C_2H_5Cl$) in organischen Lösungsmitteln ($C_2H_2Cl_4$) sollen durch Elektrolyse mit C-Kathoden und Al-Anoden regeneriert werden.

Eine Alkylierungsanlage verbraucht die Olefine, die bei der selektiven Polymerisation übrigbleiben. - A.H. Garrison; Nat. Patol. News 32 Nr. 24, Refin. Technol. (1940) 212 - 19

Die Anlage wird eingehend anhand eines Fließbildes und mehrerer Abbildungen geschildert. Als vorteilhaft hat sich das Aufrechterhalten einer Säurekonz. von 90 - 91 Gew.-% erwiesen. Der Säureverbrauch beträgt 66 - 71 g je 1 Alkylat (OZ = 95), wobei die verbrauchte Säure zum Behandeln von Destillaten usw. dient.

Über die Polymerisation der Gemische von Äthylen- und Diäthylenkohlenwasserstoffen durch metallisches Natrium. W.N. Lwow; Kautschuk und Gummi Nr. 7 (1940) 16 - 19 (russ.)

Mit steigendem Geh. an Äthylen-KW-stoffen im Diolefine enthaltenden Polymerisationsgemisch steigt auch ihr Anteil im Mischpolymerisat, gleichzeitig vergrößert sich auch die Menge niederpolymerer Anteile und die Polymerisationsdauer.

USA 2.186.021 - angemeldet: 9. 3. 36 - veröffentlicht: 9. 1. 40
USA 2.186.022 - " : 9. 3. 38

Standard Oil Co.

Polymerisieren von Olefinen. Für die katalyt. Behandlung von polymerisationsfähigen KW-stoffen eignen sich Katalysatoren, die durch Überziehen von Kügelchen, kleinen Ringen oder dergl. aus inertem, nichtporösem Material mit einem dünnen gleichmäßigen Film von H_3PO_4 , sauren Phosphaten und anderen bekannten Katalysatoren hergestellt wurden. Als Trägerstoffe eignen sich z.B. Borsilicat, "Pyrex", Glas, Quarz. Die Regenerierung erfolgt durch Waschen mit einem Lösungsm. für Teere und Harze, worauf das Trägermaterial mit einem neuen Überzug des katalyt. wirksamen Stoffes versehen wird.

USA 2.181.942 - angemeldet: 7. 2. 38 - veröffentlicht: 5. 12. 39 - U.O.P.C.

Polymerisieren von Olefinen. Man erhält fl. KW-stoffe, die sich als Zusatz zu Treibstoffen zwecks Erhöhung der Klopfestigkeit eignen, wenn man eine Mischung von Propylen und Isobutylen im mol. Verhältnis von weniger als 3 : 1 bei Temp. unterhalb Raumtemp., zweckmäßig bei etwa 0°, der Einw. von H_2SO_4 von einer Konz. über 90% unterwirft. Die Menge der H_2SO_4 kann bis zu 35% des Gewichts der KW-stoffmischung betragen.

Ital. 374.940 - USA Prior. 15. 6. 38 - U.O.P.C.

Polymerisation von gasförmigen Olefinen. Zwecks Herstellung von KW-stoffen vom Siedebereich des Bzn. mit hoher Octanzahl erhitzt man die Ungesättigte enthaltende C_3 - und/oder C_4 -Fraktion in Ggw. eines festen Phosphorsäure auf Kieselgur enthaltenden Katalysators unter einem Druck von über 27 at auf Temp. zwischen 204 und 288°.

USA 2.202.115 - angemeldet: 30. 12. 37 - veröffentlicht: 28. 5. 40 - U.O.P.C.

Alkylieren von Paraffin- und Naphthen-Kohlenwasserstoffen. Man erhält Treibstoffe vom Siedebereich des Bzn. mit hoher Octanzahl, wenn man gasförmige oder fl. Paraffine oder Naphthene mit Olefinen bei Temp. zwischen -59 und -20° in Ggw. von HCl- und Metallen, wie Al, Zn, Mn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb oder Legn. wie Messing oder Bronze, zur RR. bringt. Man arbeitet zweckmäßig bei erhöhten Drucken.

Frz. 853.271 - USA Prior. 21.4.38 - veröffentlicht: 14. 3. 40

Ital. 373.595 - Texaco Dev. Co.

Alkylieren von Kohlenwasserstoffen. - Eine C_4 -Fraktion wird in Ggw. von H_2PO_4 oder H_2SO_4 einer selektiven Polymerisation des Isobutylen unterworfen und das erhaltene Gemisch von Diisobutylen und Paraffinen hierauf in Ggw. von 89 - 100%ig. H_2SO_4 einem Alkylierungsprozess. Dabei werden nicht umgesetzte Isoparaffine sowie H_2SO_4 in den Kreislauf zurückgeführt.

Kettenlängenverteilung in Äthylenoxydpolymeren. Paul J. Flory,

J. Amer. chem. Soc. 62 (1940) 1561 - 65

Bei Polymerisationsprozessen, welche auf der Addition von Monomeren zu einer bestimmten Anzahl von polymeren Moll. beruhen, wird die Verteilung der verschied. Kettenlängen durch das Flisso'sche Verteilungsgesetz wiedergegeben. Daraus wird die Verteilung der Mol.-Gewichte berechnet und die berechneten Gewichtsprozente der einzelnen Kettenlängen vom Polymerisationsgrad 6 - 500 graph. dargestellt. Vergleich man die Verteilungskurven solcher Polymerisate, wie z.B. der Polyäthylenoxyde mit denen der Kondensationspolymeren, dann läßt sich die größere Einheitlichkeit der ersteren feststellen. Trägt man das Verhältnis der gefundenen zu den berechneten Mol.-Gew. gegen die Polymerisationsgrad auf, dann nähert sich die Kurve bei Polyäthylenoxyden asymptot. der 1, bei Kondensationspolymeren der 2. Da dieses Verhältnis Aussagen über die Einheitlichkeit der Polymerisate gestattet, ist also zu folgern, daß bei den obengenannten Polymeren bei hohen Polymerisationsgraden vollkommene Einheitlichkeit, d.h. also nur eine Kettenlänge, vorhanden ist.

USA, 2.161.640 - angemeldet: 26. 3. 35 - veröffentlicht: 28. 11. 39 - Shell Dev. Co.

Interpolymerisation von Olefinen. Man erhält Motortreibstoffe mit hoher Octanzahl oder Stoffe, die sich als Zusätze zu Treibstoffen oder Schmierölen eignen, wenn man Olefine mit einem tert. C-Atom in Ggw. eines Katalysators mit Olefinen mit einem sek. C-Atom zur Rk. bringt, wobei letztere im Überschuß vorhanden sein sollen und mindestens eine der Rk.-Komponenten in fl. Phase vorliegen soll und die erhaltenen Polymerisationsprodd. hydriert. Tert. Olefine: z.B. Isobutylen, Amylene etc.; sek. Olefine: Butylene, wie Buten-1. und Buten-2, Amylene, wie Pentan-1, etc. Geeignete Polymerisationskatalysatoren sind Mineralsäuren oder deren Anhydride, Benzolsulfosäure, sauer reagierende Salze, wie $ZnSO_4$, $CdSO_4$ etc., ferner Halogenide, wie $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$ etc. Die Temp. können zwischen 60 und 250° liegen.

Frz. 855.602 - USA-Prior. 22. 10. 38 - veröffentlicht: 15. 5. 40 -

NV Internationale Hydrogenierungs-octrooien Mj. (International Hydrogenation Patents Co.)

