

3441-30/5.07-14

000134

Oxo-Process - Development 1939-42

000135-

Herrn Dr. Hansen.

Betr.: Kühlflüssigkeiten.

Glykol würde die ideale Kühlflüssigkeit für Flugmotoren darstellen, wenn der Sdp. mit  $197^{\circ}$  nicht um  $77^{\circ}$  zu hoch läge. Das  $C_3-(C_2)_2$ -Acetal andererseits hat die richtige Siedlage, ist aber hinsichtlich Dampfdruck und Verdampfungswärme zu niedrig. Wir sollten feststellen, ob die Vorteile der 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.: Bü~~

Durchschrift

300136

Herrn Dr. H a n s e n .

Betr.: Nitrierung.

1.) Ich bitte festzustellen, ob unsere Dieselöle eine Viskositäts-  
erhöhung durch unmittelbare Nitrierung oder Nitrierung nach  
Wassergasanlagerung erfahren. Bekanntlich haben unsere syn-  
thetischen Dieselöle eine zu geringe Viskosität. Auch diese  
Eigenschaft könnte daher durch Nitrierung verbessert werden.

Im günstigsten Falle könnte sogar das synthetische Gemisch  
unmittelbar für bestimmte Zwecke Verwendung finden.

2.) Ich bitte, Schmieröle, bzw. Schmier-Alkohole der Nitrierung  
zu unterwerfen und Gemische herzustellen aus Schmierölen und  
Schmieröl-Alkohol-Nitrat. Derartige Gemische sind auf ihr  
schmiertechnisches Verhalten zu untersuchen. Es ist denkbar,  
dass nitrierte Schmieröle in gewisser Beziehung sich besonders  
günstig verhalten, z.B. hinsichtlich ihrer Neigung zum Ver-  
koken.

Ddr.: Hg.  
Bü.  
Jac.

Durchschrif

000137

000138

900139

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 21. 11. 1941  
Abtg. PL Roe/Gi.

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

Betr.: Alkohol-Abtrennung.

Ich bitte folgende Zahlenwerte einzusetzen und um Rückgabe.

- 1.) Abmessung des in Arbeit befindlichen  $\text{CaCl}_2$ -Rohres:  
Anzahl der Rohre: ..... 7 ...  
Lichter  $\phi$  : ..... 50 mm Länge: ... 2.50 m.
- 2.) Füllvolumen : ..... 35 l
- 3.) Füllmenge : ..... 2.1 kg  $\text{CaCl}_2$  (Schüttgewicht: 0.51 ...)
- 4.) Menge der Flüssigkeit, welche in die mit  $\text{CaCl}_2$  gefüllten  
Rohre eingebracht werden kann: ..... 16.5 l
- 5.) Fassungsvermögen des jetzt als Sammelbehälter eingebauten  
Fasses : ..... 50 l
- 6.) Adsorbierbare Alkoholmenge bei einem Molverhältnis von  
1  $\text{CaCl}_2$  : 1 ol: 0.18 - 0.26 M

	$\text{C}_5$ -ol	$\text{C}_6$ -ol	$\text{C}_7$ -ol	$\text{C}_8$ -ol	$\text{C}_9$ -ol
kg ol je 1 kg $\text{CaCl}_2$	0.15	0.18	0.20	0.23	0.25
kg ol je Füllmenge (s. unter 3)	3.3	3.8	4.3	4.8	5.3

- 8.) Kobalt-Kreislauf-Produkt:  
OH-Zahl ..... 2.8.; Mittlere C-Zahl der Alkohole: ..... 7.5 .....  
Alkoholgehalt: ..... 6.5 %
- 9.) Leistung des in Arbeit befindlichen  $\text{CaCl}_2$ -Rohres:

Mol-Verhältnis $\text{CaCl}_2$ : ol	1 : 1	2 : 1	3 : 1
$\text{CaCl}_2$ Ausnutzung:	100%	50%	33%

Von der Füllmenge  $\text{CaCl}_2$  (3)

aufnehmbare Alkoholmenge nach (8)

100% der Alkohole herausgenommen: 2.7 kg, 1.30 kg, 0.90 kg  
50% " " " " 1.3 kg, 0.60 kg, 0.55 kg

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Mol-Verhältnis $\text{CaCl}_2$ : ol $\text{CaCl}_2$ - Ausnutzung:	1 : 1 100%	2 : 1 50%	3 : 1 33%
Gesamtflüssigkeitsmenge: 100% der Alkohole herausgenommen: 50% " " "			

Ddr.: BU.

*mit Gebrüder vom 25.11. zurück*

*T. Fischer.*

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten

Oberhausen-Holtten, den 28.7.1941.  
Abt. FL BU/Fu.

900141

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

Betr.: Herausnahme von Alkoholen.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass auch höhere Alkohole das Kristallwasser in Erdalkalichloriden zu ersetzen vermögen. So wurde beispielsweise an einem  $C_{16}$ -Rohalkohol mit 22 Vol.-% SPL (ca. 30% Alkohol) durch Zersetzung des durch Schütteln mit Chlorcalcium erhaltenen Bodenkörpers nach dessen kurzem Auswaschen mit Benzin und Trocknen bei  $105^{\circ}$  mit Wasser ein Alkohol mit der OH.Z = 211 (92% Alk.  $C_{16}$ ) erhalten. In einem Rohalkoholgemisch  $C_{12}$ - $C_{17}$  war die OH.Z nach 2 Stunden auf 101 nach 4 Stunden auf 89 beim langsamen Rühren mit stückigem Chlorcalcium angelangt. Der aus dem Bodenkörper durch Zersetzung mit Wasser gewonnene Alkohol hatte eine OH.Z von 111. Es wäre erwünscht, wenn ein entsprechender Versuch im Emulgator gefahren würde.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 8.7.1941.  
Abt. FL Res/Fa.-

000142

Herrn Dr. H a n s e n .  
Herrn J a c o b .

---

Betr.: Diethyl-Aufspaltung.

In J.Amer.Chem.Soc. Bd.63. Febr. 1941 S.484 wird von Chellan beschrieben, dass Phenol-Ester durch Hydrieren mittels Kupfer-Chromit in Alkohole und Zyklohexanol übergeführt werden können, während Hydrierung mit Nickel ausserdem Spaltung in Säure und andere Produkte ergeben kann.

---

Wir sollten daher versuchen, unsere bei der Oxo-Synthese als Nebenprodukte anfallenden höher molekularen Produkte mittels Kupfer-Chromit zu hydrieren, um auf diese Weise vielleicht einheitlichere Primär-Produkte zu bekommen als bisher. In diesem Zusammenhang weise ich noch darauf hin, dass auch die Fettsäure-Hydrierung zu Fettalkoholen in Rottleben mittels Kupfer-Chrom-Katalysatoren durchgeführt wird.

---

Ddr.: Hl  
BH  
Lm

Oberhausen-Holten, den 30.6.1941.  
Abt. FL Ros/Pa.-

000143

Herrn J a c o b .

Betr.: Oxo-Synthese.

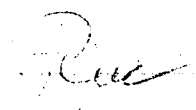
In der Anmeldung I 65255 wird von der I.G. ein Verfahren beschrieben, bei welchem die Umsetzungen von Gasen an festem Katalysator in flüssiger Phase durch Zusatz von die Oberflächenspannung herabsetzenden Stoffen begünstigt wird. Es ist sehr interessant, dass ein Beispiel für die Anmeldung die Herstellung 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 Butindiol vornehmen muss, um dann nur noch ein dreiwertiges sauerstoffhaltiges Produkt durch Wassergasanlagerung erhalten zu können.

Ddr.: BÜ.

Han.



990144

Herrn J a c o b .

Betr.: Umsetzung von Alkoholen und Aldehyden; Ergänzung zu meinem  
Schreiben vom 14.1.

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, s.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-Alkohole <sup>Alkoholate</sup> allgemein die ersten Alkoholprodukte aus Aldehyden und Alkalihydroxyden darstellen, s.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 Alkoholerzeugung 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 Nutzenanwendung 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 als 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 Dickölen 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.

Man könnte auch versuchen, auf dem Wege über das angenehme Halb-Alkoholat durch Abspaltung von Wasser bzw. Alkalihydroxyd ~~zu~~<sup>auf</sup> Olefin-Alkohole zu kommen, ohne dass Aldolbildung eintritt.

Die beiden auf diese Weise gewonnenen olefinischen Produkte (Alkohol oder Äther) könnten erneut Ausgangsprodukte für die Oxo-Synthese sein und damit zu mehrwertigen sauerstoffhaltigen Verbindungen führen.

8.) Für den Fall, dass es gelingt, die Esterbildung leicht und vollständig zu verwirklichen, liesse sich hieraus eine Fettsäure-Synthese ableiten, wobei der Alkohol-Anteil im Kreislauf geführt wird.

