

3439 - 30/5.01 - 28.

RESEARCH SUGGESTIONS

OXO PROCESS

Reibungen. Vorkurs. 1939

Oberhausen-Holten, den 3. Juni 1939.
RB /bt. DVA Roe/Op.

Herrn Dr. L o c h m a n n .

Betr.: Neutralölabtrennung von den Dieselanlagerungsprodukten.

Bereits mit Schreiben vom 8.2.39 habe ich auf die Möglichkeit hingewiesen, dadurch neutralölfreie Dieselanlagerungsprodukte erhalten zu können, dass man das Ausgangsdieselöl vorher in genügend enge Fraktionen zerlegt und dann das Anlagerungsgemisch durch Vakuum-Destillation trennt. Wir haben von dieser Möglichkeit bisher nur zur Herstellung von Fettsäuren Gebrauch gemacht, und dabei mit gutem Erfolg.

Die besondere Natur dieser synthetischen Fettsäuren steht einstweilen einer technischen Verwendung entgegen. Anders dürfte es aber wahrscheinlich sein bei den durch Wassergasanlagerung erhältlichen, höher-molekularen Alkoholen.

Ich bitte daher die Herstellung grösserer Mengen von Dieselalkoholen nach dem genannten Verfahren vorzubereiten. Man müsste also das olefinhaltige ^{Ausgangs-}Dieselöl zunächst in so enge Fraktionen zerlegen, dass die höchst-siedenden neutralen Anteile noch merklich tiefer sieden als die niedrigsten alkoholischen Anteile.

Aus den vorliegenden Daten für die geradkettigen Stoffe scheint hervorzugehen, dass die Unterschiede in den Siedepunkten zwischen den Alkoholen und den Kohlenwasserstoffen nicht sehr gross sind, insbesondere nicht bei den höhermolekularen Gliedern. Dagegen scheinen erhebliche Unterschiede vorzuliegen in den Schmelzpunkten. Man könnte also die oben angegebene Arbeitsweise zur Reindarstellung von höheren Alkoholen auch so ausführen, dass man die olefinhaltigen Kohlenwasserstoffe wiederum in enge Fraktionen zerlegt, nach der Anlagerung dann jedoch, statt im Vakuum zu destillieren, nunmehr fraktioniert ausfriert und von den ausgefrorenen Alkoholen das Neutralöl abfiltriert.

Ddr.: Ldf.

Durchschrift

Reichsanzeiger
Edelmann & Co.

5!
Oberhausen-Holten, den 15. October 1919.
H.B. bt. BYA Hoe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Kohlenoxyd-Clofig-Anlagerung.

Wir müssten möglichst bald Versuche mit Gemischen aus Wassergas und Propylen durchführen um festzustellen, ob das Kohlenstoffatom des Kohlenoxyds in 1-, oder in 2-Stellung angelegert wird. Diese Frage lässt sich beim Propylen am besten analytisch klären.

gez. Roelen.

Ddr.: Hl,
Mn,
Jacob.

Durchschrift.

Rubigen'sche Kohlenoxyd-Anlage
Oberhausen, Köln

Oberhausen-Köln, den 15. Oktober 1936.
 RB Abt. BYA Roa/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Olefin-Kohlenoxyd-Anlagerung.

Wir müssten durch Versuch feststellen, ob das Kobalt, welches in unseren Reaktions-Produkten aus der Kohlenoxyd-Äthylen-Anlagerung gelöst ist, auch in dieser Form die Katalyse bewirken kann.

Man müsste also zunächst ein möglichst kobaltreiches, flüssiges Produkt herstellen. Dieses Produkt wäre zu filtrieren und dann in dem liegenden Autoklaven einzufüllen. Man müsste dann feststellen, ob durchgeleitetes Äthylen-Wassergas-Gemisch umgesetzt wird, oder ob hierzu die Anwesenheit von festen Katalysatoren erforderlich ist.

gez. Roelen.

Ddr. Hl,
 Jacob.

*Reaktion in Mischungsphase
Ergebnis*

Oberhausen-Holten, den 28. Oktober 1936.
RE Abt. BYA Roa/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Bez.: Alkoholbildung bei der Aldehyd-Synthese.

Bekanntlich sollen unsere Fettsäuren nennenswerte Hydroxy-Gruppen enthalten. Unabhängig davon, ob dieser Befund bestätigt wird oder nicht, haben aber unsere niedriger siedenden Kondensationsprodukte, sowie auch die bei höherem Druck hergestellten Benzine und schliesslich das Synthol von Fischer grössere Mengen Alkohol ergeben.

Es ist anzunehmen, dass diese durch Hydrierung aus den Aldehyden entstanden sind.

Die gleiche Nebenreaktion, nämlich Hydrierung des Aldehyds zum Alkohol kann, unzweifelhaft auch bei unserer gasförmigen oder flüssigen Aldehyd-Synthese eintreten. Es ist nicht einzusehen, warum der Aldehyd in Gegenwart des Kobalt-Katalysators nicht durch den Wasserstoff des Wassergases hydriert werden soll.

Hieraus folgt, dass wir um höchste Ausbeuten an primärem Aldehyd zu erhalten, diesen möglichst bald wieder aus der Reaktionszone zu entfernen haben, um ihn vor der Einwirkung des Wasserstoffs zu schützen. Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise in der Gasphase erfolgt dieses Austragen ununterbrochen.

Besonders nachteilig dagegen ist in dieser Hinsicht das ⁱⁿ diskontinuierliche Arbeiten in flüssiger Phase. Es ist denkbar, dass man aus den Olefinen des Dieselschlusses schliesslich nur Alkohol erhält, wenn man sie so lange im Autoklaven mit Wassergas behandelt, bis kein Druckabfall mehr erfolgt, wie wir dies zuletzt besprochen hatten.

Es ist klar, dass diese Arbeitsweise für die von uns beabsichtigte Fettsäure-Synthese ganz ungeeignet ist. Wir müssen daher danach trachten, auch die hochmolekulären Olefine in kontinuierlicher Arbeitsweise mit Wassergas zu kondensieren, was auf verschiedene Weise leicht möglich ist. Gleichzeitig geben diese Überlegungen die Erklärung für den Reaktionsmechanismus der Bildung von Alkohol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Ddr.: Hl,
Lchm.

Herrn Dr. Landgraf.

Batr.: Aldehyd-Oxydation.

I.

Wenn die Wassergesamtlagerung an die Dieselolefine unvollständig verläuft, so bedeutet dies nicht unbedingt einen Verlust an Ausbeute, weil man entweder das olefinhaltige Neutralöl als Dieselöl verwenden kann, oder es im Kreislauf zur Anlagerung zurückführen kann.

Eine unvollständige Oxydation der Aldehyde jedoch ist deswegen als Verlust zu betrachten, weil man die Aldehyde nicht ohne weiteres im Dieselöl belassen kann. Man muss daher danach streben, die Aldehyd-Oxydation so vollständig wie möglich zu machen.

Dass in dieser Richtung noch Anstrengungen nötig sind geht daraus hervor, dass alle bisherigen Neutralöle noch stark aldehydhaltig waren.

II.

Als Mittel und Wege zur Vervollständigung der Aldehyd-Oxydation kommen folgende in Frage:

- 1.) Verlängerung der Zeitdauer.
- 2.) Arbeiten bei höherer Temperatur.
- 3.) Erhöhung der Sauerstoffkonzentration, ansteigend von Luft bis zum reinen Sauerstoff.
- 4.) Erhöhung des Druckes, Anwendung von Luft bzw. Sauerstoff unter höherem Druck.
- 5.) Anwendung von Sauerstoff-Überträgern, wie Salzen des Mangans usw. oder der bei der Paraffin-Oxydation verwendeten Katalysatoren.
- 6.) Oxydation in Gegenwart von Lauge unter ständiger Herausnahme der gebildeten Säuren aus dem aldehydhaltigen Öl.

- 7.) Möglichst weitgehende Verteilung von Sauerstoff und Öl miteinander, z.B. mittels mechanischer Rührer (Turbinenrührer) ^{oder auf} andere Weise.
- 8.) Oxydation statt mit molekularem Sauerstoff mit chemischen Mitteln, wie z.B. solchen Stoffen, welche leicht Sauerstoff abgeben wie höheres Oxyd des Mangans u. dergl. H_2O_2 , Na_2O_2 , gegebenenfalls in alkalischer Lösung.
- 9.) Überführung der oxydierten, gelangten, jedoch noch aldehydhaltigen Öle zur erneuten Oxydation, also Umlauf des Öles im Kreislauf.
- 10.) Gleichzeitige Anwendung der verschiedenen Massnahmen zur Erhöhung der Wirkung.



Ddr.: Lehm.
Bl.
Mn.

*Richtlinien-Hilfsmittelbuch
Erlangen 1938*

Oberhausen-Holten, den 25. November 1938.
RB Abt. EVA Hon/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Herstellung niedrig siedender Olefine.

Mit Schreiben vom 17. Oktober 1938 schlug ich vor, die Herstellung niedrig siedender Olefine mittels eines verdünnten Katalysators bei hoher Temperatur und hohen Drücken zu versuchen.

Ein dahingehender praktischer Versuch war erfolglos: Wir erhielten überwiegend Methan und ausserdem nur einen unbefriedigend geringen Umsatz.

Ich schlage nun weiter vor, den gleichen Versuch erneut zu wiederholen, aber dieses Mal mit einem kohlendioxydhaltigen Wassergas. Die Wirkung dieser Gas Mischung soll folgende sein:

Der Überschuss des Kohlenoxyds soll die Methanbildung unterdrücken, während das anwesende Kohlendioxyd die Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlendioxyd und Kohlenstoff vermeiden soll. Beispiel: Wassergas mit 20% Kohlendioxyd; 250 bis 450°, Drücke bis zu 1000 Atm., Kobalt, Thorium, Magnesium auf gereinigter Kieselgur mit geringer Kobaltdichte.

Es ist denkbar, dass ein günstiger Erfolg nur erreicht wird mit einem besonders geeigneten Mischungsverhältnis. Es sollten daher Versuche mit anderen als dem oben genannten Mischungsverhältnis ausgeführt werden, also mit Gasen, welche mehr Kohlenoxyd enthalten als dem Verhältnis 1 CO zu 2 H₂ entspricht und welche ausserdem grössere Mengen Kohlendioxyd enthalten. Im Grenzfall könnte man daran denken, Kohlendioxyd umzuwälzen, während man jeweils kleine Mengen Wassergas der Reaktion zuführt. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, zu wissen, von welcher Konzentration ab Kohlendioxyd in Gegenwart von Kohlenoxyd und Wasserstoff das metallische Kobalt merklich oxydiert.

Ddr.: Hl.

Durchschrift

Rudolf W. H. H. H.
(Handwritten signature)

Oberhausen-Holten, den 21. November 1930.
RB bt. BVA Roe/Op.

Herrn Dr. Landgraf. ✓

Betr.: Hochdruck-Synthese.

Bei den Versuchen zur Synthese bei höchsten Drücken (z.B. 500 atü) ist zunächst der Einsatz eines normalen Kobalt-Katalysators vorgesehen. Bei diesem ist, wie Sie erwähnten, beim Anfahren mit starken Temperatursteigerungen zu rechnen, falls nicht besondere Vorkehrungen getroffen werden.

Ich bitte daher, auch den Einsatz eines höchstverdünnten Kobalt-Katalysators auf gereinigter Kieselgur vorzusehen, wie er bereits bei den Versuchen mit Synthesegas bei 150 atü und 300° benutzt worden ist.

Ddr.: Hl.

Roe

*Reichsuniversität
Erdmannstrasse*

Oberhausen-Kolten, den 16. November 1938.
NB Abt. ZVA Hoe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Fettsäuregewinnung.

Bei der jetzigen Art der Verarbeitung des olefinhaltigen Dieselloles zu Fettsäuren beträgt nach den bisherigen Ergebnissen die Ausbeute, bezogen auf die im Ausgangsöl enthaltenen Olefine etwa 50%.

Es muss festgestellt werden, welche Bestandteile in dem wiedergewonnenen Neutralöl enthalten sind (Verbrennung usw., Gehalt an Aldehyden, Alkohol, nicht umgesetzten Olefinen).

Im günstigsten Falle ist der nicht als Fettsäure gewonnene Anteil der Olefine unverändert geblieben. Es müsste dann möglich sein, das Neutralöl aus der ersten Aufarbeitung erneut mit Wassergas zur Reaktion zu bringen. Dadurch liesse sich eine erhebliche Ausbeutesteigerung erzielen. Ich bitte daher, diesen Versuch, möglichst umgehend, auszuführen. Zweckmässig wird man zunächst im Rührautoklav den Umfang der Wassergasaufnahme feststellen.

Für den Fall, dass hierbei eine befriedigende Reaktion nicht gleich ~~erreicht~~ erreicht wird, obgleich analytisch eine ausreichende Menge von Olefinen nachgewiesen wurde, muss man daran denken, ob etwa in dem zum zweiten mal eingesetzten Neutralöl Katalysatorgifte enthalten sind. Als solche können wirksam sein: Reste von Alkali, Fettsäuren usw. Gegebenenfalls müsste also das Neutralöl vor dem zweiten Einsatz einer entsprechenden Reinigung unterzogen werden.

Ddr.: Lohm,
Bü,
Kn.

Reaktion im Wasserstoff

Oberrhausen-Holten, den 9. Dezember 1938.
HB Abt. EVA Ros/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Beiz.: Diäthyl-Ende-gation.

- 1.) Bei der Anlagerung von Wassergas an Dieselolefine haben wir festgestellt:
 - a) CO und H₂ werden im Verhältnis 1:1 aufgenommen,
 - b) die Aufnahme kommt zum Stillstand, wenn grösserordnungsmässig soviel Sauerstoff aufgenommen worden ist, wie zur vollständigen Überführung der Olefine in Aldehyde berechnet wird.
 - c) Die Jodzahl geht praktisch auf Null zurück.Hieraus kann man schliessen, dass tatsächlich im wesentlichen Aldehyde (bzw. Ketone) gebildet werden.
- 2.) Die Weiterverarbeitung der A-Öle haben wir bisher in zwei Richtungen versucht:
 - a) Präparative Bindeaufspaltung der Aldehyde. Bisher versuchsweise versucht, weil die Abtrennung der Bisulfitverbindung bei den Dieselaldehyden noch nicht gelang.
 - b) Oxydation der Aldehyde zu Fettsäuren. Die Oxydation gelingt leicht. Aber infolge der analytischen Schwierigkeiten können wir die Vorgänge noch nicht quantitativ übersehen.
- 3.) Ich schlage vor, die A-Öle nunmehr auch durch Hydrierung bis zu den Alkoholen, mit anschliessender Veresterung, weiterzuverarbeiten. Wir würden dadurch sowohl weiteren Einblick in den Reaktionsverlauf gewinnen als auch neue Produkte erhalten.
 - a) Die Hydrierung könnte im Autoklaven unmittelbar an die Wassergas-anlagerung angeschlossen werden. Das Wassergas wird abgelassen, Wasserstoff wird aufgepresst. Es ist zu ermitteln, welche Temperatur für die Hydrierung bis gerade zu den Alkoholen die günstigste ist.

Analytische Verfolgung der Reaktion durch Ermittlung des Anstiegs der OH-Zahl (mittels Acetylacetonhydrid oder mittels Orignard-Reagens), der Abnahme des Jodwertes, sowie durch die H_2 -Aufnahme.

Man könnte auch zunächst kontinuierlich katalytisch hydrieren und dann im Autoklaven mit frischem Katalysator hydrieren. In diesem Fall müsste jedoch das A-51 bei dem Umfüllen vor Luftzutritt geschützt werden.

- b) Das erhaltene Gemisch von Dieselalkoholen und Neutralöl kann mit Karbonsäuren verestert werden.

Nimmt man hierzu Benzin-Fettsäuren, so wird ein „Fruchtäther“ zu erwarten.

Nimmt man unsere Dieselfettsäuren, so sind hochmolekulare Ester zu erwarten. Es ist von Interesse, deren Eigenschaften kennenzulernen.

Sie werden so hochsiedend sein, dass man das Neutralöl im Vakuum abdestillieren können wird.

Der Molekülgröße nach sollten diese „Diesel-Diesel-Ester“ bereits wachsartigen Charakter besitzen, ähnlich z.B. dem Walrat oder dem Bienenwachs. (Letzteres enthält übrigens auch Ketone und Kohlenwasserstoffe).

Es ist aber auch möglich, dass man von den Alkoholen bzw. den höheren Oxo-Verbindungen, wie z.B. den Ketonen, zu schmierölähnlichen Stoffen kommen kann, sei es durch Veresterung mit den eigenen Säuren, sei es auf anderem Wege.

Für die Veresterung fügt man z.B. zu dem hydrierten Alkohol-Neutralöl-Gemisch die berechnete Menge Dieselfettsäure und eine kleine Menge Chlorwasserstoff, etwa 3-5%. Dann erhitzt man das Ganze längere Zeit am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der freien Fettsäure. Schliesslich destilliert man das Neutralöl und die Salzsäure im Vakuum ab.

Ddr.: Lohm,

HL,

BH.

P. Lohm

Reaktionen bei Anlagerung

Oberhausen-Kolten, den 30. Dezember 1938.
RB Abt. BVA Roe/Op.

Herrn Dr. L u n d g r a f .

Betr.: Nebenreaktionen bei der Anlagerung.

Bekanntlich enthalten unsere Anlagerungsprodukte ausser den primär gebildeten Aldehyden Nebenprodukte. Soweit wir jetzt erkennen können, ist dies umso mehr der Fall, je springer die Molekülgrösse des Ausgangslofins ist. Dementsprechend erhalten wir aus Äthylen nur etwa 30 bis 50% Propylaldehyd, während wir aus den Dieselolefinen offenbar praktisch nur Aldehyde erhalten. Vermutlich ist dies so zu erklären, dass die gebildeten niederen Aldehyde unter den Bedingungen ihrer Bildung leicht weiter reagieren.

Um näheres hierüber zu erfahren, müsste man Aldehyd in Gegenwart der verschiedenen Reaktionsteilnehmer getrennt den Bedingungen der Anlagerungsreaktion unterwerfen. Auf diese Weise würde man z.B. erkennen können, ob die bekannte Disproportionierung der Aldehyde zu Säuren und Alkoholen bzw. zu Estern eintritt.

Wir hätten dann Aufklärung darüber, in welcher Weise das primäre Reaktionsprodukt, nämlich der Aldehyd, an weiteren Reaktionen teilnimmt.

- 1.) Mit Wasserstoff, Bildung von Alkoholen. Diese Reaktion ist bereits bekannt.
- 2.) Mit Olefin: möglicherweise Bildung von Ketonen. Diese Reaktion muss geprüft werden.
- 3.) Mit Kohlenoxyd: die möglichen Reaktionen sind einstweilen unbekannt und müssen geprüft werden.
- 4.) Mit sich selbst: entweder Disproportionierung (Esterbildung) oder Kondensation zu höheren molekularen Produkten. Dies müsste untersucht werden, gegebenenfalls im Stickstoffstrom.

Roe

Ddr.: Bü.

Durchschrift

Reibungen. Katalysator
Oberhausen, B. 1939

Oberhausen-Kolten, den 30. Dezember 1939.
HB Abt. BVA Hoe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Temperaturgrenzen bei den /nlagerversuchen.

Die bisherigen Versuche über die Temperaturgrenzen bei den drei verschiedenen Reaktionen zu Olefinen einerseits und Sauerergas andererseits wurden bisher nur im diskontinuierlichen Autoklav-Versuch geprüft. Es ist denkbar, dass die Reaktionen merklich durch die Löslichkeit der Gase in der Flüssigkeit und diese wiederum durch die Art des Rührens usw. beeinflusst werden. Ich schlage daher vor, die gleichen Reaktionen auch im kontinuierlichen Versuch bei durchströmenden Reaktionsteilnehmern mit einer senkrechten Schicht von festem Katalysator auf ihre Temperaturabhängigkeit hin zu prüfen.

Dies müssten wir umso mehr, als wir ja bereits Verschiedenheiten in der Temperaturlage zwischen den Autoklav-Versuchen und den kontinuierlichen Versuchen festgestellt haben.

Ddr.: BH,
Jacob.

Handwritten signature/initials

Oberhausen-Holten, den 30. Dezember 1939.
NB Abt. BYA Roe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Ketonbildung.

Bereits zu Beginn unserer Hochdruckversuche habe ich vorgeschlagen, die Bildung von Ketonen durch Einwirkung ^{von} Äthylen auf Aldehyde zu untersuchen. Dieses wurde damals an dem Beispiel des Acetaldehyds geprüft. Das Ergebnis war unklar. Es wurde damals aber auch nur ein einziger Versuch gemacht, wobei noch zu bedenken ist, dass der Acetaldehyd wegen seines niedrigen Siedepunktes zur Aufklärung dieser Reaktion wenig geeignet ist.

Ich bitte daher, diese Versuche wieder aufzunehmen und mit höheren Aldehyden zu prüfen. Wir könnten z.B. hierfür Propyl-Aldehyd verwenden oder aber besonders vorteilhaft Benzal-Aldehyde bzw. die noch höher siedenden Diesel-Aldehyde. Je höher der Siedepunkt der Aldehyde bzw. der Flüssigkeit ist, umso deutlicher kann man einen etwa eintretenden Abfall in der Druckkurve des Äthylens erkennen.

Die Versuche müssten in der üblichen Weise im stehenden Rührautoklaven bei steigender Temperatur in Gegenwart unseres Kobalt-Katalysators ausgeführt werden.

Ddr.: BÜ,
Jacob.

Handwritten signature/initials

*Reaktion der Aldehydgruppe
Estergruppen*

Obernhausen-Holten, den 30. Dezember 1938.
HB Abt. BVA Koc/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Herstellung von Fettsäuren über die Alkohole.

Unsere Versuche haben ergeben, dass die Oxydation der Aldehyde nicht vollständig zu Fettsäuren führt, sondern dass ein beträchtlicher Teil der Aldehyde freiwillig nicht in Säure übergeht.

Man könnte nun daran denken, diese und andere Schwierigkeiten, welche bei der Aldehyd-Oxydation auftreten, dadurch zu umgehen, dass man in bekannter Weise Aldehyd zunächst zu Alkoholen hydriert und dass man dann erst diese Alkohole zu Säuren oxydiert. Wenn auch dieser Weg zunächst umständlich erscheint, so müssen wir ihn doch der Vollständigkeit halber wenigstens einmal experimentell geprüft haben.

Ddr.: Lohm,
BU.

Durchschrift

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Arbeitsprogramm betr. Anlagerung usw.

A) Aufarbeiten der vorhandenen Fettsäuren.

- 1.) Präparative Herstellung von neutralisierbaren Säuren.
- 2.) Ermittlung der Eigenschaften derselben, insbesondere der Menge der OH-Anteile.
- 3.) Vakuum-Destillation der Säuren bei 3 mm.
- 4.) Verseifen einer Probe und Prüfen des Geruchs sowie Versuche zur Beseitigung des Geruchs.

B) Herstellung neuer Fettsäuren. Reihe 2.

- 1.) Das Ziel dieser Versuche ist, auf Grund unserer bisherigen Erkenntnisse möglichst reine Säuren herzustellen.
- 2.) Zunächst sind Versuche über die Begrenzung der Wassergesamtlagerung auf die Aldehydbildung, unter Vermeidung der Hydrierung zu Alkoholen, auszuführen.
- 3.) Die so erhaltenen A-Ole sollen nunmehr unter den inzwischen als günstigsten erkannten Bedingungen oxydiert werden. Nach dem jetzigen Stand heisst dies: Oxydation unter mechanischen Rühren, ohne Verdünnung des Öles durch Wasser oder Alkali, unter besonderer Beachtung der Temperatur, welche nicht wesentlich über 20° steigen soll.
- 4.) Versuche darüber, wie weit die aus Nebenreaktion stammenden höheren Alkohole aus Seifenlösung durch Extraktion mit Benzin und Alkohol entfernt werden können. Die alkoholhaltigen Seifenlösungen können jetzt leicht mittels Zusatz von anhydriertem A-31 hergestellt werden.
- 5.) Nach diesen Vorversuchen präparative Herstellung reiner Fettsäuren der Reihe 2.
- 6.) Ermittlung der Eigenschaften dieser Säuren.

Direktionen Abt. V. 1. 1. 1938
Lehrer K. K.

- 2 -

(17)

- C) Reinerstellung und Untersuchung der Fettsäuren,
welche aus Priustr-Dieselloil durch Laugen gewonnen
werden können (siehe mein Schreiben v. 12.12.1938).
- D) Herstellung von ca. einem Liter Dieselalkohole zur
Weitergabe an die Scheideanstalt, gegebenenfalls aus
der Fraktion 260 - 320.

