

3440 - 30/5.07 - 49

C12

Aktennotiz

über die Besprechung mit
I.-G.-Farben-Industrie

in Ludwigshafen am 3. Juli 1940.

Anwesend: die Herren:

- Dr. Ambross I.G.
- Dr. Reppe I.G.
- Dr. Schuster I.G.
- Dr. Roelen RCH
- Dr. Landgraf RCH

Verfasser: Dr. Roelen

Durchdruck an:

Ma.
Hg.

Zeichen:

Datum:

3116 Abtg. PL Roel/Ur. 19.7.1940.

Betrifft: Fortschritte und Analysen-Methoden bei der Oxo-Synthese.

1.) Über den Stand der Versuche in Holten berichteten wir, dass hinsichtlich der Durchführung der Oxo-Synthese selbst Wesentliches über das in unserem² Bericht Mitgeteilte hinaus nicht vorläge. Es stellte sich heraus, dass dieser Bericht von Leuna nicht bis Ludwigshafen zur Kenntnis gekommen war. Wir sagten daher die Zusendung eines Durchdrucks zu, was inzwischen erfolgt ist. Die Arbeiten in Holten betreffen z.Zt. den Aufbau einer halbtechnischen Apparatur für die Alkoholgewinnung mit 2 grosstechnischen Einheiten von Syntheseöfen.

Fortschritte seien dagegen in Holten auf dem Gebiete der Destillation der Alkohole gemacht worden. Hier seien die erforderlichen physikalischen Daten ermittelt und die Fahrweise der einzelnen Destillierstufen ausgearbeitet worden.

Ausserdem werde in Holten z.Zt. die Verarbeitung der Aldehyde zu Fettsäuren bzw. Seifen durchgeführt und hier seien bereits gute Erfolge erzielt. Einzelheiten sollen jedoch erst zusammen mit dem schriftlichen Bericht hierüber mitgeteilt werden.

2.) Über die Fortschritte in Ludwigshafen hörten wir folgendes: Man hat dort den Verlauf der Oxo-Synthese und Alkoholbildung im Einzelnen genau studiert und hierbei die Bildung von Ketonen und daraus von sekundären Alkoholen bestätigt. Durch die Bildung derartiger Nebenprodukte sind die dort erhaltenen Ausbeuten (Maximal 75% d.Th.) bis jetzt relativ niedrig geblieben und haben noch nicht die von uns schon seit längerer Zeit angegebene Höhe erreicht. (Über 90% d.Th.) Bei der Aussprache hierüber wurde als Grund übereinstimmend anerkannt, dass in Ludwigshafen noch immer mit unzweckmässig geformten Druckgefässen (Rühr-Autoklaven) gearbeitet wird, während wir sowohl zweckmässigere Öfen entwickelt haben als auch Methoden, um sehr schnell arbeiten zu können.

Besondere Versuche wurden mit einem heisskalten Rohr gemacht um die Ausbeute zu steigern, sowie durch Anwendung anderer Katalysator Arten. Wesentliche Erfolge brachten beide Wege bisher nicht. Dagegen wurde mitgeteilt, dass offenbar die Natur des Katalysators von merklichem Einfluss auf die Reaktionsrichtung sein kann.

Zahlreiche neue Olefine wurden in Ludwigshafen zur Oxo-Synthese eingesetzt:

Olefin:	Reaktionsverlauf:
Isocooten (Diisobutylen)	gut
Primärocten	gut
Octalin (Hexahydronaphtalin)	sehr gut
Maleinsäure	gut
Fumarsäure	kein Umsatz
Vinylchlorid	schlecht
Acetylen (bei 15 Atü)	sehr schlecht
Methyl-Acetylen "	sehr schlecht
Phenyl-Acetylen "	schlecht

Im Laufe ihrer Versuche wurden dort bisher 3 Nonangle hergestellt, nämlich a) aus Isocooten und b) aus Primärocten, ~~was~~ als Nebenprodukt aus dem aus Butylen entstehenden Dibutylketon.

3440 - 30/5.07 - 49

Aktennotiz

über die Besprechung mit

I.-G.-Farben-Industrie

Verfasser Dr. Roelen

Durchdruck an:

Ma,

Hg,

in Ludwigshafen am 3. Juli 1940

Anwesend: die Herren:

Dr. Ambross I.G.

