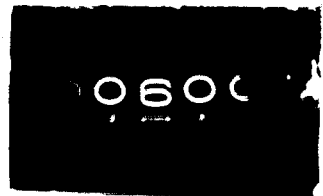
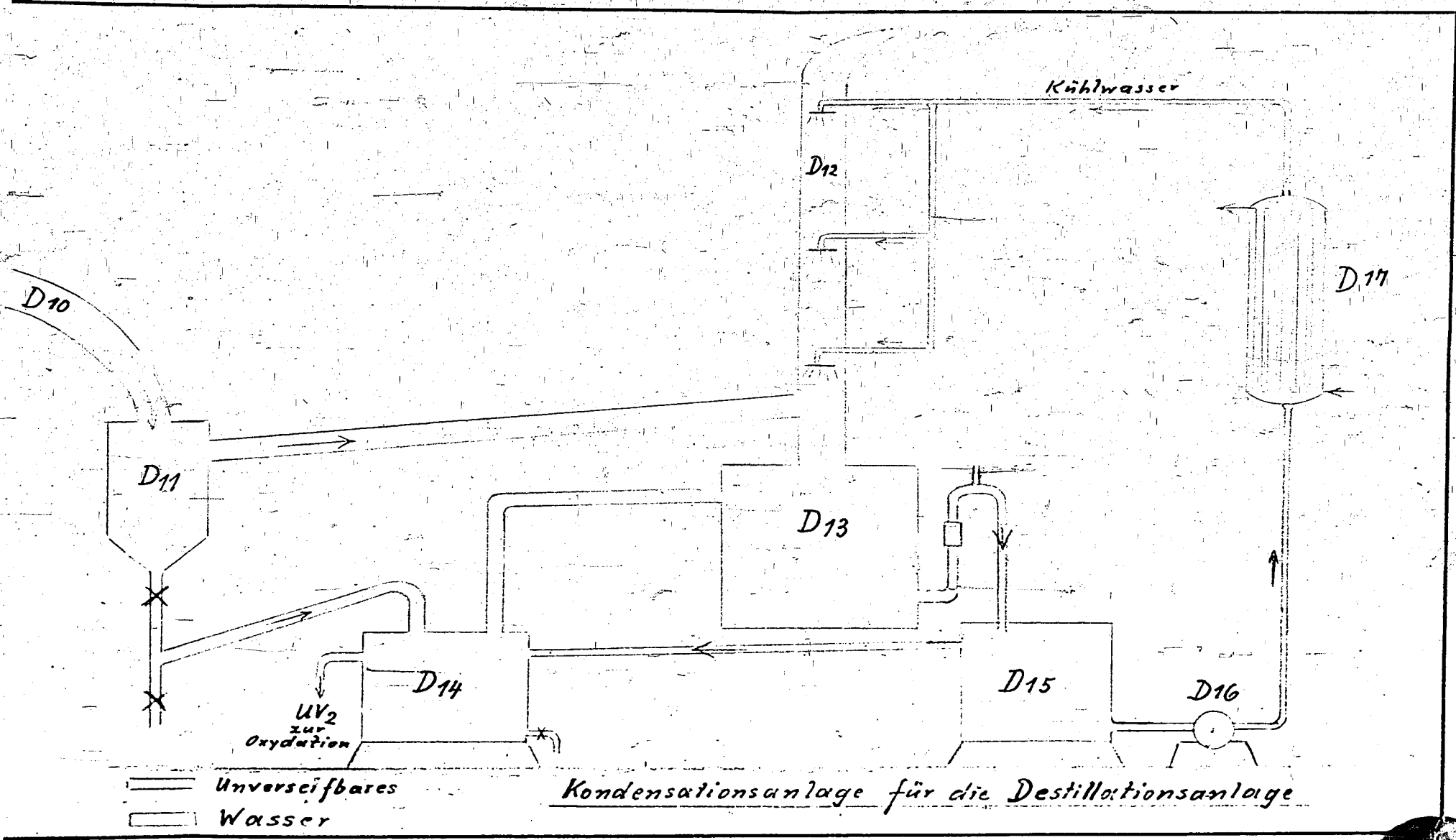


Schema D II



Erläuterungen zu Schema D I und D II  
 Abtrennung des Unverseifbaren nach dem Destillationsverfahren.