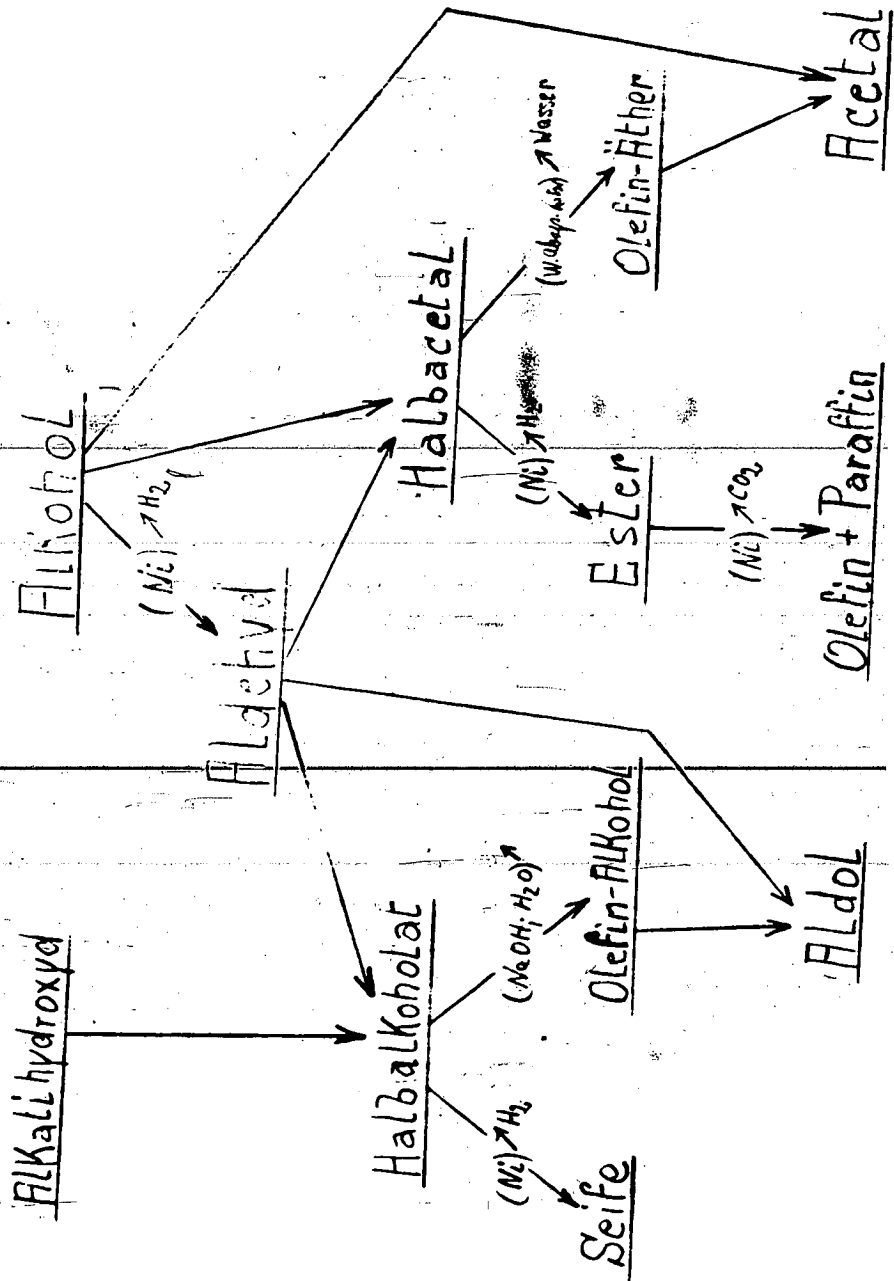
Ddr.: BÜ.

Han.



000147

Umsetzungen mit Alkoholen und Aldehyden.



Pol. 15.I.40

000148

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 9. 11. 1940  
Abtg. PL. Roe/Gi.

000148

Niederschrift über die Besprechung mit Prof. Martin am 8.11.40

- 1.) Die von der I.G. geschickte Probe Roturöl soll insbesondere auf ihre Kurationswirkung geprüft werden, da der Schwefel vermutlich als Sulfat-Schwefel vorliegt.
- 2.) Am 20. 11. wird eine Sitzung mit Herren der I.G. und von Henkel stattfinden, in welcher Einzelheiten über den Bau der Oxo-Anlage festgesetzt werden sollen. Bis dahin sollen wir gemeinsam mit von Asboth möglichst alle Unterlagen beschaffen. Die Kapazität soll anfangs 6 000 Jato betragen, der Ausbau soll jedoch über 10 000 Jato erfolgen, falls dadurch nicht zu viel Mehrkosten entstehen, die Anlagekosten ~~6-7 Mill. einschl. aller Auslagen von Reserveteilen~~ betragen.
- 3.) Mit Blaser - Henkel soll mündlich über etwa dort vorhandene Unterlagen für Vakuum-Destillation, über den Zweck und die Art unserer Probesendungen, sowie über die weitere Verarbeitung von Oxo-Alkoholen zu Sulfonat-Proben verhandelt werden. Nach Möglichkeit soll erreicht werden, daß wir bis zum 8. 12. eine größere Menge Waschmittel für die Generalversammlung zur Verfügung haben.
- 4.) Am Montag, den 11. cr., sollen die Herren Dr. Schuster und Dr. Hausmann aus Ludwigshafen hier empfangen werden und Teile unseres Betriebes besichtigen dürfen.
- 5.) Die in Witten hergestellten Fettsäuren befriedigen in der Qualität so wenig (Geruch), daß hieraus nur noch Seifenpulver hergestellt wird, da der Geruch in dieser Form am wenigsten störend wirkt.  
Wir sollten versuchen, ob man die Seife mit flüssigem Ammoniak oder mit flüssigem Schwefeldioxyd extrahieren kann bis zur befriedigenden Qualität.

- 2 -

6.) Die Beurteilung der Fettsäuren-Erzeugung über die Oxo-Synthese ist bei allen Stellen sehr günstig. Es mangelt nur an den Ausgang-Olefinen. Es würde sogar die Möglichkeit bestehen, Falkensa nicht für die Paraffin-Erzeugung auszubauen, sondern zur Fetterzeugung über die Oxo-Synthese für den Fall, daß es uns gelänge, höhere Ausbeuten an olefinischem Mittelöl zu erzielen.

Diese neue Aufgabe ist für uns ganz besonders bedeutend. Wir sollten daher alles versuchen, um die Synthese von "Schwerolefin" zustande zu bringen. Wege hierzu:

- a) Naß-Synthese mit Wasser s-Kreislauf .
- b) Neue Katalysatoren für die Trocken-Synthese, wobei selbst Zusätze von Vanadium tragbar wären.
- c) Überlagern eines Gasol-Kreislaufes mit Einschaltung einer Dehydrierung.

7.) In der D.V.A. wird in kürzer Zeit die Anlieferung des Mannesmann Ofens erwartet. Hierfür müssen wir rechtzeitig eine Füllung Eisenkatalysator zur Verfügung stellen. Bericht hierüber mit Einzelheiten, einschließlich Fassung vermögens des neuen Ofens und Terminangabe an Martin.

8.) Das Reichswirtschaftsamt teilt mit, daß besonderes Interesse vorhanden sei für Ersatzstoffe für Rizinusöl und Leinöl. Wir sollten versuchen, derartiges herzustellen durch Weiterverarbeitung von Aldehyden und Alkoholen (Isole, Ester, Acetale, Olefin-Säuren durch Aldoloxycation).

Ddr.: Hl.

Schn.

Bü.

Ldf.

Han.



000151

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 31.8.1940.  
Abt. FL Roe/Fu.-

*Bri*

*Herrn Prof. Martin  
Bismarckstr.  
Münster*

Herrn Prof. M a r t i n .

*Prüfung 31/8*

Beiliegend überreichen wir die gewünschte Aufstellung  
über die Mengenverhältnisse der Olefine und Alkohole aus  
Kracköl.

Wir bitten um gelegentliche Rückgabe des Originals  
zwecks Vervielfältigung.

*Von der  
Tabelle*

*Roe*

*5 Abzüge  
30.08.40*

A/4 b. 5000. 4. 39. W. Seb.

000152

Mengenverhältnisse der Olefine und Alkohole

aus Kracköl

Ausgangspol: Kracköl der Schwereölanlage vom 24. April 1940. Siedebeginn 38° Siedekurve 96% bei 343°

C-Zahl	Anteil %	Olefine %	Alkohole %	Wasser auf C <sub>17</sub>	C-Zahl J. Alkohol	Rohalkoholanteil bei 95% Absd.	Neutralstand	Desalkoholierung % Alkohol: H <sub>2</sub> O anteile	Reinheitsgrad Reinheitsgrad auf 100	% Reinheitsgrad	
6+7	12	85	10,2	4,25	7+8	9,70	1,80	0,108	9,59	4,94	19,0
8	5	80	4,0	1,67	9	3,80	1,00	0,060	3,74	1,93	7,3
9	8	78	6,2	2,58	10	5,90	1,76	0,106	5,79	2,80	11,4
10	5	72	3,6	1,50	11	3,42	1,40	0,084	3,34	1,72	6,5
11	10	70	7,0	2,91	12	6,65	3,00	0,180	6,47	3,33	12,7
12	6	65	3,9	1,63	13	3,71	2,10	0,126	3,58	1,84	7,0
13	9	60	5,4	2,25	14	5,13	3,60	0,216	4,91	2,53	9,7
14	8	55	4,4	1,83	15	4,18	3,60	0,216	3,96	2,20	7,8
15	12	50	6,0	2,50	16	5,70	6,00	0,360	5,34	2,75	10,5
16	7	38	2,6	1,08	17	2,47	4,35	0,267	2,21	1,74	4,3
17	8	30	2,4	1,00	18	2,28	5,60	0,336	1,94	1,00	3,8
										100,0	

O-Hellm, 31. August 1940  
 Dr. Böhmer  
 Roe

900153

Untersuchungslaboratorium

den 13. Juni 1940 b.

Vorschlag des Untersuchungslaboratoriums der I.G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft Ludwigshafen a./Rhein

zur

Untersuchung und Bewertung von Produkten des Oxovertrages.

Allgemeine Bemerkung: Der Hersteller eines Oxoproduktes gibt jeweils - auf Grund seiner Kenntnis über Ausgangs - Olefin-Paraffinfraktion, der Reaktionsbedingungen, sowie der Aufarbeitung des gelieferten Produktes an, welche Kettenlänge dem als Hauptbestandteil in dem betreffenden Produkt enthaltenen Aldehyd, Alkohol oder der Säure zukommt.

Zur Untersuchung werden bestimmt:

- 1.) Die Siedeanalyse im Vakuum bzw. Hochvakuum bei vereinbarten, konstant gehaltenen Drucken und genau vereinbarter Apparatur und Arbeitsweise.
- 2.) Der Gehalt an Aldehyd, Säure und Alkohol durch die Bestimmung der Carbonyl-, Säure- und Hydroxylzahl nach folgenden Methoden:

a.) Säurezahl-Bestimmung:

5 g der Probe werden mit etwa 50 ccm neutralem 96 %igen Toluolsprit gelöst und gegen Phenolphthalein mit 1 n Natronlauge titriert.