Polymerisation von Olefinen. Um die bei der Polymerisation von Olefinen in Ggw. von H_2SO_4 oder H_3PO_4 außer den gewünschten Dimeren entstehenden höheren Polymeren in Dimere umzuwandeln, unterwirft man die höheren Polymeren einer Depolymerisation in Ggw. eines Hydrierungskatalysators und H_2 bei Drucken bis zu 6 at und 275 - 350°. Als Depolymerisationskatalysatoren eignen sich Ni, Mo, V, Mn, Fe, Co, oder Mischungen dieser, denen noch Th, Ce, Zr, Ti zugesetzt werden können und die man auf Trägerstoffen niederschlagen kann.

Frz. 853.646 - Dtsch. Prior. 24. 5. und 8. 9. 38 - veröffentlicht:

23. 3. 40 - IG-Farbenindustrie AG.

Butadien wird erhalten, wenn man n-Butylene verd. mit etwa dem gleichen Vol. W.-Dampf bei Temp. zwischen 500 - 700°, bes. 550 - 620°, über Mischkatalysatoren leitet, die neben mehr als 50% ZnO , Cr_2O_3 oder Chromate, Chromite oder Oxyde des V, Mo, W, U oder Gemische davon, evtl. Oxyde der Alkalien, Erdalkalien oder Al_2O_3 enthalten.

Holl. 49.121 - angemeldet: 22. 11. 38 - veröffentlicht: 15. 8. 40;

NV de Betaarische Petrol. Mj.

Die Alkylierung von Isoparaffinen kann man mit neutraler Schwefelsäure alkylgestern in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen -10° und +50° durchführen, wobei mindestens 2 Mol. des Isoparaffins auf 1 Mol. des Esters verwendet werden. Geeignete Ester sind z.B. Diäthylsulfat, Dipropylsulfat, Diisopropylsulfat.

Einige Hydrierungs-Dehydrierungs-Gasgleichgewichte. H. Zeise; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46 (1940) 293 - 296

Für die Bildung der Paraffine von Methan bis Neopentan und der entsprechenden Olefine von Aethylen bis Isobutylen aus α -Graphit und Wasserstoff werden die Gleichgewichtskonstanten und Spaltungsgrade einer Hydrierungs-Dehydrierungsrk. zwischen 300 und 1500° K berechnet. Die Berechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den vorliegenden Messungen.

Tagung der American Chemical Society vom 8. bis 12. April 1940. - Referat Brennstoff-Chemie 21 (1940) 226

Das Verhalten verschiedener KW-stoffe gegen Cr_2O_3 -Kontakte bei Dehydrierungsbedingungen ist folgendes: Cyclohexanderivate: glatte Dehydrierung ohne Nebenprod. Paraffine: langsamere Dehydrierung unter C-Abscheidung. Olefine: Dehydrierung und C-Abscheidung rascher als bei Paraffinen. Cyclopentanderivate: ähnlich wie Olefine. Aromaten und methylierte Aromaten bleiben unverändert, Aromaten mit längeren Seitenketten werden langsam unter starker Teerbildung dehydriert.

Dimerisierung von Petroleumkohlenwasserstoffen. - W.J. Sparks, R. Rosen und Per K. Frolich; Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 1040 - 46

Die Dimerisierung soll unter Wanderung eines H eines Mol. zu einem ungesättigten C-Atom des Partners erfolgen, wobei die neue Bindung an dem benachbarten ungesättigten C dieses Partners angreift.

Katalytische Dehydrierung gasförmiger Paraffine. Aristid V. Grosse V.N. Ipatieff; Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 32 (1940) 268 - 272

Übersicht über katalytische Dehydrierung, insbesondere mit Oxydkontakten. Die Schwierigkeiten liegen darin, daß eine C-C-Bindung leichter zu sprengen ist (58,6 kg cal/Mol.) als eine C-H-Bindung (87,3) und Paraffine, insbesondere ca. 500° im Gleichgewicht bevorzugt sind.

Frz. 853.645 -Deutsche Prior. 24. 5., 24. 6. und 16. 7. 38 - veröffentlicht: 23. 2. 40 - IG.-Farbenindustrie AG.

Butadien. Man leitet n-Butylene, bes. 8-Butylen, gegebenenfalls im Gemisch mit Verdünnungsmitteln, wie N_2 , H_2 , CO_2 oder W.-Dampf bei Temp. oberhalb 600° - am besten 680° - 720° - mit einer Geschwindigkeit, die einer Verweilzeit von höchstens 1 Sek. entspricht, über prakt. eisen- und alkalifreien Graphit oder Glanzkohle als Katalysator.

USA 2.189.057 - angemeldet: 24. 1. 39 - veröffentlicht: 23. 1. 40 - Universal Dev. Corp.

Umwandlung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Der Katalysator wird Calciniert eines Minerals aus der Gruppe des Phosphate oder Superphosphate oder von Thomasschlacke mit H_2SO_4 oder Säureschlamm unterhalb Rotglut erhalten. Das Spaltgas wird erst bei 400 - 450° über den Katalysator geleitet, wobei die Paraffin-KW-stoffe in Olefine umgewandelt werden, und letztere dann in Ggw. des Katalysators bei 200 - 250° und Drucken von 7 - 15 at polymerisiert. Der Katalysator eignet sich auch zum Raffinieren von Bzn., zum Alkylieren von aromat. KW-stoffen mit Olefinen.

USA 2.179.092 - angemeldet: 26. 10. 32 - veröffentlicht: 7. 11. 39

U.O.P.C.

Aliphatische Aether erhält man aus Olefinen oder solche enthaltenden Gasen, wie z.B. Spaltgasen, und wässrigen Lösungen von Säuren (H_2SO_4 , H_2SeO_4 , HCl , H_3PO_4 , $HClO_4$) und/oder wässrigen Lösungen von Salzen ($AlCl_3$, $ZnCl_2$), bei Temperaturen von 130 - 300° und Drucken von 2000 - 400 at.

US. 2.189.805 -angemeldet: 7. 1. 35 - veröffentlicht: 13. 2. 40 -

Monsanto Chemical Co.

Phenole sollen sich mit tert. Olefinen bei Gegenwart einer Spur (< 0,1%) Säure alkylieren lassen, z.B. 800 g Phenol + 151 g Di-1-Buten + 8 Tropfen H_2SO_4 22" bei 120°.

USA 2.189.815 - angemeldet: 27. 2. 36 - veröffentlicht: 13. 2. 40 -

U.O.P.C.

Als Dehydrirungskontakte sollen Mischungen von MgO mit wenig V_2O_5 verwendet werden. Z.B. 2,75 % V_2O_5 ; 500°, atm.-Druck; n-Butan ergibt 14 % Buten, 15 % H_2 , 67,3 % n-Butan, Rest C_1+O_2 .

USA 2.189.816 - angemeldet: 29. 2. 36 - veröffentlicht: 13. 2. 40

U.O.P.C.

Als Dehydrirungskontakte soll Al_2O_3 + wenig V_2O_5 benutzt werden. z.B. 500°, atm.-Druck; n-Butan ergibt 18 % Buten, 18 % H_2 , 61,5 % Butan, Rest $C_1 + O_2$.

Frz. 852.170 - Dtsch. Prior. 28. 3. 38 - veröffentlicht: 25. 1. 40 -

I.G.-Farbenindustrie AG.

Herstellung gasförmiger Olefine. Flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe, besonders deren innerhalb des Siedebereiches des Benzins siedende oder bei der Hydrierung von Kohlenoxyd anfallende wasserstoffreiche Gemische werden zusammen mit Sauerstoff oder diesen enthaltenden Gasen, z.B. Luft, durch thermische Behandlung bei Temperaturen von etwa 750 - 950° und unter einem Höchstdruck von 300 mm Hg in gasförmige Olefine umgewandelt. Die Menge des Sauerstoffs - im allgemeinen beträgt diese 15 - 35 Gew.-% - wird so gewählt, daß die bei dieser Umsetzung mit den ausgangskohlenwasserstoffen erzeugte Reaktionswärme zur Spaltung ausreicht.

Halogenierung von Kohlenwasserstoffen. Chlorierung von Olefinen und Olefin-Paraffingemischen bei mäßigen Temperaturen; induzierte Substitution.