Dr. Reppe I.G.

Dr. Schuster I.G.

Dr. Roelen RCH

Dr. Landgraf RCH

Zeichen:

Datum:

346

Abtg. FJ, Roe/Ur.

19.7.1940.

Betrifft: Fortschritte und Analysen-Methoden bei der Oxo-Synthese.

1.) Über den Stand der Versuche in Holten berichteten wir, dass hinsichtlich der Durchführung der Oxo-Synthese selbst Wesentliches über dass in unserem ^{2.} Bericht Mitgeteilte hinaus nicht vorläge. Es stellte sich heraus, dass dieser Bericht von Leuna nicht bis Ludwigshafen zur Kenntnis gekommen war. Wir sagten daher die Zusendung eines Durchdrucks zu, was inzwischen erfolgt ist. Die Arbeiten in Holten betrafen z.Zt. den Aufbau einer halbtechnischen Apparatur für die Alkoholgewinnung mit 2 grosstechnischen Einheiten von Synthesen.

Fortschritte seien dagegen in Holten auf dem Gebiete der Destillation der Alkohole gemacht worden. Hier seien die erforderlichen physikalischen Daten ermittelt und die Fahrweise der einzelnen Destillierstufen ausgearbeitet worden.

Ausserdem werde in Holten z.Zt. die Verarbeitung der Aldehyde zu Fettsäuren bzw. Seifen durchgeführt und hier seien bereits gute Erfolge erzielt. Einzelheiten sollen jedoch erst zusammen mit dem schriftlichen Bericht hierüber mitgeteilt werden.

In Ludwigshafen wurde auch bereits die Herstellung von Fettsäuren bzw. Seifen in Angriff genommen. Proben davon wurden uns gezeigt. Mit einer Ausbeute von 95% erhält man aus Olefinen durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Methanol Fettsäuren, aus denen eine zwar weisse und geruchlose Seife hergestellt werden konnte, welche jedoch sehr weich war.

Lange nicht so gut in der Qualität waren die Proben, welche durch Aldehyd-Oxydation gewonnen waren, z.B. aus Octa-Decylen. Am schlechtesten waren die Seifenproben, welche mittels Oxo-Synthese aus Primärolefinen der Michael-Synthese hergestellt waren. Diese Proben waren braun, weich und hatten einen scharfen unangenehmen Geruch. Die Ausbeute an Fettsäuren betrug maximal 55%. Wie wir hörten, waren derartige schlechte Proben bereits von Müller-Conradi auswärts vorgezeigt worden. Zu erwähnen ist noch, dass die Herren der I.-G. die Entfernung der Metall-Carbonyle durch Abreiben der von uns angewandten Säurewaschung einstweilen vorziehen.

3.) Zu den von der I. G. eingereichten Analysenvorschlägen haben wir folgendes bemerkt:

- a.) Die mitgeteilten Analysenmethoden sind im Wesentlichen brauchbar.
- b.) Abänderungen haben wir vorgeschlagen für die Bestimmung der Hydroxyl-Zahl und die Bestimmung der Paraffine.
- c.) Grundsätzlich jedoch wurde von uns geltend gemacht, dass unsere Zustimmung zu der analytischen Richtigkeit der Methoden keine Zustimmung zu der darin unter Umständen enthaltenen Bewertung der Produkte enthalte. Dies müsste vielmehr Gegenstand einer besonderen Abmachung werden. Insbesondere hielten wir es nicht für richtig, solche Bestandteile welche analytisch nicht als definierbare primäre Alkohole bestimmt werden können, aber trotzdem Hydroxyl-Gruppen enthalten und mit Schwefelsäure reagieren, von der Hezählung auszuschliessen.
- d.) Um hier eine einheitliche Bewertungsgrundlage zu schaffen schugen wir vor, die Menge der zu bezahlenden Alkohole

mittels der Kaltwinkel-Methode als insgesamt in Schwefelsäure lösliches zu bestimmen.

4.) Anschliessend wurden uns von den Herren der I.-G. die sehr umfangreichen Versuchs- und Entwicklungsbetriebe einschliesslich der Neubauten gezeigt. In diesen sahen wir auch die neuen, für die Oxosynthese vorgesehenen Steig^{rohr}öfen, welche jedoch noch nicht so weit entwickelt zu sein scheinen wie unsere.