Ddr.: Lehm.
BII.

Ru

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Arbeitsprogramm betr. Anlagerung usw.

A) Aufarbeiten der vorhandenen Fettsäuren.

- 1.) Präparative Herstellung von neutralisierbaren Säuren.
- 2.) Ermittlung der Eigenschaften derselben, insbesondere der Menge der OH-Anteile.
- 3.) Vakuum-Destillation der Säuren bei 3 mm.
- 4.) Verseifen einer Probe und Prüfen des Geruchs sowie Versuche zur Beseitigung des Geruchs.

B) Herstellung neuer Fettsäuren. Reihe 2.

- 1.) Das Ziel dieser Versuche ist, auf Grund unserer bisherigen Erkenntnisse möglichst reine Säuren herzustellen.
- 2.) Zunächst sind Versuche über die Begrenzung der Wassergesamtlagerung auf die Aldehydbildung, unter Vermeidung der Hydrierung zu Alkoholen, auszuführen.
- 3.) Die so erhaltenen A-Öle sollen nunmehr unter den inzwischen als günstigsten erkannten Bedingungen oxydiert werden. Nach dem jetzigen Stand heisst dies: Oxydation unter mechanischem Rühren, ohne Verdünnung des Öles durch Wasser oder Alkali, unter besonderer Beachtung der Temperatur, welche nicht wesentlich über 20° steigen soll.
- 4.) Versuche darüber, wie weit die aus Nebenreaktion stammenden höheren Alkohole aus Seifenlösung durch Extraktion mit Benzin und Alkohol entfernt werden können. Die alkoholhaltigen Seifenlösungen können jetzt leicht mittels Zusatz von anhydriertem A-Öl hergestellt werden.
- 5.) Nach diesen Vorversuchen präparative Herstellung reiner Fettsäuren der Reihe 2.
- 6.) Ermittlung der Eigenschaften dieser Säuren.

*Direktion im Amt für Vorkriegs-
Kriegs- und Nachkriegs-
Geschichte*

- 2 -

- C) Reinerstellung und Untersuchung der Fettsäuren,
welche aus Primär-Dieselöl durch Laugen gewonnen
werden können (siehe mein Schreiben v. 12.12.1939).
- D) Herstellung von ca. einem Liter Dieselalkohole zur
Weitergabe an die Scheideanstalt, gegebenenfalls aus
der Fraktion 260 - 320.

Ddr.: Lohm.

→ Bu.

*Wahlbeleg für die Wahl zum Reichstag
1933*

Oberhausen-Holten, den 3. Januar 1939.
KB Abt. BVA Roe/Op.

Herrn Dr. L u n d g r a f . ✓

Betr.: Anlagerungen.

Es wäre zu prüfen, ob die Temperaturgrenzen für die drei Einzelreaktionen (Olefinhydrierung, Wassergasolagerung, Aldehydhydrierung) bei Anwendung von Nickel- oder Eisenkatalysatoren gegenüber Kobaltkatalysatoren verschoben sind. Insbesondere wäre dies von Interesse bei Nickel wegen seiner grösseren Hydrierfähigkeit.

Unter Umständen könnten diese Ergebnisse von Nutzen sein, falls man die Anlagerungsprodukte zu Alkoholen fertig hydrieren will.

Dar.: BU,
 HI.

Rdl

Oberh.-Holten, den 8. Februar 1939
RB Abt. PVA Roe/Kdm.-

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Neutralöl-Abtrennung von den Diesalaldehyden.

Nachdem die bisherigen Versuche Diesalaldehyde rein darzustellen nahezu erfolglos waren, sollten wir als nächsten Weg die Trennung durch Hochvakuum-Destillation anwenden.

Zweckmässig müsste man vorher das olefinhaltige Dieselöl in so enge Fraktionen zerlegen, dass man nachher einen genügend grossen Unterschied in den Siedetemperaturen zwischen Neutralöl und sauerstoffhaltigen Anteilen erhält. Da wir anschliessend an die Herstellung der Roh- und Fettsäuren meistens doch eine Zerlegung der Fettsäuren in einzelne Fraktionen vornehmen, so würde in der Verarbeitung des olefinischen Dieselöles in Einzel-Fraktionen keine zu grosse Mehrbelastung zu sehen sein.

Jedenfalls würden wir, falls dieser Weg zum Erfolg führt, die Möglichkeit haben, auf einfache Weise grössere Mengen Aldehyde und auch grössere Mengen von Fettsäuren herzustellen.

Ddr.: Lchm
BU.



*Reaktion in Alkoholverbindung
Erdmann, Berlin*

Oberh.-Holtz, den 7. Februar 1939.
RB Abt. DVA Roc/Eda.-

Herrn Dr. L a n d g r a f .

Betr.: Synthese von Säuren und Ketonen;
zum Schreiben vom 6.2.1939.

Es ist bekannt, dass unser frisch reduzierter Katalysator von Wasser bereits bei 100° und tiefer oxydiert wird derart, dass man in einiger Zeit das Kobalt vollständig in Oxyd überführen kann.

Wenn man also Äthylen und Kohlenoxyd zusammen mit Wasser und frisch reduziertem Katalysator langsam erhitzt so kann es sein, dass Kobalt schon vor dem Einsetzen der erwünschten Synthese von dem Wasser oxydiert worden ist.

Man müsste daher versuchen den Katalysator in Öl aufzuschlämmen, zusammen mit Äthylen und Kohlenoxyd auf Reaktionstemperatur zu erhitzen und dann das Wasser in kleinen Portionen entsprechend dem Verbrauch laufend zuzufügen. Oder aber man müsste kontinuierlich mit einem angefeuchteten Gemisch von Äthylen und Kohlenoxyd arbeiten.

Ddr.: Hl,
Lehm,
Bü.

Oberhausen-Kolten, den 6. Februar. 1939.
RD Abt. NYA Hoe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Petr.: Synthese von Säuren und Ketonen.

I.) Bei der Anlagerung von Wassergas an Olefinen, insbesondere an Äthylen, haben wir deutlich zwei Temperaturbereiche mit verschiedenem Reaktionsablauf feststellen können:

unterhalb von 100° Ketombildung als Nebenreaktion, oberhalb von 100° Hydrierung des Aldehyds zum Alkohol sowie der Olefine zu gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Der Reaktionsmechanismus der Alkoholbildung ist ganz klar, dagegen ^{ist} die Bildung der Ketone noch keineswegs richtig aufgeklärt.

Ich möchte nun darauf hinweisen, dass wir gleichzeitig mit der Ketombildung auch das Auftreten von Säuren beobachtet haben. Beispielsweise haben wir aus Äthylen erhalten neben Propylaldehyd und Diäthylketon deutliche Mengen von Propionsäure. Ich vermute, dass hier Zusammenhänge vorliegen, welche den Reaktionsverlauf der Ketombildung aufklären können.

II.) Es ist seit langem bekannt, dass die Kalksalze der Fettsäuren bei der Trockendestillation die entsprechenden Ketone geben. Ferner liefern die Fettsäuren besonders beim Überleiten ihrer Dämpfe über geeignete Katalysatoren die entsprechenden Ketone durch katalytische ^{Zer-} ~~Zusammensetz~~ung, wobei Kohlendioxyd und Wasser frei werden.

Wenn man nun annimmt, dass sich auf irgend eine Weise Propionsäure bildet, so ist die weitere Bildung des Diäthylketons dann ohne weiteres verständlich als eine seit langem bekannte Reaktion.

Unklar ist noch, auf welche Weise zunächst die Säure entsteht. Es ist bekannt, dass sich zwei Mol

Aldehyd in Gegenwart von Alkalien mit Wasser umlagern können in Alkohol und Säure. Wäre diese Reaktion die Grundlage der Säurebildung und damit der Bildung von Ketonen, so müsste stets neben dem Keton eine entsprechende Menge Alkohol gefunden werden und zwar im molekularem Verhältnis von zwei Alkoholen zu einem Keton. Dieses wurde aber nicht beobachtet. Man kann daher annehmen, dass diese Reaktion bei unserer Synthese nicht in nennenswertem Umfang abläuft.

Theoretisch ist es denkbar, dass eine Säurebildung eintritt, wenn sich an das Glycerin ausser Kohlenoxyd Wasser an Stelle von Wasserstoff anlagert. Man könnte diese Vermutung leicht nachprüfen, indem man ein Gemenge von Äthylen, Kohlenoxyd und Wasser zur Umsetzung bringt, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff.

Man enthält unser normales Synthesegemisch zunächst kein Wasser. Die gedachte Säurebildung könnte also nicht ohne weiteres eintreten. Insbesondere könnten keine nennenswerten Mengen Ketone entstehen.

Man kann jedoch annehmen, dass durch irgend welche Nebenreaktionen kleine Mengen Wasser entstehen, beispielsweise durch Kohlenoxydreduktion. Dies stimmt auch mit dem experimentellen Versuch überein insofern wir immer Wasser in unseren Reaktionsprodukten gefunden haben. Ist jedoch einmal Wasser zugegen, so könnte dann die oben geschilderte Säurebildung eintreten.

Da nun die Kondensation von zwei Mol Säure zu einem Mol Diketon unter Austritt von Kohlendioxyd und Wasser verläuft, so kann schon eine verhältnismässig kleine Menge Wasser durch wiederholten Umsatz zur Bildung von grösseren Mengen von Ketonen führen, dabei bleibt die Konzentration der freien Säure jeweils immer gering.

Diese Verhältnisse stimmen einigermaßen mit unseren experimentellen Befunden überein. Wir müssten also prüfen, ob wir durch Zugabe von Wasser zu dem Gemisch aus Äthylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff bzw. durch Ersatz des Wasserstoffs durch Wasser, die Bildung von Säure bzw. Ketonen vornehmen können.

III.) Auf die geschilderte Weise könnte es möglich sein, in einem Arbeitsgang, ausgehend von Olefinen, grössere Mengen Säure bzw. Ketone herzustellen. Es müsste jedoch geprüft werden, ob es nicht zweckmäßiger ist, zunächst auf Aldehyd bzw. Alkohol zu arbeiten, dann zu Säure zu oxydieren und schliesslich die Säure der Säuren katalytisch in Ketone umzuwandeln. Für dieses Arbeiten in mehreren Stufen spricht, dass man die Reaktionsbedingungen für jede Bildung genau einstellen kann, und vielleicht weniger Nebenreaktionen mit in Kauf nehmen muss. Die Oxydation dürfte quantitativ zu bewerkstelligen sein. Die Ketonbildung aus Säuren verläuft mit einer Ausbeute von 90 - 95%.

Andererseits böte natürlich ein einziger Arbeitsgang den doppelten Vorteil der Einfachheit sowie der Materialersparnis, weil man keinen Wasserstoff verbraucht.

IV.) Da bei Drücken von etwa 100 Atm. das Wasser nicht dampfförmig sondern flüssig ist, so könnte man sich die experimentelle Durchführung der Synthese von Säuren bzw. Ketonen so denken, dass man den Katalysator in Wasser aufschlämmt und Äthylen und Kohlenoxyd unter Druck einrührt.

Oder man müsste kontinuierlich arbeiten und in bekannter Weise das Wasser durch die Katalysatorschicht tropfen lassen, während man gleichzeitig Äthylen und Kohlenoxyd mit hindurchleitet.

V.) Bei den höheren Olefinen könnte man in einem Autoklaven den Katalysator in einem stöchiometrischem Gemisch der flüssigen Olefine und Wasser aufschlämmen und dann unter Druck bei höherer Temperatur Kohlenoxyd einrühren. Auf diese Weise würde man in einem Arbeitsgang aus Dieselölefinen zu Fettsäuren kommen.

Ddr.: Hl,
Lchm,
Eü.

Rac

Obernhausen-Holten, den 30. Januar 1939.
RB Abt. NVA Ros/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Fett: Kohlenoxyd-Anlagerung an Dieselolefine.

Bekanntlich haben unsere bisherigen Versuche, durch Anlagerung von Kohlenoxyd an Dieselolefine zu Fettsäuren zu kommen, ergeben, dass die erhaltenen Säuren wahrscheinlich verzweigt sind und deswegen niedrige Erstarrungspunkte aufweisen.

Es ist denkbar, dass man zu weniger verzweigten Säuren kommt, wenn man nicht von den primär gebildeten synthetischen Kohlenwasserstoffen ausgeht, sondern von denjenigen, welche durch Spaltung aus den jeweils höheren synthetischen Fraktionen erhalten werden können. Man kann nämlich annehmen, dass die Spaltung an den Verzweigungsstellen einsetzt, so dass die Spaltprodukte geradkettiger sind als der Durchschnitt der Primär-Produkte von gleicher Molekülgröße.

Ich schlage also vor, aus Paraffin bzw. Hartparaffin durch Spaltung olefinreicherer Dieselöl herzustellen und dieses zur Malsäure bzw. Fettsäureoxydation zu verwenden.

Geeignete Bedingungen für die spaltende Destillation sind u.a. in der Arbeit von Vossen und mir vom 19.11.1937 beschrieben.

Ddr.: Lchm,
BU,
HL.

Ros

Anteilnahme an der Arbeit
Lehrstuhl für

Oberhausen-Holten, den 30. Januar 1939.
RB Abt. BVA Poe/Op.

Herrn Dr. L a n d g r a f .

Betr.: Oxo-Verbindungen aus Erdöl-Kohlenwasserstoffen.

Wir sollten versuchen, uns verschiedenartige Erdölfraktionen zu beschaffen und auf ihre Eignung für die Wassergas-Anlagerung hin zu untersuchen.

Vom besonderen Interesse wären naphthenische Öle, weil wir damit Abkömmlinge der Naphthen-Kohlenwasserstoffe erhalten würden.

Rise

Ddr.: Lohm.

E. Reichel in Vertretung
Chemiker

Oberhausen-Holten, den 30. Januar 1919.
RD Abt. U7A Roe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Olefin-Kondensation.

Wir sollten versuchen, die Anlagerung des Kohlenoxyds an Olefin-Kohlenwasserstoffe auch in Gegenwart von Ammoniak zu versuchen. Man könnte Ammoniak zum Wassergas hinzufügen oder aber den Wasserstoff ganz oder teilweise durch Ammoniak ersetzen.

Gegebenenfalls müsste eine wasserstofffreie Mischung aus Ammoniak, Kohlenoxyd und Olefins bei höheren Drücken als z.B. 100- 150 Atmosphären behandelt werden.

R

Deutsches Patentamt
Berlin

Obernhausen-Holten, den 30. Januar 1939.
RB Abt. BYA Roe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr. Olefin-Anlagerung.

Wir sollten versuchen, die Anlagerung von Wassergas—
auch an die Umwandlungsprodukte zu bewerkstelligen, welche
man aus Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Aluminium-
chlorid oder dergl. erhält

Beispielsweise sollten wir uns eine olefinreiche
Schmierölfraction besorgen (Hauptlabor) und dann die Anlagerung
in der üblichen Weise mit nachfolgender Reduktion oder Oxyda-
tion usw. vornehmen.

Ddr.: Lchm.

R

*Produktion im Akkumulationsbetrieb
Erdgaswerk Krefeld*

Oberhausen-Kolten, den 17. Januar 1939.
RB Abt. BVA Roe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Aufarbeitung des Äthylen-Anlagerungsproduktes.

Wie ich bereits mündlich erwähnt habe, sollten wir die Aufarbeitung des Äthylen-Anlagerungsproduktes wie folgt vornehmen:

1.) Abtrennen von Propylaldehyd und Dimethylketon.

Da diese beiden Stoffe die hauptsächlich von uns gewünschten Produkte sind, so muss sich die Aufarbeitung vor allem auf die glatte Gewinnung dieser beiden Verbindungen richten. Wir könnten also beispielsweise bei gewöhnlichem Druck bis ca. 130° abdestillieren, wie dies bereits mit Erfolg geschehen ist. Ob das Destillat feinfraktioniert wird oder nicht hängt davon ab, welche Mengen gewünscht werden, bzw. welche Kolonne uns zur Verfügung steht.

Um das ~~Auf~~treten jenes bisher unbekanntes, bei ca. 80° siedenden Zersetzungsproduktes zu verhindern, könnte man natürlich auch diese erste Destillation unter einem mehr oder weniger vermindertem Druck vornehmen.

2.) Aufarbeitung des Destillationsrückstandes.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen kann man den Destillationsrückstand über 130° bei gewöhnlichem Druck nicht übertreiben.

Man könnte also einerseits versuchen, die gesammelten Destillationsrückstände über 130° einer einfachen Vakuum-Destillation ohne Fraktionierung zu unterwerfen, unter möglichst schonender Beheizung. Andererseits könnte man die Destillationsrückstände, mit oder ohne Vakuum-Destillation, anschliessend vorsichtig hydrieren. Es ist denkbar, dass man auf diese Weise zu brauchbaren, jedoch stabilen Verbindungen kommt. Man könnte auch erschöpfend hydrieren, um aus der Natur der gebildeten Kohlenwasserstoffe Rückschlüsse auf die vorher vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen ziehen zu können.

Ddr.: Bü, Lehm, Mn.

Durchschrift

*Reaktionen Aldehyd
Lösungen*

Obermann-Holten, den 17. Januar 1939.
Nr. 101. EVA Koe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Patr.: Abtrennung der Aldehyde.

Bekanntlich haben wir vergeblich versucht, die höheren Aldehyde von den Neutralölen zu trennen, obgleich sich z.B. die Anlagerungsverbindungen mit Bisulfit ausserordentlich leicht bilden.

Wie ich bereits mündlich vorschlug, könnte man vielleicht eine Trennung dadurch erreichen, dass man das Gemisch aus Bisulfitverbindung und Neutralöl zunächst einer Vakuum-Destillation unterzieht.

Hierbei ist nicht nötig, alles Neutralöl abzutreiben, vielmehr muss man dies sogar in Interesse einer guten Wärmeübertragung vermeiden bzw. vorher noch Neutralöl von richtig r Siedelage zufügen. Der Zweck der Vakuum-Destillation ist vielmehr die Entfernung des Wassers, man kann nämlich vermuten, dass sich durch die Bildung von untrennbaren Emulsionen beim Waschen mit Benzin dann nicht gestört wird, wenn alles ganz wasserfrei ist.

Man würde z.B. so vorgehen, dass man das Rohprodukt zunächst mit Bisulfitlösung umsetzt. Dann wird die Hauptmenge der wässrigen Lösung abgetrennt. Der Gemisch-Brei wird dann mit soviel einer Schwerölfraction von z.B. 200 bis 250° versetzt, als während der Vakuum-Destillation für die Wärmeübertragung nötig ist. Dann wird im Vakuum mittels eines Abdes alles Wasser abgetrieben. Anschliessend sollte man mittels einer einfachen Filtration sowie durch Waschen mit Benzin die Bisulfitverbindung von dem Neutralöl trennen können.

Ddr.: BU,
Lehm,
Mn.

Ree

*Prüfung im Aldehydverfahren
Erdgaslabor*

(11)

Oberhausen-Kolten, den 11. Januar 1939.
HB Abt. BVA Roe/Op.

Herrn Dr. Landgruf.

Betr.: Olefine mit Wassergasanlagerung mit Kreislauf
mein Schreiben vom 18.11.1938.

Wie bereits besprochen, wollen wir versuchen, die Ausbeute an primärem Aldehyd durch Arbeiten mit Kreislauf zu erhöhen.

Hierbei ist von Wichtigkeit, welche Gaszusammensetzung man im Kreislauf aufrechterhält. Beim Arbeiten mit Äthylen und Wassergas sind z.B. folgende vier grundsätzliche Möglichkeiten gegeben:

- a) stöchiometrische Mischung,
- b) viel Äthylen, wenig Wassergas,
- c) wenig Äthylen, viel Wassergas,
- d) viel Inerte, wenig Äthylen + Wassergas.

Man wird zweckmässig die Konzentration derjenigen Mischungsbestandteile gering halten, welche zur Bildung von Nebenprodukten besonders geeignet erscheinen. Dies ist vermutlich das Wassergas.

Äthylen allein dürfte unter den Anlagerungsbedingungen kaum reagieren, Wassergas allein dagegen bei den neuerdings angewendeten Temperaturen wohl. Wenn man also einen Kreislauf mit viel Äthylen und wenig Wassergas aufrechterhält, so ist anzunehmen, dass die optimalen Bedingungen für die Aldehydbildung gegeben sind.

Da mit der Anlieferung des Kompressors einstweilen nicht zu rechnen ist, könnten wir versuchen, die Richtigkeit dieser Überlegungen vorher im Versuch bei einfacher Durchströmung zu prüfen und zwar die beiden Fälle b) und c).

Die bereits bisher geübte Arbeitsweise mit Dieselolefinen entspricht bereits dem oben erörterten Konzentrationsverhältnis: viel Olefine + wenig Wassergas. Hierbei scheint auch die Primäraldehydausbeute anteilmässig grösser zu sein als bei der Äthylen-Wassergasanlagerung annähernd stöchiometrischem Gemisch.

M. L.
Durchschrift

Roe

Oberhausen-Holten, den 17. Februar 1939.
RB Abt. DVA Roe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Botr.: Anlagerung von Wassergas an Gasole.

- 1.) Der erste Versuch, Gasol-Kohlenwasserstoffe (Propylen) im Rührautoklaven mit pulverförmigem Katalysator umzusetzen, blieb erfolglos, vermutlich wegen der mangelhaften Verteilung des nicht aufgeschlämmten Katalysators. Der zweite Versuch, bei welchem entsprechend meinem Vorschlag der Katalysator an Cetan aufgeschlämmt worden war, war bereits erfolgreich.

Ich bitte nun ferner noch zu prüfen, ob man nicht auch den Katalysator in den höher siedenden Destillationsrückständen der Reaktionsprodukte aus Gasol-Kohlenwasserstoffen aufschlämmen kann. Auf diese Weise würde man das Einbringen eines reaktionsfremden Stoffes vermeiden.

Man könnte die Treibgas-Verarbeitung mittels aufgeschlämmten Katalysators vielleicht dadurch beschleunigen, dass man nach Beendigung der Anlagerung abkühlt, das Gas ablässt, aber dann den Autoklaven nicht öffnet, aus dem geschlossenen Autoklaven die Reaktionsprodukte herausdestilliert, beispielsweise bis zu einer Temperatur von etwa 200° und bei gewöhnlichem Druck. Nach Beendigung des Abtreibens könnte man in dem auf etwa 70-80° abgekühlten Autoklaven gleich wieder Gasol und Wassergas einpressen und auf diese Weise den Katalysator mehrfach benutzen.

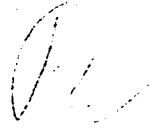
Man könnte auch daran denken, im kontinuierlichen Betrieb die Gasoldämpfe zusammen mit Wassergas durch die Aufschlämmlung des Katalysators hindurchzupressen. Gegebenenfalls könnte man die Gase und Dämpfe einerseits, sowie die flüssige Phase andererseits, in zwei Kreisläufen führen mit Herausnahme der Reaktionsprodukte aus dem Flüssigkeitskreislauf.

- 2.) Bei der Durchführung der Gasolverarbeitung im festen Katalysator hat man gegenüber dem Äthylen den Vorteil, dass man die nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe vollständig

leicht von dem Endgas abtrennen kann. Dies gibt die Möglichkeit, die Gasol-Kohlenwasserstoffe vollständig in sauerstoffhaltigen Verbindungen dadurch überzuführen, dass man sie im Kreislauf führt unter Zwischenschaltung einer Dehydrierung.