~~a = angewandte g Probe~~

b = verbrauchte ccm 1 n Natronlauge

$$\text{Säurezahl} = \frac{b}{a} \cdot 56,112.$$

Sollten ausnahmsweise so stark eigen gefärbte Produkte vorliegen, dass der Phenolphthaleinumschlag nicht zu erkennen ist, kann die Indikation auch mit Alkaliblauf oder die Titration nach elektrometrischen Methoden auf einen bestimmten pH-Wert erfolgen.

b.) Carbonylzahl-Bestimmung:

Erforderliche Lösungen.

- 1.) Hydroxylamin-Reagens: 40 g Hydroxylaminchlorhydrat werden mit 30 ccm Wasser gelöst, mit 300 ccm 95 %igen Alkohol (auch gemäss den Vergällungsvorschriften mit Benzol oder Toluol vergällter Sprit) gemischt und unter Rühren mit 600 ccm 0,5 n alkoholischer Natronlauge versetzt. Die Mischung wird mit 10 ccm Bromphenolblaulösung

000154

( siehe unter 2) versetzt und filtriert.

- 2.) Bromphenolblaulösung: 0,1 g Bromphenolblau wird mit 3 ccm 0,5 n Natronlauge bis zur völligen Lösung verrührt, worauf mit 25 ccm Wasser verdünnt wird.

Ausführung:

*Methylorange 1:10000* *help* *Abnahme* *Parke* *Leiden*

2 g der Probe ( bei carbonylarmen Produkten entsprechend mehr) werden im 150 ccm Erlanmeyerkolben mit 75 ccm Hydroxylamin-Reagens eine Stunde auf dem Dampfbad am Rückflusskühler erhitzt und nach dem Erkalten mit 0,5 n Salzsäure bis zum Farbumschlag nach grünlich-gelb titriert. - Gleichzeitig werden 75 ccm des Hydroxylamin-Reagens als Blindversuch ohne Substanzzugabe ebenso behandelt.

Sind für a g Probe im Hauptversuch b ccm 0,5 n Salzsäure und im Blindversuch c ccm 0,5 n Salzsäure verbraucht worden, so beträgt die

$$\text{Carbonylzahl} = \frac{c-b}{a} \cdot \frac{24,055}{2} = 28,56$$

Anmerkung: Bei stark dunklen Produkten können die Titrationsch. gegebenenfalls potentiometrisch erfolgen.

c.) Hydroxylzahl-Bestimmung.

In ein Reagenzrohr, das etwa in der Mitte nicht zu eng ausgezogen und abgeschnitten ist, werden nacheinander 1/25 Grammaequivalent des Alkohols und 1/20 Mol Essigsäureanhydrid (= 5 ccm = 5 g) eingewogen, worauf das Rohr noch soweit als möglich mit Pyridin (etwa 3 ccm) beschickt und abgeschmolzen wird. Das Rohr wird in Kupferblock ein. Stunde bei 120° gehalten und nach Abkühlung in eine bereits 20 ccm Pyridin enthaltende Pulverflasche ( von 1 Ltr. Inhalt mit eingeschlifffenen und gefetteten Stopfen) fallen gelassen, sodass es zerspringt und beide Flüssigkeiten sich mischen. Danach werden 15 ccm Wasser zugegeben und das Gemisch 15 Minuten stehen gelassen worauf 50 ccm neutralisierter Alkohol zugesetzt und mit 1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert wird. - Der Wirkungswert des Essigsäureanhydrids wird in gleicher Weise jedoch ohne Zugabe der Probe ermittelt.

a = angewandte g Probe

c = eingewogene g Essigsäureanhydrid

v = verbrauchte ccm 1 n Natronlauge

w = Wirkungswert des Essigsäureanhydrids, ausgedrückt in ccm 1 n Lauge für 1,0000 g Essigsäureanhydrid ( aus Blindversuch berechnet)

$$\text{Hydroxylzahl} = \frac{g \cdot W - V}{2} \cdot 56,112 + \text{Säurezahl}$$

Die ermittelten Zahlen werden auf die entsprechenden Verbindungen der vom Hersteller angegebenen Kettenlänge umgerechnet. Bei Abwesenheit von anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen (Ester, Äther, Säureanhydrid) muss der aus den Zahlen errechnete Sauerstoffgehalt mit dem in der Probe direkt bestimmten Sauerstoffgehalt (Vergleiche Zeitschrift für analyt. Chemie 119 (1939) S 245-263 und Berichte 73 (1940) S 391 ufg.) übereinstimmen. Gegebenenfalls muss dann auf solche Verbindungen geprüft und ihr Gehalt quantitativ bestimmt werden. Der Gehalt an Estern kann durch die Bestimmung der Verseifungszahl ermittelt werden, wobei natürlich auch die vorhandenen Säuren und Säureanhydride erfasst werden. Ebenso würden die bei Anwesenheit von Aldehyden bei der Verseifung durch die Cannizzarische Reaktion entstehenden Säuren mit erfasst werden. Durch Isolierung des nicht verseiften Anteils und erneute Bestimmung von dessen Carbonylzahl wird der Anteil an Carbonylverbindungen erfasst, der die Cannizzarische Reaktion nicht erlitten hat (grösstenteils also aus Ketonen besteht). Durch entsprechende Umrechnung lässt sich somit der bei der Durchführung der Verseifungszahl durch Cannizzaro'sche Umlagerung neu entstandene Anteil Säure ermitteln. Die Esterzahl ergibt sich dann aus Verseifungszahl - (Säurezahl + Säurezahl der durch Cannizzaro-reaktion neu entstandenen Säuren).

Bei Anwesenheit von Säureanhydriden würden sowohl die Säurezahl als auch die Esterzahl je um die Hälfte des vorhandenen Anhydrids zu hoch gefunden werden, wenn die Bestimmung der Säurezahl nach der üblichen oben angegebenen Methode erfolgt.

Wir fahren deshalb daneben noch eine Bestimmung der Säurezahl in Pyridinlösung nach folgender Vorschrift aus:

3-5 g der Probe werden mit etwa 50 ccm Pyridin warm gelöst, mit 15 ccm Wasser versetzt und etwa 5 Minuten am Rückflusskühler im schwachen Sieden erhalten, worauf abgekühlt, mit etwa 50 ccm neutralem Toluol, verdünnt und mit 1 n Lauge gegen Phenolphthalein titriert wird. - Der Laugeverbrauch wird in Säurezahl umgerechnet und entspricht dem Gehalt an freien Säuren einschliesslich Säureanhydriden. Dadurch wird die vorhandene Säure und das ganze Anhydrid erfasst. Die Differenz gegen die übliche S.Z. ergibt mit 2 multipliziert die dem Anhydrid entsprechende Säurezahl.

Erreicht der Sauerstoffgehalt der so ermittelten Verbindungen (freie Säuren, Säureanhydride, Ester, Aldehyde, Ketone und Alkohole) in seiner Summe nicht den direkt bestimmten Sauerstoffgehalt, so kann der Unterschied nur noch durch die Anwesenheit von Äthern bedingt sein.

Ein Gehalt an Paraffinen kann, wenn nötig nach folgender Vorschrift bestimmt werden:

Etwa 60 g des Fettalkohols werden mit etwa 200 ccm Petroläther (Kp. 30-50°) gelöst, über Nacht mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Aus dem Filtrat wird der Petroläther auf dem Wasserbad verjagt und der Rückstand in einem Kolben unter Durchsaugen eines geringen, getrockneten Luftstroms bei einem Luftdruck von 20-30 mm Quecksilbersäule 1/2 Stunde im Wasserbad von 60° von den letzten Petrolätherresten befreit.

50 g des so getrockneten Fettalkohols, dessen Hydroxylzahl zu H bestimmt sei, werden in 200 ccm absolutem - mit metallischem Natrium getrocknetem - Äther gelöst. Zu dieser in einem Rührkessel befindlichen Lösung wird bei 10-15° C innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von H · O, 119 g Chlorsulfonsäure (in H · O, 119 · 1,3 ccm absolutem Äther gelöst) eintropfen gelassen, wonach mit etwa 10 ccm absolutem Äther nachgespült wird. Nachdem die Mischung noch 20 Minuten bei 10-15°C nachgerührt wurde, wird sie in eine Mischung von 100 g Eis, 100 ccm Wasser, 2 · H · O, 119 ccm 10 n Natronlauge eingerührt und mit Äther nachgespült. Sollte die entstehende Emulsion gegen Brillantgelpapier nicht alkalisch reagieren, so ist noch eine entsprechende Menge Natronlauge nachzusetzen. Die Mischung wird mit Hilfe von 100 ccm Toluolsprit in einen Scheidetrichter übergespült und 6 mal nacheinander mit je 150 ccm Petroläther (Kp. 30-50°C) ausgeschüttelt. Die verbleibenden Petrolätherauszüge werden noch einmal mit einem Gemisch von 40 ccm Toluolsprit und 60 ccm Wasser gewaschen, auf dem Wasserbad unter gelindem Sieden auf etwa 50 ccm eingeengt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Aus dem Filtrat wird der Petroläther im Wasserbad verjagt und der Rückstand unter Durchsaugen eines geringen getrockneten Luftstromes bei einem Luftdruck von 20 - 30 mm Quecksilbersäule eine 1/2 Stunde im Wasserbad von 60° C erhitzt und gewogen.

Der erhaltene Rückstand enthält neben den Paraffinen fast immer noch unsulfurierte sauerstoffhaltige Verbindungen, deren Menge aus dem Sauerstoffgehalt des Rückstands zu berechnen ist. Hierzu wird 700000/.