In Ludwigshafen wurde auch bereits die Herstellung von Fettsäuren bzw. Seifen in Angriff genommen. Proben davon wurden uns gezeigt. Mit einer Ausbeute von 95% erhält man aus Olefinen durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Methanol Fettsäuren, aus denen eine zwar weisse und geruchlose Seife hergestellt werden konnte, welche jedoch sehr weich war.

Lange nicht so gut in der Qualität waren die Proben, welche durch Aldehyd-Oxydation gewonnen waren, z.B. aus Octa-Decylen. Am schlechtesten waren die Seifenproben, welche mittels Oxo-Synthese aus Primärolefinen der Michael-Synthese hergestellt waren. Diese Proben waren braun, weich und hatten einen scharfen unangenehmen Geruch. Die Ausbeute an Fettsäuren betrug maximal 55%. Wie wir hörten, waren derartige schlechte Proben bereits von Müller-Conradi auswärts vorgezeigt worden. Zu erwähnen ist noch, dass die Herren der I.-G. die Entfernung der Metall-Carbonyle durch Abtreiben der von uns angewandten Säurewaschung einstweilen vorziehen.

3.) Zu den von der I. G. eingereichten Analysenvorschlägen haben wir folgendes bemerkt:

- a.) Die mitgeteilten Analysenmethoden sind im Wesentlichen brauchbar.
- b.) Abänderungen haben wir vorgeschlagen für die Bestimmung der Hydroxyl-Zahl und die Bestimmung der Paraffine.
- c.) Grundsätzlich jedoch wurde von uns geltend gemacht, dass unsere Zustimmung zu der analytischen Richtigkeit der Methoden keine Zustimmung zu der darin unter Umständen enthaltenen Bewertung der Produkte enthalte.

Dies müsste vielmehr Gegenstand einer besonderen Abmachung werden. Insbesondere hielten wir es nicht für richtig, solche Bestandteile welche analytisch nicht als definierbare primäre Alkohole bestimmt werden können, aber trotzdem Hydroxyl-Gruppen enthalten und mit Schwefelsäure reagieren, von der Bezahlung auszuschliessen.

- d.) Um hier eine einheitliche Bewertungsgrundlage zu schaffen schugen wir vor, die Menge der zu bezahlenden Alkohole

mittels der Kattwinkel-Methode als insgesamt in Schwefelsäure Lösliches zu bestimmen.

4.) Anschliessend wurden uns von den Herren der I.-G. die sehr umfangreichen Versuchs- und Entwicklungsbetriebe einschliesslich der Neubauten gezeigt. In diesen sahen wir auch die neuen, für die Oxo-Synthese vorgesehenen Steig^{rohr}öfen, welche jedoch noch nicht so weit entwickelt zu sein scheinen wie unsere.



Hf
Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Aldehyd-Katoren.

A.) Den zur Oze-Synthese benutzten Kator können wir beliebig oft wieder verwenden, wenn er nicht nur in der Aldehydstufe sondern auch anschliessend zur Alkoholbildung benutzt wird. Nach der Aldehydstufe allein ist das bisher nicht möglich gewesen aus zwei Gründen:

1.) Für den aldehydischen Kator hätte wegen der ausserordentlichen Luftempfindlichkeit besondere Sorgfalt beim Umfüllen angewendet werden müssen.

2.) In der Aldehydstufe wurden der Katormasse merkliche Mengen Kobalt entzogen, vermutlich gerade von den aktivsten Stellen.

Nachdem man neuerdings bei schnelleren Arbeiten nur noch sehr wenig Kobalt in Lösung geht, die Katorschädigung also nicht gross sein kann, sollten wir die Wiederverwendbarkeit des aldehydischen Kators erneut prüfen und diesmal nun alle Vorsichtsmassregeln gegen Oxydation anwenden.

Die Kenntnis dieser Verhältnisse ist für die Synthese von Aldehyden von entscheidender Bedeutung.

B.) Es ist denkbar, dass man aldehydische Katoren durch eine Wasserstoff-Behandlung, ähnlich wie sie diese in der Alkoholstufe erfahren, wiederbeleben kann.