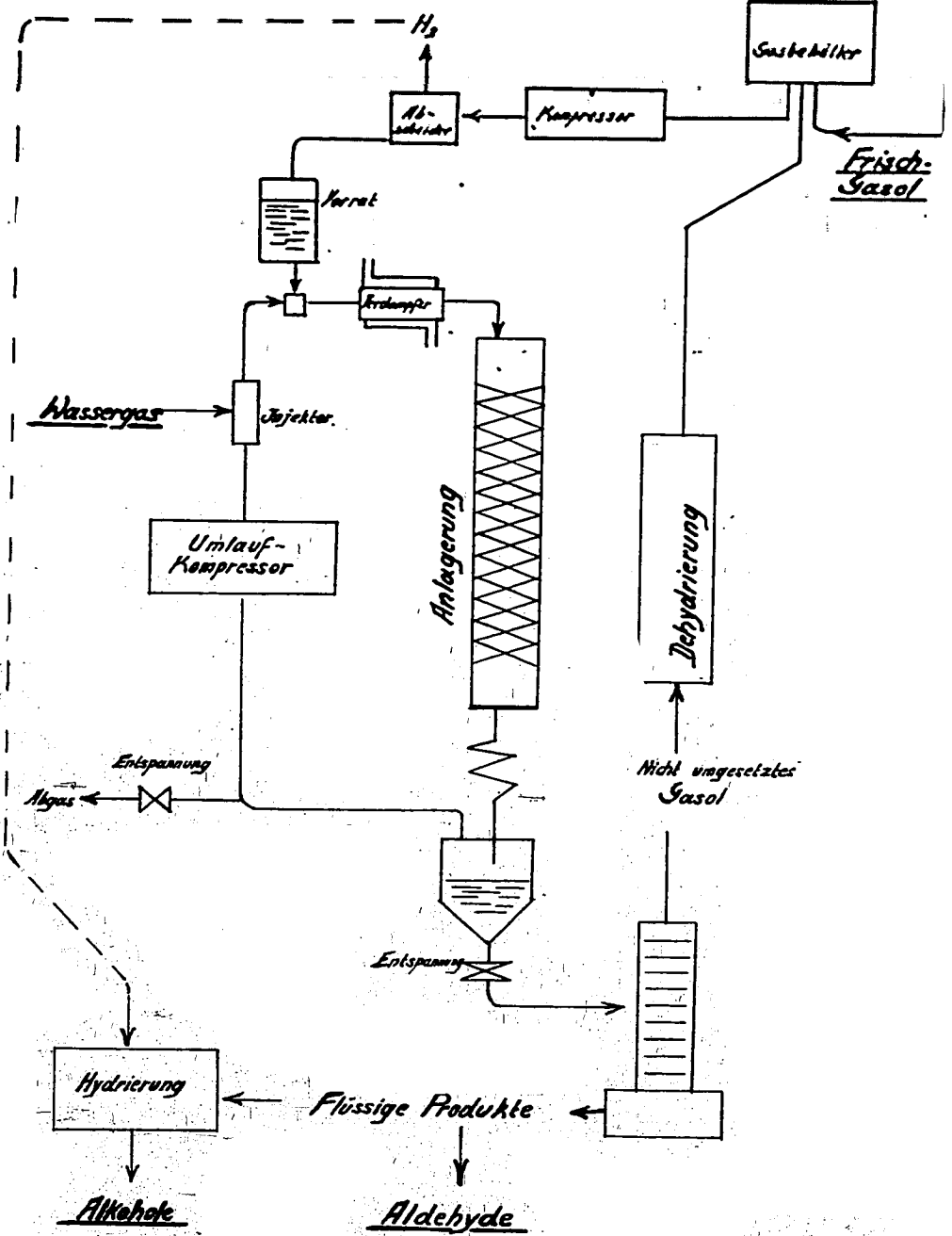
Die Einzelheiten sind aus dem beiliegenden Arbeitsschema zu ersehen.

Ddr.: Mn.



Anlagerung von Wassergas an Gasol.

Nr. 658



12. 2. 39

*Publikation in Schiffsveröffentlichung
Verkehrswissenschaften*

Oberhausen-Holten, den 13. Februar 1937.
AB Abt. DVA Noe/7p.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Kohlenoxyd-Anlagerung.

Wir sollten versuchen, die Rohprodukte aus Äthylent- oder Gasolkohlenwasserstoffen unmittelbar mit Luft zu behandeln, um die darin befindlichen Aldehyde zu Säuren zu oxydieren.

Auf diese Weise könnte vielleicht die Trennung erleichtert werden, wenn man neben Alkoholen Säuren gewinnen will.

Oder man könnte aus einem Rohprodukt, welches nebeneinander Aldehyde und Alkohole enthält, unmittelbar durch Luftoxydation das Ausgangsgemisch erhalten, welches für die gegenseitige Veresterung benötigt wird. Demnach würde man mit nur drei Arbeitsgängen zu dem Estergemisch gelangen, nämlich

- 1.) Anlagerung,
- 2.) Luftbehandlung des Rohproduktes,
- 3.) Veresterung.

Rae

Ddr.: Lohm,
Bü.

Durchschrift

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Wassergasanlagerung.

Für die Weiterverarbeitung der Anlagerungsprodukte aus Propylen zu hochwertigen Treibstoffen (Iso-Oktan) ist es von entscheidender Bedeutung, ob das Kohlenoxyd an 1- oder in 2-Stellung eintritt. Wir müssten untersuchen, ob es Bedingungen gibt, welche den Eintritt vorwiegend oder vielleicht sogar ausschliesslich in 2-Stellung lenken, um möglichst viel Iso-Butyl-Aldehyd bzw. Iso-Butyl-Alkohol zu erhalten.

Es ist denkbar, dass der Kohlenoxydeintritt von folgenden Bedingungen beeinflusst werden kann:

- 1.) Von der Höhe des Druckes; wie ich gelegentlich bereits mündlich bemerkte, kann man vermuten, dass ein höherer Druck die 2-Stellung begünstigt, weil dabei ein dichteres Molekül erzeugt wird. Demnach müsste man zur Erzeugung von Iso-Verbindungen bei möglichst hohen Drücken arbeiten.
- 2.) Von der Arbeitsweise:
 - a) am festen Kator mit strömendem Gas;
 - b) am aufgeschlämmten Kator mit gelüstem Gas.Man müsste die Anteile der beiden Isomeren vergleichen, welche unter sonst ähnlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes bei beiden Arbeitsweisen entstehen.
- 3.) Von der Zusammensetzung der Gasphase bzw. dem Mengenverhältnis der Reaktionsteilnehmer. Es ist denkbar, dass das 2-C-Atom reaktionsfähiger ist und infolgedessen schneller reagiert. Wenn man daher die Reaktion langsam, etwa durch portionsweises Zusammenbringen, durchführt, so kann man vielleicht die Bildung der normalen Kette unterdrücken.
- 4.) Von der Art des Katalysators. In dieser Richtung müssten einige Versuche gemacht werden.

Ddr.: Hl,

Bü, Lohm.

Durchschrift

Roe

*Rubelwaggen-Abteilung
Eisenwerk*

Oberhausen-Kolten, den 9. März 1939.
EK Abt. EVA Roe/Op.

Herrn Dr. Heckel,
Herrn Dr. Landgraf,

je besonders.

Betr.: Wassergasanlagerung.


Es ist bekannt, dass Alkalien die Aldehyde zu polymeren Verbindungen kondensieren. Nun enthält unser Katalysator Magnesium, dessen Alkalität möglicherweise bereits ausreicht, um eine solche Kondensation zu bewirken.

Wir müssten daher versuchen, eigens für die Wassergasanlagerung solche Katalysatoren anzuwenden, welche garnicht alkalisch sind, um die Bildung höher molekularer Reaktionsprodukte möglichst zu verhindern. Es ist möglich, dass hierzu bereits der Ersatz des Magnesiums durch Thorium allein ausreicht. Es ist aber auch denkbar, dass man zweckmässig den Katalysator auf die eine oder andere Weise noch saurer macht.

Ddr.: BU.

Roe

*Hilfen in Diktiergeschäften
Erichmann & Co.*

Oberhausen-Holten, den 17. März 1939. 
RD Abt. BVA Roe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Wassergasanlagerung.

Herr Professor M a r t i n schlägt vor, Nickel als Anlagerungskatalysator zu verwenden und festzustellen, ob dann gegenüber der Kondensation mit Kobalt mehr gerade Ketten entstehen.

Ddr.: Hl.

Roe


Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Aldehyd-Synthese.

- 1.) Ich bitte zu prüfen, ob man die Aldehyd-Synthese und die nachfolgende Aldol-Kondensation gegebenenfalls mit anschließender Wasserabspaltung aus den Aldolen dadurch in einen Arbeitsgang quantitativ gestalten kann, dass man in die Aufschlammung ausser dem Kobalt-Katalysator auch kondensierend wirkende, bzw. wasserabspaltende Stoffe hineingibt, wie z.B. Alkalien, Erdalkalien und dergl. Man müsste dann in einem Arbeitsgang aus den Gasolen quantitativ höhere Alkohole bzw. substituierte Derivate derselben bzw. ungesättigte Abkömmlinge derselben erhalten ohne dass in dem Reaktionsprodukt noch Aldehyd in nennenswerten Mengen vorhanden wäre.

- 2.) Es wäre zu versuchen, wie sich Olefin-Kohlenwasserstoffe und Wassergas verhalten in Gegenwart des reduzierten Eisen-Kalzium-Katalysators.

Dkr.: HL,
BU.



Nachschrift:

Sollte es gelingen, d'artige höhere Alkohole zu Kohlenwasserstoffen zu reduzieren, so wäre damit ein Weg gefunden, um in zwei Arbeitsgängen von Gasol-Olefinen und Wassergas zu hochwertigen verzweigten Kohlenwasserstoffen zu kommen, von ähnlicher Struktur wie das Isooktan.

W. H. H. H. H. H. (70)
Oberhausen-Molten, den 24. April 1979
RB Abt. EVA Res/Op.

Herrn Dr. Landgraf,

Beiz.- Aldehyd-Synthese.

Bei der Grundreaktion der Aldehydsynthese wird Kohlenoxyd an ungesättigte Kohlenstoffe und Kohlenstoffbindungen angelagert. Unsere Versuche, anstelle des Kohlenoxyds andere sauerstoffhaltige Gruppen an die Olefinbindungen anzulagern, waren erfolglos. Die andere Möglichkeit ist jedoch von uns bisher noch nicht versucht worden nämlich Kohlenoxyd an ungesättigte Bindungen zwischen Kohlenstoff und anderen Elementen anzulagern.

Es ist bekannt, dass nicht nur an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen Anlagerungen leicht durchzuführen sind, sondern auch an Stoffe, welche Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoff einerseits und anderen Elementen andererseits enthalten. Als solche kommen besonders Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen in Frage. Eine Aufstellung der wichtigsten dieser Stoffe, nämlich von Stoffen mit der Imidgruppe und der Cyangruppe sowie der entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen liegt bei.

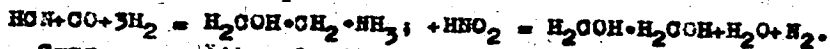
Die Cyangruppe enthält bekanntlich eine Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung. Es wäre von besonderem Interesse, wenn es gelänge, hieran zwei Kohlenoxydmoleküle anzulagern. Auf diese Weise könnte es im günstigsten Falle gelingen, ausgehend von der Blausäure, Glycerin zu synthetisieren (Einzelheiten dieses Beispiels siehe Anlage).

In diesem Zusammenhang wäre es von Wichtigkeit, festzustellen, welche leicht zugänglichen Blausäure-Derivate in für die Aldehyd-Synthese reaktionsfähige Form gebracht werden können. Man könnte auch versuchen, die großtechnisch leicht erreichbaren Metall-Cyan-Amide des Natriums oder Kaliums gemeinsam mit dem Katalysator in einer geeigneten organischen Flüssigkeit zu suspendieren (Benzin, Aldehyde, Alkohole)

und diese zweifache Suspension mit Wasser so zur Reaktion zu bringen.

Man kann annehmen, dass die Anlagerung an die Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindungen der Cyan-Gruppe ebensowenig mit zwei molekulen Kohlenoxyd glatt verläuft wie beim Acetylen. Vielmehr dürfte das zunächst entstehende Primärprodukt, nämlich ein Aldehyd-Imid, leicht Nebenreaktionen eingehen, z.B. Polymerisation, bevor das zweite Mol Kohlenoxyd angelagert wird. Man könnte jedoch versuchen, durch besondere Wahl der Reaktionsbedingungen die schnelle Anlagerung auch des zweiten Mole Kohlenoxyd zu begünstigen, beispielsweise durch eine besonders hohe Kohlenoxyd-Konzentration sowie durch besonders hohen absoluten Druck.

Andererseits könnte man auch, um möglichst viel Primärprodukt zu erhalten, die Aldehyd-Anlagerung gleich unter solchen Bedingungen durchführen, dass die Reaktion weitergeht bis zum Alkohol, beispielsweise wie bekannt, durch Anwendung höherer Reaktionstemperaturen. Hierfür gibt die nachstehende Gleichung ein Beispiel:



Cyanwasserstoff

Athanolamin

Glykol

Man würde also ausgehend vom Cyanwasserstoff zunächst Athanolamin, und daraus mittels salpetriger Säure Glykol erhalten können.

Ddr.: Hg,
Hl,
Bl,
Lchm.

Rein

Anlagerungsfähige, aliphatische Stoffe mit Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen.

I. Verbindungen mit der Iminidgruppe:

- (Iminide $R_1 R_2 : C = NH$)
- Iminone $R \cdot (NH_2) : C = NH$
- Guanidin $(NH_2)_2 : C = NH$

II. Verbindungen mit der Cyan-Gruppe:

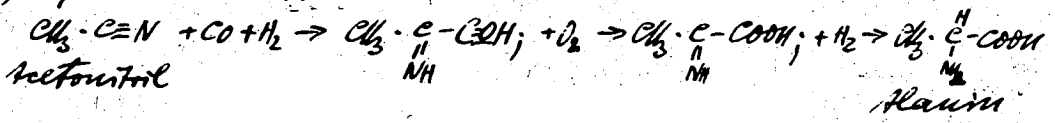
- | | | | |
|----------------|---------------------------|--------------------|----------------------|
| Cyansauerstoff | $H \cdot C \equiv N$ | Isocyanwasserstoff | $C \equiv NH$ |
| Dicyan | $N \equiv C - C \equiv N$ | | |
| Nitrile | $R \cdot C \equiv N$ | Iso-Nitrile | $C \equiv N \cdot R$ |
| Cyanamid | $NH_2 \cdot C \equiv N$ | Carbodiimide | $RN = C = NR$ |
| $Na(Ca)$ | $Na_2N \cdot C \equiv N$ | | |
| Cyansäure | $HO \cdot C \equiv N$ | Iso-Cyansäure | $O = C \equiv NH$ |
| (Knallsäure | | | $C = NOH$) |

III. Die entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen,

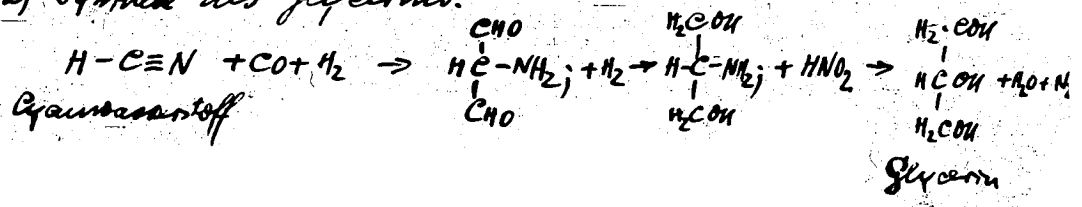
z.B.: Rhodanwasserstoff $HS \cdot C \equiv N$.

Beispiele für die Anwendung der Aldol-Synthese auf C-N-Verbindungen:

1) Synthese einer Aminosäure:



2) Synthese des Glycerins:





Herrn Dr. Landgraf.

Beitrag Aldehyd-Synthese.

Bei der Grundreaktion der Aldehydsynthese wird Kohlenoxyd an ungesättigte Kohlenstoffe und Kohlenstoffbindungen angelagert. Unsere Versuche, anstelle des Kohlenoxyds andere sauerstoffhaltige Gruppen an die Olefinbindungen anzulagern, waren erfolglos. Die andere Möglichkeit ist jedoch von uns bisher noch nicht versucht worden nämlich Kohlenoxyd an ungesättigte Bindungen zwischen Kohlenstoff und anderen Elementen anzulagern.

Es ist bekannt, dass nicht nur an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen Anlagerungen leicht durchzuführen sind, sondern auch an Stoffe, welche Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoff einerseits und anderen Elementen andererseits enthalten. Als solche kommen besonders Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen in Frage. Eine Aufstellung der wichtigsten dieser Stoffe, nämlich von Stoffen mit der Irid-Gruppe und der Cyangruppe sowie der entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen liegt bei.

Die Cyangruppe enthält bekanntlich eine Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung. Es wäre von besonderem Interesse, wenn es gelänge, hieran zwei Kohlenoxydmoleküle anzulagern. Auf diese Weise könnte es im günstigsten Falle gelingen, ausgehend von der Blausäure, Glycerin zu synthetisieren (Einzelheiten dieses Beispiels siehe Anlage).

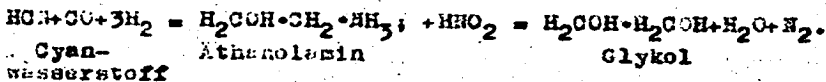
In diesem Zusammenhang wäre es von Wichtigkeit, festzustellen, welche leicht zugänglichen Blausäure-Derivate in für die Aldehyd-Synthese reaktionsfähige Form gebracht werden können. Man könnte auch versuchen, die großtechnisch leicht erreichbaren Metall-Cyan-Amide des Natriums oder Kalziums gemeinsam mit dem Katalysator in einer geeigneten organischen Flüssigkeit zu suspendieren (Benzin, Aldehyde, Alkohole)



und diese zweifache Suspension mit Wasser zur Reaktion zu bringen.

Man kann annehmen, dass die Anlagerung an die Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindungen der Cyan-Gruppe ebensowenig mit zwei Molekülen Kohlenoxyd glatt verläuft wie bei Acetylen. Vielmehr dürfte das zunächst entstehende Primärprodukt, nämlich ein Aldehyd-Imid, leicht Nebenreaktionen eingehen, z.B. Polymerisation, bevor das zweite Mol Kohlenoxyd angelegt wird. Man könnte jedoch versuchen, durch besondere Wahl der Reaktionsbedingungen die schnelle Anlagerung auch des zweiten Mols Kohlenoxyd zu begünstigen, beispielsweise durch eine besonders hohe Kohlenoxyd-Konzentration sowie durch besonders hohen absoluten Druck.

Andererseits könnte man auch, um möglichst viel Primärprodukt zu erhalten, die Aldehyd-Anlagerung gleich unter solchen Bedingungen durchführen, dass die Reaktion weitergeht bis zum Alkohol, beispielsweise wie bekannt, durch Anwendung höherer Reaktionstemperaturen. Hierfür gibt die nachstehende Gleichung ein Beispiel:



Man würde also ausgehend von Cyanwasserstoff zunächst Äthanolamin, und daraus mittels salpetriger Säure Glykol erhalten können.

Ddr.: Hg,
Hl,
Ba,
Lehm.

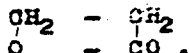
Herrn Dr. Landgraf.

Beiz.: Wasserkohlenoxyd.

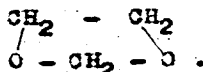
Zu den reaktionsfähigen Stoffen, welche leicht andere Verbindungen anlagern, gehört auch das Äthylenoxyd. Wir sollten daher versuchen, ob auch an Äthylenoxyd Kohlenoxyd bzw. Wassergas angelagert werden kann.

Es sind mehrere Möglichkeiten denkbar, nach welchen die Reaktionen verlaufen können:

- 1.) Anlagerung von Kohlenoxyd in Abwesenheit von Wasserstoff, unter Bildung eines Ketons des Trimethylenoxyds



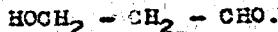
- 2.) Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Bildung eines 5-Ringes mit 3 C- und 2 O-Atomen



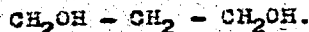
- 3.) Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Bildung eines Aldehyds des Methyl-Äthyl-Äthers



- 4.) Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Bildung eines Aldehyds des Propylalkohols



Aus letzterem würde durch weitere Reduktion Trimethylen glykol (Kp. = 210°) entstehen



Wahrscheinlich wird die Reaktion 4) bevorzugt.

Ddr.: Hg.
Hl.
Loh.
Bl.

Durchschrift

753
Rechtlichen Abklärung
Ergebnisse

Oberhausen-Holten, den 5. Mai 1939.
RB Abt. NVA Rce/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Alko-Benzine.

Für die rasche Aufklärung der Verhältnisse bei den alkoholisierten Benzinen schlage ich die Durchführung der in der beiliegenden Aufstellung aufgeführten Versuche vor.

Ddr.: Lohm.

Rce

Durchschrift



Alko-Benzine.

Ausgangs-Kohlenwasserstoffe

AK-Benzin

a) ND, b) MD

| | Propylen | Butylen | Sarol | | | | | | |
|---|----------|---------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Siede-Ende: | — | — | — | -50° | -75° | -100° | -135° | -150° | -200° |
| Vol. % Olefine | | | | | | | | | |
| Dichte: | | | | | | | | | |
| <u>I. CO/H₂-Anlagerung.</u> | | | | | | | | | |
| Arbeitsbedingungen: | | | | | | | | | |
| <u>II. Reaktionsprodukt.</u> | | | | | | | | | |
| 1) Ausbeute | | | | | | | | | |
| 2) Vol. % bis 150° | | | | | | | | | |
| " " " 175° | | | | | | | | | |
| " " " 200° | | | | | | | | | |
| 3) Dichte | | | | | | | | | |
| a) des Gesamtproduktes | | | | | | | | | |
| b) " Anteil bis 150° | | | | | | | | | |
| c) " " " 175° | | | | | | | | | |
| d) " " " 200° | | | | | | | | | |
| 4) Blendwerte | | | | | | | | | |
| a) des Gesamtproduktes | | | | | | | | | |
| b) " Anteil bis 150° | | | | | | | | | |
| c) " " " 175° | | | | | | | | | |
| d) " " " 200° | | | | | | | | | |
| <u>III. Gemische mit dem gleichzeitig anfallenden Restbenzin bis 200°</u> | | | | | | | | | |
| a) mit Anteil bis 200° | | | | | | | | | |
| 1) Vol. % des Alko-Anteiles im Gemisch | | | | | | | | | |
| 2) Dichte | | | | | | | | | |
| 3) Trübungspunkt | | | | | | | | | |
| 4) O.-Z. | | | | | | | | | |
| 5) O.-Z. + Blei | | | | | | | | | |
| b) mit Anteil bis° | | | | | | | | | |
| 1) Vol. % des Alko-Anteiles im Gemisch | | | | | | | | | |
| 2) Dichte | | | | | | | | | |
| 3) Trübungspunkt | | | | | | | | | |
| 4) O.-Z. | | | | | | | | | |
| 5) O.-Z. + Blei | | | | | | | | | |

C) Organisation der Versuchsergebnisse.

Ich möchte Sie bitten, die Sammlung aller Versuchsergebnisse, welche die Oxo-synthese betreffen, zu organisieren. Ich habe einen Anfang bereits gemacht mit der Ausarbeitung eines Vordruckes, welcher für jeden Autoklaveneinsatz ausgefüllt werden soll und dann an die Labor-Bearbeiter weitergegeben wird. Es ist zu erwarten, dass die Fülle der Ergebnisse jetzt stark zunimmt. Wir müssen erreichen, dass wir trotzdem eine Möglichkeit finden, die Ergebnisse übersichtlich und einheitlich zusammenzufassen und vor allem erreichen, dass wir nach längerer Zeit alle gewünschten Daten leicht wiederfinden.

D) Arbeitsprogramm für die halbtechnischen Oxo-Versuche.

1.) Anwendung von Eisenkatalysatoren:

Ausarbeitung günstigster Kator-Zusammensetzung, Entwicklung von Eisenkatalysatoren, welche nicht nur die Anlagerung, sondern auch die Alkohol-Hydrierung bewerkstelligen können.

2.) Verbesserung der Raum-Zeitausbeute:

Ermittlung der günstigsten Katalysatormenge, Abhängigkeit von Druck, Temperatur, Reduktionswert des Katalysators, Rührwirkung.

3.) Herabsetzung der Dicköl-Bildung:

Abhängigkeit von der Kator-Menge, Kator-Zusammensetzung, Druck, Temperatur, Apparattiefe, Gas-Zusammensetzung, Arbeiten bei unvollständigem Umsatz oder stufenweise Aufarbeitung und Zwischenherausnahme der gebildeten Produkte, Anwendung alkalifreier oder besonders aktivierter Katalysatoren, schnellste Entfernung der Reaktionsprodukte aus dem Gebiet hoher Temperaturen und Drücke (Abschrecken und Druck-Entlastung).

24 11-11-55

- 4.) Wie gross ist die Reaktionswärme?
Ermittlung aus den experimentellen Ergebnissen sowie durch Berechnung.
- 5.) Präparative Herstellung von Aldehyden, Alkoholen, Dickölen usw. für die Weiterverarbeitung.
- a) aus höheren Crackolefinen,
über C_{16} ,
aus Eisen-Primärolefinen,
aus olefinischen Weich- oder Hartparaffinen.
- b) aus den von Schuchardt bezogenen Spezialolefinen,
aus dem Okta-Decylen der I.G.,
aus Isookten (Herstellung von Isononan und Prüfung der Treibstoff-Eigenschaften),
aus Butadien, welches zu beschaffen ist.
- 6.) Modellversuche über die Dicköl-Bildung:
- a) an vorher hergestellten Aldehyden ist in Modellversuchen zu prüfen, wie die einzelnen Reaktionen verlaufen, welche zur Dicköl-Bildung führen können, z.B.:
- Bildung von Acetanen aus Aldehyden und Alkoholen,
Bildung von Estern aus Aldehyden in Gegenwart neutraler, kondensierender Katalysatoren, wie z.B. Aktivkohle,
Bildung von polymeren Aldehyden aus Aldehyden in Gegenwart von Säuren.
- b) Durchführung der vorstehenden Versuche durch Druck-erhitzung unter verschiedenen Bedingungen:
verschiedene Drücke, Temperaturen und Dauer,
verschiedene Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisse,
in inerte Gas-Atmosphäre (N_2),
in Gegenwart von Kobalt- oder Eisenkatalysatoren,
in Gegenwart von besondern Katalysatoren.
- 7.) Willkürliche Überführung der gesamten Aldehydausbeute in Dickölstoffe von bestimmten Eigenschaften:
Entwicklung besonderer Katalysatoren.