000157

-5-

Rückstand durch Elementaranalyse der Gehalt an C und H und somit an Sauerstoff bestimmt.

Der gefundene Sauerstoffgehalt wird mit Hilfe der angegebenen Kettenlänge auf Alkohol bzw. Aldehyd umgerechnet und vom gefundenen Unsulfierten abgezogen. Der Rest drückt den Gehalt an Paraffinen aus.

*Handwritten signature or initials*

Abteilung 51  
Dr. ... / Lew.  
16.1.1940.  
4 Ex.

000158

Ueber Alkohole und Fettsauren der Rumpchemie.

4.) Alkohol - Kohlenwasserstoff - Gemisch, erhalten  
am 10. Januar 1940.

I. Eigenschaften des Alkohols.

13,5 kg gelb gefärbtes, dünnflüssiges Oel, das einen starken Geruch nach Benzol-K.-Wen und niederen Fettalkoholen zeigt.

Kennzahlen :

SZ: 0,8; VZ: 11; OHZ: 165,5; COZ: 10; JZ: 15,7; Mol.-Gew. 165;  
C = 79,6 % ; H = 13,9 % ; O ber. 6,5 %.

Theoret. Sauerstoffgehalt nach der OHZ :	4,73 %
" " " " COZ :	0,29 %
" " " " VZ :	0,31 %
" " " " OHZ, VZ, ) und COZ :	5,33 %

Schlussfolgerung :

Im H<sub>4</sub>-Gemisch liegen rund 73 % des vorhandenen Sauerstoffs als Alkohol vor. Etwa 18 % des Sauerstoffes sind weder durch die OHZ-, COZ-, oder VZ-Bestimmung erfasst worden.



Kennzahlen :

000159

Nr.	C-Kette	CHZ:		SZ:	VZ:	COZ:	J-Z:	C:	H:	Sauerstoff :			
		gef.	theor.							ber. aus C,H	ber. aus Oz	ber. durch u.h. -	des Best.er mittel. ten C- Geh.
6	11	312,5	326	0,5	2,8	0	0	76,86	13,72	9,42	9,92	-	94,6
7	12	290	301	0,5	7,1	0	0,7	77,07	13,60	9,33	8,29	=	88,8
8	14	240	262	0,4	5,1	0	-1,7	78,5	13,96	7,49	6,87	=	91,6
9	15	223	246	0,4	6,1	0	0,4	79,33	13,84	6,83	6,37	=	93,5
11	16	227	231	0,5	4,0	0,2	3,0	79,50	13,87	6,63	6,48	=	97,8
12	13	276,5	280	0	4,3	5,3	0	78,05	13,87	8,08	7,90	=	97,8
13	14	254	262	0,5	3,1		2,0	78,83	13,8	7,29	7,27	=	99,9
14	15	237	246	0,6	4,7	1,3	2,3	79,10	13,97	7,03	6,78	=	96,5

Siedeverhalten :

Nr.	C-Kette	Siedepunkt : °C		Schmelzpunkt: °C.		
		gef. :	theor..	gef. Steig.- Sm.	erst.- T.	theor.
6	11	2,4 %	108-121/11 mm	131/15	-	-
		96,4 %	121-129/ "	-	-	-
		1,2 %	üb. 129/ "	-	-	-
7	12	6,0 %	132-136/12 mm	143,2/15	-	-
		91,2 %	136-141/ "	-	-	-
		2,8 %	üb. 141/ "	-	-	-
8	14	3,2 %	120-147/12 mm	167/14	20,7	14,0
		94,0 %	147-163/ "	-	-	35
		2,8 %	üb. 163/ "	-	-	-

Nr.	C-Kette	Siedepunkt: ° C.			Schmelzpunkt: ° C.		
		gef. :	theor.	gef.	Erst.-	theor.	
				Steig.-	P.	Sm.	
9	15	6,2 %	145-164,5/12 mm	?	25	20	45,5
		92,4 %	164,5-173/ "				
		1,4 %	üb. 173/ "				
11	16	5,0 %	110-135/1 mm	183/9,5	33-33,5	27,5	49,5
		92,0 %	135-147/ "				
		3,0 %	üb. 147/ "				
12	13		144-146/12 mm	155,5/15	-	-	30,5
3	14	4,0 %	151-155/12 mm	160/10			38
		94,0 %	155-174,5/12 mm				
		2,0 %	üb. 174,5/ "				
14	15	5,0 %	166-170/12 mm	?			45,5
		92,0 %	170-193/ "				
		3,0 %	üb. 193/ "				

### Sulfonate.

Die Sulfonate sind sämtlich farblose, in der Wärme klar wasserlösliche Pulver. Die Sulfonate aus C<sub>14</sub> und C<sub>15</sub>-Alkoholen ergeben wässrige Lösungen, die sich in der Kälte trüben.

Die beiden Sulfonate aus C<sub>14</sub> u. C<sub>15</sub>-Alkoholen besitzen ein dem normalen Fettalkohol-Sulfonat etwa gleichwertiges Wasch- und Schaumvermögen. Das Waschvermögen des Sulfonates aus C<sub>12</sub>-Alkohol ist geringer als das der beiden vorerwähnten Sulfonate, und dasjenige aus C<sub>11</sub>-Alkohol ist bedeutend geringer.

Das Schaum- und Netzvermögen sämtlicher Sulfonate ist gut. Der Schaum ist bei den Sulfonaten aus C<sub>14</sub> u. C<sub>15</sub>-Alkoholen gut und bei denjenigen aus C<sub>12</sub> u. C<sub>11</sub>-Alkoholen weniger gut beständig.

III. Natronseifen.

Die Alkohole lassen sich sämtlich in fast theoretischer Ausbeute in die entsprechenden Fettsäuren überführen.

Keinzzahlen der Fettsäuren :

Nr.	C-Kette	SZ:	VZ:	SZ: theor.	SZ nach d. SZ:	UV: %
6	11	294	299	302	289	0,3
7	12	291,5	288,5	280	275	0,3
8	14	247	251	246	226	0,3
9	15	231	236	232	211	0,5
11	16	216,5	217	219	215	1,2
13	14	243	244	246	239	0,8
14	15	230	236	232	224	1,4

Siedeverhalten :

Nr.	C-Kette	Siedebereich ° C mm.	Schmp. ° C.
6	11	137-140/2	-
7	12	137-141/1	24,5
8	14	171-174/3,5	33
9	15	170-173/1,5	36
11	16	180-184/2,5	45,5
13	14	143-146/0,4	33
14	15	155-160/1,2	34

- 5 -

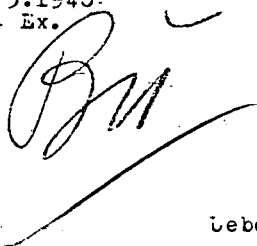
Die Natronseifen aus den C<sub>11</sub> u. C<sub>12</sub>-alkoholen verfügen über geringe Schaum- und Waschwirkung.

Die Natronseifen aus den C<sub>14</sub> - C<sub>15</sub> u. C<sub>16</sub>-alkoholen haben dagegen ein vorzügliches Wasch- und Schaumvermögen. Das Netzvermögen ist befriedigend.

Sämtliche Seifen besitzen einen teils schwachen, teils stärkeren unangenehmen Geruch, der mit diesen Seifen gewaschenen Händen lange anhaftet.

Abteilung 51  
M. M. M. / Lew.  
16.3.1940.  
4 Ex.

000163



Ueber Alkohole und Fettsauren der Ruhrchemie.

1. Eigenschaften des Alkohols.

Nr.	Eingang:	C-Kette:	Menge : g	aeussere Beschaffen- heit :
6	29.1.40	11	ca. 2 000	farbl.; flüssig
7	" " "	12	" 800	" "
8	" " "	14	" 1 200	" ; fest-kristal- lin.
9	" " "	15	" 800	" " "
11	5.2.40	16	" 750	" " "
<del>12</del>	<del>12.2.40</del>	<del>13</del>	<del>" 750</del>	<del>" ; flüssig</del>
13	12.2.40	14	" 850	" ; fest-krist.
14	12.2.40	15	" 1600	" " "

Siedeanalyse :

ansatz : 250 g.

Fr.	Siedepunkt °C bei 760 mm	Ausbeute g	Gew. %	OHZ:	JZ:	Prim. Alkohole C-Kette theor.	OHZ: theor.	Norm-K-We C-Kette
1	85-135	20,0	8,-	17,2	29,7	ca. C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>	ca. 844	ca. C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>
2	135-145	17,0	6,8			" C <sub>5</sub>	"	" C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>
3	145-160	12,7	5,0			" C <sub>5</sub>	"	" C <sub>9</sub>
4	160-175	10,5	4,2			" C <sub>6</sub>	"	" C <sub>9</sub>
5	175-190	11,5	4,6			" C <sub>7</sub> (C <sub>8</sub> )	"	" C <sub>10</sub>
6	190-205	23,0	9,2			" (C <sub>7</sub> )C <sub>8</sub>	"	" C <sub>10</sub> -11
7	205-215	31,0	12,4	251	7,6	" (C <sub>8</sub> )C <sub>9</sub>	389	" C <sub>11</sub>
	215-225	19,5	7,8			" C <sub>9</sub> (C <sub>10</sub> )	"	" C <sub>12</sub>
-8	85-225	145,2	58,0			" C <sub>9</sub>	"	" C <sub>7</sub> -C <sub>12</sub>
9	225-233	17,5	7,0			" (C <sub>9</sub> )C <sub>10</sub>	"	" C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub>
10	233-260	14,0	5,6			" C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	"	" C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub>
9+10	225-260	31,5	12,6			" C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	"	" C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>
11	260-290	14,5	5,8	255	5,9	" C <sub>11</sub> -C <sub>13</sub>	301	" C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub>
12	290-320	7,5	3,0			" C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub>	"	" C <sub>17</sub> -C <sub>18</sub>
13	320-245	7,5	3,0			" C <sub>16</sub> -C <sub>17</sub>	"	" C <sub>19</sub> -C <sub>20</sub>
14	345-365	13,5	5,4	186	5,0	" C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>	207	" C <sub>21</sub>
15	365-395	12,0	4,8			" C <sub>19</sub> -C <sub>20</sub>	"	" C <sub>22</sub> -C <sub>24</sub>
16	395-415	14,0	5,6	160	10,4	" C <sub>20</sub>	188	üb. C <sub>24</sub>
11-16	260-415	69,0	27,6			" C <sub>11</sub> -C <sub>20</sub>		
17	über 415	5,0	2,0			über C <sub>20</sub>		

+) Die Fraktionierung wurde in einer kleinen Kolonne (n. Vigreux) - 400 x 35 mm - vorgenommen; ab Frakt. 10 wurde im Vacuum bei 15 mm destilliert.