Zu diesem Zweck müsste man den vom Rohaldehyd abfiltrierten Kator in einem gesättigten Öl aufschlämmen, mit Wasserstoff unter Druck und bei hoher Temperatur behandeln, vom gesättigten Öl wieder abfiltrieren und dann erneut benutzen. Zweckmässig wird der aldehydische Kator, bevor er an die Luft kommt, noch im Filter mit dem gesättigten Öl getränkt. Nimmt man ein Öl von richtiger Siedelage und verwendet dies immer wieder, so kann man die sich darin ansammelnden Alkohole schliesslich gewinnen.

C.) Bei der Herstellung von Aldol-Alkoholen würde diese hydrierende Behandlung des aldehydischen Kators jeweils mit der Alkohol-Hydrierung der betreffenden Aldole verbunden werden können, wofür bisher immer frischer Kator benutzt wurde. Es ist die Frage, ob dies möglich ist.

Wir müssten also einen Kataldehyd vom Kator abfiltrieren, entmetallisieren, waschen, trocknen und dann mit dem gleichen Kator zu Alkoholbildung wieder einsetzen. Die alkalische Kondensation usw. kann, weil in diesem Zusammenhang unerheblich, bei diesem Versuch unterbleiben.

Es ist denkbar, dass wir auf diese Weise Aldol-Alkohole ohne wesentlich grösseren Katorverbrauch als bei einfachen Alkoholen herstellen könnten.

Ddr: Bü,
Ha,
J,

H#6
Herrn Dr. Langraf.

Betr.: Aldehyd-Katoren.

A.) Den zur Oxo-Synthese benutzten Kator können wir beliebig oft wieder verwenden, wenn er nicht nur in der Aldehydstufe sondern auch anschließend zur Alkoholbildung benutzt wird. Nach der Aldehydstufe allein ist das bisher nicht möglich gewesen aus zwei Gründen:

1.) Für den aldehydischen Kator hätte wegen der ausserordentlichen Luftempfindlichkeit besondere Sorgfalt beim Umfüllen angewendet werden müssen.

2.) In der Aldehydstufe wurden der Katormasse merkliche Mengen Kobalt entzogen, vermutlich gerade von den aktivsten Stellen.

Nachdem nun neuerdings bei schnellen Arbeiten nur noch sehr wenig Kobalt in Lösung geht, die Katorschädigung also nicht gross sein kann, sollten wir die Wiederverwendbarkeit des aldehydischen Katore erneut prüfen und diesmal nun alle Vorsichtsmaassregeln gegen Oxydation anwenden.

Die Kenntnis dieser Verhältnisse ist für die Synthese von Aldehyden von entscheidender Bedeutung.

B.) Es ist denkbar, dass man aldehydische Katoren durch eine Wasserstoff-Behandlung, ähnlich wie sie diese in der Alkoholstufe erfahren, wiederbeleben kann.

Zu diesem Zweck müsste man den vom Rohaldehyd abfiltrierten Kator in einem gesättigten Öl aufschlämmen, mit Wasserstoff unter Druck und bei hoher Temperatur behandeln, vom gesättigten Öl wieder abfiltrieren und dann erneut benutzen. Zweckmässig wird der aldehydische Kator, bevor er an die Luft kommt, noch im Filter mit dem gesättigten Öl getränkt. Nimmt man ein Öl von richtiger Siedelage und verwendet dies immer wieder, so kann man die sich darin ansammelnden Alkohole schliesslich gewinnen.

C.) Bei der Herstellung von Aldol-Alkoholen würde diese hydrierende Behandlung des aldehydischen Kators jeweils mit der Alkohol-Hydrierung der betreffenden Aldole verbunden werden können, wofür bisher immer frischer Kator benutzt wurde. Es ist die Frage, ob dies möglich ist.

Wir müssten also einen Kobaldehyd vom Kator abfiltrieren, entmetallisieren, waschen, trocknen und dann mit dem gleichen Kator zu Alkoholbildung wieder einsetzen. Die alkalische Kondensation usw. kann, weil in diesem Zusammenhang unerheblich, bei diesem Versuch unterbleiben.

Es ist denkbar, dass wir auf diese Weise Aldol-Alkohole ohne wesentlich grösseren Katorverbrauch als bei einfachen Alkoholen herstellen können.

Ddr: Bü,

Ha,

J,



Oberh.-Holten, den 25. Nov. 1940
Abt. Fl. BU/KV.-

Herrn Dir. Dr. H a g e m a n n .