Weiterverarbeiten der aldehydischen Rohprodukte, nach der Anlagerung ohne vorherige Abtrennung von Nebenprodukten oder dergleichen,

Auswahl des Katalysators für die Anlagerung nach der später auszuführenden Überführung in Dicköle derart, dass beide Stufen mit ein und demselben Katalysator durchgeführt werden können,

Einschaltung eines Arbeitsganges nach Beendigung der Anlagerung, zwecks Beeinflussung oder Festlegung der Reaktionsrichtung bei der nachfolgenden Dickölbildung, z.B. restlose Entfernung des Anlagerungskatalysators und Ersatz desselben durch einen besonderen Dickölkatalysator, oder Zufügen anderer Stoffe zu dem Anlagerungskatalysator zwecks bestimmter Dickölbildung, wie z.B. Zufügen von Säuren oder Alkalien, oder chemischer oder physikalische Veränderung der Primäraldehyde zur Ausführung der eigentlichen Dickölbildung.

Ddr.: Bü,
Han,
Schn.

gez. Roelen

- 4.) **Wie gross ist die Reaktionswärme?**
 Ermittlung aus den experimentellen Ergebnissen sowie durch Berechnung.
- 5.) **Präparative Herstellung von Aldehyden, Alkoholen, Dickölen usw. für die Weiterverarbeitung.**
- a) aus höheren Crackolefinen,
 über C₁₆,
 aus Eisen-Primärolefinen,
 aus olefinischen Weich- oder Hartparaffinen.
 - b) aus den von Schuchardt bezogenen Spezialolefinen,
 aus dem Okta-Decylen der I.G.,
 aus Isookten (Herstellung von Isnonan und Prüfung der Treibstoff-Eigenschaften),
 aus Butadien, welches zu beschaffen ist.
- 6.) **Modellversuche über die Dicköl-Bildung:**
- a) an vorher hergestellten Aldehyden ist in Modellversuchen zu prüfen, wie die einzelnen Reaktionen verlaufen, welche zur Dicköl-Bildung führen können, z.B.:
 Bildung von Acetanen aus Aldehyden und Alkoholen,
 Bildung von Estern aus Aldehyden in Gegenwart neutraler, kondensierender Katalysatoren, wie z.B. Aktivkohle,
 Bildung von polymeren Aldehyden aus Aldehyden in Gegenwart von Säuren.
 - b) Durchführung der vorstehenden Versuche durch Druck-erhitzung unter verschiedenen Bedingungen:
 verschiedene Drücke, Temperaturen und Dauer,
 verschiedene Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisse,
 in inerte Gas-Atmosphäre (N₂),
 in Gegenwart von Kobalt- oder Eisenkatalysatoren,
 in Gegenwart von besondern Katalysatoren.
- 7.) **Willkürliche Überführung der gesamten Aldehydausbeute in Dickölstoffe von bestimmten Eigenschaften:**
 Entwicklung besonderer Katalysatoren,

702.C

Reaktion in Aldehyd
Chemische Station

weiterverarbeiten der aldehydischen Rohprodukte, nach der Anlagerung ohne vorherige Abtrennung von Nebenprodukten oder dergleichen,

Auswahl des Katalysators für die Anlagerung nach der später auszuführenden Überführung in Dicköle derart, dass beide Stufen mit ein und demselben Katalysator durchgeführt werden können,

Einschaltung eines Arbeitsganges nach Beendigung der Anlagerung, zwecks Beeinflussung oder Festlegung der Reaktionsrichtung bei der nachfolgenden Dickölbildung, z.B. restlose Entfernung des Anlagerungskatalysators und Ersatz desselben durch einen besonderen Dickölkatalysator, oder Zufügen anderer Stoffe zu dem Anlagerungskatalysator zwecks bestimmter Dickölbildung, wie z.B. Zufügen von Säuren oder Alkalien, oder chemis oder physikalische Veränderung der Primäraldehyde zur Ausführung der eigentlichen Dickölbildung.

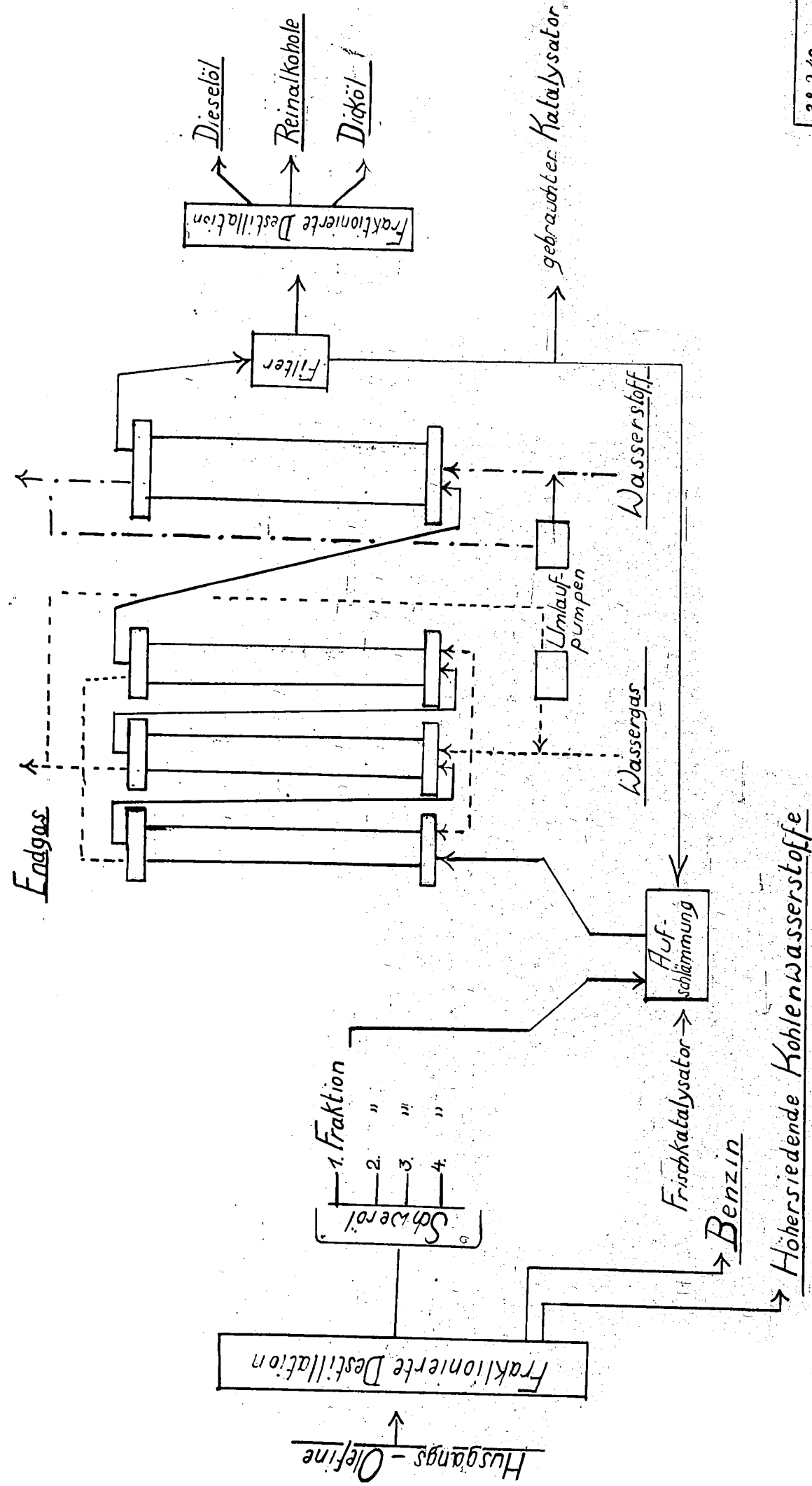
Ddr.: Bü,
Han,
Sohn.

gez. Roelen

709

Übersicht über die Arbeitsgänge zur Kontinuierlichen Herstellung von Fettalkoholen.

Nr. 716



Höher siedende Kohlenwasserstoffe

| |
|--------------------|
| 28.2.40 |
| <i>[Signature]</i> |

Herrn Dr. L a n d g r a f .

Betr.: Alkohol-Synthese.

Ich habe bereits früher darauf hin erwiesen, dass es unter Umständen wünschenswert sein könnte, die Dickölbildung zu begünstigen statt sie zu vermeiden (siehe mein Schreiben vom 29.2., Seite 4 und 5). Ich bitte nunmehr derartige Versuche einmal aufzunehmen und insbesondere dickölbaltige Alkohole von der Molekülgrösse bis zu C_{11} herzustellen. Es ist denkbar, dass man durch willkürliche Erhöhung des Dickölgehaltes bzw. durch einen mehr oder weniger vollständigen Ersatz der einfachen Alkohole durch Dicköl-Alkohole auch die niederen Olefine für die Sulfonierung brauchbar machen kann. Dieser Weg wäre wahrscheinlich einfacher als über eine gesonderte Aldol-Kondensation.

Ddr.: BÜ,
Han.

Oberh.-Molten, den 19.4.1940.
Abtg. VL Roe/Ur.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Aldolherstellung.

Wir haben bisher die Aldolkondensation ausschliesslich als gesonderten Arbeitsgang mit reinen Aldehyden bzw. ^{nach} von Katalysatoren abgetrennten aldehydischen Rohprodukten ausgeführt. Ich schlage vor zu untersuchen wie die Reaktionen verlaufen wenn man das Kondensationsmittel der Aufschlammung bereits während der Oxy-synthese zuffügt. Im günstigsten Falle müßten die Aldehyde gleich nach ihrer Entstehung kondensieren. Es ist denkbar, dass diese Kondensationsprodukte (Aldole) sogleich weiter reagieren, sodass man bei dieser Art Arbeitsweise nicht die primären Aldole sondern Folge-Produkte erhält. Eine Entscheidung hierüber lässt sich wahrscheinlich mit wenigen Versuchen beibringen.

Man könnte z.B. der Aufschlammung sogleich die entsprechende Natronlauge zuffügen. Hierbei ist zu befürchten, dass das Co durch das Wasser der Lauge oxidiert wird. Es ist aber möglich, dass diese Oxidation so langsam verläuft, dass sie einer schnellen Oxoreaktion gegenüber unerheblich bleibt.

Man könnte auch statt wässriger Lauge alkoholische Lauge anwenden, und würde auf diese Weise eine bessere Durchmischung erzielen.

Ebenso kann natürlich auch mit alkoholischem Alkoholat oder mit anderen bekannten Kondensationsmitteln während der Oxo-Synthese gearbeitet werden.

In allen Fällen wird zweckmässig sein, Kohlensäurefreies Wassergas zu verwenden, um eine Inaktivierung der Lauge durch Karbonatbildung zu vermeiden.

Dir.: Bü,
Han,
Fr.

Oberhausen-Holten, den 14.6.1940.
Abt. Fl. Roe/Fu.-

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Butadien.

Auf meine Anforderung hin erhielten wir von der I.G. 10 kg Butadien. Hiermit haben wir erstmals Gelegenheit, Wassergas an einer Diolefin anzulagern und auf diese Weise zu Dialkoholen, Dikarbonsäuren oder Kondensationsprodukten von Dialdehyden zu kommen.

Da beim Isobutylen die Anlagerung nicht an dem tertiären Kohlenstoffatom erfolgte, so kann man annehmen, dass man aus Butadien nebeneinander C_4 , $C_5 + C_6$ Ketten erhält, aus Isobuten nur C_4 und C_6 Ketten und aus 2,3 Dimethyl-Butadien nur C_6 Ketten.

Die primär entstehenden Dialdehyde sind sehr leicht veränderlich. Sie geben durch innere Umlagerung leicht Oxo-Säuren und neigen vor allem zur Polymerisation. Hierauf muss bei der Durchführung der Oxo-Synthese Rücksicht genommen werden.

Der Siedepunkt des Butadien liegt bei plus 1° . Daher ist die Anlagerung unter den Bedingungen wie für Gasolkohlenwasserstoff zu bewerkstelligen, am zweckmässigsten mit aufgeschlämmtem Katalysator. Da aber wie oben ausgeführt vermutlich höher molekulare Reaktionsprodukte zu erwarten sind, so wird man den Katalysator im Gegensatz zur Verarbeitung von Propylen nicht in einem hoch siedenden Mittel (Cetan) aufschlämmen, sondern in einer leichter siedenden inerten Flüssigkeit wie z.B. Pentan (Nicht-entzündlichkeit der Ausschlämzung !)

Es kann zweckmässig sein, die Aldehydherstellung aus Butadien unter besonders schonenden Bedingungen durchzuführen, wie z.B. unter starker Verdünnung,

mit veränderten COH_2 Verhältnissen (mehr CO beziehungsweise mehr H_2)

mit alkalifreiem Katalysator

bei minimaler Reaktionstemp.

bei minimaler Aldehydkonzentration

etwa derart, dass im Falle der Herstellung von Alkoholen die

Aufschlammung im Kreislauf zwischen Aldehyd- und Alkoholstufe
geführt wird, wobei jedesmal nur eine geringe Aldehydmenge
hergestellt wird und die Alkohole angereichert werden.

Ddr.: Hl.
Bu.
Han.
Ja.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten, den 22.5.1940.
Oberhausen-Holten Abt. PL Roe/Pu.-

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Oxosynthese.

Bekanntlich haben wir bis jetzt als für die Oxosynthese wirksame Katalysatoren nur die Metalle der Eisengruppe erkannt. Andere Katalysatoren sind bisher nicht gefunden worden, insbesondere nicht solche, welche keine Carbonyle bilden. Das Auffinden von carbonylfreien Oxokatalysatoren wäre jedoch für die Durchführung der Aldehydsynthese von Bedeutung.

Ich bitte daher, unverzüglich in kleinen Rührautoklaven mit Versuchen zu beginnen, bei welchen zur Wassergasanlagerung fein verteiltes Platin oder Edelmetalle (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Re, Ag.) verwendet werden. *zuletzt*

Für die Herstellung der Metalle in katalytischer Form sind zunächst die für Platin zahlreich bekannten Arbeitsvorschriften zu benutzen. Für den Fall, dass diese Versuche Erfolg haben, könnten wir später dazu übergehen, eigene aktive Katalysatoren dieser Art zu entwickeln, bei denen der Edelmetallgehalt herabgesetzt und aktivierende Zusätze gemacht werden.

Ddr. Hl.
Han.
Ja.



Herrn Dr. L a n d g r a f .
Herrn J a c o b .

Betr.: Mehrfach-Anlagerung.

Wir sollten versuchen, unsere synthetischen Alkohole bzw. Aldole möglichst vollständig zu entwässern und an das entstandene Olefin erneut Wassergas anzulagern mit nachfolgender Untersuchung der Eigenschaften der so erhältlichen Aldehyde, Alkohole oder Säuren. Die Entwässerung könnte von Fritzsche nach einer der k.Zt. schon in Ausarbeitung befindlichen Methoden durchgeführt werden.

Diese Wasserabspaltung und erneute Anlagerung könnte auch mehrfach wiederholt werden, da alle diese Arbeitsgänge vermutlich ohne nennenswerten Verluste durchführbar sind.

Derartige Mehrfach-Anlagerungen könnten folgende Vorteile bieten:

- 1.) Vermehrung der Ausbeute lediglich auf Kosten von Wassergasverbrauch.
- 2.) Vergrößerung der Ausbeute an bestimmten, gewünschten Molekülgrößen.
- 3.) Herstellung von Molekülen von neuartiger Verzweigung.
- 4.) Vergrößerung der Siedelücke zwischen sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukt und Ausgangskohlenwasserstoff und damit Erleichterung der gemeinsamen Verarbeitung mehrerer Molekülgrößen.
- 5.) Im Falle der Verarbeitung von Aldolen Herstellung von Molekülen mit zwei oder mehr sauerstoffhaltigen Gruppen (wertvolle Ausgangsprodukte für Sulfonate, Dikarbonsäuren, hydrolytische Flüssigkeiten usw.)

Ddr.: Han.
Fri.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Molten

Oberhausen-Molten, den 13.6.1940. 31
Abt. VL Roe/Pa.-

Herrn Dr. L a n d g r a f .

Betr.: Aldehydherstellung.

Ich bitte für die Weiterverarbeitung auf Fettsäuren eine
Klassenfüllung Krackdieselöl aufzuteilen in folgende drei

Fractionen : 200 - 240°
 240 - 280°
 280 - 320°

und diese drei Fractionen für die Herstellung von Aldehyden
für Herrn Dr. Büchner bereit zu halten.

Der Ausfall in Ausgangsmaterial für die Alkoholherstellung,
welche sich nach Ihren Angaben auf rund vier Tage belüftet,
muss im Hinblick auf die dringend erforderliche Aufklärung
der Fettsäureerzeugung in Kauf genommen werden.

Ddr.: BU.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Aldehyd-Katzen.

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

1.) Für den aldehydischen Kator hätte wegen der ausserordentlichen Luftempfindlichkeit besonders sorgfältig beim Anschliessen angewendet werden müssen.

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

Nachdem nun 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 neutralen Kator abfiltrieren, entmetallisieren, waschen, trocknen und dann mit dem gleichen Kator zu Alkoholbildung wieder einsetzen. Die alkalische Kondensation usw. kann, weit in diesem Zusammenhang unerheblich, bei diesem Versuch unterbleiben.

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

Ddr: BÜ,
Ha,
J,



Herrn Dr. L a n d g r a f .
Herrn Dr. H a n s e n .

Betr.: Gleit- und Schmiermittel aus Oxo-Produkten.

Die Oxo-Synthese bietet mehrere Möglichkeiten, um auf mehr oder weniger einfache Weise wertvolle Gleit- und Schmiermittel zu gewinnen.

- 1.) Isole.
- 2.) Die bei der Herstellung von Aldehyden, bezw. Isolen anfallende hochsiedenden, viskosen Nebenprodukte (Dicköle), (evtl. als Hauptprodukt herzustellen).
- 3.) Die aus den Gemengen von Rohaldehyden (Aldehyde + Par.-Kwe) und Kalk oder Soda durch Behandeln mit Luft erhältlichen Lösungen von Seifen in Mineralölen (Öl-Seifen).
- 4.) Die aus den Rohalkoholen (Alkohole + Par.-Kwe) durch Sulfonieren erhältlichen Gemenge von Mineralölen und Sulfonaten (Öl-Sulfonate).
- 5.) Angereicherte Öl-Seifen oder Öl-Sulfonate, indem man das Mineralöl mehr oder weniger weit abtreibt (Öl-Seifen-(Sulfonat)-Konzentrate).
- 6.) Salben oder pastenartige Gemenge, bestehend aus
 - a) Isolen oder Dickölen oder Fettalkoholen, und
 - b) Seifen oder Sulfonaten, allein oder im Gemenge mit Mineralölen.

Ich bitte im Laufe der nächsten Zeit von diesen verschiedenen Produkten typische Proben herzustellen, damit wir sie zur Beurteilung als Gleitmittel, Schmiermittel, Schmieröle, Bohröle usw. zur Verfügung stellen können.

Ddr.: Hg.

BH.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 9.12.1940.
Abt. FL Roe/Fu.-

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Oxo-Kator.

Die Herren der I.G. und von Henkel befürchten Schwierigkeiten bei der Filtration unseres Oxo-Kators durch keramische Kerzen. Obgleich unsere Erfahrungen hierzu bisher keinen Anlass geben, bitte ich gelegentlich zu versuchen, ob man ausser Kieselgur auch andere Stoffe als Filterhilfe verwenden könnte.

Wir haben den Vorteil der niedrigen Reaktionstemperaturen von unter 2000 und könnten daher sogar organische Stoffe in Betracht ziehen, z.B. Papierbrei, als Filterhilfe bekanntlich sehr wirksam.

Ddr.: Hl.



Oberk.-Walden, den 8. August 1939
RD Abt. IV/100/100.-

Herrn Dr. F e c k e l .

Betr.: Wasserstoff-Abspaltung aus Alkoholen.

I. Wir haben gefunden, dass unser Kobalt-Katalysator imstande ist, aus Amylalkohol bereits bei 130° nahezu quantitativ ein Äquivalent Wasserstoff abzuspalten sowie ferner, dass der dabei entstehende Aldehyd so leicht übergeht in den Ester.

Besonders bemerkenswert ist hieran:

- 1.) die niedere Temperatur, bei welcher die Umsetzung schon quantitativ gestaltet werden kann und
- 2.) dass es unter diesen Umständen gelingt, hohe Ausbeute an einem wertvollen Endprodukt zu erhalten ohne dass Ersatzprodukte oder Harze auftreten.

Es ist nun bekannt, dass feinverteiltes Kupfer eine noch stärkere Reduzierwirkung als Kobalt hat. Wir müssten daher diese Versuche fortsetzen mit feinverteiltem Kupfer an Stelle von Kobalt. Es müssten also möglichst alle bekannten Erfahrungen ausgenutzt werden um einen feinverteilten Kupfer-Katalysator herzustellen. Beispielsweise kann man ähnlich wie beim Kobalt-Katalysator das Kupfer aus Lösungen als Hydroxyd oder Carbonat in Gegenwart von Störsubstanzen, wie Thorium, Aluminium, Chrom, usw. usw. sowie auf Träger in bekannter Weise niederschlagen und anschliessend mit Wasserstoff reduzieren. Es ist denkbar, dass man mit einem Kupfer-Katalysator die beobachtete Reaktion in kürzerer Zeit zu Ende bringen kann.

II. Wir haben die Esterbildung aus dem Alkohol bis jetzt durchführen können mit primären Alkoholen, welche bei der Wasserstoff-Abspaltung Aldehyd geben. Wir sollten auch feststellen, ob sekundäre Alkohole in ebenso glatter Weise mit unserem Katalysator durch Wasser-Abspaltung die entsprechenden Ketone liefern.



III. Da die Zersetzung des Amylalkohols auch bei der Extraktion ausgebrannter Katalysatoren eintreten wird, sollten wir versuchen, die Extraktion mit dem Reaktions-Endprodukt durchzuführen, nämlich dem Amyl-Valeriat. Soweit ich sehe, ist dieser im Handel nicht zu haben. Wir müßten ihn daher selbst herstellen, wozu gleich die neue Reaktion benutzt werden kann.

IV. Wir müßten versuchen, mittels der neuen Reaktion Ester herzustellen auch aus

- a) den von uns selbst hergestellten Alkoholen nach vorhergehender Trocknung derselben,
- b) aus den von der Firma Henkel geschickten Proben primärer Alkohole, desgleichen die Ketonbildung aus den sekundären Alkoholen von Henkel.

V. Im Übrigen ist hiermit ein weiterer Beitrag zum Reaktionsmechanismus der Entstehung sauerstoffhaltiger Produkte aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gefunden worden.

Hdr.: Ldf,
Hh.

*Publikation in Abhandlungen über
Oberhausen-Holten*

Oberhausen-Holten, den 10. August 1939
HB Abt. BVA. Hoo/Hgd.-

Herrn Dr. H e o k e l .

Betr.: Höhere Alkohole und Ester.

Ich habe versuchen lassen, Hartparaffin zu chlorieren, sowie anschließend das Chlor durch Behandlung mit Lauge wieder zu entfernen. (Henne).

Soweit sich bis jetzt erkennen lässt, bereitet dies keine Schwierigkeiten ! Man müsste nun die Umsetzungen quantitativ verfolgen und versuchen, auf diese Weise möglichst viel des Hartparaffins in höhere Alkohole überzuführen.

Man müsste anschliessend versuchen, diese Alkohole zu verestern, sei es durch Dehydrierung oder wie üblich mittels Säuren.

Die Eigenschaften dieser höheren Alkohole, bzw. Ester wären festzustellen, insbesondere ob sie als Kristallisationsbehinderer für Hartparaffin verwendet werden können.

Ddr.: BU
Ldf

gez. Roelen

*Reaktion im Vakuumstillstand
Hochdruck-Katode*

Oberhausen-Holten, den 18. August 1939
KB Abt. IV. No. 114d.-

Herrn Dr. Heckel.