- H.P.A. Groll, G. Hearne, F.P. Rust und W.E. Vaughan; Ind.

Engg. Chem., ind. Edit. 31 (1939) 1239 - 1244

Vorss. mit Gemischen von Cl_2 mit C_2 - bis C_4 -Olefinen ergaben, daß diese in der Gasphase bei mäßigen Temp. (unter 150°) mit Cl_2 , wenn überhaupt, nur langsam reagieren, in Ggw. einer fl. Phase jedoch verlaufen die Rkk. außerordentlich schnell. Unter diesen Bedingungen wird die Substitution durch Cl im gesättigten Additionsprod. oder einem gleichzeitig anwesenden Paraffin durch O gehemmt, wobei die Paraffink. weit stärker beeinflußt wird.

Halogenierung von Kohlenwasserstoffen. Substitution durch Chlor und Brom in geradkettigen Olefinen.

H.P.A. Groll und G. Hearne; Ind. Engg. Chem., ind. Edit. 31 (1939) 1530 - 37

Beim Arbeiten bei erhöhten Temp. wird die Rk. von Halogen mit Olefinen, die eine Doppelbindung in gerader Kette enthalten, von Addition in Substitution verändert, und zwar erfolgt diese, im Gegensatz zu der im vorst. Ref. beschriebenen induzierten Rk., ausschließlich im Olefin, wobei in der Hauptsache ungesättigte Monohalide vom Allyltypus entstehen. Das Temp.-Optimum reicht von 300 - 600° Propylen lieferte bei 500° z.B. 74 % ungesättigte Monohalide, bestehend aus 96 % Allylchlorid, 1 % 1-Chlor-1-propen und 3 % 2-Chlorpropen.

Fluorwasserstoff als ein Kondensationsmittel. Reaktionen von Di- und Triisobutylen mit Phenol. - J. H. Simons und

S. Archer, J. Amer. chem. Soc. 62 (1940) 451

Bei der Kondensation von Phenol mit HF als Kondensationsmittel mit Di- und Tri-i-buten erhält man Mono- und Poly-p-Butyl (und Octyl-) phenole, aber keine Dodecylphenole.

Frz. 853.643 - dtsh. Prior. 4. 5. 38 - veröffentlicht: 23. 3. 40 - IG. Herstellung von Dihalogenkohlenwasserstoffen. Man behandelt Olefine oder Gemische von Olefinen und gesättigten KW-stoffen bei Temp. unter 100° mit Halogen in Ggw. von Halogenwasserstoff. Man leitet z.B. durch Br_2 bei 15° HBr und vermischt das Gasgemisch mit Propylen; man erhält Dibrompropan in einer Ausbeute von etwa 95 %.

Frz. 855.568 - Dtsch. Prior. 5. 8. 38 - veröffentlicht: 15. 5. 40 - Henkel & Cie. G.m.b.H.

Glykole erhält man durch Oxydation ungesättigter aliphatischer KW-stoffe in Ggw. von organ. und/oder anorgan. Säuren mittels O_2 oder sauerstoffhaltiger Gase bei Temperaturen zwischen 40 und 150° . z.B. Hexadecandiol, Octadecandiol neben hochmolekularen Oxy- und Ketosäuren.

USA 2.189.815 - angemeldet: 27. 2. 36 - veröffentlicht: 131 2. 40 - U.O.P.C.

Olefine werden erhalten beim Überleiten der entsprechenden Paraffin-KW-stoffe über Mischkatalysatoren, die aus Magnesiumoxyd und Oxyden des Vanadins - letztere in Mengen von 2 - 5 % - bestehen.

USA 2.189.816 - angemeldet: 29. 2. 36 - veröffentlicht: 13. 2. 40 - U.O.P.C.

Herstellung von Olefinen. Die Dehydrierung von Paraffin-KW-stoffen kann in Ggw. von Mischkatalysatoren durchgeführt werden, die Aluminiumoxyd und 2 - 5 % Oxyde des Vanadins enthalten

Die Alkylierung und ihr Einfluß auf die Verwertbarkeit von Naturbenzinen. - Referat nach E.W. Gard, A.L. Blount und K. Korpi, Refiner natur. Gasoline Manufacturer 18 (1939) 525 - 32- Brennstoff-Chemie 21 (1940) 180

Aus i-Butan + C_2H_6 entsteht 2,4 Dimethylpentan (OZ 85); i-Butan + Buten-1 = 2,4 Dimethylhexan (OZ 85 - 90); i-Butan + 1-Buten = iOctan. Erforderlich ist i-Butanüberschuß, langsamer Olefinzusatz, über 90 %ige H_2SO_4 . Temperatur für Butene 0° , für Propen 27° . - Die Kosten einer Alkylierungsanlage sind etwa 8 x so hoch wie die einer Crackanlage auf gleicher Basis.

Wahrscheinliche Strukturen der Polymeren niederer Olefine. - A. Wachter; Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 30 (1938) 822 - 26

1. In homologen Reihen steigt die Neigung zu Polymerisation von Äthylen zum Fetan, 2. tert. Olefine, wie 2-Methyl-1-propen oder 2-Methyl-2-buten, werden leichter polymerisiert wie die isomeren sekundären Olefine, wie 2-Buten und 2-Penten. 3. Die Polymerisation von di- und trimeren Polymerisationsprodukten verläuft langsamer als die der monomeren Olefine. Endständige Olefine neigen zur Umlagerung in Olefine mit der Doppelbindung in der Mitte; sekundäre Olefine gehen in tertiäre Olefine über; es tritt leicht eine pirakonähnliche Umlagerung ein.

Brit. 515.039; angemeldet: 22. 2. 38 - veröffentlicht: 15. 1. 40

~~Frz. 850.726; Brit. Prior. 22. 2. 38 - veröffentlicht: 23. 12. 39~~
Anglo-Iranian Oil Co. Ltd.

Herstellung von Motortreibstoffen. - Isobutan oder Isopentan werden in Ggw. von 96 %ig. H_2SO_4 bei Temp. zw. -10 u. $+30^{\circ}$ mit einem Olefin od. aus einem Crackprozeß stammenden Mischungen von Olefinen in fl. Phase alkyliert, ein hochsd., im wesentlichen Isoparaffine neben Olefinen enthaltender Rückstand abgetrennt und letzterer dem Ausgangsgemisch wieder zugesetzt. Man kann den Rückstand auch mit Isobutan oder Isopentan allein, d.h. ohne Zufügung von Olefinen, unter den angegebenen Bedingungen zu Rk. bringen.

USA 2.161.392. angemeldet: 3.11.1936 - veröffentlicht: 6.6.1939 - Gulf Research & Dev. Co. - Polymerisieren von Olefinen. Gasförmige Olefine, besonders Propylen oder Butylene oder eine Butanfraktion von Raffineriegasen werden mit einem Gemisch polymerisiert, das 1 - 10, besonders 3, Vol.-% konzentrierter H_2SO_4 und 99 - 90, besonders 97 % einer Phosphorsäure, besonders 85 %ig. Orthophosphorsäure, enthält. Das Gemisch kann auf festen Trägern wie Bimsstein, Ton oder keramischen Massen verteilt sein. Man arbeitet bei 100 - 250° unter 3,5 - 35 at. Gegenüber Phosphorsäure allein erhält man die doppelte Ausbeute (klopffestes Benzin) und geringere Bildung von flüchtigen Estern.

USA 2.186.031. angemeldet: 9.3.1936 - veröffentlicht: 9.1.1940 Standard Oil Co. - Bei der Polymerisation von Olefinen mit Säuren zu Benzin sollen die Gase sorgfältig von Benzen befreit werden, um die Kontaktlebensdauer zu verlängern.