Schlussfolgerung:

Aus Kennzahlen und Siedeanalyse ist zu erkennen, dass sich die Alkohole in den höheren Fraktionen anreichern. Eine vollkommene Trennung der Alkohole von den Kohlenwasserstoffen durch eine fraktionierte Destillation des vorliegenden Gemisches ist nicht möglich.

II. Sulfonat.

a) Gesamt-Gemisch.

Sulfonierte Anteile des Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gesamtmisches : ca. 54 %  
 Unsulfierter Anteil : 46 %.

C:	H:	O.S:	SZ:	JZ:	Ausgangs- JZ:
81,4	13,7	42,2	1,7	15	15,7

125 g des Unsulfierten wurden aus einer 1/2 m hohen Füllkörperkolonne fractioniert destilliert.

Frakt.	g	%	Sdp. b. 12 mm	Sdp. b. 760 mm	ungefähre C-Kette nach d. Sdp.
1	17	16,6	32-42°	140-153°	C <sub>9</sub>
2	18	14,4	42-62°	153-177°	C <sub>10</sub>
3	19	15,2	62-76°	177-196°	C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>
4	21	16,8	76-98-106°	196-211-234°	C <sub>11</sub> -C <sub>13</sub>
5	43	34,4	<u>Rückstand wurde aus einer Stichelkolonne weiter destilliert.</u>		
	118	97,4			
1	10		122-164°	252-301°	C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub>
2	9		164-215°	301-357°	C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>
3	22		Endrückstand		über C <sub>21</sub>

Das Sulfonat war ein farbloses, klar wasserlösliches trockenes Pulver, das ein befriedigendes Schaum- und Netzvermögen besitzt, dagegen aber einen nur geringen Wascheffekt zeigt.

- b) Fraktion 220 - 395° ( ca. 45 % des Ges.-Gemisches )  
OHZ: 250.

Sulfonierter Anteil : 85 %  
 Unsulfonierter " : 15 %

OHZ: 8,9      SZ: 1,7

Siedeverhalten von 15 g des Unsulfierten.

Frakt.	g	%	Sdp. b. 15 mm	Sdp. 760 mm	C-Kette n. Sdp.
1	3	20	123-140°	249-269°	C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub>
2	3	20	(140-160)176°	269-292-312°	C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub>
3	7	46,7	176-270°	312-416°	C <sub>18</sub> ca. C <sub>2</sub>
4	1	6,6			
	14	93,4			

Das Sulfonat war ein schwach gelb gefärbtes, schüttiges, klar wasserlösliches Pulver, dessen Waschvermögen ebenfalls unbefriedigend war. Schaum- und Netzvermögen waren gut.

### III. Natronseife.

#### a) Gesamt-Gemisch.

Die aus dem Alkohol-K.W.-Gesamtgemisch in einer Ausbeute von 52 % gewonnene Fettsäure war flüssig und zeigte neben dem Fettsäuregeruch einen schwachen, unangenehmen Beigeruch.



900185

- 5 -

Kp.: 1,5 110-234°, SZ: 296, VZ: 304, JZ: 0, UV: 2,8 %.

Siedeanalyse :

Ansatz : 150 ccm.

Fract.	Siedebereich °C, mm	ccm	%	SZ:
1	110-121/1,5	46	30,6	260
2	121-132/1,5	32	21,3	332
3	132-152/1,5	20	13,3	304
4	152-185/1,5	16	10,6	262
5	185-234/1,5	29	19,3	209
Rückst.		7	4,6	168

Die Katronseife besitzt in Konzentrationen, die für textilistische Zwecke in Frage kommen, ein geringes Schaum-, Netz- und Lösungsvermögen.

b) Fraktion 220 - 395° ( ca. 45 % des Ges.-Gemisches)  
— OZ: 250.

Die aus der Alkohol-K.-F.-Fraktion in einer Ausbeute von 82 % hergestellte Fettsäure war ebenfalls flüssig und besaß einen unangenehmen Leigeruch.

Kp.: 1,5 120-230°, SZ: 273, VZ: 276, JZ: 1,3, UV: 3,5 %.

Die Katronseife besitzt ein befriedigendes Reinigungsvermögen, in der Waschwirkung erreicht die Seife jedoch Kern- und Hartfettseife nicht ganz.

7000168

- 6 -

Das Schaum- und Netzvermögen ist in Konzentrationen, die für textilistische Zwecke in Frage kommen, gering.

Stückseife ist beim Handwaschversuch ausreichend im Schaum- und Reinigungsvermögen. Die Seife und die gewaschenen Hände besitzen jedoch einen unangenehmen, stark anhaftenden Geruch.

900169

Herrn Dr. Landgraf,  
" Dr. Fritzsche.

---

Betr.: Dicköl als Dieselölzusatz.

Auf Veranlassung von Hagemann soll versucht werden, ob sich sauerstoffhaltige Zusätze zu Dieselölen günstig verhalten. Wir wären in der Lage derartige sauerstoffhaltige Produkte mittels der Oxo-Synthese zu erzeugen. G. fordert werden folgende Eigenschaften:

- 1.) Flammpunkt über  $200^{\circ}$ ,
- 2.) Viskosität etwa um  $8^{\circ}E$  bei  $50^{\circ}C$ ,
- 3.) Stockpunkt nicht über  $0^{\circ}$ .

Zunächst ist an die Benutzung der Dicköle gedacht, welche bei der Alkohol-Synthese anfallen. Da aber die Mengen dieser Nebenprodukte ~~inzwischen~~ inzwischen unerheblich gering geworden sind, so müsste man willkürlich Dicköle erzeugen, wie ich bereits wiederholt vorgeschlagen habe. Diese Versuche sind aber bisher noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen gelangt, weder unter Druck noch bei gewöhnlichem Druck.

Wir ~~müssten~~ sollten daher erneut versuchen, Dicköle aus Rohaldehyden herzustellen, und zwar aus Crackbenzin. Man kann dann nachher das Benzin grob abdestillieren und ein Teil des Neutralöles bei dem sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukt belassen, sofern nicht der Flammpunkt dadurch herabgesetzt wird.

Über die Einzelheiten zur Umwandlung der Aldehyde in höhermolekulare Verbindungen verweise ich auf meine früheren Schreiben.

Ddr.: BU,  
Han.

900170

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Oberh.-Holtz, den 12. April 1940  
Abtlg. Fl. Rec./F&M.

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

---

Beit.: 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 dicköhlhaltige 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.-Holten, den 29. Februar 1940  
RB Abt. BVA Roe/Rda.-

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Arbeitsgebiet:

Während Ihrer Abwesenheit hat Herr Dr. Schenk die Mitteldruck-Synthese vollständig übernommen und weiter ausgebaut. Ich würde es für zweckmässig halten, wenn Herr Dr. Schenk die Mitteldrucksynthese auch weiterhin bearbeiten würde. Ihr Arbeitsgebiet würde die halbtechnische Durchführung der Oxo-Synthese darstellen, zumal auf diesem Gebiete die Entwicklung ~~stark zurückgeblieben ist.~~

Im folgenden stelle ich die wichtigsten Punkte Ihres Arbeitsgebietes zusammen:

A) Belegschaft.

- 1.) Die Mannschaftseinteilung ist neu vorzunehmen. Es wird nützlich sein, für die nächtliche Überwachung zwei Vorarbeiter zu ernennen. Für die Versuchs-Überwachung stehen zur Verfügung:

Jacob, Hanisch, Müller.

- 2.) Es ist rechtzeitig festzustellen, ob die Belegschaft durch Neueinstellungen verstärkt werden muss, z.B. für Gasanalysen, Destillation, usw.

B) Halbtechnische Arbeiten

- 1.) Das wichtigste wäre, dass möglichst schnell der 6 m-Hochdruckofen in Betrieb genommen wird. Einzelheiten darüber habe ich bereits Hanisch und Müller mitgeteilt.
- 2.) Sodann ist endlich der 70 Liter-Autoklav betriebsfertig zu machen und in Gebrauch zu nehmen.
- 3.) Die Destillier-Einrichtungen sind auf den nötigen Stand zu bringen, insbesondere durch weiteren Ausbau, auch ist hier eine neue Einteilung der Bedienung erforderlich (Kraus).

- 4.) Es sind die Unterlagen für eine neue grössere halbt Technische Oxo-Anlage auszuarbeiten. Es ist zu prüfen, ob diese Anlage in der Erweiterung des Gebläsehauses untergebracht werden kann; siehe hierzu meine Zeichnung mit Einteilung sowie den nachstehenden Briefwechsel.

Über die grundsätzliche Anordnung der Apparate siehe die beiliegende Skizze.

Es ist überschlägig festzustellen, welche Erweiterung Ihre Belegschaft für die Inbetriebnahme einer derartigen Anlage benötigt.