Betr.: Esterherstellung.

Wir haben gefunden, dass sich Amylalkohol durch Kochen am Rückflusskühler in Gegenwart unseres Co-Kators dehydrieren lässt und dass der entstehende Aldehyd sich sogleich umlagert in den entsprechenden Ester. Die niederen Alkohole, also Methanol bis Butanol, reagierten unter diesen Bedingungen nicht, wohl aber synthetische Dieselaldehyde.

Ich vermute, dass es für diese dehydrierende Esterbildung eine optimale Temperatur gibt. Diese liegt ~~am~~ wahrscheinlich höher, als z.B. die hier zufällig angewandete Siedetemperatur des Amylalkohols.

Bemüht man alle Alkohole unabhängig von ihrer Molekülgröße bei der optimalen Temperatur verestern kann, müsste man diese Reaktion in druckfesten Gefässen ausführen. Bei den niederen Alkoholen müsste man bei einem umso viel erhöhten Druck eines Gases, z.B. N_2 , beginnen, dass der Siedepunkt des Alkohols bis zur optimalen Temperatur der Dehydrierung steigt. Anschliessend wäre dieser Druck durch Regelung des abströmenden H_2 aufrechtzuerhalten. Bei den höheren und höchsten Alkoholen müsste man mit einem so hohen Vakuum beginnen, dass der Siedepunkt des Alkohols bis auf die optimale Temperatur zur Dehydrierung fällt, und dieses Vakuum aufrechterhalten.

Diese Versuche wären insbesondere auch mit Kupfer als Kator auszuführen.

Dr.: Ldf.

Bü.

Jacob

gez. Roelen

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: Oxo-Katalysatoren.

1.) Erfahrungsgemäss müssen auch für die Oxosynthese die Eisenkatalysatoren vor ihrer Verwendung in den metallischen Zustand übergeführt werden. Wir haben dies bisher nur mittels Wasserstoff bewerkstelligt.

Ich bitte nunmehr einige, für die Oxosynthese bestimmte Eisenkatalysatoren teils mit H_2 zu reduzieren, teils mit Wassergas bei gewöhnlichem Druck in üblicher Weise bis auf maximale Kontraktion anzufahren und dann beide zum vergleichenden Einsatz bei der Oxosynthese zur Verfügung zu stellen.

2.) Ich vermute, dass die Anwesenheit des Alkali's, bzw. des Erdalkali's bei den Eisenkatalysatoren nur bis zur benötigten Reduktion erforderlich ist, sofern der Kator nach der Reduktion bei Temperaturen unterhalb von 250° arbeitet (Umwandlungspunkt der festen Lösung des Alkaliferrites im kubischem Fe_2O_3).

Bei der Oxosynthese erscheint nun das Alkali unerwünscht und gleichzeitig liegt die Reaktionstemperatur erheblich unterhalb von 250° . Daher sollte es möglich sein, nach der Reduktion, bzw. nach dem Anfahren das Alkali auszuwaschen, ohne dass die katalytische Wirksamkeit nachlässt. Auf diese Weise müsste man alkalifreie Oxo-Katalysatoren erhalten können.

Der entsprechende Versuche bei Kobaltkatalysatoren gelang nicht, da dort alle Störsubstanzen zum Auflösen Säure brauchten und demnach das Kobalt mitangegriffen wurde.

Beispiel: Fe-Ca-Cu-Alkali, nach Formierung unter Luftabschluss mit Wasser auslaugen bis zur Alkalifreiheit. Dann in olefinischem Öl zur Oxosynthese aufschlämmen.

Ddr.: Bü, Jac.

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: Oxo-Katoren.

Wir sollten versuchen, die neuen Kator-Gemische für die Oxo-Synthese in stückige Form zu bringen. Dies wäre z.B. auf zweierlei Weise möglich:

Zunächst könnte man das Gemisch aus reduziertem Kobalt-Kator und fertig zersetztem Kupfer-Chrom-Kator zu Pastillen pressen, oder aber man könnte statt Kupferoxyd Chromoxyd-Gemische oder Zinkoxyd-Chromoxyd nehmen, wie dies bereits bekannt ist.

Da Zinkoxyd unter den Bedingungen unserer normalen Reduktion nicht reduziert wird, so könnte man auch versuchen, dem ausgewaschenen Kuchen des Kobalt-Kators das fertig hergestellte Gemisch aus Zinkoxyd und Chromoxyd zuzumischen in der Annahme, daß letztere bei der Reduktion nicht verändert werden. Gegebenenfalls könnte man auch Zinkoxyd allein oder zusammen mit ~~mit~~ Chromoxyd gleichzeitig mit dem Kobalt ausfällen.

Herrn Dr. H a n s e n .

Betr.: Oxo-Synthese.

Nachdem wir nunmehr gelernt haben, auch die höheren Aldehyde in reiner Form zu gewinnen ist es von grösstem Interesse, die zahlreichen damit zugänglichen aus den Aldehyden gewinnbaren Verbindungen herzustellen. Im folgenden habe ich die wichtigsten Möglichkeiten zusammengestellt, um aus unseren Aldehyden zu wertvollen Produkten zu kommen.

- 1.) Oxydation zu Fettsäuren; Ermittlung der günstigsten Bedingungen.
- 2.) Katalytische Kondensation zu Estern (verschiedene Co- oder Fe-Katalysatoren).
- 3.) Polymerisation zu Polymer-Aldehyden, beispielsweise mittels Mineralsäuren.
- 4.) Herstellung von Acetalen; Aldehyde und Alkohole von gleicher oder verschiedener Mol.-Grösse.
- 5.) Herstellung von -Oxy-Carbonsäuren, durch Anlagern von Blausäure und Verseifen.
- 6.) Anlagerung von Ammoniak, gegebenenfalls mit nachfolgender Wasserabspaltung.
- 7.) Aldolkondensation;
 - a) Ermittlung der günstigsten Bedingungen,
 - b) Verwendung der Aldole als Ausgangsstoffe zur Herstellung von höhermolekularen, verzweigt-kettigen Verbindungen:

| | |
|-----------------|--|
| Olefin-Aldehyde | (Wasser-Abspaltung), |
| -Oxy-Säuren | (Oxydieren), |
| Diepin-Säuren | (W.-Abspaltung, Oxydieren), |
| Fettsäuren | (Hydrieren d. Olefinsäuren), |
| Alkohole | (W.-Abspaltung, Hydrieren), |
| Di-Alkohole | (direkte Hydrierung ?) |
| Ester | (katalytische Veresterung der Aldole oder der Alkohole), |
| Iso-Octan | (Hydrierung des Octyl-Aldols). vollständige |

Durchschrift

- 8.) Herstellung von β -, oder γ -Dicarbonsäuren (bzw. β -, γ -Oxy-Säuren) durch Anlagern von Wassergas an aus Aldolen gewonnene Olefinsäuren und nachfolgendes Oxydieren (bzw. Hydrieren) (Lactonbildung!).
- 9.) Herstellung von α , β -Dioxy-carbonsäuren durch Aldolkondensation von Primär-Aldehyden mit Cyanhydrinen, bzw. -Oxy-carbonsäuren, aus Primär-aldehyden.
- 10.) Ermittlung der physikalischen Daten der reinen Aldehyde sowie der reinen, daraus gewonnenen Stoffe.

Hiervon hat zunächst die Oxydation ^{zu} von Fettsäure das grösste Interesse.

Sodann wäre die Aldolkondensation mit den vielen daraus sich ergebenden Möglichkeiten genauer zu studieren.

Ddr.: Hl.
Bü.

Rsl

Reaktion im Katalysator
Ergebnisse

Obern.-Holten, den 29. November 1939
NS Abt. NVA Roc/Xda.-

Herrn Dr. H e n s e n .

Betr.: Äther-Bildung.

Bei der katalytischen Dehydrierung von C_{14} -Alkohol haben Sie die Bildung von Wasser beobachtet und vermuten als Ursache hierfür die Bildung von Äther. (Diese Ansicht dürfte richtig sein, falls nicht die Wasserbildung herrührt von einer Reduktion des restlichen Kobaltoxyds durch den bei der Esterbildung entstandenen Wasserstoff.) Man kann annehmen, dass die Wasserbildung diesmal veranlasst wurde durch die, gegenüber den früheren Versuchen, höhere Reaktionstemperatur. Dann könnten wir bis jetzt drei Gruppen unterscheiden; wenn man bei gewöhnlichem Druck arbeitet:

- I. Niedere Alkohole; keine Reaktion, wegen zu niedriger Reaktionstemperatur; z.B. Methanol, Äthanol.
- II. Mittlere Alkohole; reine oder vorwiegende Esterbildung durch Dehydrierung.
- III. Höhere Alkohole; so hohe Temperaturen, dass ausser der H_2 -Abspaltung auch Wasserbildung und damit Ätherbildung eintritt.

Wenn lediglich die Temperaturhöhe massgebend ~~ist~~ für die Reaktionsrichtung ist, so müsste es möglich sein, jeden beliebigen Alkohol wahlweise in seinen Ester oder Äther überzuführen, dadurch, dass man ihn bei den entsprechenden Temperaturen mit unserem Kator behandelt. Dabei müsste bei Alkoholen von geringerer Molekülgrösse der äussere Druck entsprechend der erforderlichen Temperatur-Höhe erhöht werden. Wir sollten dies durch Modellversuche mit Äthyl- oder Propylalkohol studieren. Dabei müsste auch untersucht werden, ob man bei beliebigen Alkoholen lediglich durch genügende Steigerung der Temperatur die Bildung von Ester ganz zu Gunsten des Äthers unterdrücken kann.

Es ist zwar anzunehmen, dass der Äther direkt primär aus dem Alkohol entsteht. Man sollte aber auch prüfen, ob unser Kator imstande ist, Ester mittels H_2 zu Äther zu hydrieren.

Ddr.: Hl, BÜ.

Rede

Reaktionen. Kohlenstoffkatalysator

Oberh.-Holtzen, den 6. November 1939
Rt. Abt. HVA Roe/Hdz.-

Herrn Dr. H a n s c h n .

Betr.: Veresterung.

Wir haben gefunden, dass unser Kobaltkatalysator Alkohole zu dehydrieren vermag (Kochen am Rückflusskühler). Dabei entstanden zunächst Aldehyde. Diese lagerten sich jedoch sogleich zum Ester um. Auf diese Weise erhielten wir mit guter Ausbeute (80 - 90 %) aus Amylalkohol Valeriansäure-Amylester. Auch aus höheren, synthetischen Alkoholen erhielten wir bereits H_2 -Abspaltung.

Wir sollten daher versuchen, mittels der gleichen Umsetzung aus unseren synthetischen höheren Alkoholen möglichst quantitativ die entsprechenden Ester herzustellen. Zur Verfügung ständen C_{14} - und C_{15} -Alkohole.

Falls die Siedepunkte dieser Alkohole so hoch liegen, dass sie bei gewöhnlichem Druck nicht ohne zu kracken sieden, so muss man soviel Vakuum anlegen, dass ein Sieden ohne Aufspaltung möglich ist. Als Temperaturgebiet kommt 150° - 250° in Frage.

Evtl. Anwendung bereits bekannter oder besonderer Dehydrierungskatalysatoren, ~~z~~ wie Kupfer.

Schliesslich sollte man direkt die synthetischen Aldehyde zu verestern suchen, indem man sie unter Luftabschluss mit unserem Kobaltkatalysator am Rückflusskühler erhitzt. Es wäre denkbar, dass die Esterbildung unter diesen Bedingungen nur mit Aldehyden in statu nascendi erfolgt.

Ddr.: BÜ,
He,
Jacob.

Oberh.-Holten, den 29. Februar 1940
RB Abt. B7A Roe/Kdm.-

Herrn Dr. H a n s e n .

Betr.: Aldol-Kondensation.

Ich beziehe mich auf mein Schreiben vom 4.12.39 über die Aldol-Kondensation und bitte, die dort beschriebenen Versuche nun mit einem Teil Ihrer Arbeitskräfte (z.B. Agnes) in Angriff zu nehmen.

Insbesondere interessiert die Herstellung von ungesättigten Säuren aus höheren Olefinen. Diese könnten beispielsweise mittels folgender Arbeitsgänge gewonnen werden:

- a) Herstellung des aldehydischen Rohproduktes aus einem höheren Olefin (z.B. C_{14});
- b) Säurewäsche;
- c) Aldolkondensation (mittels Alkali oder mittels SO_2);
- d) Oxydation mittels Luft, gegebenenfalls in Gegenwart von Sauerstoff-Überträgern, sowie unter Vermeidung von Temperatursteigerungen, damit keine vorzeitige Wasserabspaltung eintritt und eine Oxydation etwa entstandener Doppelbindungen erfolgen kann;
- e) Wasser-Abspaltung, z.B. leicht Erhitzen auf höhere Temperaturen, gegebenenfalls in Gegenwart von Beschleunigern;
- f) Abtrennung der leichter siedenden Bestandteile, nämlich der nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe, etwa entstandener Alkohole usw., durch Destillation, gegebenenfalls im Vakuum oder mittels Wasserdampf;
- g) Falls erforderlich Vakuum-Destillation der entstandenen ungesättigten Säuren.

Von besonderem Interesse wäre die Feststellung, ob derartige ungesättigte Säuren an der Luft trocknen oder nicht.

Ddr.: BÜ.

gez. Roelen.

*Reaktionen. Hermann Staudt
Dachau 1940*

Oberhausen-Molten, den 23. Jan. 1940.
RB Abt. BYA Ros/Khl.-

Herrn Dr. Hansen.

Petr. Oxo-Synthese.

- 1.) Bei der Paraffin-Oxydation entstehen bekanntlich als Nebenprodukte Oxysäuren, Lactone usw. Man hat nun gefunden, dass die Menge dieser Nebenprodukte geringer wird, wenn man die Neutralble nicht durch Extraktion oder dergl. abtrennt, sondern durch Vakuum-Destillation bei 300-400°. Man nimmt an, dass die Nebenprodukte bei der hohen Temperatur in normale Fettsäuren umgewandelt werden.

Ich bitte daher, unsere Rohsäure ebenfalls entsprechend zu behandeln, d.h. also, nach der Destillation der Hauptsäure durch weitere Temperatursteigerung bis auf mindestens 350° auch den hochsiedenden Rest überzutreiben. Dabei ist die Höhe des Vakuums so zu wählen, dass der Übergang bei den hohen Temperaturen erfolgt. Es ist nicht zu erwarten und auch nicht erforderlich, dass Säuren von der gleichen Mol.-Grösse wie die Hauptsäure entstehen. Entscheidend ist allein, ob normale Fettsäuren gebildet werden. Diese können auch olefinisch sein, worauf bei der Analyse zu achten wäre.

- 2.) Das gleiche Verfahren müsste man bei dem Dicköl der Alkohol-Synthese anwenden. Es ist denkbar, dass auch in diesem Falle brauchbare Produkte entstehen, insbesondere olefinische Stoffe.

Ddr. He. Bü.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Oberhausen-Holtten, den 9.12.1940.
Abt. FL Roe/Fu.-

135

Herrn Dr. Hansen.

Betr.: Aldolkondensation.

Bekanntlich sind unsere bisher hergestellten Aldehyde nicht einheitlich und enthalten mehr oder weniger grösserer Mengen höher molekulare Produkte. Dabei ist besonders nachteilig, dass in diesen höher molekularen Bestandteilen der Gehalt an Hydroxylgruppen so gering ist, dass eine Sulfonierung deswegen zwecklos wird.

Ich bitte daher zu untersuchen, ob die Bildung dieser höher molekularen, unerwünschten Nebenprodukte von Anfang an proportional der regelrechten Aldolkondensation verläuft oder ob der günstigere Fall vorliegt, dass diese Stoffe vorwiegend gegen Ende der Reaktion gebildet werden. Im letzteren Falle müsste man die Kondensation jeweils abbrechen, bevor sie vollständig zu Ende gegangen ist, den nicht umgesetzten Aldehyd abtrennen und zur nächsten Kondensation wieder zu geben.

Der Verlauf der Kondensation kann, wie bekannt durch Beobachtung des Brechungsindex verfolgt werden.

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.

Ferner 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 ~~wirk~~ sind, was bisher nicht bekannt ist, dann muß es möglich sein, in einem Arbeitsgang Acetale herzustellen, indem man also ~~zue~~ 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 aufschäumt, oder aber in wasserunlöslichen, höheren Alkoholen, z. B. Amylalkohol oder C₁₂-Alkohol usw.

Es wäre durch Versuch festzustellen:

- a) ob es möglich ist, die Alkohole im stöchiometrischen Verhältnis umzusetzen oder ob der Alkohol in 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 Exo-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.

Bü.

Durchschrift

Oberhausen-Holten, den 14. 11. 1940
Abtg. FL Roe/Oi.

Herrn Dr. R 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 Alkohole 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 C₈ - Aldehyds, verbunden mit einer eingehenden Analyse vor und nach der Hydrierung.

Ddr.: Ldf.
Bü.

Re

Oberhausen-Holten, den 4.9.1941.
Abt. FL Roe/Pu.

Herrn Dr. R a n s e n .

Ich weise auf 3 Veröffentlichungen der Zeitschrift "Fette und Seifen" hin und bitte, die dort mitgeteilten Arbeitsweisen auf ihre Brauchbarkeit für unsere Produkte zu prüfen.

- 1.) Seite 404, Acetalbildung nach der Methode der azeotropen Entwässerung, sowie die Verwendung von P_2O_5 als Kondensationsmittel.
- 2.) Seite 417 und folgende, a) Dehydratisierung von Ricinusöl.
 - b) Überführung von Fettsäuren und Harzsäuren des Tallöls in trocknende Öle durch Veresterung mit Glycerin.
 - c) Herstellung von synthetischem Holzöl durch Anlagerung von hydrochloriger Säure an eine Olefinsäure usw.
 - d) Einfluss der Lage der Doppelbindungen auf das Trockenvermögen (Funktionalität).
 - e) Beeinflussung des Trockenvermögens nach Behandlungsverfahren
- 3.) Seite 427 und folgende;
 - a) Herstellung von Anhydriden aus Zuckern mittels Zinkchlorid.
 - b) Beschreibung von Trimethylolmethan.

Roe

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 23.9.1941. 10
Abt. 12 Hoe/Wu.

Herrn Dr. Hansen.

Refr.: Oxo-Synthese.

Wir wissen, dass über die Aldolreaktion mit nachfolgender Wasserabspaltung aus ungesättigten Aldehyden leicht Homologe des Acroleins entstehen. Von letzteren ist nun bekannt, dass es beim Erhitzen in Autoklaven unter bestimmten Bedingungen durch Polymerisation einen Pyranring bildet (s. z.B. S. 74, Juni Heft Seite 920, 1941).

Hiernach ist daher nicht ausgeschlossen, dass sich in unseren Dickblen auch Pyranabkömmlinge finden, worauf bei der Aufarbeitung zu achten wäre.

Gelegentlich sollten wir diese Reaktion der Pyranbildung mit einigen unserer Aldehyde durchführen, insbesondere feststellen, ob auch die höheren Olefine diese Reaktion eingehen.

F. Schmidt

Ddr.: Fri.

Im.

Bü.

Oberhausen-Holten, den 10. 11. 1941
Abtg. VL Res/Ol.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Herrn Dr. Hansen.

Beiz.: Aldol-Hydratierung.

Es ist bekannt, daß oxydische Kupfer-Chromoxyd-Katoren vorzugsweise sauerstoffhaltige Gruppen hydrieren, im Gegensatz zu Nickel und Kobalt, welche mehr zur Absättigung von C-C-Bindungen geeignet sind. Da wir unsere Aldole bisher ausschließlich mittels Co oder Ni hydriert haben, so erhielten wir dementsprechend stets gesättigte Alkohole. Ich bitte zu versuchen, ob wir aus Aldolen, bzw. nach Wasserabspaltung aus Olefinaldehyden mittels Cu-Cr-Katoren bei hoher H_2 -Drücken und 200 - 250° ungesättigte Alkohole erhalten können. Diese wären besonders wertvoll, z.B. in Form von Sulfonaten oder Olefin-Säuren (nach Alkalischmelze) als Waschmittel, oder auch als Ausgangsmaterial für erneute Oxo-Synthese.

Ddr.: Hl.
BU.
Jacob.

Durchschrift

Herrn Dr. Hansen.

Betr.: Oxo - Synthese.

Ich bitte sobald wie möglich eine Patentanmeldung über die Oxo-Synthese mittels Karbonylen vorzubereiten.

Als Hauptanspruch schlage ich vor:

" Verfahren zur Überführung von ungesättigten Verbindungen in Oxo-Verbindungen oder deren Umwandlungsprodukte, dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesättigten Verbindungen in Gegenwart von Metallkarbonylen bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck mit Wasserstoff oder Wasserstoff und Kohlenoxyd oder mit Gasen, welche diese enthalten, behandelt."

1. Beispiel: Hexen, Karbonyl, H_2 ; zum Heptylbenzoat.
2. " : Äthylen, Kobaltkarbonyl, Wassergas; zum C_3 -al.
3. " : ein höheres Olefin (z.B. Geranylacetat),
Eisenkarbonyl, Wassergas;

Durchschrift

Oberh.-Holten, den 6. 5. 42.
Abt Fl Roe/Dey.

Herrn Dr. Hansen.

Betr.: Kühlflüssigkeiten.

Glykol würde die ideale Kühlflüssigkeit für Flugmotoren darstellen, wenn der Sdp. mit 197° nicht um 77° zu hoch läge. Das $C_3 - (C_2)_2$ -Acetal andererseits hat die richtige Siedelage, ist aber hinsichtlich Dampfdruck und Verdampfungswärme zu niedrig. Wir sollten feststellen, ob die Vorteile dieser beiden Verbindungsgruppen in Acetalen, welche OH-Gruppen enthalten, vereinigt sein können.

Beispiel 1:

Diol-Acetal $HO-C-C-O-C-O-C-C-OH$ aus Formaldehyd (evtl. Acetaldehyd) und Glykolmonoester mit nachfolgender Ester-Verseifung.

Beispiel 2:

Mono-ol-Acetal $C-O-C-O-C-C-OH$ aus Formaldehyd (evtl. Acetaldehyd) und einem Gemisch aus Methanol und Glykolmonoester.

Ddr.: Btl

Oberh.-Katteln, den 6. Febr. 1942
Abt. Fl. Roe/Bay.

Herrn Dr. H a n s e n
" Dr. L e m k e
" J a c o b .

Betr.: Oxo-Synthese.

Ich bitte festzustellen, ob Karbonyllösungen durch Kohlendioxyd bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck zerlegt werden, vermutlich unter Bildung von in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindungen.

Wenn dies der Fall ist, so könnte dies das Nachlassen der katalytischen Wirksamkeit der Karbonyllösungen bei der Oxo-Synthese erklären. Die Kohlensäure ist unter dem hohen Druck stark löslich. In dem Maße wie sie sich in der Karbonyllösung anreichert wirkt sie mehr und mehr ausfällend, insbesondere wenn gleichzeitig das Kohlenoxyd verbraucht wird. Etwa erforderliches Wasser kann stets durch Abspaltung aus Aldolen gebildet werden.

Wir müßten dementsprechend das für die Oxo-Synthese verwendete Wassergas vorher von Kohlenoxyd befreien.

Ddr.: Hg.
Bü.
Fri.

gez. Roelen

Herrn Dr. H a n s e n
Herrn Dr. M o s k e .

Betr.: Olefin-Aldehyde.

Bekanntlich verhalten sich die durch Wasserabspaltung aus höheren Aldolen gewonnenen Olefin-Aldehyde nicht so, wie ihre beiden reaktionsfähigen Gruppen erwarten lassen. Sie sind vielmehr erheblich Reaktionsträger. Hiermit stehen sie im Gegensatz zu denjenigen Olefin-Aldehyden, welche sich vom Acet-Aldehyd oder Form-Aldehyd ableiten (Acrolein, Kroton-Aldehyd). Der Unterschied liegt darin, dass in dem aus höheren Aldehyden gewonnene Olefinaldehyd das in Zweistellung befindliche C-Atom gleichzeitig Träger der Doppelbindung, der Methoxy-Gruppe und, an Stelle eines reaktionsfähigen Wasserstoffatoms, einer nicht reaktionsfähigen Alkylgruppe ist.

Ich schlage nun vor zu versuchen, die Doppelbindung von diesem C-Atom weg an irgend eine andere Stelle der Kohlenwasserstoffketten zu verschieben, Sollte dies gelingen, so würden wir voraussichtlich Olefinaldehyde erhalten, welche wieder die normale Reaktionsfähigkeit der beiden charakteristischen Gruppen zeigen.