USA 2.186.524. angemeldet: 26.7.1935 - veröffentlicht: 9.1.40 Phillips Petr. Co. - Olefine lassen sich von Paraffinen (z.B. C_4 oder C_5) trennen durch Destillation in Gegenwart von SO_2 .

Frz. 846.228. angemeldet: 18.11.1938 - USA Prior. 25.2.1938 - veröffentlicht: 12.9.1939 - Standard Oil Dev. Co. Ölkabel. Als Juckieröle für Ölkabel sollen niedermolekulare Olefinpolymere benutzt werden; z.B. mit $AlCl_3$, BF_3 oder dergl. erhaltene Polymere von 1-Buten oder anderen (Iso)olefinen.

USA 2.160.287. angemeldet: 17.12.1934 - veröffentlicht: 30.5.1939 Standard Oil Co. - Behandelt man Gemische von C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 mit einem $AlCl_3$ -Doppelsalz, so wird C_2H_4 im Gegensatz zu den anderen nur wenig polymerisiert und kann abgetrennt und für sich thermisch polymerisiert werden.

Frz. 849.804. Deutsche Prior. 14.2.1938 - veröffentlicht: 2.12.1939 I.G. - Zum Dehydrieren von Paraffinkohlenwasserstoffen soll man diese mit Cl_2 bei erhöhter Temperatur umsetzen und das Reaktionsprodukt weiter erhitzen. Z.B. 1 m³ C_2H_6 + 1 m³ Cl_2 bei 550° umsetzen, auf 600° erhitzen bei Gegenwart von gleicher Menge H_2O -Dampf. Reaktionsprodukt: 0,96 m³ Gas mit 68% 1-Buten, 18% 1-Butin; durch thermische Zersetzung von 650 cm³ flüssigen Cl -Derivaten erhöht sich die Ausbeute.

Belg. Patent 435.906. Deutsche Prior. 30.8., 7. u. 21.9., 11., 14. und 22.10.38 - Auszug veröffentlicht: 11.4.40 - Ruhrchemie. Zum Dehydrieren und Aromatisieren von KW sollen Kontakte aus kalzinierterem MgO mit 10 % Cr_2O_3 benutzt werden.

Über die Isomerisierung von n-Hexen in Dimethyläthyläthylen.
A.D. Petrov und W. Schronukin, J.Chim. gen. 9 (1939) 506 - 08.
Die Isomerisierung von n (a)-Hexen durch Erhitzen von n (a)-Hexen mit H_2PO_4 auf Bimsstein (1 : 1) bei 325 - 350° und 60 at H_2 während 4 - 5 Stunden führt zur Bildung von Dimethyläthyläthylen.

USA 2.174.985. angemeldet: 2.3.1937 - veröffentlicht: 3.10.1939 - E.I. du Pont de Nemours & Co. - Aus Äthylen und Essigsäure wird bei 225° unter 71 at Druck in Gegenwart von Phosphorwolframsäure auf Silicagel Äthylacetat erhalten.

USA. 2.173.187. angemeldet: 25.2.1937 - veröffentlicht: 19.9.1939
 E.L. du Pont de Nemours. -
 Zur Hydratation von Olefinen zu Alkoholen sollen Heteropolysäuren auf Trägern benutzt werden. Z.B. Phosphormolybdänsäure auf SiO₂ gibt mit C₂H₄ + H₂O (äquival. Mengen) bei 260°, 97 Atm. Raumgeschwindigkeit 2500, je 100 cm³ eingeführtes H₂O 90 cm³ 20%igen Alkohol.

USA. 2.172.542. angemeldet: 31.3.1936 - veröffentlicht: 12.9.1939
 U.O.P.C. - Zur Herstellung von Olefinpolymeren sollen Mischungen von Pyrosulfaten (U₂ oder Na₂S₂O₇) mit einem festen Adsorbens (Kieselgur) als Kontakt benutzt werden.

USA. 2.166.981. Standard Oil Dev. Co. - angemeldet: 18.9.1937 - veröffentlicht: 25.7.1939. - Herstellung von Reinigungsmitteln. Polymerisierte Olefine, die 10 - 30 C-Atome im Mol. haben, wie dimere, trimere und tetramere Isobutylene, Amylene und Hexylene, werden in üblicher Weise in Sulfonsäuren und deren Salze überführt. Die höhere Löslichkeit in Wasser und Ölen und das bessere Reinigungsvermögen und die keimtötende Wirkung wird auf die darin enthaltenen verzweigten Ketten zurückgeführt.

USA. 2.169.809. angemeldet: 3.5.1939 - veröffentlicht: 15.8.1939
 U.O.P.C. - Alkylieren von gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffen. Isoparaffine (besonders Isobutan) werden mit gasförmigen Olefinen (besonders n-Buten oder Isobutylen, auch Propylen oder Äthylen) in Gegenwart von 1 - 5 % einer 90 - 96 %igen Schwefelsäure bei -10° bis +20° unter Rühren behandelt. Man erhält Benzin-Kohlenwasserstoffe, besonders Isooctan.

Die Kondensation von Olefinen und Paraffinen mittels Schwefelsäure.
 H.T. Watermann, J.J. Leendertse und R. Hesselink; Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58 (Nov. 1939) 1040 - 47. - Verfasser untersuchten die Wechselwirkung zwischen "Trimethyläthylen" und Isopentan bei 0 - 9° in Gegenwart von 98%ig. H₂SO₄ als Katalysator. Bei Anwendung eines Gemisches von 3 Vol. Isopentan und 1 Vol. Penten als Ausgangsmaterial bei einer Reaktionsdauer von 22 - 40 Min. ist die Ausbeute an Produkten mit höherem Mol.-Gewicht als dem der Ausgangsmaterialien gut und die Reaktionsprodukte sind praktisch völlig gesättigt sie enthalten keine oder doch fast keine cyclischen Verbindungen. Das Reaktionsprodukt enthält einige % Isobutan. Der zu den Versuchen angewandte Katalysator kann häufiger gebraucht werden, ohne in seiner Wirksamkeit nachzulassen.

USA. 2.174.883. angemeldet: 5.10.1936 - veröffentlicht: 3.10.1939 -
 U.O.P.C. - Die Alkylierung von i-Butan, z.B. mit C₂H₄, soll bei Temperaturen unter 40°C mit C₂H₆-Überschuß und mit einem durch Zusatz eines reaktionsfähigen Olefins (C₃H₆) aktivierten AlCl₃ durchgeführt werden.

USA. 2.172.534. angemeldet: 15.10.1936 - veröffentlicht: 12.9.1939
 U.O.P.C. - Al₂O₃ - Cr₂O₃ Kontakte liefern bei der Dehydrierung von Butan erheblich weniger Kohlenstoff, wenn sie ca. 1% Alkaliäoxyd enthalten.

Isomerisierung von Alkenen an Aluminium- und Thoriumoxyd. Seymore, Goldwasser u. Hugh S. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 1762 - 65
 Al₂O₃, ThO₂ - und Cr₂O₃-Kontakte isomerisieren bei 400° Hexen-1 und verwandte Olefine. Die Reihenfolge der Stabilität der Hexene bei 400° ist: trans-3-Methylpenten-2 > 2-Äthylbuten-1 > cis-3-Methylpenten-2 > 2-Methylpenten-2 > 2-Methylpenten-1 > Hexen-1.

USA 2.157.208. angemeldet: 20.9.1937 - veröffentlicht: 9.5.1939
U.O.P.C. - Polymerisieren von Olefinen. Gasförmige Olefine, besonders Propylen, n-Butylen und Isobutylen bzw. Crackgemische, werden zu Dimeren und Trimeren, besonders zu klopfestem Benzin, mittels eines Katalysators polymerisiert, der durch Mischen von Tetraphosphorsäure ($H_2P_2O_7 = 2 P_2O_5 \cdot 7 H_2O$) mit einem Kieselsäureadsorbens (besonders Kieselsgur) und Calcifizieren der Mischung hergestellt ist. Durch Entwässern von Ortho- oder Pyrophosphorsäure durch Erhitzen oder durch Zufügen von P_2O_5 wird Tetraphosphorsäure als Krystalle mit F. 34° und D. $1,866$ gewonnen.