Die Grösse der neuen Anlage soll so bemessen sein, dass sie ungefähr die tägliche Produktion des neuen Mittel- druckofens verarbeiten kann. Dabei kann jedoch der Durchsatz der einzelnen Geräte um ein Vielfaches grösser sein, da man ja diese Geräte chargenweise nur an einzelnen Tagen zu betreiben braucht. Massgebend für die Grösse der Hochdruck-Syntheseröhre dürfte bis auf weiteres die Leistung unseres 20 cbm-Kompressors sein, der die maximale Gasleistung unter hohem Druck für uns zur Zeit darstellt.

- 5.) Sowohl für die bereits vorhandenen Hochdruck-Syntheseröhre als auch für die geplante Neuanlage ist die Beschaffung genügend grosser Hochdruck-Gasumlaufpumpen, z.B. von Hofer, vorzubereiten. Die Beschaffung derartiger Umlaufpumpen würde unsere Kompressoren besser entlasten.
- 6.) Es sind die in Ihrem damaligen Entwurf vorgesehenen, aber bisher nicht zur Ausführung gekommenen Apparateteile noch zu besorgen, welche erforderlich sind, um Propylen und ähnliche gasförmige Olefine verarbeiten zu können.
- 7.) Die drei anderen bereits aufgestellten Steigrohröfen sind nach und nach ebenfalls fertigzustellen. Zunächst ist der am weitesten aussenstehende Steigrohröfen in Betrieb zu nehmen, und zwar ist dieser Ofen für die Durchführung von Hydrierungen gedacht (Herstellung von Cetan, von Alkohölen, usw.).

In den beiden anderen Steigrohröfen sind die Versuche über die Nass-Synthese mittels Eisenkatalysatoren wieder aufzunehmen.

7) 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 Autoklaven Einsatz 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 halb technischen 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 Nickel-Bildung:

Abhängigkeit von der Kator-Menge,  
Kator-Zusammensetzung,  
Druck,  
Temperatur,  
Apparatetiefe,  
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).

- 4.) Wie gross ist die Reaktionswärme?  
Ermittlung aus den experimentellen Ergebnissen sowie durch Bereicherung.
- 5.) Präparative Verstellung von Aldehyden, Alkoholen, Dickölen usw. für die Weiterverarbeitung.
- a) aus höheren Krackolefinen,  
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 Isohexan 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 Druckerhitzung unter verschiedenen Bedingungen: verschiedene Drücke, Temperaturen und Dauer, verschiedene Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisse, in inerter Gas-Atmosphäre ( $N_2$ ), in Gegenwart von Kobalt- oder Eisenkatalysatoren, in Gegenwart von besonderen Katalysatoren.
- 7.) Willkürliche Überführung der gesamten Aldehydausbeut 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 physikalischer Veränderung der Friedländeraldehyde zur Ausführung der eigentlichen Dickölbildung.

Ddr.: Bü, ✓  
Han,  
Schn.

gez. Roelen

000176

*Bm*

Oberh.-Holten, den 14. Februar 1940  
RB Abt. BVA Roe/Hdm.-

Über die Synthese von Aldehyden und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen, ausgehend von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

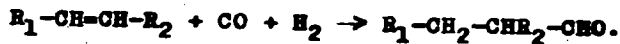
(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Ruhrbenzin A.-G. Oberh.-Holten.)

- 1.) Es ist bereits bekannt, aus Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd mittels Aluminiumchlorid Aldehyde und andere sauerstoffhaltige Verbindungen erstustellen. Hierbei wird das Kohlenoxyd in eine Kohlenstoff - Wasserstoff - Bindung eingelagert, nach:

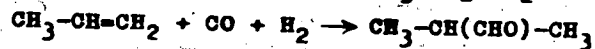
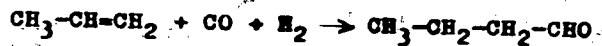


Diese Reaktion führt aber nur in bestimmten Fällen zu einem einheitlichen Aldehyd, z.B. von Benzol zu Benzaldehyd (Gattermann). In der aliphatischen Reihe dagegen entstehen vorwiegend andersartige Nebenprodukte (Hopff).

- 2.) Es wurde nun gefunden, dass olefinische Doppelbindungen bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Katalysatoren Kohlenoxyd und Wasserstoff anlagern. Hierbei nimmt jede Doppelbindung ein Mol Kohlenoxyd und ein Mol Wasserstoff auf, und es entsteht aus dem Olefin der nächsthöhere Aldehyd, nach:



Das Kohlenoxyd lagert sich teils an das eine und teils an das andere Kohlenstoffatom der Doppelbindung an. Aus unsymmetrischen Olefinen erhält man daher die beiden Isomeren. Beispielsweise entstehen aus Propylen n-Butyraldehyd und iso-Butyraldehyd:



Das Mengenverhältnis der beiden Isomeren wird von den Reaktionsbedingungen beeinflusst.

Es wurde weiter gefunden, dass Kohlenoxyd und Wasserstoff statt mit je einem auch mit zwei Molekülen Olefin zusammenzutreten können und dabei statt des Aldehyds das betreffende Keton bilden, nach:



Beispielsweise erhält man bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Äthylen ausser Propylaldehyd auch Dimethylketon. Auch hierbei ist das Mengenverhältnis dieser beiden Reaktionsprodukte abhängig von den Reaktionsbedingungen.

In der geschilderten Weise lassen sich Olefine der verschiedensten Art in die nächst höheren Aldehyde überführen. So z.B. konnten wir Aldehyde herstellen u.a. aus folgenden olefinischen Körpern:

Äthylen,  
Acetylen,  
Propylen,  
Butylen,  
höhere Primärolefine aus der Kohlenoxydhydrierung,  
durch Cracken erhaltene Olefine,  
~~durch Polymerisation entstandene Olefine,~~  
Isococlen,  
olefinische Schmieröle,  
Oleinalkohole,  
Ölsäure,  
Leinöl,  
Terpentinöl  
Kautschuk,  
Styrol,  
Cyclohexen,  
usw. usw.

Man kann also annehmen, dass es sich um eine allgemein anwendbare Reaktion handelt, welche <sup>VON</sup> Olefinen zu Oxoverbindungen führt.

3.) Als Katalysatoren für die neue Reaktion haben sich Metalle der Eisengruppe (Fe, Co, Ni) als geeignet erwiesen, insbe-

sondere in feinverteilter bzw. aktivierter Form. Unspezifische Katalysatoren, wie z.B. Aktivkohle, sind völlig unwirksam.

In sehr geringem Umfange verläuft die Reaktion bereits bei gewöhnlichem Druck. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt jedoch mit steigendem Druck sehr rasch zu. Bei Drücken von 100 atü und mehr, z.B. bei 400 atü, erzielen wir Bauzeitausbeuten, welche sich technisch verwerten lassen.

Der Temperaturbereich, in welchem die Umsetzungen erfolgen, liegt bemerkenswert niedrig. Die tiefste Temperatur, bei welcher wir Wassergas an Kohlen anlagern konnten, lag bei etwa 40°. Wie allgemein, so ist auch in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit ausser von der Temperatur auch von der Aktivität des Katalysators abhängig. Mit hochaktiven Katalysatoren erzielen wir befriedigende Umsätze bei 80 bis 120°. Mit anderen Katalysatoren liegen die Reaktionstemperaturen etwas höher, z.B. bei 140° bis 160°.

Die Aldehydsynthese aus Olefin, Kohlenoxyd und Wasserstoff verläuft im übrigen ähnlich wie die Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff am günstigsten in einem ganz bestimmten Temperaturbereich. Ist die Temperatur zu niedrig, so ist der Umsatz zu gering. Ist die Temperatur zu hoch, so treten Nebenreaktionen ein. Bei der Kohlenwasserstoff-Synthese entsteht Methan durch Kohlenoxyd-Hydrierung. Bei der Aldehydsynthese entstehen gesättigte Verbindungen durch Olefin-Hydrierung und Alkohole durch Aldehyd-Hydrierung. Im Gegensatz zur Kohlenwasserstoff-Synthese, bei welcher der günstigste Temperaturbereich sehr eng ist und beispielsweise nur etwa 5° beträgt, ist jedoch der ausnutzbare Temperaturbereich bei der Aldehyd-Synthese grösser und beträgt etwa 30 bis 50°.

Die Aldehyd-Synthese aus Olefin, Kohlenoxyd und Wasserstoff ist stark exotherm. Da die Reaktionstemperatur ausser dem innerhalb bestimmter Grenzen gehalten werden muss, so ist bei der Durchführung der Reaktion für eine gute Wärmeabfuhr Sorge zu tragen. Da die Reaktion unter hohem Druck

und bei relativ niedrigen Temperaturen ausgeführt wird, so bietet die Beherrschung der Reaktionstemperatur keine Schwierigkeiten.

Die Durchführung der Reaktion ist apparativ auf die verschiedenste Weise möglich. Äthylen und Wassergas lassen sich leicht umsetzen, indem man das Gasgemisch über den fest angeordneten Katalysator schiebt, welcher sich zwecks Wärmeabfuhr in geeigneten Reaktionsräumen, z.B. in engen Rohren befindet. Olefine, welche unter den Reaktionsbedingungen flüssig sind, lassen sich vorteilhaft derart umsetzen, dass man den Katalysator in diesen Olefinen aufschlämmt und die Suspension dann mit Wassergas behandelt. Man kann aber auch die flüssigen Olefine über eine fest angeordnete Katalysatorschicht rieseln lassen, welche gleichseitig von Kohlenoxyd und Wasserstoff durchströmt wird. Alle drei Ausführungsformen konnten wir ohne Schwierigkeit verwirklichen.

Die Aufnahme von Kohlenoxyd und Wasserstoff erfolgt bei richtiger Wahl der Reaktionsbedingungen genau im stöchiometrischen Verhältnis 1:1:1. Gasförmige Nebenprodukte, wie Methan oder dergleichen, entstehen nicht. Daher kann man das zur Anlagerung verwendete Wassergas im Kreislauf führen, bis die Anreicherung der Inerten zu gross wird.