Betr.: Schnellbestimmung des Schwefelphosphorsäurelöslichen (SPL)

Prinzip: Anstelle der bisher für die Olefinbestimmung verwandten Eggertz-Röhren wird der in Schwefelphosphorsäure lösliche Anteil in Butyrometern mit einer Einteilung von 1-10% in 0,05 Teilung bestimmt. Anstelle des 24-stündigen Stehens tritt ein 2 Minuten langes Schläudern bei 1000-1200 Touren in einer Gerber-Zentrifuge.

- Vorteile:**
- 1) Kleinere Einwaagen, hierdurch geringere Reaktionswärme und gefahrloses Arbeiten.
 - 2) Zeitersparnis. Die Resultate sind nach 10-15 Minuten zu erhalten. (sonst nach 24^h)
 - 3) 12 und mehr Proben je nach Zentrifugengröße können gleichzeitig angesetzt werden.
 - 4) Eggertzrohre können täglich 1x, Butyrometer viele Male benutzt werden.

Arbeitsvorschrift

Man gibt in das Butyrometer 20cm³ im Meßzylinder abgemessene Schwefelphosphorsäure, wobei darauf zu achten ist, daß der Rillenhals trocken bleibt. Hierauf mißt man mit einer Feinpipette, die vorher mit Cetan an der Butyrometerskala geeicht wurde, 1,25 cm³ des zu untersuchenden Öles ein und gibt aus einer Bürette noch 1 cm³ Amylalkohol hinzu. Das Butyrometer wird jetzt mit einem doppelt-konischen Gummistopfen verschlossen und 5 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt. Im Anschluß hieran wird ca 2 Minuten lang zentrifugiert bei ca 1200 Upm. die Menge des ungelösten klaren Öles wird an der Butyrometerskala abgelesen.

Die Trennungsschicht muß klar sein. Ist das nicht der Fall, ist das Butyrometer im Wasserbad auf ca 60° zu erwärmen, nochmals kräftig durchzuschütteln und zu schleudern.

Bei alkoholhaltigen Ölen wird der Amylalkohol fortgelassen. Man gibt zweckmäßig dann 21 cm³ Schwefelphosphorsäure in das Butyrometer. Die doppelt-konischen Gummistopfen gestatten ein Verschieben des ungelösten klaren Öles in der Butyrometerskala, sodaß durch die Einstellung der Trennungsschicht auf eine volle Zahl die Ablesung erleichtert wird, 1 Teilstrich bei 0,05 Einteilung entspricht 0,5 Vol %. Ablesungsgenauigkeit etwa 0,2 Vol %

Oberhausen-Holtten, den 14. 11. 1940
Abtg. FL Roe/Gi.

Herrn Dr. H a n s e n

Betr.: Aldehyd-Herstellung.

Wir müssen das Verhalten des bei der Aldehyd-Destillation anfallenden Rückstandes bei der Hydrierung genauer untersuchen.

Hierbei könnte geprüft werden, ob die jetzt vorhandene Meinung richtig ist, daß bei der Hydrierung zu Alkoholen ein Teil der höhersiedenden Produkte aus der Aldehyd-Stufe wieder aufgespalten wird.

Ferner wäre es von Wichtigkeit festzustellen, ob man durch eine nachträgliche Hydrierung des Aldehyd-Destillations-Rückstandes weiterhin nennenswerte Mengen der einfachen entsprechenden Alkohol gewinnen könnte. Falls dieses der Fall ist, so würde damit die Wirtschaftlichkeit der Aldehyd-Herstellung erheblich verbessert werden können, da zwar dann die Ausbeute an Aldehyden selbst nicht gesteigert wird, aber die Menge des unerwünschten Nebenprodukts verringert wird.

Ich bitte dieses zu prüfen mit dem Destillations-Rückstand des C_8 - Aldehyds, verbunden mit einer eingehenden Analyse vor und nach der Hydrierung.

Ddr.: Ldf.

Bü.

Herrn Dr. H a n s e n .

Betr.: Acetal-Bildung.

1.) Die Bildung von Acetalen haben wir bereits im Zusammenhang mit der Oxo-Synthese wiederholt bearbeitet.