USA 2.151.374. angemeldet: 27.10.1936 - veröffentlicht: 21.3.1939
Gulf Oil Corp. - Polymerisieren von Olefinen. Gasförmige Olefine oder Gemische, wie Crackgase oder Benzine, die gasförmige Olefine enthalten, werden in Gegenwart geringer Mengen (1 - 2 %) eines Phenols (Phenol, Kresol, mehrwertige Phenole) bei Temperaturen von $35 - 43^{\circ}$ unter Drucken von 14 - 140 at mit einem festen Adsorbens (Fullererde, säurebehandelte Tone, aktive Kohle, Kieselsäuregel) behandelt. Dabei bildet das Phenol mit einem Teil des Olefine ein Antioxydationsmittel, das in dem Polymerisationsprodukt verbleibt und die Harzbildung im Benzin verhindert.

USA 2.169.227. angemeldet: 9.3.1934 - veröffentlicht: 15.8.1939
Socony-Vacuum-Oil Co. - Veresterung von Olefinen mit Fettsäuren. Die Olefine werden vorher mit H_2SO_4 teilweise in Alkylsulfate übergeführt, die dann mit der Fettsäure umgeestert werden. - 100 Teile Diäthylsulfat, 230,5 Eisessig und 95,7 flüssiges Propylen werden gemischt und 6 Stunden lang auf 85° erhitzt, wobei der Druck so hoch gehalten wird, daß das Propylen flüssig bleibt. Dabei entstehen 80,2 Teile Athylacetat und 212 Isopropylacetat.

Reaktion von Propen mit Isocolefinen in Gegenwart von Schwefelsäure.
 V.N. Jpatieff, Hermann Pines und B.S. Friedmann, J.Amer. chem. Soc. 61 (Juli 1939) 1825 - 26. - Propen wurde im Kontakt mit 96 %ig. H_2SO_4 bei 0° und 25° nur in Spuren polymerisiert, ebenso bei Zusatz von $HgSO_4$ und $CuSO_4$ zu H_2SO_4 . Mit Isobuten oder Isopenten reagierte Propen in Gegenwart von H_2SO_4 . Dabei entstanden vornehmlich Heptene (8 - 35 %) und Octene (16 %, daneben 17 % Tridecene). Dimere oder Trimere des Propen wurden auch dabei nicht beobachtet. Mit gradkettigen Olefinen (z.B. n-Buten) setzte sich Propen kaum zu flüssigen Kohlenwasserstoffen um. Die Heptene wurden hydriert und die Heptane als 2,2 - Dimethylpentan, 2,2,3 - Trimethylbutan und 2,3 - Dimethylpentan erkannt. Die Bildung von 2,3 - Dimethylpentan scheint auf Umlagerung von 2,2 - Dimethylpentenen oder 2,2,3 - Trimethylbutenen durch H_2SO_4 zu beruhen.

Aromatisierung von Heptan, Hepten und Hexenisomeren an Chromoxyd.
 Seymore Goldwasser u. Hugh S. Taylor, J.Amer.chem.Soc. 61 (1939) 1766 - 69. - Zur katalytischen Aromatisierung von Olefinen ist die Anwesenheit eines Ddehydrationskontaktes erforderlich; so aromatisieren nicht Al_2O_3 und ThO_2 , wohl aber Cr_2O_3 .

Brit. 502.680. USA Prior. 10.10.36 - veröffentlicht: 20.4.1939 F.I.
Du Pont de Nemours. - BF_3 kann aus wasserhaltigen Verbb. gewonnen werden, indem bei Unterdruck ein Teil des Wassers und darauf bei höherem Druck BF_3 abdestilliert wird.

Brit. 481.607. angemeldet: 18.9.1936 - veröffentlicht: 14.4.1938 IG.
 Zur Gewinnung niedrigsiedender Motortreibstoffe leitet man gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (bis 5 O-Atome) mit H_2 bei wenigstens 100 atm und oberhalb 450° über Kontakte aus Sulfiden von Mg, Al, In, Cd, Ti, Sn und Metallen der 5. und 6. Gruppe. Z.B. $C_8H_{18} + 20\% H_2$ bei 300 atm und 530° über Kontakte aus $18\% NiS + 82\% FeO$ reagieren, von den gebildeten Produkten sind 50% flüssig und bestehen zu 80% aus Benzin mit O.Z. 82 und zu 20% aus Mittelöl.

USA 2.146.667. angemeldet: 23.5.1936 - veröffentlicht: 7.2.1939 Process Management Co. Inc. - Polymerisieren von gasförmigen Olefinen.
 Man leitet die Olefine, besonders Athylen, bei $90 - 260^\circ$ durch einen mit Füllkörpern gefüllten Turm und läßt im Gegenstrom den in einem flüssigen Medium gelösten oder suspendierten Polymerisationskatalysator fließen. Als flüssiges Medium dienen mehrwertige Alkohole, wie Propylenglykol, hochsiedende einwertige Alkohole, Nitroparaffine oder Halogen-Kohlenwasserstoffe. Als Katalysator benutzt man $AlCl_3$, (z.B. in Athylenchlorid) $NaAlCl_4$ (in halogeniertem Octan oder Nonan) Al_2O_3 oder SiO_2 . Zu der Katalysatorsuspension fügt man noch ein flüchtiges Öl zur Aufnahme der Reaktionswärme hinzu.

Die Polymerisation und Alkylierung des Isobutylen für die Herstellung Isooktanhaltiger Treibstoffe. G. Natta und M. Baccaredda; Chim. e Ind. (Milano) 21 (Juli 1939) 393 - 418. - Beschreibung eines neuen Verfahrens zur selektiven Polymerisation von i-Buten bei $100 - 200^\circ$, normalem Druck mit $Al_2O_3 + 1\% HCl$; Die Verweilzeit am Kontakt, der beliebig oft regenerierbar ist, beträgt nur wenige Sekunden. Neben Tri-i-Buten $50 - 86\%$ 2,4,4-Trimethylpenten.

Ester organischer Säuren aus Athylenkohlenwasserstoffen. Chem.J.Ser. A.J. allg. Chem. 8 (7c). 1385 - 1389 Aug./Sept. 1938 - Olefine wie C_4H_6 , $n-C_5H_{10}$, etc. lassen sich bei 100° im Rohr mit z.B. Essigsäure in die entsprechenden Ester überführen.

Die Hydratation von C_2H_4 durch wässrige Schwefelsäurelösungen. W.S. Gutryja und W.L. Buinitzkaja, Chem. J. Ser. B.J. angewandte Chemie 10 (1937) 882 - 887. - Ein Maximum an Ausbeute bei der Hydratation von C_2H_4 allein oder im Gemisch mit Wasserdampf durch $56, 60$ oder 64% ige H_2SO_4 tritt bei 110° auf.

Oxydation von Phenol durch Ozon in Wasser und Schwefelsäure. L.J. Kaschtanow und O.N. Oleschtschuk, Chem. J. Ser. A.J. allg. Chemie 7 (1937) 879 - 881. - Bei der Oxydation von Phenol in wässriger Lösung tritt nur 1 Atom des O_3 in Reaktion. In Gegenwart von H_2SO_4 nimmt mit steigender Säurekonzentration der Oxydationsgrad des Phenols zu, ein Zusatz von $Mn SO_4$ erhöht ebenfalls den Oxydationsgrad.

H_2F_2 als Kondensationsmittel. J.H. Simons u. S. Archer, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 986. - H_2F_2 übt entsprechend dem $AlCl_3$ eine kondensierende Wirkung auf Benzol und aliphatische Olefine oder Alkylchloride aus. Mit wasserfreiem H_2F_2 wurde so bei 0° z.B. Benzol mit C_2H_5 zu Isopropylbenzol, mit $1-C_4H_9$ zu tert. Butylbenzol und Di-tert. Butylbenzol kondensiert.