- 4.) Bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine können verschiedene Nebenreaktionen eintreten. Beispielsweise können die Reaktionsprodukte je nach den Bedingungen mehr oder weniger Metall, herrührend aus dem Katalysator, gelöst enthalten, z.B. in Form von Karbonylverbindungen. Die Befreiung der Reaktionsprodukte von dem gelösten Metall gelingt leicht, wie wir gefunden haben, durch Behandeln derselben mit verdünnten Säuren, sauren Salzen, Sulfiden oder dergleichen. Unter bestimmten Bedingungen werden die Aldehyde erfahrungsgemäss durch eine derartige Behandlung nicht verändert. Wie bereits erwähnt, können als Nebenreaktionen ferner eintreten die Hydrierung der Olefine zu gesättigten Verbindungen, sowie der Aldehyde zu Alkoholen. Erfahrungsgemäss ist dies aber nur dann

der Fall, wenn die Reaktionstemperatur zu hoch liegt. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang, dass reiner Wasserstoff unter den Bedingungen der Oxo-Synthese (also z.B. bei  $100^{\circ}$ , 150 atü und mit Kobaltkatalysator) Olefin-Kohlenwasserstoffe bei wesentlich niedrigeren Temperaturen zu hydrieren vermag, als diejenigen, bei welchen in Gegenwart von Kohlenoxyd die Oxo-Synthese eintritt. Man muss also annehmen, dass das Kohlenoxyd den Katalysator belegt und für die Olefin-Hydrierung unwirksam macht. Schliesslich neigen die Aldehyde dazu, bereits während der Synthese höhermolekulare Stoffe zu bilden, wie z.B. Polymere, Aldole, Ester und d. glichen. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen lässt sich jedoch die Bildung derartiger Nebenprodukte bis auf unerhebliche Mengen vermeiden.

- 5.) Es ist bekannt, dass man Aldehyde mit grosser Leichtigkeit zu Alkoholen reduzieren kann. Auf dem Wege über die Aldehyd-Synthese ist es daher leicht möglich, aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasserstoff die nächst höheren primären Alkohole herzustellen. Wie bereits erwähnt, tritt diese Alkoholbildung unter Umständen bereits während der Aldehyd-Synthese als Nebenreaktion ein. Zur Überführung von Olefinen in Alkohole kann man daher entweder so verfahren, dass man zunächst aus Olefin und Wassergas in erster Stufe Aldehyde herstellt und diese dann in einer zweiten Stufe mit Wasserstoff hydriert. Man kann aber auch aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasserstoff in einem Arbeitsgang Alkohole herstellen, wozu dann aber bereits so hohe Temperaturen erforderlich sind, dass eine beträchtliche Hydrierung von Olefin zur gesättigten Verbindung unvermeidlich wird. Die besten Ausbeuten an Alkohol erhält man daher beim zweistufigen Arbeiten. Hierbei sind die Ausbeuten ausgezeichnet. Mit geeigneten Katalysatoren kann man die erste und zweite Stufe der Alkohol-Herstellung mit dem gleichen Katalysator und natürlich auch in dem gleichen Gefäss durchführen. Bei der Hydrierung der aldehydischen Reaktionsprodukte werden die früher erwähnten, gelösten Metallverbindungen zerstört, wobei das Metall als solches wieder ausfällt. Geht man da-

her von irgendeinem reinen Olefin aus, so kann man, nach Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit nachfolgender Hydrierung, den Katalysator leicht vollständig abfiltrieren, und man erhält unmittelbar den reinen Alkohol, lediglich vermischt mit geringen Mengen höher siedender Nebenprodukte.

Die Herstellung von primären Alkoholen aus Olefinen gelingt auf diese Weise sehr einfach.

- 6.) Es ist bekannt, dass sich die Aldehyde sehr leicht zu Fettsäuren oxydieren lassen. Wir konnten dementsprechend aus unseren synthetischen Aldehyden durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff auf einfache Weise Fettsäuren herstellen. Bekanntlich nehmen die Aldehyde den Sauerstoff bereits bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig auf. Man kann daher die Oxydation zu Fettsäuren bei sehr niedrigen Temperaturen, z.B. unterhalb von  $40^{\circ}$  und ohne Katalysatoren, mit genügender Geschwindigkeit durchführen. Diese milden Bedingungen ermöglichen es, die Aldehyd-Oxydation in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen durchzuführen, ohne dass die letzteren angegriffen werden, was die Reinherstellung der Fettsäuren erleichtert.

- 7.) Von besonderem Interesse ist die Anwendung der Aldehyd-Synthese auf diejenigen olefinischen Kohlenwasserstoffe, welche bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds erhalten werden. Hierbei fallen die Olefin-Kohlenwasserstoffe bekanntlich ausnahmslos im Gemisch mit gesättigten Kohlenwasserstoffen an. Nun gibt es, wenn man von der  $\text{SO}_2$ -Extraktion absieht, bis jetzt keine einfache Arbeitsweise, um die Olefine aus diesem Gemisch rein abzutrennen. Man ist daher genötigt, für die Herstellung von Aldehyden, Alkoholen oder Fettsäuren von dem Gemisch der olefinischen und gesättigten Kohlenwasserstoffe auszugehen.

Wir haben gefunden, dass man durch folgende Arbeitsweise die Abtrennung der Reaktionsprodukte von den Paraffin-Kohlenwasserstoffen verhältnismässig einfach bewirken kann. Bei der Synthese wird der Olefin-Kohlenwasserstoff in die nächst höhere, homologe sauerstoffhaltige Verbindung über-

geführt. Dies ist mit einer so beträchtlichen Erhöhung des Siedepunktes verbunden, dass eine glatte Trennung durch Destillation möglich wird. Zu diesem Zweck wird das Ausgangs-Kohlenwasserstoffgemisch durch fraktionierte Destillation so zerlegt, dass nach der Reaktion der höchst siedende Kohlenwasserstoffanteil noch niedriger siedet, als die niedrigst siedenden Reaktionsprodukte. Am besten zerlegt man die Ausgangskohlenwasserstoffe einfach so, dass jede Fraktion nur eine Molekülgröße enthält. Dann sind die Siedelücken zwischen den Paraffin-Kohlenwasserstoffen und beispielsweise den Alkoholen und den Fettsäuren so hoch ( $40^{\circ}$  bis  $60^{\circ}$ ), dass neutralölfreie Reaktionsprodukte mit Leichtigkeit schon mit mässiger Fraktionierung erreicht werden.

- 8.) Durch die neue Synthese sind nicht nur allgemein Aldehyde, sondern auch zahlreiche aus diesen herstellbare Verbindungen der verschiedensten Art verhältnismässig leicht zugänglich geworden. Wir haben einige derselben bereits hergestellt. U.a. konnten wir, ausgehend von Kohlenoxyd und Wasserstoff - wobei zunächst das Kohlenoxyd katalytisch zu Olefinen hydriert wurde, welche anschliessend in Aldehyde und dann in Alkohole übergeführt wurden - eine lückenlose Reihe aliphatischer primärer Alkohole von  $C_3$  bis  $C_{20}$  herstellen.

gez. Roelen.



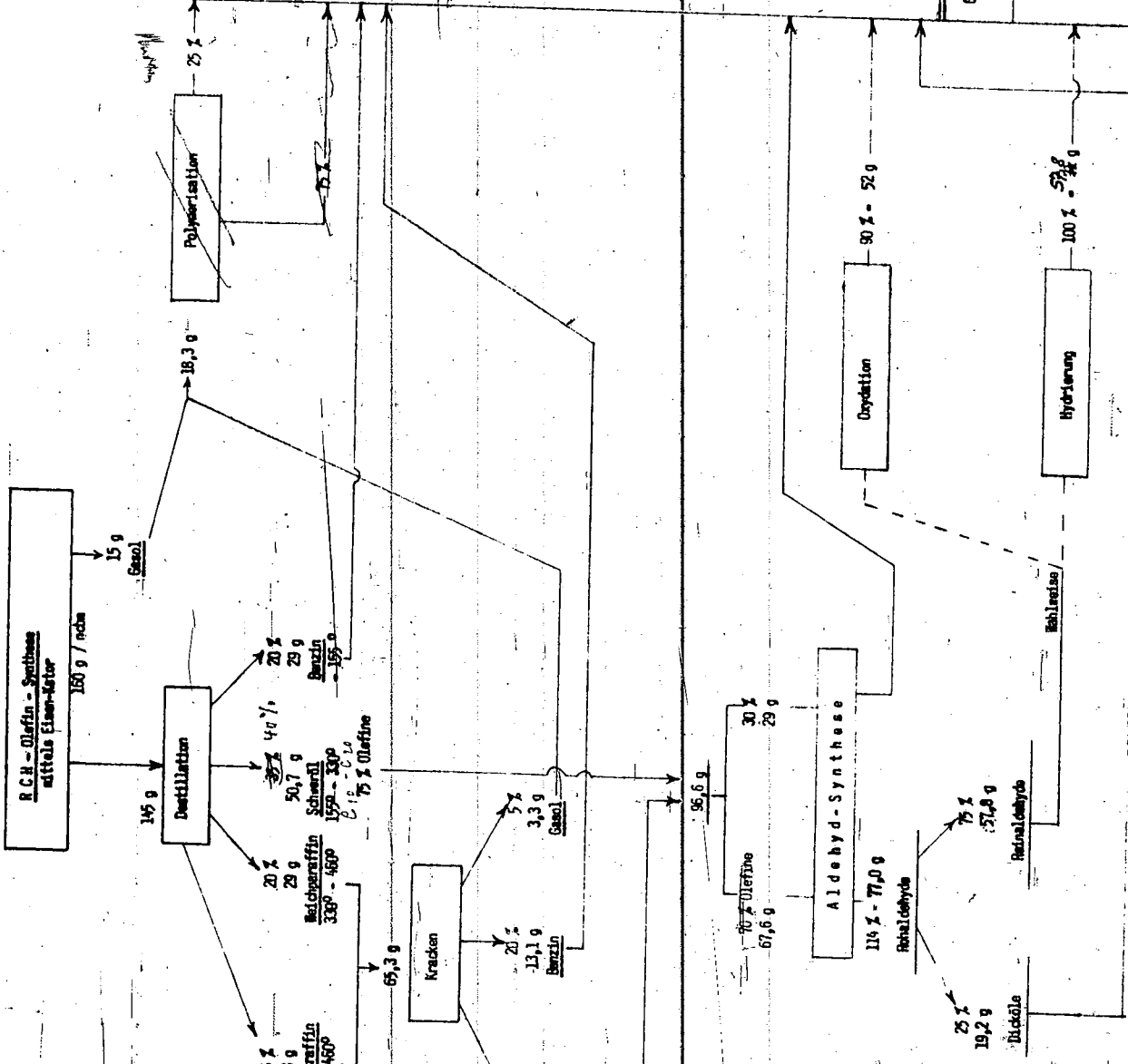
000183

62. C14 C15  
3K 2 L

612

Kalypn...  
30% Benzol  
15% Benzol  
30% Benzol

Benzin...  
70% Benzol  
10% Benzol  
20% Benzol



Gesamt-Ausbeute		%	
g		g	%
180,6	4,6	2,9	100,0
55,8	30,9	17,1	60,3
29,0	16,1	8,5	30,7
52,0	29,0	32,5	112,0
19,2	10,7	12,0	42,0
180,6	100,0	100,3	334,3