Acetal-Bildung wurde beispielsweise als Zwischenreaktion angenommen, sowie als eine zu unerwünschten Nebenprodukten führende Nebenreaktion. Hierfür war auf meine Veranlassung gelegentlich ein Modellversuch gemacht worden, bei welchem Alkohol der Oxo-Synthese zugeführt wurde. Der Versuch verlief jedoch ergebnislos.

erner haben wir bereits die verschiedensten Acetale aus reinem Aldehyd-präparativ hergestellt.

Es ist nun denkbar, daß die Acetal-Bildung im Zusammenhang mit der Oxo-Synthese noch in anderer Weise Vorteile bringen kann.

2.) Macht man die Annahme, daß Acetale unter den Bedingungen der Oxo-Synthese beständig ~~wäre~~ sind, was bisher nicht bekannt ist, dann muß es möglich sein, in einem Arbeitsgang Acetale herzustellen, indem man also ~~zwei~~ miteinander zur Reaktion bringt:

- a) Kohlenoxyd und Wasserstoff
- b) ein Olefin
- c) einen Alkohol
- d) unter Zufügung eines Katalysators.

Dieses würde eine einfache Methode darstellen, um Acetale zu gewinnen, ohne daß man nötig hat, vorher die Aldehyde gesondert herzustellen.

3.) Man könnte beispielsweise den Katalysator anstatt wie bisher nur in Kohlenwasserstoffen nunmehr in Gemischen aus Kohlenwasserstoffen und Alkoholen, oder auch in reinem Alkohol aufschließen. Als ersten Modellversuch würde ich die Verarbeitung von Propylen empfehlen, wobei man den Katalysator entweder in den

wasserlöslichen, niederen Alkoholen, Methanol oder Äthanol aufschlämmt, oder aber in Wasserunlöslichen, höheren Alkoholen, z. B. Amylalkohol oder C_{12} -Alkohol usw.

Es wäre durch Versuch festzustellen:

- a) ob es möglich ist, die Alkohole im stöchiometrischen Verhältnis umzusetzen oder ob der Alkohol im Überschuß zum Olefin vorhanden sein muß,
- b) ob die Anwendung wasserlöslicher oder wasserunlöslicher Alkohole von Einfluß ist, im Hinblick auf das bei der Acetalbildung abgespaltene Wasser sowie auf dessen mögliche Einwirkung auf den Katalysator.

Unter Umständen müssen zur Vermeidung einer Schädigung des Katalysators für das Reaktionswasser wasserbindende Mittel zugegeben werden.

- 4.) Sollte sich die Acetalbildung gleichzeitig mit der Oxo-Synthese leicht bewerkstelligen lassen, so wäre dies unter Umständen ein Weg, um die neugebildeten Aldehyde abzufangen, bevor sie Nebenreaktionen eingehen. Man könnte auf diese Weise unter Umständen besonders die niederen Aldehyde mit besserer Ausbeute gewinnen. Hierbei wäre zuerst das Acetal zu erzeugen, dieses dann zu spalten und der Alkohol wieder zurückzuführen.
- 5.) Es müßte geprüft werden, wie sich Acetale bei der Hydrierung verhalten, insbesondere ob es möglich ist, partielle Hydrierung zu Äthern zu kommen.
durch
- 6.) Wenn die direkte Acetal-Bildung sich bei Propylen auch mit Erfolg durchführen läßt, so müßte sie gleich auch mit Acetylen versucht werden, da unter Umständen auf diesem Wege aus Acetylen eine höhere Ausbeute an Primären Produkten gewonnen werden kann.

Ddr.: ldf.

Bu.



Oberhausen-Holten, den 13. 11. 1940
Abtg. FL Roe/Gi.

E i l t !

Herrn Dr. Landgraf.

Ich bitte folgendes Gemisch aus reinem Krack - Alkoholen
herzustellen:

7 kg	C ₁₃ - ol
10 "	C ₁₄ - "
10 "	C ₁₅ - "
5 "	C ₁₆ - "
4 "	C ₁₇ - "
4 "	C ₁₈ - "

40 kg

Hiervon werden je 20 kg geschickt an:

- 1.) I.G.-Fapbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, z.Hd.
Dr. Hausmann
- 2.) Henkel & Cie., Düsseldorf, z.Hd. Dr. Blaser

gez. Roelen

herrn Dr. F r i t z s c h e .

Betr.: Wasserabspaltung.