Neuere Literatur (1937) über die Gewinnung, Herstellung und Reinigung von Benzol. Rosendahl, Petroleum 34 (1938) Nr. 50 S. 5 - 8. Bei der Aufführung der Verwendung als Motortreibstoff wird Zusammenstellung von Alterungsschutzmitteln gegeben.

Katalytische Aufspaltung von Äthylcyclopentan. - N.D. Zelinsky und Je.H. Schnebnasorova, Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. Ser. chem. 1936, 571 - 576. - G. 1938, 1, 1500. Äthylcyclopentan wird in Gegenwart von Cyclohexan an einem Pt-Katalysator auf Kosten des bei der Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol entstehenden H₂ zu Heptan aufgespalten. Pentamethylenkohlenwasserstoffe werden scheinbar unter diesen Bedingungen nicht dehydriert, sie verringern aber die Aktivität des Katalysators hinsichtlich der Dehydrierung anderer Kohlenwasserstoffe. Bei der Dehydrierung von Benzolgemischen ist also zu berücksichtigen, daß die durch derartige Spaltungen gebildeten Isoparaffine neben den Aromaten zur Erhöhung der Klopfestigkeit beitragen.

Katalysatoren für das Gleichgewicht C₂H₅-H₂O - C₂H₅-OH. A.J. Pack, Sh. Swans und D.B. Keyes, Ind. Engng. Chem. 30 (1938) 175² - 175². - Tonerde als Ärogel, allein oder mit Zusätzen von H₂PO₄, H₃PO₄ - MnO oder Silicagel allein oder mit H₂PO₄ und Al₂O₃ sind als Katalysatoren unwirksam, wirksamer waren Blausäurekontakte mit H₂SO₄ + Al₂(SO₄)₃, H₃BO₃, MnCO₃, PtCl₄, AuCl₃, Ag₂SO₄. Die Einstellung erfolgt in 42 Stufen:



Ag₂SO₄ katalysiert offenbar nur die 2. Stufe.

Untersuchungen über die Temperatureffekte beim katalytischen Spalten. Arch. L. Foster; Nat. Petrol. News, 31, Nr. 14 Refin. Technol. 128, 5.4.1939.

Temperatureffekte, die beim katalytischen Spalten verschiedener Kohlenwasserstoffe beobachtet werden. Besprechung der Wirkungsweise folgender Katalysatoren: Fe, Co, Ni, Alkalimetalle, Cu, Au, Ag, Mg, Cd, Hg, Ca, Al, Sn, Si, Ti, As, Sb, Bi, V, Ta, Nb, Cr, Mo, Te, Mn.

USA 2,099,480. angemeldet: 26.5.1932- veröffentlicht: 16.11.1937 - Gulf Oil Corp. Spaltgase werden durch Kondensation und fraktionierte Expansion sortiert. Aus der C₂-Fraktion gewinnt man mit HCl in Gegenwart von AlCl₃ C₂H₅Cl, aus C₂H₄ + C₂H₆ wird entsprechend in Gegenwart von Sn Cl₄ C₂H₅Cl gewonnen, und die höheren Fraktionen werden unter Druck bei 350° an Fullererde polymerisiert.

Phosphorsäure als Katalysator zur Äthylierung von Phenol. - Jyotieff, Pines u. Schmerling, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 161 - 162. - Im Gegensatz zur H₂SO₄ katalysiert H₃PO₄ die Reaktion zwischen C₆H₅OH und Olefinen, einschließlich C₂H₄. Cyclohexan als Lösungsmittel erhöht die Ausbeute an Reaktionsprodukten. C₆H₅OH und C₂H₄ ergeben o- und p-Äthylphenol neben höher Äthylierten Phenolen.

Die Herstellung von Isocotan. L.I. Coulthurst, Petroleum 35 (1939) 546 - 547. Nach dem Verfahren der Foster-Wheeler-Corp. wird zur Isocotanherstellung das rohe Butan-Butylen-Gemisch durch mehrmalige Alkalibehandlung von als Kontaktgift wirkenden Schwefelverbindungen/und anschließend unter hohem Druck katalytisch polymerisiert. Um vorzugsweise Octene zu erhalten, müssen bestimmte Temperaturen eingehalten und die Reaktionswärme durch Kühlung abgeführt werden. Das Restgas wird einem weiteren Polymerisationsprozeß unterworfen. Die Octene werden ein- oder zweistufig in der Dampfphase zu Isocotan hydriert. /befreit

FR. 842,303. Deutsche Prior. 24.8.1937 - veröffentlicht: 9.6.1939, I.G. Isopropyläther erhält man aus 1-Propanol mit 50 - 70%iger 1-Propanol-Schwefelsäure bei 50 Atm. (besser > 200 Atm) bei erhöhter Temperatur (120 - 170°) und starkem C₂H₆-Überschuß. Die Gegenwart des 1-Propanols ist nicht unbedingt notwendig.

Die Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe zwecks Polymerisation, Jacques Wilenberg; Rev. Petrolifère 1939, 797 - 798, 800. 16.6. - Allgemeine Darstellung der zur Gewinnung ungesättigter Kohlenwasserstoffe dienenden Verfahren: 1. die katalytische Dehydrirung des Butans nach dem Verfahren der Standard Oil Dev. Co., 2. die Spaltung schwerer paraffinischer Kohlenwasserstoffe nach dem Verfahren der Universal Oil Products Comp. Die Polymerisation der nach obigen Verfahren gewonnenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe zur Herstellung von Treibstoffen, Schmierölen und synthetischem Kautschuk wird an den Verfahren der Standard, der N.V. de Bataafsche Petrol. Mij. und der I.G. Farbenindustrie A.G. ausführlich geschildert.

USA, 2.145.576, angemeldet: 29.7.1937 - veröffentlicht: 31.3.1939 - Process Management Co. Inc. - Polymerisieren ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Ein an Äthylen reiches Gemisch gasförmiger Kohlenwasserstoffe wird in Gegenwart von O_2 , Halogen, S, SO_2 oder S_2O_2 bei 395 - 650° unter 1 - 7 at während höchstens 10 Sek. zu höheren gasförmigen Olefinen umgesetzt. Das erhaltene Gemisch wird unter höherem Druck (28 - 200 at) bei etwa gleicher Temperatur zu flüssigen Kohlenwasserstoffen, besonders Benzin, umgesetzt. Wenn in der 1. Stufe O_2 zugesetzt wurde (O_2 - 3 %), so entstehen Olefinoxyde (z.B. Äthylenoxyd), die in der 2. Stufe als Polymerisationskatalysator wirken; Olefinoxyde können für die Polymerisation besonders zugesetzt und auch zur Polymerisation der Harzbildner in Spaltbenzin benutzt werden.

Brit. 484.660, angemeldet: 4.11.1936 - und 22.9.1937 - veröffentlicht: 2.6.1938 I.G. - Ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhält man aus gesättigten Halogeniden durch H Hal-Abspaltung bei Berührung mit einem elektrisch geladenen Körper während < 1 sec. und rascher Abkühlung (z.B. $C_4H_8Cl_2 \rightarrow C_4H_6$).

Brit. 472.898, veröffentlicht: 28.10.1937 - USA Prior. v. 26.3.1935 - Edelenmu. Die Herstellung von Oxydations- und Chlorierungs- und Polymerisationsprodukten von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von CrO_2Cl_2 wird dadurch verbessert, daß CrO_2Cl_2 nicht in flüssigem, sondern in dampfförmigem Zustand zur Reaktion gebracht wird.