Zur Verschiebung der Doppelbindung sollten die zahlreichen verschiedenen Wege, welche hierfür bereits bekannt sind, erprobt werden, beispielsweise Überleiten in Dampfform über anorganische Katalysatoren (Tonerde, andere schwer reduzierbare Oxyde oder Gemische derselben, Tonsil aus anderen Bleicherden usw.) oder Behandeln in Sumpffphase mit Reagenzien, welche die Verschiebung bewirken.

Es ist anzunehmen, dass die ungeschützten Olefinaldehyde bei einer derartigen Behandlung in unerwünschterweise verändert werden. Man wird daher zweckmässig die Aldehydgruppe zunächst maskieren, und zwar derart, dass sie nach Verschiebung der Doppelbindung leicht wieder aufgespalten werden kann. Hierfür kommen zahlreiche Reaktionen infrage, wie z.B. die Umsetzung der Aldehydgruppe mit Alkoholen zu Acetalen, mit Essigsäure-Anhydrid zu Estern, mit Ammoniak oder Aminen zu stickstoffhaltigen Verbindungen, mit Hydroxylamin zu Alloximen usw. usw. Man müsste zweckmässig eine

solche Reaktion anwenden, welche nicht nur die Aldehydgruppe markiert, sondern gleichzeitig auch die Doppelbindung lockert, d.h. es ist denkbar, dass die Verschiebung der Doppelbindung je nach Art der Maskierung mehr oder weniger leicht verläuft.

Die zu erwartenden neuen Olefinaldehyde könnten Ausgangsmaterial für wertvolle Stoffe verschiedener Art darstellen. Durch Luftoxydation würden ungesättigte Fettsäuren mit verzweigter Kette erhalten. Unter dem Einfluss geeigneter Kondensationsmittel könnten sie als trocknende Ole dienen. Nach erneuter Oxo-Synthese und Oxydation würden sie Dikarbonsäuren liefern. In Form ungesättigter Fettsäuren oder ungesättigter Alkohole würden sie bessere Waschmittel als die gesättigten Verbindungen ergeben.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 21.5.1942.
Abt. YL R&e/Fu.

Herrn Dr. H a n s e n .

Betr.: Hochmolare Acetale.

Wir sollten feststellen, ob Aldehyde einerseits und Di-ole andererseits durch Acetalbildung zu hochmolaren langen Ketten kondensiert werden können.

Die verwendeten Di-ole müssten eine gewisse Mindestkettenlänge haben, damit keine Ringbildung eintritt, z.B. 1,4-Butandiol und höhere.

Mit Formaldehyd werden glatte Ketten entstehen, mit höherem Aldehyd dagegen Ketten mit Seitengruppen. Die höheren Aldehyde aus der Oxo-Synthese werden sich vermutlich auch eignen, weil diese gute Acetal-Ausbeuten geben.

Werden die Diole mit solchen Aldehyden kondensiert, welche ihrerseits auch OH-Gruppen im Molekül besitzen, so könnten auch Verknüpfungen der Ketten untereinander zustande kommen (Beispiel Aldole).

Ddr.: BÜ.



Durchschrift

Herrn Dr. H a n s e n
Herrn Dr. L o o s z o .

In der letzten Beiratsitzung der Cxo-Gesellschaft wurde sowohl von der I.G. als auch von Henkel behauptet, dass während der Cxo-Synthese eine Veränderung von Doppelbindungen eintrete. Ich hatte jedoch den Eindruck, dass diese Behauptung bisher nicht einwandfrei experimentell gestützt werden kann.

Ich schlage vor, ein mit Sicherheit endständiges Olefin mittels Cxo-Synthese in die nächst höheren Alkohole zu überführen und bei diesen die Stellung der Hydroxylgruppe zu ermitteln. Als Ausgangsmaterial käme z.B. das nach Grignard hergestellte Nonen in Frage.

Hdr.: BU.

Durchschrift

Herrn Dr. H a n n e n .

Betr.: Aldole.

Die Oxo-Synthese liefert bekanntlich aus endständigen normalen Olefinen zwei isomere Aldehyde. Die eine Hälfte trägt an dem in 2-Stellung befindlichen C-Atom zwei Wasserstoff-Atome, die andere Hälfte hat am in 2-Stellung befindlichen C-Atom nur eine Wasserstoff-Atom, hat also nur ein bevorzugt reaktionsfähiges Wasserstoff-Atom. Alle nicht endständigen Olefine liefern ausschließlich Aldehyde mit entweder nur einem H-Atom oder bei entsprechender Verzweigung ohne H-Atom in 2-Stellung.

Da dieser disponible Wasserstoff in 2-Stellung massgebend ist für das Zustandekommen und Verhalten der Aldole, so müssen wir also in Bezug auf Bildung und Weiterverarbeitung der Aldole mit drei Arten von Aldehyden rechnen:

- 1) Aldehyde mit zwei disponiblen H-Atomen in 2-Stellung,
- 2) " " einem " H-Atom " "
- 3) " ohne " Wasserstoff " .

Hierfür schlage ich folgende Kurzbezeichnung vor:

- 1) Al-II
- 2) Al-I
- 3) Al-O.

Es ist denkbar, dass unsere Versuche über die Herstellung trocknender Öle auf dem Wege über die Aldole entscheidend beeinflusst werden dadurch, welche von den drei Arten Aldehyden zur Reaktion kommen.

Beispielsweise können Al-O überhaupt keine normale Aldolkondensationen eingehen.

Al-I können aus ihren Aldolen durch Wasserabspaltung keine Acrolein-Abkömmlinge bilden. Die Doppelbindung kann dann nicht zwischen dem 2. und 3. C-Atom zustandekommen, sondern nur zwischen dem 3. und 4.

Nur solche Aldole können erneut Aldolkondensation eingehen, welche in 2-Stellung noch disponiblen Wasserstoff tragen.

Es ist möglich, dass wir zur Gewinnung wertvoller trocknender Öle die eine oder andere Reaktionsrichtung bevorzugen, bzw. unterdrücken müssen. Zur Zeit wissen wir darüber noch nichts.

Soweit die Versuche bisher vom Propylaldehyd ausgingen, ergab ein Al-II ein noch reaktionsfähiges Al-I-Aldol. Schon bei dem aus Oxo-Synthese erhaltenen C₄-al-Gemisch ist das gleiche nicht mehr der Fall. Das Aldol aus iso-C₄-al hat in 2-Stellung ein quaternäres C-Atom und gibt durch Wasserabspaltung ein 3,4-Olefin-al. Dieses ist zur erneuten Aldolbildung mit sich selbst nicht mehr fähig, sondern nur im Gemisch mit anderen Aldehyden, welche disponiblen Wasserstoff enthalten, beispielsweise dem Aldol aus n-C₄-al. Anderenfalls müsste man derartige Aldehyde in genügender Menge zusetzen, um erneute Aldolbildung zu ermöglichen.

Es ist denkbar, dass die ^{gerade} Bildung von Körpern mit Doppelbindungen in 3,4-Stellung für die Herstellung trocknender Öle besonders wertvoll ist, weil derartige Doppelbindungen isoliert und nicht mehr konjugiert zur Aldehydgruppe stehen. Wir sollten versuchen, dies aufzuklären.

Ddr.: Koe.



Durchschrift

Deutsches Patentamt
Berlin

Oberh.-Posten, den 1. Februar 1940
RD Abt. DVA 200/Tdn.-

Herrn Dr. B u c h n e r ,
" J a c o b .

Betr.: Cxo-Synthese.

Wir haben bisher noch keine Olefine aus Synthesever-
suche mit Eisenkatalysator eingesetzt. Um von vornherein
Verwechslungen der Produkte zu vermeiden schlage ich vor,
die Produkte aus Eisenolefinen mit einer neuen Reihenbezeich-
nung zu versehen, so dass in Zukunft die ~~Exaktierung~~ Bezeich-
nung folgendermassen vorgenommen würde:

- 1.) gasförmige Olefine: Reihe A, wie bisher
- 2.) Olefine verschiedener Herkunft: Reihe B, wie bisher
- 3.) Olefine von Eisenkatalysatoren: Reihe F.

Ldr.: Hl,
Har.

Oberhausen-Molten, den 12.8.1940.
Abt. VL Res/Pa.-

Herrn Dr. B e h n e r .

Herrn Dr. L a n d g r a f .

Betr.: Oxydation von Aldehyden.

Bei unseren Versuchen zur Oxydation der Aldehyde müssen wir zweierlei vermeiden:

- a) Verbrauch von Chemikalien; deswegen Oxydation mittels Luft oder Sauerstoff.
- b) Kein oxydativer Angriff auf andere Molekülteile als die Aldehydgruppen; deswegen Durchführung bei relativ tiefen Temperaturen.

Hiernach müssten wir also bestrebt sein, die Aldehyd-Oxydation mittels Luft oder Sauerstoff im Bereich der Raumtemperatur durchzuführen. Dabei hat sich aber gezeigt, dass die Oxydation vielfach nur sehr langsam oder auch überhaupt nicht zu Ende zu führen ist. Letzteres scheint besonders für die Oxydation der hochmolekularen Anteile zu gelten.

Ich schlage nun vor zu versuchen, die Oxydation mit Luft oder Sauerstoff unter erhöhtem Druck durchzuführen. Es ist bekannt, dass alle möglichen, beliebigen organischen Stoffe bei genügend hohem Sauerstoffdruck Peroxyde bilden und selbst-entzündlich werden. Man kann daher als sicher annehmen, dass die Oxydation der besonders reaktionsfähigen Aldehydgruppe durch Druckerhöhung erzwungen werden kann.

Die Aufgabe besteht nun darin, den richtigen Druckbereich experimentell zu ermitteln, in welchem zwar die Aldehyde oxydiert werden, aber sonst noch keine schädliche Peroxydbildung eintritt. Vermutlich liegt zwischen diesen beiden Stufen eine breite Lücke. Schätzungsweise ist für die Aldehyd-Oxydation schon eine verhältnismäßig geringe Druckerhöhung ausreichend, z.B. bei Luft 5 - 50 atü, bei Sauerstoff 1 - 5 atü.

Wegen der Explosionsgefahr müssten diese Versuche zunächst in der Acetylengrube ausgeführt werden, solange, bis

mehrere erfolgreiche Versuche die Gefährlichkeit der betreffenden Arbeitsweise bewiesen haben.

Zur Temperaturbeherrschung ist für intensive Kühlung und Durchmischung zu sorgen. Man kann indirekt kühlen oder auch durch direkte Wasseraufuhr.

Der Zusatz von Wasser oder ähnlich wirkenden Stoffen kann unter Umständen auch zur Vernichtung von schädlichen Peroxyden nützlich sein.

Zur Unterstützung der Oxydation können auch Katalysatoren wie Metallverbindungen der verschiedensten Art zugesetzt werden, insbesondere suspendierte oder gelöste Bestandteile des zur Aldehydbildung angewendeten Katalysators.

Die anzuwendenden Temperaturen dürften unterhalb von 40° liegen, zunächst bei Raumtemperaturen, gegebenenfalls aber auch durch Kühlung erheblich darunter.

Die Druckoxydation könnte zwei Vorteile bringen:

- a) Oxydation auch derjenigen Anteile, welche sich bisher dem Umsatz entzogen haben.
- b) Möglichkeit die Oxydation, welche sich bisher über viele Stunden bzw. Tage erstreckte, nunmehr in kurzer Zeit zu beenden.

Bei Erfolg sollte anschliessend auch versucht werden, die Alkohole durch Druckoxydation in Fettsäuren überzuführen.

Hdr.: Hl.

Han.

Jac.

Herrn Dr. B u c h n e r
Herrn Dr. F r i t z s c h e
Herrn Dr. H a n s e n .

Beiz.: Oxo-Synthese.

Wir sind bereits dazu übergegangen, die für die Oxo-Synthese bestimmten Kohlenwasserstoffe grostechnisch nach Molekülgrößen zu trennen und gesondert zu verarbeiten.

Es ist denkbar, dass es noch vorteilhafter ist, darüber hinaus auch für die technische Herstellung von Oxo-Produkten die Isomeren gesondert zu verarbeiten, wie wir dies für analytische Zwecke schon getan haben. Man könnte z.B. versuchen, auch technisch Alkohole herzustellen, welche nur verzweigte Ketten enthalten. Diese würden sich mit ihren tiefen Siedepunkten sicher besser für Weichmacher und dergl. eignen als die bisher hergestellten. Daneben würde man Alkohole erhalten, welche nur oder vorwiegend gerade Ketten enthalten. Diese würden sicher Sulfonate mit besseren physikalischen Eigenschaften als unsere bisherigen Oxo-Alkohole ergeben.

Es ist möglich, dass man noch bessere Weichmacher-Alkohole erhält, wenn man in den verzweigt-kettigen Olefinen vor der Wasser-gas-Anlagerung eine Verschiebung der Doppelbindungen bewirkt.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass nach vertraulichen Mitteilungen bei der I.G. bereits Isobyl^{no}-ol (aus Isookten) zur Herstellung von Isobyl^{no}-phtalat verwendet wird.

Dir.: Ka.
Hg.
Ldf.

Herrn Dr. B. K e h n e r .
" Dr. H a n s e n .
" Dr. L a n d g r a f .
" Dr. S c h e n k .
" J a c o b .

Beiz.: Oxy-Synthese mit Acetylen.

1.) Wie wir gefunden haben, lagert Acetylen bereits bei 10 - 20 atü Wassergas an, während der Umsatz mit Olefinen bei diesen niedrigen Drücken noch unerheblich gering ist. Man kann daher annehmen, daß die Anlagerung von Wassergas an Acetylen bei der Bildung olefinischer Primärprodukte stehen bleibt.

Die bisherigen Versuchsergebnisse scheinen dies zu bestätigen.

2.) Wir sollten daher versuchen, an die Primärprodukte aus Acetylen bei den für Olefine üblichen höheren Drücken erneut Wassergas anzulagern. Auf diese Weise müßten die theoretisch möglichen, mehrwertigen Sauerstoff-Abkömmlinge mittels zweistufiger Anlagerung erreichbar sein.

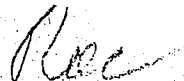
3.) Wegen der großen Reaktionsfähigkeit und Unbeständigkeit der Primärprodukte sollten wir trotz der zunächst entgegenstehenden technischen Schwierigkeiten alles daran setzen, die erste Stufe im Kreislauf zu fahren. Hierbei müßte zur Behinderung der Polymerisation des Acetylens dessen Konzentration möglichst gering gehalten werden, beispielsweise auf 1 Vol.-%.

Auch bei der zweiten Stufe müßten Maßnahmen zur schnellen Entfernung der Primärprodukte angewendet werden; beispielsweise beim Arbeiten mit Aufschlammung: schnelle Anlagerung bei maximaler Temperatur und höchstem Gasdurchsatz, sofortige Unterbrechung der Behandlung nach Aufnahme der richtigen Wassergasmenge, Abschrecken der Reaktionsprodukte; beim Arbeiten in Dampfphase: hoher Wassergas-Kreislauf zum Mitnehmen der Dämpfe.

4.) Ein Schema der Aufarbeitungsmöglichkeiten der Acetylenprodukte liegt bei.

Edr.: Hg.

Durchschrift



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 9.6.1941.
Abt. FL Roe/Fa.-

Herrn Dr. L e n k e . .

Betr.: Oxo-Synthese.

In einer Anmeldung vom 10.1.41. beschreibt die I.G. die Durchführung der Oxo-Synthese mit Kohlenoxyd und Wasserstoffgemischen, welche weitgehend vom Kohlendioxyd befreit worden sind. Hiernach soll der Kohlendioxydgehalt der gereinigten Gase etwa 1% nicht übersteigen. Der Vorteil soll in einer Ausbeutesteigerung bestehen.

Wir müßten durch Vergleichsversuche die Wirkung dieser Massnahme feststellen.

Dür.: Fri.
Jac.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Molten

Oberhausen-Molten, den 6.6.1941.
Abt. YL Koe/Ya.-

Herrn Dr. L e m k e .

Betr.: Oxo-Synthese.

Ich bitte, Versuche über den Verlauf der Oxo-Synthese mit wasserstoffreichen Gasen anzustellen. Dabei ist durch Anwendung entsprechend niedrigerer Temperaturen der direkten Olefinhydrierung zu begegnen.

Beispielweise wäre ein Gemisch aus 1 Vol. Teil Äthylen, 1 Teil CO und 2 oder mehr Teilen Wasserstoff bei 50° bis 120° umzusetzen.

Ddr.: Fri.



Oberhausen-Molten, den 2.7.1941. 17
Abt. PL Roe/Fu.-

Herrn Dr. L e m k e .

Betr.: Oxo-Synthese.

Nach unseren letzten Versuchen scheint die Anwendung von wasserstoffreicheren Gasgemischen die Ausbeute an Primärprodukten der Oxo-Synthese zu begünstigen.

Nach den Versuchen von Loos ist andererseits Wasserstoff unter den Bedingungen der Oxo-Synthese in den Aufschlammflüssigkeiten praktisch unlöslich, im Gegensatz zum Kohlenoxyd und erst recht zum Äthylen.

Will man daher an die Reaktionsstellen des Katalysators den Wasserstoff in genügender Konzentration heranbringen, so wird man einen entsprechend grossen Überschuss an Wasserstoff bzw. hohen Teildruck desselben anwenden müssen. Es ist nun denkbar, dass man mit der Wasserstoff-Konzentration nicht beliebig weit hinaufgehen kann, wenn Olefinhydrierung vermieden werden soll.

Um diese Grenzkonzentration kennenzulernen, müssen wir zweierlei feststellen:

- 1.) Von welcher Temperatur ab werden unsere Olefine mittels unseres Kobalt-Katalysators von Wasserstoff hydriert?
- 2.) Welche Mindestmengen von Kohlenoxyd sind erforderlich, um bei den für die Oxo-Synthese üblichen Temperaturen die Olefinhydrierung zu unterdrücken?

Es ist denkbar, dass wir nach Beantwortung dieser Fragen derart arbeiten können, dass wir bei einer min. Temperatur und mit einem max. Wasserstoffteildruck die Bildung höher molekularer Produkte bzw. metallorganischer Verbindungen wesentlich mehr als bisher unterdrücken können.

Ddr.: Fri.
Loos



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Oberhausen-Holtten, den 22.9.1941.
Abt. VL Roe/Fu.

Herrn Dr. L e m k e .

Betr.: Propylaldehyd.

Im Anschluss an die Erprobung von alkalifreiem Kobalt-Kieselgur-Katalysator zur Herstellung von Propylaldehyd bitte ich, einige Versuche mit verschiedenen Eisen-Katalysatoren zu machen. Auch in diesem Falle könnte man unter anderem alkalifreie Eisen-Kieselgurmischungen verwenden.

Ddr.: Hl.
Fri.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holt-en

Oberhausen-Holt-en, den 24. 11. 41. 759
Abtg. PL Roe/Bey.

Herrn Dr. Leske,
" Jacob.

Betr.: Oxo-Synthese.

Ich erinnere an die bereits früher besprochenen Versuche mit hoher H_2 - und niedriger CO-Konzentration (mein Schreiben vom 2.7.41). Diese Untersuchungen sind damals nicht ausreichend fortgesetzt worden.

Es ist wahrscheinlich, daß für die Bildung von Aldehyd einerseits und CO-Karbonyl andererseits sehr verschiedene Kohlenoxyddruck-Bedingungen gelten. Es kann sein, daß bei steigendem CO-Druck in einem bestimmten noch näher zu ermittelnden CO-Teildruckgebiet die Aldehydbildung schon lebhaft, die Bildung von Co-Karbonyl dagegen noch nicht verläuft. Wir sollten möglichst bald feststellen, ob es ein derartiges CO-Teildruckgebiet gibt und welches seine Grenzen sind.

Ddr.: Fri.
Han.

gez. Roelen.

Herrn Dr. L e m k e .

Betr.: Oxo-Synthese.

Für die Durchführung der Oxo-Synthese in kontinuierlicher Fahrweise, z.B. mittels Karbonyllösung, gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten, nämlich das Durchpumpen des Gases durch eine Flüssigkeitssäule und das Durchrieseln der Flüssigkeit durch eine Füllkörpersäule. Die letztere Anordnung ist nicht ohne weiteres durchführbar bei Suspensionen, welche zum Absetzen neigen und ergibt ferner Schwierigkeiten bei grösseren Apparaten infolge der hohen Wärmetönung der Reaktion, da entweder die Füllkörpersäule in zahlreiche Rohre von genügend geringem Querschnitt unterteilt werden muss, oder da wärmeableitende Einbauten, wie z.B. wasserdurchflossene Rohre, innerhalb der Füllkörper untergebracht werden müssen.

Diese Schwierigkeit entfällt beim Durchpumpen des Gases durch eine Flüssigkeitssäule, wobei die Beherrschung der Reaktionswärme viel einfacher ist. Andererseits bietet die Füllkörpersäule den grossen Vorteil des Konzentrationsgefälles, so dass man z.B. bei genügend langsamen Strömen des Äthylens in einem Durchgang vollständig aufarbeiten könnte. Diese Möglichkeit besteht beim Arbeiten mit Flüssigkeitssäule, so wie wir dies jetzt ausführen nicht.

Ich schlage daher vor, die Flüssigkeitssäule durch Einbauten mit engen Durchlässen in Abteilungen derart zu unterteilen, dass von Kammer zu Kammer ein Konzentrationsgefälle erreicht wird. Im einfachsten Falle könnte dies durch kreisrunde Bleche mit einer entsprechend grossen Öffnung zum Durchtritt des Gases und der Flüssigkeit erreicht werden, wie dies aus Figur 1 der beiliegenden Skizze zu ersehen ist. Da wir aber in den meisten Fällen mit der Anwesenheit fester Stoffe, welche sich absetzen können, zu rechnen haben (z.B. Karbonylschlamm), so wird es zweckmässig sein, nicht ebene Bleche sondern Blechtrichter einzubauen. Man könnte diese Trichter an der Gefässwand eng anliegen lassen, so dass Gas und Flüssigkeit nur durch eine in dem Blech angebrachte Öff-

Durchschriff

nung übertreten können, siehe Figur 2. Oder man könnte zwischen Oberkante der Trichter und der Gefäßwandung einen Zwischenraum lassen, durch welchen das Gas nach oben treten kann, während die Flüssigkeit zusammen mit den festen Stoffen durch eine untere Öffnung übertreten kann, siehe Figur 3. Um den Gasstrom abzulenken und zu verteilen, könnte man über der Durchtrittsöffnung bei Anordnung nach Figur 2 einen weiteren oben geschlossenen Trichter anbringen (Figur 4), dessen Unterkante noch in an sich bekannter Weise Aussparungen zur Verteilung des Gases aufweisen kann (Figur 5).

Es ist nicht ohne weiteres vorauszusehen, ob eine der beschriebenen Anordnungen oder andere Ausführungsformen für unsere Zwecke besonders geeignet sind. Dies könnten wir durch Modellversuche in Glasrohren ermitteln.

Für die Herstellung von Propylaldehyd mittels Kohonyllösung könnten wir mittels derartiger Einbauten unter Umständen erreichen, dass wir die Vorteile des Arbeitens mit Konzentrationsgefälle erreichen, obgleich wir nur einen einzigen Ofen zur Verfügung haben, also nicht in mehreren Stufen fahren können und ohne dass die Schwierigkeiten des Rieselsystems auftreten. Es ist festzustellen, ob man zweckmässig Gas und Flüssigkeit im Gegenstrom oder in Gleichstrom zueinander führt.

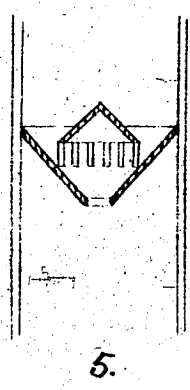
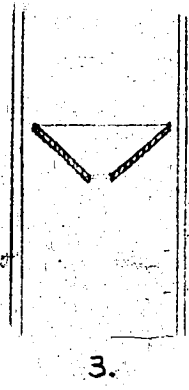
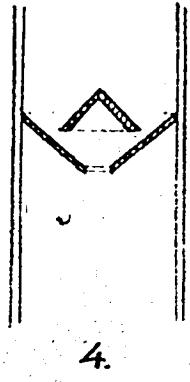
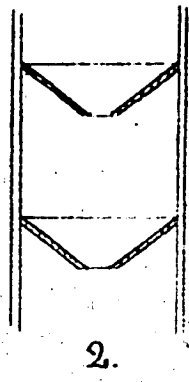
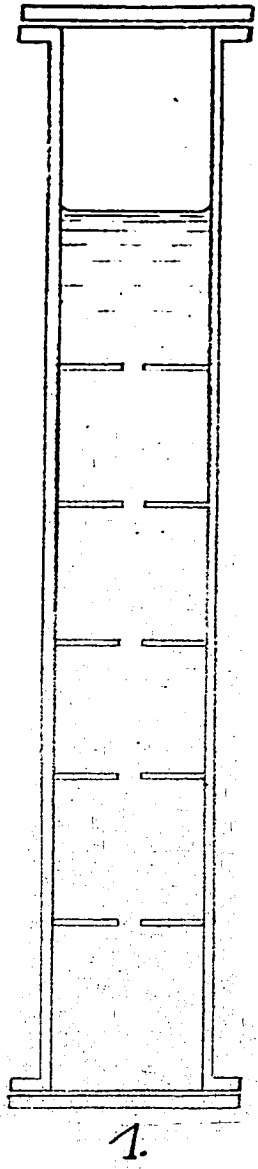
Es ist ferner festzustellen, ob derartige Einbauten auch bei der Bass-Synthese von Kohlenwasserstoffen vorteilhaft benutzt werden können.