Produkte:	g/nchs	%	Jahrestonnen
Primär-Kohlenwasserstoffe	160	100	620 000
Treibgas	4,6	2,9	
Polymer-Benzol	13,1	8,2	
Primär-Benzol	29,0	18,1	
Krack-Benzol	13,1	8,2	
Gesamt-Benzol	55,8	34,8	
Diacetaldehyd	29	18,1	
Fettsäuren	52	32,5	200 000
Dickele	19,2	12,0	
Gesamt-Ausbeute	180,6	100,3	
Fettsäure	57,8	36,1	

Roe  
1.3.40

Oxosynthese von Alkoholen

Für die Herstellung von Alkoholen eines bestimmten C-Zahl ist es erforderlich, das Ausgangsmaterial so zu schneiden, daß der jeweilige Endpunkt der Siedelage des Schnittes mit dem Siedepunkt der geraden Kette zusammenfällt. Der Siedebeginn der Fraktion kann bis zu  $15^\circ$  tiefer gewählt werden, darf jedoch nicht unter den Siedepunkt der nächsten immer ein C-Atom kürzeren, geraden Kette fallen. Da die geradkettigen Olefine nur ca  $3-6^\circ$  tiefer siedem, als die <sup>gesättigten</sup> geraden Ketten mit gleicher Kohlenstoffzahl, sind möglichst enge Fraktionen erwünscht. Die Trennung der nach der Oxosynthese hergestellten Alkohole von den immer ein C-Atom weniger enthaltenden Nervalolen gelingt, alsdann ohne Schwierigkeiten, da die Siededifferenzen ca  $100-50^\circ$  betragen.

Beispiele

Alkohole	Fraktion	Sdp der n-1 Kette	Sdp der n-Alkohol
C <sub>6</sub>	30-40°	36.0	159
C <sub>7</sub>	60-70°	68.8	175
C <sub>8</sub>	90-99°	98.4	210
C <sub>9</sub>	115-125°	125.6	
C <sub>10</sub>	135-151°	150.7	231
C <sub>11</sub>	158-175°	173.8	
C <sub>12</sub>	180-196°	195.8	255/4
C <sub>13</sub>	200-215°	214.5	155/15 <sup>mm</sup>
C <sub>14</sub>	228-239°	234.0	
C <sub>15</sub>	242-257°	252.5	
C <sub>16</sub>	260-275°	270.5	

000185

*Rubbenzins-Aktionsgesellschaft*  
*Oberh.-Holten*

Oberh.-Holten, den 29. November 1939  
RB Abt. BVA Roe/Kdm.-

Herrn Dr. H a 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.

*M. Roe*

900186

*Reichsbank für Aktien-Gesellschaft  
Oberhausen, Holten*

Oberh.-Holten, den 28. November 1939  
RB Abt. EVA Roe/Kdm.-

Herrn J a c o b .

Betr.: Oxo-Synthese.

Wir haben bisher als Katalysatoren für die Oxo-Synthese benutzt:

- 1.) Kobalt-Thorium-Kontakte,
- 2.) Kobalt-Thorium-Magnesium-Kontakte,
- 3.) Kobalt-Thorium-Rückkontakte

Mit diesen Katalysatoren haben wir bekanntlich in der Aldehydstufe bisher immer unvermeidlich mehr oder weniger grössere Mengen von Nebenprodukten erhalten, deren Natur bisher noch nicht ganz aufgeklärt ist.

Wir haben nun neuerdings einen Kobalt-Mangan-Katalysator entwickelt, welcher unter Druck wesentlich aktiver sein dürfte als alle bisherigen Katalysatoren. Ich bitte daher, die Oxo-Synthese mit diesem neuen Kobalt-Mangan-Katalysator durchzuführen. Dabei wäre besonders darauf zu achten, ob etwa der Umsatz bei tieferen Temperaturen als bisher bewerkstelligt werden kann sowie ob etwa die Reaktionsgeschwindigkeit grösser ist. Wenn dies der Fall wäre, so könnte es sein, dass weniger Nebenprodukte in der Aldehydstufe entstehen, zumal das stark alkalische Magnesium nicht mehr enthalten ist.

Adr.: Hl,  
    BU  
    Hah.

gez. Roelen.

.000187

*Reaktion in Arbeitsgemeinschaft  
Oberhausen-Holten*

Oberh.-Holten, den 6. November 1939  
RB Abt. BVA Roe/Ndm.-

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 gaben diese Reaktion bei gewöhnlichem Druck nicht, vermutlich wegen zu niedrigen Siedepunkten.

Wir sollten versuchen, ob die niederen Alkohole bei durch Druckerhöhung heraufgesetzten Siedepunkten versetzt 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. C<sub>14</sub>, auszuführen.

Man könnte statt des Kobalts auch besondere Veresterungskatalysatoren anwenden, wie z.B. Alkalien, grossoberflächige Stoffe wie Silikagel, A.-Kohle; ZnCl<sub>2</sub> oder andere Stoffe mit kondensierender Wirkung.

Ddr.: Bü,  
He,  
Han.

900188  
*Badischen Anilin- und Soda-Fabrik  
Oberhausen-Holten*

Oberh.-Holten, den 6. November 1939  
RB Abt. BVA Roe/Ndm.-

Herrn Dr. H a n s e 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 Vale- riansäure-Amylester. Auch aus höheren, synthetischen Al- koholen erhielten wir bereits H<sub>2</sub>-Abspaltung.

Wir sollten daher versuchen, mittels der gleichen Umsetzung aus unseren synthetischen höheren Alkoholen möglichst quantitativ die entsprechenden Ester herzustellen. Zur Verfügung standen C<sub>14</sub>- und C<sub>15</sub>-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, ~~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.

000189

*Schwerbenzin Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten*

Oberh.-Holten, den 23. Oktober 1939  
RB Abt. FVA Roe/Ndm.-

Herrn Dr. B ü c h n e r .

Betr.: Öl aus der Schmierölanlage.

Das als „obere Schicht“ bezeichnete Öl aus der Schmierölanlage wird dort zunächst bei gewöhnlichem Druck und dann anschließend in Vakuum destilliert. Man erhält folgende zwei Fraktionen:

- 1.) Schwerbenzin 1 S, 150 - 280°. 12 - 20 % Olefine, nicht ganz frei von Salzsäure;
- 2.) Vorlauf V, 280 - 400°, Jodzahl etwa 30, frei von Salzsäure

Hieraus geht hervor, dass die Verlegung gerade in dem Gebiet stattfindet, aus welchem wir Produkte zu erhalten wünschen. Wir können nun die beiden Fraktionen getrennt beziehen und uns daraus die entsprechenden Anteile heraus schneiden.

Ich bitte, zunächst von jeder Fraktion etwa 5 Liter zu besorgen und zunächst davon die analytischen Daten festzustellen. Wir werden dann entscheiden, welche Anteile zum Einsatz für die Wassergasanlagerung kommen sollen.

*Rechen*

280 ~ 280  
330 ~ 97

*Trückhoff  
Kraemer*

angefordert je 5 L per 24/10.39

000198

*Ruhbenzin-Mittelgesellschaft*  
*Oberhausen-Holten*

Oberh.-Holten, den 18. September 1939  
RB Abt. BVA Roe/Ndm.-

Herrn Dr. B u c h n e r .

Betr.: Höhere Alkohole.

Wir werden Ende dieser Woche von der Schmierölanlage eine grössere Menge von hochsiedendem Kracköl erhalten können, dessen Siedeende voraussichtlich b etwa 280° liegen wird.

Ich bitte, hiervon mehrere Kubikmeter herüberzunehmen, beispielsweise in 500 Ltr. Fässern. Von diesem Kracköl wird alles bis 230° Siedende abgetrieben und an die Schmierölanlage zurückgegeben. Der Destillationsrückstand (etwa 230° bis 280°) soll, so gut dies uns möglich ist, im Vakuum fraktioniert werden. Dies könnte nach Vorschlag B r e d e r in der grossen Kolonne versucht werden.

Auf diese Weise würden wir eine grössere Menge von Ausgangsprodukt zur Herstellung von höheren Alkoholen erhalten.

Ddr.: Hl.

*Koller*

*Fässer zur Verladung  
abgegeben*



000191

> 230°C

Sieve - Analyse

S-Beginn: zweifelhaft, leichtwas besser  
wvth.

230°	2 Vol. %
240°	21,0 "
250°	58,0 "
260°	82,0 "
270°	91,0 "
280°	95,0 "
285°	97,0 "