USA 2.120.702, angemeldet: 10.8.1936, veröffentlicht: 14.6.1938 U.O.P.C. - Erhitzt man 90%ige Phosphorsäure mit SiO_2 -haltigem Material auf 450 - 510° und behandelt später mit Dampf bei 225 - 250° zur Regeneration der H_3PO_4 , so erhält man wirksame Polymerisationskontakte.

Brit. 485.785, USA Prior. 13.1.1936 - veröffentlicht: 21.7.1938 Houdry Proc. Corp. Die Regeneration von mit C-beladenen Kontakten, die für die Kohlenwasserstoffbehandlung gedient haben, soll mit O_2 oder Luft unter Druck vorgenommen werden.

Kondensation von C_2H_4 und $i-C_4H_{10}$ mit C_6H_6 ; W.M. Potts und L.L. Carpenter, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 663 - 664. - C_2H_4 und $i-C_4H_{10}$ werden mit C_6H_6 in Gegenwart von $FeCl_3$ bei Zimmertemperatur in größeren Ausbeuten als bei höheren Temperaturen kondensiert; $FeCl_3$ bewirkt stärkere Alkylierung und weniger Polymerisation als $AlCl_3$.

Katalytische Synthese aliphatischer KVV. V.N. Jpatieff, Oil Gas. J. 37 (1939) Nr. 46, 86 - 93. - Wertvolle aliphatische KVV können durch katalytische Polymerisation und anschließende Hydrierung und durch Alkylierung von Olefinen gewonnen werden. Die Alkylierung in Gegenwart von $AlCl_3$ oder BF_3 führt direkt zu höheren Paraffinen, z.B. ergeben $i-C_4H_{10} + C_2H_4$ 16 % $i-C_6H_{14}$; 41 % C_8H_{18} ; 9,4 % Heptane, 12,3 % Octane, 6,5 % Nonane und 14,8 % höhere KVV. Die Alkylierung von C_2H_4 ist noch nicht gelungen, weil zur Alkylierung offenbar ein tertiäres C-Atom erforderlich ist.

Brit. 507.439. USA Prior. 26.1.1937 - veröffentlicht: 13.7.1939 Stand. Oil Dev. Co. - Bei der Olefinpolymerisation, z.B. mit H_2SO_4 , erhält man vorwiegend das Dimer, wenn in Gegenwart von größeren Mengen des Trimeren polymerisiert wird.

Midjet-Polymerisierungs- und Jac-Oktananlagen. W.B. Shanley und Gustaf Eglorff, Petroleum 35 (1939) 629 - 634. - Eingehende Beschreibung von U.O.P.C. Polymerbenzin- nebst Hydrieranlagen zur Verarbeitung von Spaltgas mit festem H_2PO_4 -Kontakt. Anlagen zur Verarbeitung von 3500 (42500) m³ Gas/Tag kosten 15 000 (35 000) \$ und sollen sich z.T. in weniger als 40 Tagen bezahlt gemacht haben. - Die S-Entfernung aus dem Benzin soll billiger sein als vorherige Gasentschwefelung. Jac-Oktananlagen nach demselben Prinzip sind zurzeit in USA noch unwirtschaftlich. - Die Verfahren gestatten auch die Gewinnung von hochklopffestem Sicherheits-Treibstoff. -

Frs. 845.250. Deutsche Prior. 2.4.1937 - veröffentlicht: 16.8.1939 - I.G. - Diolfine, insbesondere Butadien, sollen hergestellt werden durch Erhitzen von gesättigten Halogenparaffinen (z.B. n-Butylchlorid oder $C_4H_9Cl_2$) auf 4 - 800° (z.B. 550°) zweckmäßig in Gegenwart von Kontakten wie $MgCl_2$ oder $BaCl_2$.

Brit. 508.764. Deutsche Prior. 20.10.1937 - veröffentlicht: 3.8.1939 J.G. Farbenindustrie - Butadien soll hergestellt werden durch katalytische Dehydrierung von Butan zu Butylen (mit Al_2O_3 + Cr_2O_3), Isolierung des reinen Butylens/und Abtrennung des Butadiens (mit $CdCl_2$ + NH_4Cl).

Die Kinetik der katalytischen Hydrierung von C_2H_4 an Ni. Osamu, Toyama. Rev. physico. Chem. Japan 12 (1938) 115 - 24. - Die katalytische Hydrierung von C_2H_4 an Ni wird zwischen 99 und 165° untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist praktisch unabhängig von der Anwesenheit von Athan. Bei konstantem H_2 -Druck ist die Reaktionsordnung etwas kleiner als 1. Die Aktivierungswärme ist etwa so groß wie die Summe der Adsorptionswärme beider Reaktionspartner.

Brit. 504.614. angemeldet: 23.8.1937 - 25. und 30.3., 19.5.1938 - veröffentlicht: 25.5.1939 - I.G. - Spalt- und Dehydrierungskontakte sollen hergestellt werden, indem Lösungen von Salzen der Elemente der 3. und 4. Gruppe, die Gase bilden können, mit Metallsalzen versetzt und das Gas erzeugt und getrocknet wird. Z.B. Na_2 , SiO_3 + NH_4Cl + $Al(NO_3)_3$.

Umwandlung von Stearinsäure in Ölsäure durch katalytische Dehydrierung. Louis Margailan und Xavier Angeli, C.R. hebdom. Séanc. Acad. Sci. 206 (1938) 1662 - 63. - Stearinsäure (nicht aber Palmitinsäure) läßt sich als Methylester bei 220° mit C_2H_4 als H-acceptor über Ni zu Ölsäure dehydrieren.

Untersuchung des Erdöls von Koss-Tschagyl. II. Die katalytische Dehydrierung enger Benzin-Ligrofraktionen. N.D. Zelinski, I.A. Mussajew und G.D. Halpern, Bull. Acad. Sci. URSS Sér. chim. 1937, 467 - 79.

Entaromatisierte Polymethylen- und Paraffinfraktionen werden bei 310° in H_2 mit Pt-Kohle dehydriert. Dabei werden auch Paraffine, insbesondere Isoparaffine, cyclisiert. Die Methode gestattet die analytische Feststellung des Hexamethylenanteils in einem Naphthengemisch.

(mit Ag-, Cu- oder Hg-nitrat), Dehydrierung des reinen - 11 -
Butylens und

Brit. 507.538. Deutsche Prior. 18.11.1937 - veröffentlicht: 13.7.1939
I.G. Farbenindustrie - Olefinoxyde, insbes. Athylenoxyd, erhält man durch
Oxydation von Olefinen mit Luft bei Gegenwart von mit Pt-metallen ak-
tiviertem Ag.

Brit. 509.183. USA Prior. 8.5.1937 - veröffentlicht: 10.8.1939, U.S.
Ind. Alcohol Co. - Zur Oxydation von Olefinen zu Olefinoxyden sollen
Kontakte aus Ag auf Al_2O_3 benutzt werden.

Frz. 844.022. Deutsche Prior. 20.10.1937 - veröffentlicht: 18.7.1939,
I.G. - Die Polymerisation von Olefinen, insbesondere von solchen mit
tert. C-Atomen, mit H_2SO_4 oder H_2PO_4 soll in einem mit Füllkörpern aus-
gesetzten Turm erfolgen, in dem Säure und fl. Olefin, gegebenenfalls
unter Druck, herabrieseln.

Frz. 842.821. Deutsche Prior. 7.9.1937 - veröffentlicht: 20.6.1939, I.G.
Als Nebenprodukt bei der Olefinpolymerisation erhaltene höhere Olefin-
polymere wie Tri- oder Tetraisobutylene sollen bei Gegenwart von erhebli-
chen Mengen/depolymerisiert werden. Z.B. 58 Vol.-% Tri- $i-C_4H_8$ -Dampf
+ 42 % H_2O -Dampf bei 230° über Tonstein leiten. Ausbeute: 35 Gew.-% Di-
 $i-C_4H_8$, 50 % $i-C_4H_8$, Rest Tri. / H_2O -Dampf

Brit. 509.463. USA Prior. 2.10.1937 - veröffentlicht: 10.8.1939 Stan-
dard Oil Dev. Co. - Wertvolle Olefinpolymere mit hohem Mol.-Gew., ins-
besondere von 1-Olefinen, wie 1-Buten, erhält man bei unter -10 mit
einer Lösung eines Friedel-Crafts-Katalysators ($AlCl_3$) in einem gesättig-
ten Halogenid mit $< 5^\circ$ und mindestens 1 H (z.B. CH_3Cl oder C_2H_5Cl),
das bei der Reaktionstemperatur flüssig ist.