Wir haben bereits mit Erfolg Zinkchlorid zur Abspaltung von Wasser aus Alkoholen benutzt, dabei waren aber zur Entwässerung einer bestimmten Menge Alkohol relativ größere Mengen Zinkchlorid erforderlich, und dieses befand sich nach Beendigung der Umsetzung in einer wenig oder garnicht mehr reaktionsfähigen Form am Boden des Gefäßes. Für die Umsetzung weiterer Mengen von Alkoholen war daher entweder die Benutzung von neuem Zinkchlorid oder die Regeneration des bereits benutzten erforderlich. Kontinuierlich zu arbeiten war bisher nicht möglich.

Ich schlage nun vor, zu versuchen, auch mit Zinkchlorid ähnlich wie mittels Phosphorsäure Alkohole kontinuierlich zu entwässern, indem man zunächst das Zinkchlorid in genügend viel und genügend reinem Alkohol löst, und dann durch Sieden am Rückfluß und durch Abdestillieren durch einen genügend wirksamen Aufsatz das gebildete Wasser und Olefine einerseits, sowie durch entsprechende kontinuierliche Zugabe von frischem Alkohol ständig den ursprünglichen Zustand möglichst aufrecht erhält.

Als ersten Versuch dieser Art bitte ich die kontinuierliche Entwässerung eines reinen Alkohols von solcher Molekülgröße vorzunehmen, daß die Alkohol-Zinkchlorid-Lösung bei gewöhnlichem Druck in dem für die Wasserabspaltung günstigstem Temperaturbereich siedet.

Ddr.: Hl.



Herrn Dr. F r i t s c h e .

Betr.: Wasserabspaltung; Mehrfach - Anlagerung.

- 1.) Ich bitte, aus C_{10} oder C_{11} - ol den Phosphorsäure - Ester herzustellen und aus diesem durch Erhitzen im Vakuum das entsprechende Olefin abzutreiben.

Diese Umsätze verlaufen so glatt, daß man sie kontinuierlich in einem Arbeitsgang ausführen kann. Einfacher ist es, zunächst chargenweise zu arbeiten.

- 2.) Die so gewonnenen Olefine unterscheiden sich von den anderen, uns zugänglichen Olefinen der gleichen Mol - Größe durch ihre vermehrte Verzweigung.

Man müßte sie erneut in die Oxo - Synthese einsetzen und würde auf diese Weise Alkohole mit stärkerer Verzweigung als bisher erhalten. Hiervon wäre ein genauer Vergleich der physikalischen Daten erforderlich, also z.B. C_{11} - und C_{12} - ol aus Einfach- und aus Zweifachanlagerung.

- 3.) Da die Alkohol - Herstellung mit hoher Ausbeute gelingt, so könnte die Mehrfachanlagerung ohne weiteres in Form eines Kreislaufs durch Oxo - Synthese und Wasserabspaltung durchgeführt werden, falls entsprechende Vorteile erreicht werden. Als solche kommen in Frage:

- a) Verschiebung des molekularen Mengenverhältnisses unter Vermehrung der gewünschten Mol - Größen,
- b) Erzeugung von Alkoholen mit vermehrter Verzweigung, welche dadurch bessere Waschmittel - Eigenschaften ergeben,
- c) Vereinfachung der destillativen Aufarbeitung durch Vergrößerung der Siedelücken.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- d) Erhöhung der Ausbeute an brauchbaren Mol - Größen durch
Hereinnahme niederer Olefine.

gez. Roelen

Ddr.: Lff.
Bü.
Han.

Herrn Dr. B ü c h n e r .

Betr.: Kracköle.

Bekanntlich ist die Qualität der Oxo-Erzeugnisse aus Krackölen merklich schlechter als diejenigen aus Primär-Olefinen.

Ich bitte daher, die Qualität von Oxo-Produkten (Fettsäuren) aus solchen Krackölen zu untersuchen, welche vorher raffiniert wurden. Hierfür kommen in Frage:

- 1.) Behandlung mit Bleicherde, insbesondere bei höheren Temperaturen
- 2.) Raffination mit Schwefelsäure von bestimmter Konzentration. und bei bestimmten Temperaturen, etwa derart, daß geringe Mengen z.B. 1/2 - 5% des Kracköles entfernt werden.
- 3.) Einwirkung von Zinkchlorid oder Eisenchlorid.
- 4.) Partielle Hydrierung in sehr geringem Umfange.

Ddr.: Ldf.