Ddr.: Hg.
Fri.
Hl.
Han.

Durchschrift

761

Unterteilung von Flüssigphase-Öfen.



Reaktion in Aldehydsynthese
Ergebnisse

Oberh.-Holten, den 4. Januar 1940.
RE Abt. BVA Roe/Wdm.-

Herrn J a c o b .

Betr.: CO- H₂-Anlagerung.

1.) Ich benötige die genaue Analyse von Wassergas vor und nach der Aldehyd-Synthese bei möglichst grossen Verbrauch von CO und H₂. Es muss jedoch reine Aldehydbildung, ohne Hydrierung sein.

2.) Ich bitte festzustellen, ob zur Hydrierung von Aldehyden zu Alkoholen auch Wassergas statt Wasserstoff angewendet werden kann, wobei es nicht erforderlich wäre den Wasserstoff voll auszunutzen. Es würde genügen, Wassergas so durch den Autoklaven strömen zu lassen, dass nur ein Teil des H₂ verbraucht wird, sodass im Endgas das CO angereichert ist, z.B. bis auf CO : H₂ = 2 : 1.

Dabei wäre darauf zu achten, ob aus Nebenreaktionen Kohlenwasserstoffe entstehen, welche in geringer Menge nicht stören würden. Das CO-reiche Endgas könnte man zur Synthese der Primär-Olefine benutzen.

3.) Ich bitte festzustellen, ob zur Hydrierung der Aldehyde auch Eisenkatalysatoren angewendet werden können. Vermutlich müssen hierfür die betreffenden Eisenkatoren vorher weitgehend reduziert werden. Möglicherweise sind solche Eisenkatoren besonders brauchbar, welche geringe Zusätze von Kobalt oder Nickel enthalten.

Von besonderem Interesse wäre es, wenn man Aldehyde mit Eisenkatoren und Wassergas vollständig zu Alkoholen hydrieren könnte. Auch hierfür wären genaue Gasanalysen beizubringen.

Ddr.: H₂,
Bü,
Han,
Schn.

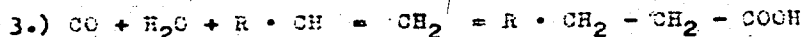
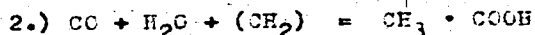
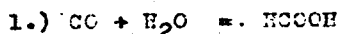
Roe

Herrn J a c o b .

Betr.: Fettsäure-Synthese.

Bekanntlich entstehen bei der normalen Kohlenwasserstoff-Synthese in geringer Menge als Nebenprodukte Fettsäuren. Hierfür ist bisher der Reaktionsmechanismus nicht bekannt. Nach Auffindung der Oxo-Synthese ist eine Möglichkeit derart denkbar, dass zwei Moleküle Aldehyde mit Reaktionswasser unter Bildung von Alkohol und Säure reagieren. Auf diese Weise ist aber nicht die Entstehung von Ameisensäure oder Essigsäure zu erklären, während gerade diese Säuren in grösserer Menge entstehen.

Ich vermute nun, dass hier eine direkte Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Wasser vorliegt, wobei ausserdem Methylen oder Olefine beteiligt sein können:



Die Reaktion 1), welche zur Ameisensäure führt, ist die analoge Reaktion zur Bildung von Formiat aus Kohlenoxyd und Alkalihydroxyd. Die Reaktion 2) kann bei der Kohlenwasserstoff-Synthese besonders leicht verlaufen, weil die Methylen-Gruppe so ausserordentlich reaktionsfähig ist. Auf diese Weise würde sich auch zwanglos die grosse Menge an Essigsäure als Nebenprodukt der Kohlenwasserstoff-Synthese erklären. Die Reaktion 3) endlich ist bereits aus den Patenten von Hardi bekannt, welcher aber als Katalysatoren Borfluorid und dergleichen verwendet.

Die Reaktion 2) können wir im Einzelversuch nicht nachprüfen, da man Methylen nicht als solches einführen kann. Die Reaktionen 1) und 3) dagegen sollten wir in Einzelversuchen nachprüfen, unter Verwendung unserer Kobalt-Katalysatoren.

Beispielsweise wäre Kobalt-Katalysator in Wasser aufzuschlämmen und dazu Kohlenoxyd aufzupressen. Man müsste dann

bei steigender Temperatur die Kohlenoxydaufnahme verfolgen, bis zu etwa max. 200°. Selbstverständlich wird ein Teil des Kobalts durch das Wasser oxydiert, wobei Wasserstoff frei wird. Dieser * kann wiederum zu Nebenreaktionen Anlass geben. Immerhin wird man erkennen können, ob sich grössere Mengen Ameisensäure bzw. Kobaltformiat gebildet haben.

In entsprechender Weise wäre zu verfahren, um Reaktion 3) zu prüfen, wobei Gase ausserdem noch zugegeben werden müssen.

Edr.: Hl,
BU,
Han.

de

den 29. Dezember 1939

Oxoverbindungen

Für die Weiterverarbeitung der Alkohole, Carbonsäuren, Ketone und Aldehyde, welche durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Bindungen erzeugt werden, kommen nachfolgende Arbeitsgebiete infrage.

Wachse

Als künstliche Wachse sind höhere Alkoholsäuresäureester bekannt geworden. Man hat z.B. ein Gemisch von Cetylalkohol und Octodecylalkohol mit Palmitinsäure oder Stearinsäure neutralisiert. In gleicher Richtung bewegen sich die Vorschläge zur Neutralisierung von Wollfettalkoholen mit Stearinsäure ("Tegin") Goldschmidt A.-G.)

Weichmachungsmittel

Als Weichmachungsmittel und Campherersatzmittel ist z.B. Isobornylacetat vorgeschlagen worden. Auch Phthalsäureester des Methyl bzw. Athyl-Alkohols haben in dieser Richtung Verwendung gefunden.

Lösungsmittel

Als Speziallösungsmittel für die Lackindustrie sind beispielsweise bekannt geworden: Butylbutyrat, Milchsäurebutylester, Butyrolacton, Valeroaceton, Aditinsäureester.

Kunstharze

Ausser den Phenolharzen sind auch Kondensationsprodukte aliphatischer Verbindungen bekannt geworden. Man hat z.B. α -Oxycarbonsäuregemische zu diesem Zweck mit Wasser entziehenden Mitteln behandelt. Auch die Glyptalharze (Polyglycerine) sind aus der aliphatischen Reihe hergeleitet.

Firnisse

Lackgrundstoffe

Lackhilfsstoffe

Imprägnierungsmittel

Kampfstoffe

Medikamente

Fotografische Entwickler

Farbstoffe



Riechstoffe

Frostschutzmittel

Stahlhärtebäder-Zusatzmittel

Für diesen Zweck wird beispielsweise z.Zt. Glykol benutzt.

Waschmittel

Herstellung von Sulfurierungsprodukten

Handwritten signature

Oberh.-Holten, den 6. November 1939
RS Abt. BYA Roe/dn.-

Herrn J a c o b .

Betr.: Veresterung.

Wir haben gefunden, dass man Amylalkohol durch Kochen mit Kobaltkatalysator am Rückflusskühler in einem Arbeitsgang dehydrieren und mit sich selbst verestern kann. Die niederen Alkohole geben diese Reaktion bei gewöhnlichem Druck nicht, vermutlich wegen zu niedrigen Siedepunkten.

Wir sollten versuchen, ob die niederen Alkohole bei durch Druckerhöhung heraufgesetzten Siedepunkten verestert werden können.

Besonders interessant wäre die direkte Ester-Herstellung aus den niederen Aldehyden. Ich schlage daher vor, reinen Propyl- oder Butylaldehyd im Autoklaven gemeinsam mit Kobaltkatalysator unter Stickstoffdruck (z.B. 100 atü) längere Zeit zu erhitzen, z.B. 24 Stunden lang auf 200° und die Reaktionsprodukte auf Esterbildung zu untersuchen. Die gleiche Arbeitsweise wäre auch mit höheren Aldehyden, z.B. C₁₄, auszuführen.

Man könnte statt des Kobalts auch besondere Veresterungskatalysatoren anwenden, wie z.B. Alkalien, grossoberflächige Stoffe wie Silikagel, A.-Kohle; ZnCl₂ oder andere Stoffe mit kondensierender Wirkung.

Adr.: BU,
Re,
Han.

Handwritten signature

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Oberhausen-Holtten, den 6.12.1940.
Abt. FL-Roe/Fu.-

Herrn J a c o b .

Betr. Oxo-Katoren.

Als zur Oxo-Synthese benutzte haben wir bisher nur die Metalle der Eisengruppe erkannt. Es ist denkbar, dass aber ferner auch alle anderen Metalle, welche Carbonyle bilden, ebenfalls als Oxo-Katoren geeignet sind.

Ich bitte daher festzustellen, welche anderen Metalle noch Carbonyle bilden und diese als Oxo-Katoren zu versuchen. Insbesondere kommt hier das Ruthenium in Frage.

Ddr.: Hg.
El.
Ldf.

gez. Roelen

Herrn J a c o b .

Betr.: Alkoholersetzung.

- 1.) Ich habe gefunden, daß höhere Alkohole durch fein verteilte Metalle, wie z.B. Nickel, bei 300° unter Abgabe von Wasserstoff und Kohlendioxyd, bezw. Methan zersetzt werden. Bis jetzt ist weder der Reaktionsmechanismus noch die Natur der gebildeten Produkte klar.

Ich nehme nunan, daß der zuerst verlaufende Vorgang eine Dehydrierung der Alkohole zu Aldehyd ist, wie wir dies früher schon an niederen Alkoholen eingehend untersucht haben. Der gebildete Aldehyd kann dann bei Gegenwart von Alkalihydroxyd dieses anlagern, während ohne Alkali Alkohol angelagert wird, in beiden Fällen unter Wasserstoff-Entwicklung. Im ersteren Falle bildet sich fettsaures Salz und im zweiten Falle Ester. Das fettsaure Salz ist beständig, während der Ester unter Einwirkung des katalytisch wirksamen Metalls weiterhin in Paraffin und Olefin zerfallen kann unter Abspaltung von Kohlendioxyd.

Damit wären alle bisherigen Beobachtungen auf einfache Reaktionen zurückgeführt, von denen wir einen Teil auch bereits als Einzelreaktion verwirklichen konnten.

- 2.) Falls diese Überlegungen richtig sind, so müßten sich nicht nur alle obenaufgeführten Einzelreaktionen sondern auch noch weitere Reaktionen ähnlicher Art für sich ausführen lassen, nämlich:
- 1.) Aldehyd + Alkali muß ebenso fettsaures Salz geben, wie Alkohol + Alkali, wenn man dafür sorgt, daß die Aldehyd-Konzentration jeweils nur sehr gering ist, sodaß keine anderen Nebenreaktionen eintreten können.
 - 2.) Aldehyd + Alkohol in Gegenwart von Nickel muß Ester geben.
 - 3.) Ester + Nickel muß Kohlendioxyd abspalten unter Bildung von Paraffin und Olefin.

- 3.) Die Alkoholerersetzung muß sich in der Ester-Stufe anhalten lassen, wie wir dies bei den niederen Alkoholen schon teilweise fertiggebracht haben.

Ddr.: BÜ.



Herrn J a c o b .

Bezt.: Fettsäuren.

Aus den Versuchen über die Alkalischmelze von Alkoholen wissen wir, daß die Seifen in Gegenwart von Wasserstoff bei Temperaturen bis über 300° durchaus beständig sind, auch in Gegenwart z. B. von Nickel. Ich bitte daher, zu versuchen, wie sich alkalisch oxydierte Rohaldehyde, also das sogenannte Eschmischer-Produkt bei der schonenden Hydrierung verhält. Der Zweck dieser Hydrierung wäre die Beseitigung der so außerordentlich störenden geruchtragenden Nebenprodukte. Dem entsprechend müßten die Hydrierungsbedingungen hinsichtlich Temperatur, Nickelzusatz und Druck so gewählt werden, daß zwar diese Wirkung erreicht wird, daß aber eine nennenswerte Veränderung der Seifensubstanz nicht eintritt. Beispielsweise würde man das Eschmischer-Produkt eine Stunde lang in Gegenwart von Nickel aus Formiat bei etwa 300° und 10 atü Wasserstoff-Druck behandeln.

Als vorteilhafte Nebenreaktion könnte unter Umständen noch eine Verseifung von hydroxylhaltigen Nebenprodukten der Aldehyd-Synthese eintreten, wenn man dafür sorgt, daß Überschüsse vorhanden sind, bezw. wenn man geringe Mengen von Alkali-Hydroxyd zusetzt.

Ddr.: El.
BU.

Herrn J a c o b .

Betr.: Paraffin-Hydrierung.

Bei der Umstellung der Grofanlage werden vermutlich die über 330° siedenden Anteile größere Mengen an sauerstoffhaltigen Bestandteilen (Alkohole) enthalten als bisher. Man befürchtet, daß dieser Umstand eine Qualitätsbeeinträchtigung zur Folge hat. Es besteht die Möglichkeit, im Großbetrieb eine Hydrierung unter relativ einfachen Bedingungen durchzuführen. Die Frage ist, ob dabei eine Entfernung der sauerstoffhaltigen Bestandteile bewirkt werden kann. Dies müßten wir durch Versuche feststellen.

Wir sollten daher Versuche aus Kobalt-Wassergas-Kreislauf-Synthese der D.V.A., und zwar die über 320° siedenden Anteile als Ganzes oder als Fraktion (Leichparaffin, Hartparaffin) einer Hydrierung unterziehen mittels unseres Normal-Kobalt-Katalysators bei $180 - 250^{\circ}$ und bei maximal 70 atU. Vorher und nachher ist der Gehalt an Sauerstoff bzw. die Hydroxyd-Zahl zu ermitteln.

gez. Roelen

Bdr.: BÜ.
Fl.
Techn.

Herrn J a b e b .

Betr.: Pottshure - Herstellung.

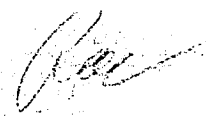
Die bisher bei der Alkalischmelze von Alkoholen angewendeten Drücke, z.B. 30 atü und mehr, waren stets höher als der Dampfdruck der in dem Reaktionsgefäß befindlichen festen und flüssigen Stoffe, Her-rührend von der Drosselung des entstehenden Wasserstoffes.

Nun ist es für die Erstellung einer größeren Apparatur von aus-schlaggebender Wichtigkeit, den Druck so niedrig wie möglich zu halten. Ich bitte daher in einem geschlossenen Gefäß Dieseltreib-stoff, wie er als Rohmaterial zur Alkoholerzeugung eingesetzt wird, also mit einem Siedebeginn von 185 bzw. 200°, ohne weitere Zusätze auf 300° zu erhitzen und den entstehenden Druck zu messen. Der Be-triebsdruck der Geräte für die Alkalischmelze braucht dann nicht höher zu sein, als dieser so gemessene Druck.

Um etwaigen Verlusten an niedriger siedenden Alkoholen durch den entweichenden Wasserstoff zu begegnen wird man den Wasserstoff zu-vor durch einen aufgesetzten Rückflußkühler entnehmen.

Ddr.-Ldf.

Fr.



Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Molten

Oberhausen-Molten, den 13. 12. 1940
Abtg. 7L 200/81.

Herrn J a c o b .

Betr.: Fettsäure-Fermentation.

Beiliegendes Schema enthält eine Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten zur Seifen-Erzeugung. Von diesen sind erst ein Teil näher untersucht, nämlich die über das Oxidieren und Lösen.

Nicht oder fast nicht bearbeitet sind bisher die Wege über die Hydratierung sowie über die Vakuum-Rectifikation. Ich bitte dabei die e nunmehr in Angriff zu nehmen.

Anlage.

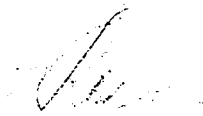
Hdr.: Hg.

BU.

Ldf.

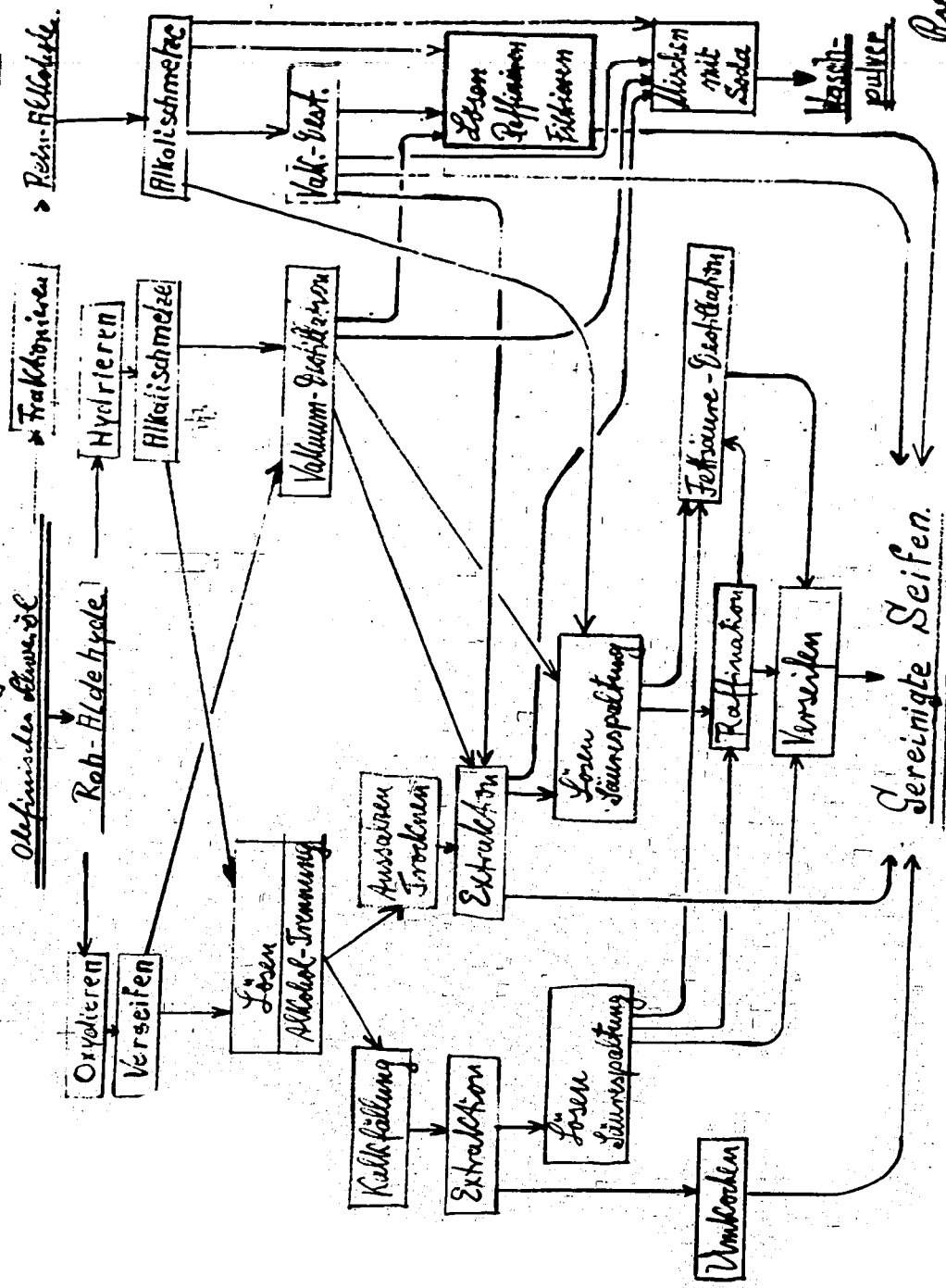
Fri.

Han.



775

Seifen-Erzeugung mittels der Oxo-Synthese:



Ree 41. III. 40

Oberhausen-Holtien, den 15.1.1941.
Abt. PL 100/7u.-

Herrn J a c o b .

Betr.: Umsetzung von Alkoholen und Aldehyden; Ergänzung zu meinem Schreiben vom 12.1.

Ich habe gestern die Annahme gemacht, dass die katalytische Dehydrierung von Alkoholen zu Seifen oder Kohlenwasserstoffen in allen Fällen über Aldehyd als Zwischenprodukt führt. Dieser Reaktionsmechanismus lässt sich in einzelnen noch weiter überblicken.

1.) Es ist bekannt, dass die Acetalbildung mit Sicherheit über Halb-Acetale als Zwischenprodukte führt. Ich nehme nun an, dass auch die Esterbildung aus Alkoholen über Halb-Acetale als Zwischenprodukte führt.

Danach entsteht aus dem Alkohol zunächst durch Dehydrierung Aldehyd. Dieser lagert Alkohol an unter Bildung von Halb-Acetal, welches dann weiter durch Dehydrierung in Ester übergeht.

Mit anderen Katalysatoren, z.B. Säuren, gehen die Halb-Acetale unter Wasserabspaltung wie bekannt mit einem weiteren Alkohol in Acetal über. Man kann annehmen, dass hierbei Olefin-Äther als Zwischenprodukte auftreten.

2.) Es ist weiter denkbar, dass Aldehyde ganz entsprechend der Bildung von Halb-Acetalen durch Anlagerung von Alkalihydroxyd Halb-Alkoholate des unbeständigen Dikarbinols bilden. Dieses Halb-Alkoholat würde durch katalytische Hydrierung in fettsaures Salz übergehen.

Ferner kann man annehmen, dass derartige unbeständige Halb-Alkoholate allgemein die ersten Alkoholprodukte aus Aldehyden und Alkalihydroxyden darstellen, z.B. auch bei der Aldolbildung. In diesem Falle würde das Halb-Alkoholat durch Abspaltung von Wasser bzw. Alkalihydroxyd zunächst übergehen in einen Olefin-Alkohol, welcher dann durch Anlagerung von Aldehyd Aldol ergibt.

3.) Mit den oben beschriebenen Teilvorgängen sind alle genannten Umsetzungen ausnahmslos zurückgeführt auf einfache Grundreaktionen, nämlich entweder Abspaltungen oder Anlagerungen an ungesättigte Bindungen.

Ein Übersichtsschema über diese Reaktionen liegt bei.



4.) Diese Auffassungen lassen verschiedene Folgerungen zu.

So z.B. finden wir jetzt die Erklärung dafür, warum der Versuch zur direkten Acetalbildung bei der Oxo-Synthese nicht zum Ziele führte. Infolge eines für die Acetalbildung ungeeigneten Katalysators trat nicht Abspaltung von Wasser ein sondern eher eine Esterbildung, obgleich auch hierfür die Bedingungen nicht optimal waren.

Ferner lässt sich voraussehen, dass die Reaktionsprodukte der katalytischen Alkoholersetzung mittels Nickel ganz verschieden sind, je nach dem, wie weit man die Umsetzung treibt. Zu Anfang und bei unterbrochener Umsetzung wird man Aldehyd und Ester finden, während bei genügend langer und kräftiger Einwirkung nur Kohlenwasserstoff zurückbleiben wird.

5.) Eine Eutsanwendung dieser Überlegungen könnte bei der Gewinnung von Estern gemacht werden. Man kann zunächst wie bisher direkt aus den Alkoholen Ester zu gewinnen versuchen, jedoch nunmehr mittels Nickel aus Katalysatoren, sowie unterhalb derjenigen Temperatur, bei welcher Kohlendioxyd abgespalten wird.

Oder aber man geht aus von Gemischen aus Alkoholen und Aldehyden, welche der katalytischen Dehydrierung mittels Nickel unterworfen werden.