Fluorwasserstoff als Kondensationsmittel. II. Die Alkylierung von Benzol durch Olefine. J.H. Simons und S. Archer; J.Amer.chem.Soc. 60, (De-
zember 1938) 2952 - 53. - HF ist ein Alkylierungskontakt, der nicht
polymerisiert und sich nicht anlagert. Absolute H_2O -freiheit nicht
erforderlich. Temperatur für Benzol + Olefine und tert. Chloride 0° ;
sek. Chloride 25° , primäre Chloride noch höher.

Fluorwasserstoff als Kondensationsmittel. V. Reaktionen von Sauerstoff
enthaltenden Verbindungen und Reaktionen von tertiären Halogeniden mit
Olefinen. J.H. Simons, S. Archer und H.J. Passino; J.Amer.chem.Soc.
60 2956 - 57, Dez. 1938 - HF katalysiert auch die Umsetzung von tert.
Halogeniden mit Olefinen.

Brit. 507.339. angemeldet: 14.12.1937 - veröffentlicht: 13.7.1939
Phillips Petr. Co. - Durch Zersetzen der Komplexe aus Olefinen und
 SO_2 , die durch Belichtung oder mit Kontakten, wie Ag-, Si-, KNO_3 , er-
halten werden, mit Alkalien erhält man S- und O-haltige neutrale Öle,
die als selektive Lösungsmittel geeignet sind, und saure Stoffe, deren
Alkalisalze gute Netzmittel sind.

Can. 379.927. angemeldet: 23.5.1936 - USA Prior. 24.5.1935 - veröffent-
licht: 7.3.1939 Shell. Dev. - Polymerbenzine werden bei $150 - 500^\circ$
bas. $150 - 300^\circ$, über Katalysatoren aus Fe, Ni, Co, aktiviert mit
 ThO_2 , Ce_2O_3 , ZrO_2 oder TiO_2 , zu gesättigten Kohlenwasserstoffen hy-
driert. Besonders wirksam ist ein Katalysator aus Ni, aktiviert mit 10
% ThO_2 , und auf Bimsstein niedergeschlagen.

Frz. 844.149. USA Prior. 1.10.1937 - veröffentlicht: 19.7.1939, Stan-
dard Oil Dev. Co. - Eine $C_3 - C_5$ enthaltend Olefinmischung soll mit
55 - 75 %iger H_2SO_4 unter Druck bei $79 - 150^\circ$ behandelt werden, wobei man
neben Polymerbenzin 1-Propyläther erhält. OZ der Mischung 85,6; nach
Hydrierung 90; wird vor der Hydrierung der Äther abgetrennt und danach
wieder hinzugegeben, so ist OZ 93,3.

Frz. 49.633. Zus. zu Frz. 837.411 Deutsche Prior. 28.7.1937 - veröffentlicht: 16.5.1939 - I.G. - Zum Dehydrieren aliphatischer Kohlenwasserstoffe sollen diese zusammen mit O_2 und HCl über Kontakte geleitet werden, z.B. über Al_2O_3 und $CoCl_2 + CrCl_3$, bei 320° leiten $4,5 m^3 n-C_4H_{10}$, $18 m^3 HCl$ und $4,5 m^3 O_2$, mit $17,4 g H_2O/m^3$ ($600 m^3$ Gas/h/m³ Kontakt) Ausbeute nach HCl -Entfernung: $16\% C_2H_6$, $35,5\% C_3H_8$, $48,5\% C_4H_{10}$, außerdem C_4 , C_5 , $1,2 m^3$ Nichtkondensierbares.

Athylierung von Phenol. V.N. Jpatieff, H. Pines und L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 1161 - 62. - In Gegenwart von H_2PO_4 reagiert C_2H_6 bei 200° und 95 atm leicht mit Phenol unter Bildung von o- und p-Athylphenol, Diäthylphenol und höher substituierter Verbindungen. Phenetol ($C_6H_5O \cdot C_2H_5$) ergibt entsprechende substituierte Phenetole. Propen reagiert mit Phenol ebenfalls unter Bildung kernalkylierter Verbindungen. Die Versuche zeigen, daß Ather keine notwendige Zwischenstufe bei der C-Alkylierung von Phenolen darstellen.

Die Umlagerung von Acetylenen in Allene bei hoher Temperatur. Charles D. Hurd und R. E. Christ, J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 2161 - 65. Hexin (1) und Heptin (1) werden bei $500 - 600^\circ$ unter Bildung von teils C_3H_4 , $CH_2=C=CH_2$, C_3H_2 und H_2 und teils Hexadien (1,2) und Heptadien (1,2) umgewandelt. Acetylene mit 6-ständiger Dreifachbindung entstehen nur in Spuren, Aromaten werden nicht gebildet.

Die Addition von S, H_2S und Mercaptanen an ungesättigte KWW. S. O. Jones u. E. E. Nied, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 2452 - 55. - Die Anlagerung von S verläuft sehr verschieden, je nachdem, ob freier S oder eine S-abspaltende Verbindung vorhanden ist. Beim Einleiten von C_2H_4 in S bei 325° erhält man 3% Athylmercaptan und wenig CS_2 und Diäthylsulfid, während sich an FeS bei 350° 1% Thiophen bilden. Mit zersetzlichem Diäthyltetrasulfid als S-abspaltende Verbindung erhält man bei 150° C_2H_5SH . - H_2S wird bei 180° in Gegenwart von S durch C_2H_4 , C_2H_6 , $1-C_3H_8$, $1-C_6H_{16}$ und Cyclohexen unter Bildung von Mercaptanen, die ein zweites Molekül des KWW unter Sulfidbildung addieren, aufgenommen. Die 2. Addition erfolgt bei einfachen Olefinen so rasch, daß nur wenig Mercaptane auftreten.

Frz. 840.300. Deutsche Prior. 8.7.1937 - veröffentlicht: 21.4.1939 I.G. Butadien soll aus C_4H_6 hergestellt werden bei $> 500^\circ$ in Gegenwart von Cl_2 und HCl abspaltenden Kontakten (Silicagel).

Isocctanherstellung. L. I. Coulthourst, Refiner 18 (1939) 50/1. Nach der Entpropanierung und Alkaliwäsche wird aus Spaltprodukten die Butan-Buten-Fraktion isoliert und in eng begrenztem Temperaturbereich selektiv zu Octenen polymerisiert und bei geringem Druck an Ni hydriert. Das erhaltene Gemisch besitzt eine Mischoktanzahl, die 2,2,4-Trimethylpentan entspricht.

Propylenpolymere aus Isopropylalkohol und BF_3 . F. C. Whitmore und I. F. Luccius, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 973 - 74. Durch Erhitzen eines Gemisches von $1400 g BF_3$ + $2 kg$ Isopropylalkohol in einer Bombe auf 100° werden $200 g$ eines Polymerengemisches mit 20% Tetrapropylen ($K_p = 94 - 105^\circ$) erhalten.

USA. 2.139.026. angemeldet: 22.10.1937 - veröffentlicht: 6.12.1938 Stand. Oil Dev. Corp. - Tere, Bleicherden u.ä. werden mit festen cyclischen KWW, wie Naphthalin oder Anthracen zu Pastillen gepreßt und die KWW verdampft, wodurch hochwirksame Spaltkatalysatoren entstehen.