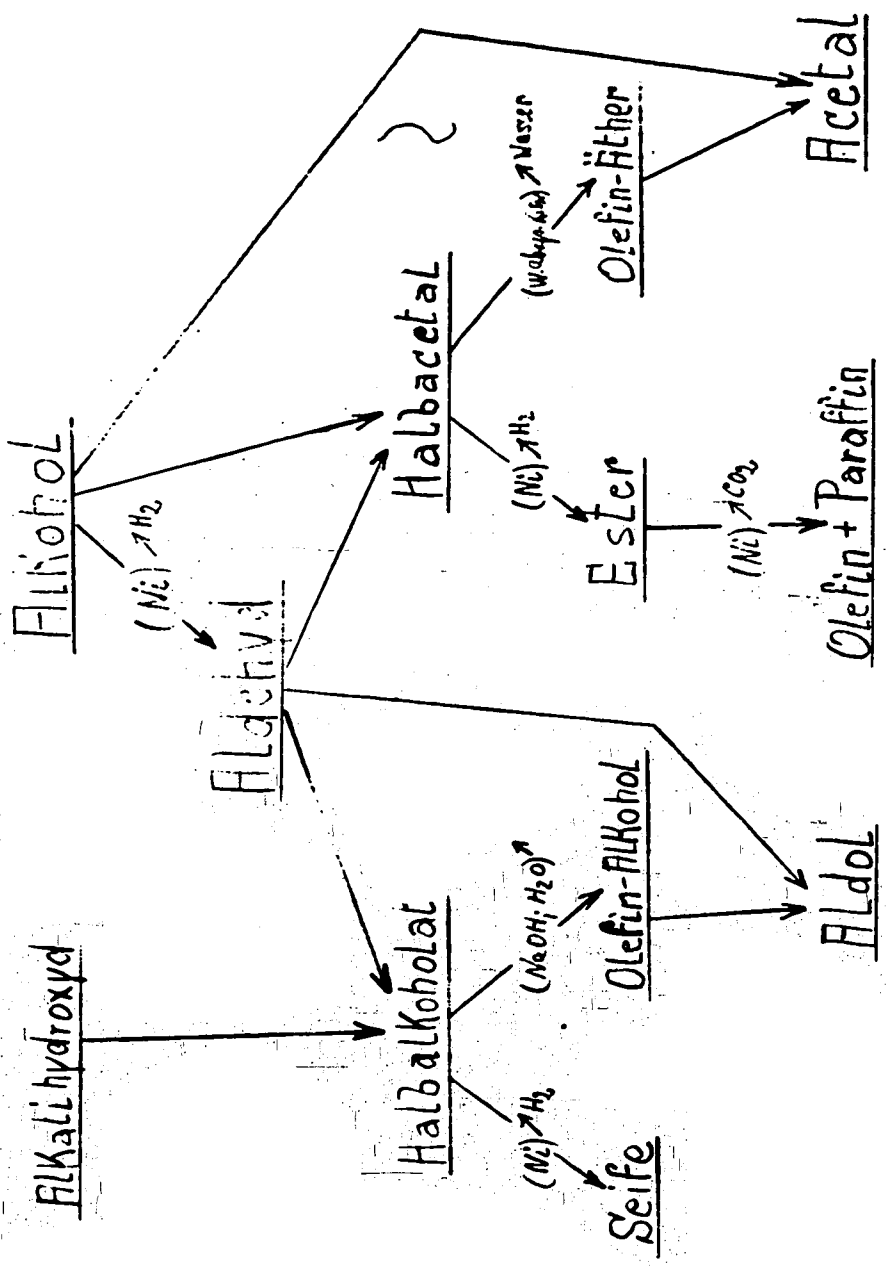
Schliesslich kann man versuchen, zuerst das Alkohol-Aldehyd-Gemisch unter hierfür optimalen Bedingungen möglichst vollständig in das Halb-Acetal zu überführen, und dann erst in einer zweiten Stufe die weitere Dehydrierung zum Ester durchführen unter ebenfalls wieder hierfür optimalen Bedingungen.

- 6.) Wir könnten auch versuchen, aus den bei der Alkoholerzeugung anfallenden Dickslen durch katalytische Zersetzung mittels Nickel bei höherer Temperatur wieder Kohlenwasserstoffe zu regenerieren und diese dann in die Kohlenwasserstoff-Fraktionierung für die Oxo-Synthese wieder einzusetzen.
- 7.) Schliesslich sollten wir auch versuchen, weitere Einzelreaktionen der oben beschriebenen Umsetzung für sich zu verwirklichen.

So müssten z.B. aus Halb-Acetalen durch Dehydrierung Ester und durch Wasserabspaltung Olefin-Äther zu erhalten sein.

61

Umsetzungen mit Alkoholen und Aldehyden.



Pol. 15. I. 40

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 21.1.1941.
Abt. VL Roe/Fu.-

Herrn J a c o b .

Betr.: Fettsäuren.

Ich bitte die Alkalischmelze zwecks Gewinnung von Seifen und Fettsäuren auch zu versuchen mit Aldolen und Isolen (hydrierte Aldole). Hierbei müsste in Hinblick auf die leichte Zersetzlichkeit dieser Stoffe bei möglichst niedriger Temperatur gearbeitet werden, also in Gegenwart von höchstaktivem Nickel.

Vor allem interessieren Isole mit 14 - 18 C- Atomen. Die entstehenden Fettsäuren und Seifen sind auf ihre Eigenschaften und Verwendbarkeit zu untersuchen.

Ddr.: Han.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 20.1.1941.
Abt. Pl. Roe/Fu.-

(721)

Herrn J a c o b .

Betr.: Alkalischmelze.

Nach Versuchen, welche bei der I.G. durchgeführt wurden, soll die Ursache des bösartigen Gestankes der synthetischen Seifen ausschliesslich darin zu suchen sein, dass diese Seifen Fettsäuren mit verzweigter Kette und weniger als 13 Kohlenstoffatome enthalten.

Seifen mit synthetischen Fettsäuren von C_{13} an aufwärts sollen geruchlich einwandfrei sein.

Ich bitte daher baldmöglichst ein Gemisch synthetischer Alkohole C_{14} , 15 , 16 mittels Alkalischmelze in die Seifen zu überführen und diese vom Unverseifbaren abzutrennen.

Roe

Herrn J a c o b .

Betr.: katalytische Alkalischmelze.

- 1.) Wir haben bisher die zur Alkalischmelze zugesetzten Katalysatoren in mehr oder weniger pulverförmigen Zustand eingebracht, daher sind zur späteren Wiederabtrennung besondere Arbeitsgänge erforderlich, welche sonst unterbleiben könnten.

Wir sollten daher versuchen, diese Katalysatoren in körniger Form und in derart festem Zustand anzuwenden, daß durch einfache physikalische Trennung die Wiederabscheidung der Katalysatoren möglich wird, beispielsweise durch Absitzenlassen, Filtrieren durch verhältnismäßig grobe Filter wie z.B. Siebe, durch Ausschleudern, gegebenenfalls nach mäßiger Verdünnung mit geeigneten Lösungsmitteln wie Benzin oder dergl.

Derartige feste Katalysatoren können ^{oder} Fällungskatalysatoren in bekannter Weise durch entsprechendes Trocknen usw. erhalten werden, wie wir dieses jetzt schon bei unseren Eisen-Katalysatoren teilweise ausführen (Eisen-Katalysatoren für die sog. Riesel-Synthese), oder aber man stellt Sinter-Katalysatoren oder Skelett-Katalysatoren her, deren Herstellung im einzelnen aus der Literatur bereits bekannt ist (I.G. Anmeldung, Veröffentlichung von Franz Fischer usw.).

- 2.) Sollte es gelingen, derartige stückige, harte und formbeständige Katalysatoren von guter Wirksamkeit herzustellen, so könnte man auch daran denken, die katalytische Alkalischmelze kontinuierlich auszuführen. Hierbei würde der Katalysator in von außen auf die gewünschte Temperatur gehaltenen Röhren untergebracht (z.B. Ölbad). Durch diese Röhren werden dann Gemische von Alkoholen und feinst gemahlene Alkalihydroxyden langsam hindurchgedrückt, damit man Endprodukte erhält, welche vollständig umgesetzt sind, ist es nötig, in bekannter Weise für die scharfe Ausbildung eines Konzentrationsgefälles zu sorgen. Man wird daher mehrere Röhren hintereinander schalten, wobei der Durch-

messer der Röhren im Verhältnis der Weglänge klein gehalten wird. Selbstverständlich müssen an den Umkehrstellen der hintereinander geschalteten Röhren Vorrichtungen angebracht sein, um den gebildeten Wasserstoff abzuscheiden.

Um zu verhindern, daß Entmischungen von Alkoholen und Alkali eintreten, könnte man die ganze Masse pulsierend vorwärts treiben. Verantlich wird dieses aber nicht erforderlich sein wegen des gelatinierenden Einflusses der gebildeten Seifen.

- 3.) Ich bitte zunächst mit Versuchen über die Anwendung von harten, körnigen Katalysatoren zu beginnen.

Ferner ist zu erwägen, ob diese Möglichkeiten schon sogleich in die beabsichtigte Anmeldung aufgenommen werden sollen.

Dar.: Kalk
Hl.

Herrn J a c o b .

Betr.: Oxo-Synthese.

Um über die Wirksamkeit der Cu-Cr-Oxydkatalysatoren nähere Kenntnis zu erlangen, bitte ich folgendes zu versuchen.

- 1) Aus einem geeigneten Benzinolefin wird in der üblichen Weise mittels normalem Co-Katalysator Aldehyd hergestellt und vom Co-Katalysator abfiltriert. Der erhaltene Co-haltige Rohaldehyd wird anschliessend bei 100 - 150° in Gegenwart von Cu-Cr-Oxyd mit Wassergas behandelt. Bei dem Umfüllen ist die Luft auszuschiessen.

Bei einem zweiten Versuch ist statt Wassergas Wasserstoff zu verwenden.

Im ersten Falle sollten nur die metallorganischen Verbindungen, im zweiten Falle auch der Aldehyd (zum Alkohol) hydriert werden.

- 2) Wenn diese beiden Versuche das erwartete Ergebnis bringen, so wäre damit eine selektive Hydrierung gelungen, je nachdem ob Kohlenoxyd zugegen war oder nicht. Damit wäre über die in der Literatur bereits beschriebenen Möglichkeiten ein weiteres Mittel zur Erzielung von Selektivität bei der Hydrierung mittels Cu-Cr-Oxydkatalysatoren gefunden. Wir sollten diese Arbeitsweise dann auf einige andere Fälle anwenden, z.B. auf Acrolein-homologe usw., wobei insbesondere die Kohlenoxyd-Konzentrationen zu variieren wären.
- 3) Es wäre festzustellen, wie sich CuO, bzw. Cr₂O₃ allein, sowie oxydische Gemische anderer Zusammensetzung verhalten, z.B. Zn-Cr-Oxyd, Cu-Al-Oxyd, usw, wobei besonders die Regenerierbarkeit in Gegenwart des Co-Katalysators zu berücksichtigen wäre.

Ddr.: Hl.

Han.

Karrn J a e o b .

Beiz.: Oxo-Synthese.

Es ist bekannt, daß oxydische Kupfer-Chromoxyd-Katoren Aldehyde bei 125° - 150° und rund 100 atü H_2 mit großer Leichtigkeit und mit meist quantitativer Ausbeute zu Alkoholen reduzieren. Da dies zufällig die gleichen Bedingungen sind, unter welchen die Oxo-Synthese die Aldehyde bildet, so ist es denkbar, daß beide Reaktionen in einem Arbeitsgang verwirklicht werden können.

Ich bitte daher, entsprechende Versuche mit geeigneten Olefinen durchzuführen, z.B. mit Hexen oder dergleichen., später auch mit Dieselelefinen und Äthylen. Als Katalysator wäre ein Gemisch aus dem normalen Co-Kator und einem Cu-Cr-Kator, und als Gas Sy-Gas mit 1 Co : 2 H_2 anzuwenden. Im günstigsten Falle würde man unmittelbar vom Olefin zum nächsthöheren Alkohol kommen. Vermutlich müssen die Reaktionsbedingungen so abgestimmt werden, daß beide Teilvorgänge gleich schnell verlaufen, bzw. daß die Hydrierung der Aldehyde etwas schneller als deren Bildung verläuft. Das wäre durch Einzelversuche festzustellen.

Es ist möglich, daß auf diese Weise auch die Bildung der metallorganischen Verbindungen, sowie die der Folgeprodukte aus den Aldehyden unterdrückt werden kann.

Man könnte auch die Olefine nacheinander über je einen festangearbeiteten Co, bzw. Cu-Cr-Kator führen, evtl. im Kreislauf, wobei dann für jede der beiden Reaktionen optimale Bedingungen eingestellt werden könnten, ^{Oder man könnte} die Suspensionen mit dem Gemisch beider Katoren abwechselnd nacheinander mit Wassergas bzw. Wasserstoff behandeln.

Gegebenenfalls wären abgeänderte Cu-Cr-Katoren, z.B. sinkhaltige zu verwenden.

Bdr.: Hl., Bu., Han., Fri., La.

Kec

Oberhausen-Holten, den 23.9.1941.
Abt. VL Ros/Pa.

Herrn J a c o b .

Betr.: Paraffin-Umwandlung.

Wir haben vor kurzem die Dehydrierung von höheren Paraffin-Kohlenwasserstoffen mittels Eisen-Katalysatoren untersucht und dabei gefunden, dass unsere neuen hoch aktiven Eisen-Katalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung gleichzeitig auch sehr gute Dehydrierungs-Katalysatoren sind, und zwar in dem Temperaturbereich 240 - 340°. Durch Überleiten der Kohlenwasserstoffe über einen derartigen Katalysator konnte jedoch immer nur eine verhältnismäßig geringe Dehydrierung ~~bei~~ einmaliger Behandlung erzielt werden, weil der entstehende Wasserstoff die Reaktion zurückdrängte.

Ich bitte nun zu versuchen, ob sich Paraffin-Kohlenwasserstoffe in Gegenwart unserer neuen Eisen-Katalysatoren und bei höherer Temperatur (200 - 350°) mit Kohlenoxyd zur Reaktion bringen lassen. Hierbei könnte als 1. Stufe eine Dehydrierung und als 2. Vorgang eine Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bzw. eine Wegnahme des Wasserstoffs durch Kohlenoxydhydrierung erfolgen. Für die letztere Teilreaktion wäre erhöhter Druck z.B. 150 atü anzuwenden.

Als geeignetes Ausgangsöl kommt ECH-Cetan oder hydriertes Dieselöl in Frage.

Ddr.: BU.

Han.

Oberhausen-Holten, den 30.6.1947.
Alt. FL koe/ru. -

257

Herrn J a c o b .

Betr.: Oxo-Synthese.

In der Anmeldung I 65255 wird von der I.G. ein Verfahren beschrieben, bei welchem die Umsetzungen von Gasen an festen Katalysator in flüssiger Phase durch Zusatz von die Oberflächenspannung herabsetzenden Stoffen begünstigt wird. Es ist sehr interessant, dass ein Beispiel für die Anwendung die Herstellung von Butindiol beschreibt.

Dieser Stoff interessiert uns sehr als Ausgangsmaterial für die Oxo-Synthese. Ich bitte daher in Anlehnung an die Vorschrift dieses Beispiels die Herstellung von Butindiol im Rührautoklaven zu versuchen.

Sollten die Versuche Erfolg haben, so wäre festzustellen, ob die Anlagerung von Wassergas sich zum vierwertigen sauerstoffhaltigen Produkt unmittelbar bewerkstelligen lässt, oder ob man vorher eine partielle Hydrierung zum Butendiol vornehmen muss, um dann nur noch ein dreiwertiges sauerstoffhaltiges Produkt durch Wassergasanlagerung erhalten zu können.

Ddr.: BÜ.
Han.

Rue

Herrn J a c o b .

Betr.: Schmiermittel.

Wie wir bereits mündlich besprochen haben, sind hinsichtlich der neuen Schmiermittel noch folgende Versuche zu machen:

- 1.) Ist in dem Rohprodukt der Alkalischmelze freies Alkali enthalten?
- 2.) Wie lässt sich das Rohprodukt der Alkalischmelze filtrieren?
- 3.) Ist das Gemisch aus Schmieröl und schmierölsaurem Natron mit Bensin mischbar?
- 4.) Kann das Gemisch mit schmierölsaurem Natron durch Zusatz von fettsaurem Natron verfestigt werden?
- 5.) Kann man die Oxydationsbeständigkeit von seifenhaltigen Schmiermitteln durch Zusatz von Zinkoxyd verbessern?
- 6.) Kann man Gemische aus Schmieröl und schmierölsaurem Natron, welche bei normaler Temperatur nicht mehr fließen, dadurch herstellen, dass man von Schmierölen mit genügend hoher Viskosität ausgeht, beispielsweise 6° oder mehr Engler.

Ddr.: Han.

Rce

Herrn J a e e b .

Dskr.: Oxo-Synthese.

Ich bitte, die Abhängigkeit des Kobaltgehaltes in Rohaldehyden von folgenden Bedingungen zu prüfen:

- 1.) Temperatur.
- 2.) Wasserstoffgehalt.
- 3.) Kohlenoxyd-Konzentration.

Wir wissen bereits, dass der Kobaltgehalt mit steigender ^{Reaktions-}Temperatur mehr und mehr abnimmt und schliesslich ganz verschwindet. Wir wissen aber nicht, wie weit andererseits der Metallgehalt durch Arbeiten bei immer tieferen Temperaturen gesteigert werden kann. Es ist ferner denkbar, dass der Metallgehalt durch Erhöhung der Kohlenoxyd-Konzentration oder Erniedrigung der Wasserstoff-Konzentration ebenfalls erhöht werden kann. Man könnte auch in der Weise arbeiten, dass man das Olefin-Katalysator-Gemisch abwechselnd mit Kohlenoxyd und Wasserstoff bzw. beschränkten Mengen Wasserstoff oder Wasserstoff in niedriger Konzentration behandelt. Die höchste Metall-Konzentration müsste bei gleichzeitiger Anwendung dieser Massnahmen erreicht werden können.

Es ist zwar bis jetzt noch keine glatte Arbeitsweise bekannt, um die tief dunkel gefärbten einstweilen noch nicht näher bekannten Kobaltbedingungen zu isolieren. Diese Versuche könnten aber erleichtert werden, wenn es gelänge, die Konzentration dieser organischen Kobaltverbindungen zu erhöhen. Im günstigsten Falle sollte eine präparative Gewinnung derselben möglich sein.

Im letzteren Falle könnte man diese Verbindungen weiter verwerten etwa dadurch, dass man in ihnen das Metall durch andere Gruppen ersetzt, wie beispielsweise Wasserstoff, Ammoniak, organische Radikale usw. Derartige Umsetzungen könnten, sobald sie näher bekannt wären, schliesslich auch vorgenommen werden, ohne dass man die organischen Kobaltverbindungen vorher aus dem Rohprodukt abtrennt.

Schliesslich könnte auch die Frage entschieden werden, ob diese Verbindungen als Zwischenprodukte bei der Oxo-Synthese anzusuchen sind oder nicht.

Dskr.: Bü, La, Pri, Han.

Roc

Oberhausen-Holten, den 17. 11. 1941
Abtg. YL Roe/Gi.

Herrn J a c o b .

Betr.: Oxo-Synthese.

Ich bitte zu versuchen, ob man die Oxo-Synthese zu Alkoholen folgendermaßen ausführen kann:

Mittels eines Gemisches aus reduziertem Co-Kator und oxydischem Cu-Cr-Kator wird aus Olefin und Wassergas bei 100° - 150° zunächst Aldehyd erzeugt. Dann wird bei der gleichen oder einer nur unwesentlich erhöhten Temperatur mit Wassergas weiterbehandelt.

Der Unterschied gegenüber der bereits bekannten Alkohol-Synthese liegt also darin, daß vor der Hydrierung zum Alkohol keine oder keine erhebliche Steigerung der Temperatur und infolgedessen auch kein Ofenwechsel erforderlich ist.

Herrn Fr. L e m k e .
" J a c o b .

Betr.: Oxo-synthese.

Ich bitte Versuche über die Durchführung der Oxo-Synthese zu machen, bei welchen sauerstoffhaltige organische Flüssigkeiten, insbesondere Alkohole als Hilfsflüssigkeiten verwendet werden, evtl. Gemische derselben.

Für die Erzeugung von Propylaldehyd kommt vor allem die Anwendung von selbst hergestelltem Propylalkohol, bzw. Diäthylketon, infrage.

Vor etwa einem Jahr haben wir bereits versucht, durch Anschließen des Kators in Alkohol mittels Oxo-Synthese unmittelbar Acetale herzustellen. Dies gelang nicht, teils wegen der für die Acetalbildung ungeeigneten Oxo-Katoren, teils aus Gründen des Reaktionsmechanismus (siehe meine schreiben vom 21. 11. 40, 15. 1. 41 usw.). Der damalige Mißerfolg dürfte sich nun günstig auswirken.

Mögliche Vorteile von Propanol als Hilfsflüssigkeit bei der C₃-al-Erzeugung:

- 1.) Vollständige Abwesenheit synthesesfremder Produkte,
- 2.) In der eigenen Anlage jederzeit herstellbar, auch im Großbetrieb.
- 3.) Verlängerung der Lebensdauer des Kators, infolge Herauslösung von Nebenprodukten (gegebenenfalls Regeneration durch Nachbehandlung mit H₂ bei höheren Temperaturen, falls nötig im trockenen Zustande, z.B. bei 350°).

Ldr.: HU.

Ean.

Fri.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Oberhausen-Holtten, den 21.3.1942.
Abt. PL Rce/Pu.

713

Herrn J a c o b .

Betr.: Fettsäure-Synthese.

Ich bitte zu versuchen, ob es möglich ist, Kohlenoxyd in Alkohole einzulagern bei erhöhten Drücken (z.B. 500 atü), relativ niederen Temperaturen z.B. 100 - 200° und in Gegenwart von Mineralsäuren oder anderen sauren Substanzen als Katalysatoren.

Unter ähnlichen Bedingungen wurde neuerdings die Synthese von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser beschrieben. Es ist denkbar, dass man an Stelle von Wasser Alkohole nehmen kann und dazu zu höheren Fettsäuren gelangt.

Quint

Rce

Ddr.: Ma.
Bü.

1) Methanol \rightarrow Essigsäure

2) Fettsäurealdehyd z.B. $C_{12} \rightarrow C_{13}$ Fettsäure

Durchschrift

Herrn Dr. K a n n e n
" Dr. L e m k e
" J a c o b

Betr.: Oxo-Synthese.

Ich bitte festzustellen, ob Karbonyllösungen durch Kohlendioxyd bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck zerlegt werden, vermutlich unter Bildung von in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindungen.

Wenn dies der Fall ist, so könnte dies das Nachlassen der katalytischen Wirksamkeit der Karbonyllösungen bei der Oxo-Synthese erklären. Die Kohlensäure ist unter dem hohen Druck stark löslich. In dem Maße wie sie sich in der Karbonyllösung anreichert wirkt sie mehr und mehr ausfällend, insbesondere wenn gleichzeitig das Kohlenoxyd verbraucht wird. Etwa erforderliches Wasser kann stets durch Abspaltung aus Aldolen gebildet werden.

Wir müssten dementsprechend das für die Oxo-Synthese verwendete Wassergas vorher von Kohlenoxyd befreien.

Ddr.: Hg.
Bu.
Fri.

gez. Roelen

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberh.-Holten, den 2.12.1941
Abt. Pl. Roe/Toy.

Herrn J a k o b .

Betr.: Kohlenstoffbildung

Ich bitte festzustellen, ob die Bildung von Kobaltkarbonyl durch weitere Steigerung des Druckes über die bisherige Grenze (ca. 15 atü) hinaus nennenswert begünstigt wird, sowie ferner ob es möglich ist, von konkretem Kobalt auszugehen (als ohne Fällung und Reduktion; evtl. Kobaltspähne).

Ddr. Han.
Lm.

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holt-en

Oberhausen-Holt-en, den 24. 11. 41.
Abtg. VL Roe/Bey.

795

Herrn Dr. L e m k e .
" J a c o b .

Betr.: Oxo-Synthese.

Ich erinnere an die bereits früher besprochenen Versuche mit hoher H_2 - und niedriger CO-Konzentration (mein Schreiben vom 2.7.41). Diese Untersuchungen sind damals nicht ausreichend fortgesetzt worden.

Es ist wahrscheinlich, daß für die Bildung von Aldehyd einerseits und Co-Karbonyl andererseits sehr verschiedene Kohlenoxyddruck-Bedingungen gelten. Es kann sein, daß bei steigendem CO-Druck in einem bestimmten noch näher zu ermittelnden CO-Teildruckgebiet die Aldehydbildung schon lebhaft, die Bildung von Co-Karbonyl dagegen noch nicht verläuft. Wir sollten möglichst bald feststellen, ob es ein derartiges CO-Teildruckgebiet gibt und welches seine Grenzen sind.

Ddr.: Fri.

Han.

gez. Roelen.