Pos.Nr.	Apparate-Bezeichnung	Stundenleistung cbm	Fassungsraum Ltr.	Nutzraum Ltr.	Einfüllprodukt	Werkstoff	Atü	°C
D 1	Filterpresse (vgl. E 3)	1			Lösung des Ver- seifungsprod.	Eisen	1 - 5	70 - 90
D 2	"	1	1125	1000	Unverseifbares I	Al	1 - 5	70 - 90
D 3	Zwischenbehälter				Lösung des Ver- seifungsprod.	Eisen	0	60
D 4	Kreiselpumpe	20			"	"	2	60
D 5	2 Hochdruckpumpen	100 - 250			"	"	130	60
D 6	Röhrenheiztizer		300	300	"	"	130	315
D 6a	Gasfeuer-ung				"	"		
D 6b	Zusatzgasauf- nung				"	"		
D 6c	Wälzgebläse				"	"		
D 7	Abscheider		300	50 - 75	Rohseife	"	0	315
D 7a	Förderschnecke	50 - 75			"	"	0	315
D 8	Kühlwalzenpaar				"	"	0	ca. 50
D 9	Förderband				"	"	0	25
D 9a	Luftkühlung				"	"		
D 10	Brüdenrohr		100	50	Brüden aus Unverseifbar. u. H <sub>2</sub> O	"		250
D 11	Abscheider				Unverseifbares II	"	0	120
D 12	Kühler		300	250	"	"		50 - 60
D 13	Abscheider		250	200	Unverseifbares II	"		
D 14	Sammel-		250	200	"	"		
D 15	Zwischenbehälter für Kühlwasser				Kühlwasser	"		
D 16	Kreiselpumpe	20			"	"		
D 17	Röhrenkühler	20			"	"		



langen Rohrsystem aus Hochdruckröhren, die einen inneren Durchmesser von 24 mm haben. Um eine Verweilzeit von ca. 1 1/2 Std.-2 Std. zu erreichen, werden stündlich 100-130 Ltr. Verseifungsprodukt durchgepumpt. Mittels direkter Gasfeuerung wird das Produkt im Inneren der Rohre auf eine Temperatur von 315° geheizt. Am Ende der Stufe ist ein Hochdruckventil eingebaut, mit dem ein Druck von 130 Atm. gehalten wird. Hier verläßt das Produkt, das vorn kontinuierlich eingepumpt worden ist, die Hochtemperaturverseifungsstufe und gelangt durch das 1. Hochdruckventil in die sog. Zwischenentspannungsstufe und dann durch das 2. Hochdruckventil in die eigentliche Entspannungsstufe. Das 2. Hochdruckventil ermöglicht es, in der Zwischenentspannungsstufe, die aus einem Rohrsystem von ca. 20 m mit demselben Durchmesser von 24 mm besteht, einen Druck von 70 Atm. zu halten, wodurch eine einmalige Entspannung von 130 auf 0 und folglich ein damit verbundenes übermäßiges Absinken der Innentemperatur auf unter 100° vermieden wird.

c) Destillationsstufe.

Durch das 2. Hochdruckregulierventil wird auf 0 Atm. entspannt, wobei die Temperatur im Innern der Rohre unmittelbar dahinter auf etwa 160° fällt. Durch hohe Außentemperaturen wird das Produkt in einem 50 m-langen Rohrsystem rasch wieder auf 310° aufgeheizt und in einen außen beheizten Abscheider (D 7) hinein versprüht. Die Dämpfe des Unverseifbaren und des Wassers gehen oben ab und werden in der Kondensationsanlage aufgefangen, während die Seife im geschmolzenen Zustand bei 310° unten aus dem Abscheider durch eine Schnecke (D 7a) auf eine Kühlwalze (D 8) gefördert wird und als Rohseifenschnitzel anfällt. Ein Transportband (D 9) bringt die Seifenschnitzel zur Spaltanlage.

Die Kondensationsanlage für das Unverseifbare besteht aus einem Berieselungsturm, drei Abscheidern und einer Umlaufpumpe. Die Dämpfe von Unverseifbarem und Wasser strömen von unten in den Turm (D 12) und werden darin durch direkte Berieselung mit Wasser kondensiert. Das Wasser bleibt im Kreislauf und wird mit der Umlaufpumpe (D 16) über einen Kühler (D 17) in den Berieselungsturm zurückgepumpt. Die Kondensate sammeln sich in den Abscheidern (D 13, D 14 und D 15), und das Unverseifbare II geht zurück zur Oxydation.

Betriebsbedingungen in Op. 143:

a) Niederdruckstufe:

Dauer: 4 Stunden  
Durchsatz: 3600 kg Oxyd. Prod./Tag  
Temperatur: 150°  
Druck: 5 Atm.

b) Hochdruck- und Destillationsstufe:

Dauer: 1 1/2 - 2 Stunden  
Durchsatz: 2400 kg Oxyd. Prod./Tag  
Temperatur: 310 - 315°  
Druck: 130 --> 70 --> 0 Atm.

Erläuterungen.

a) zur Niederdruckstufe.

---

Es ist vorteilhaft, gewaschenes Oxydationsprodukt zu verwenden, da die nach der Destillation anfallende wasserfreie Natriumseife durch vorheriges Auswaschen der niedermolekularen sauren Verbindungen einen besseren Fluß hat. Aus demselben Grunde wird die Verseifung je nach der Qualität des Oxydationsproduktes mit einem Unterschuß an Alkali vorgenommen, um geringere Mengen Soda zu erhalten.

b) zur Hochdruckstufe.

---

Die Temperatur im Verseifungsprodukt ist während der ganzen Erhitzungsperiode so niedrig zu halten, daß bei dem 2. Entspannungsventil, also bei der Entspannung auf 0 Atm., noch flüssiges Wasser bei dem entsprechenden Druck zugegen und nicht alles verdampft ist.

c) zur Destillationsstufe.

---

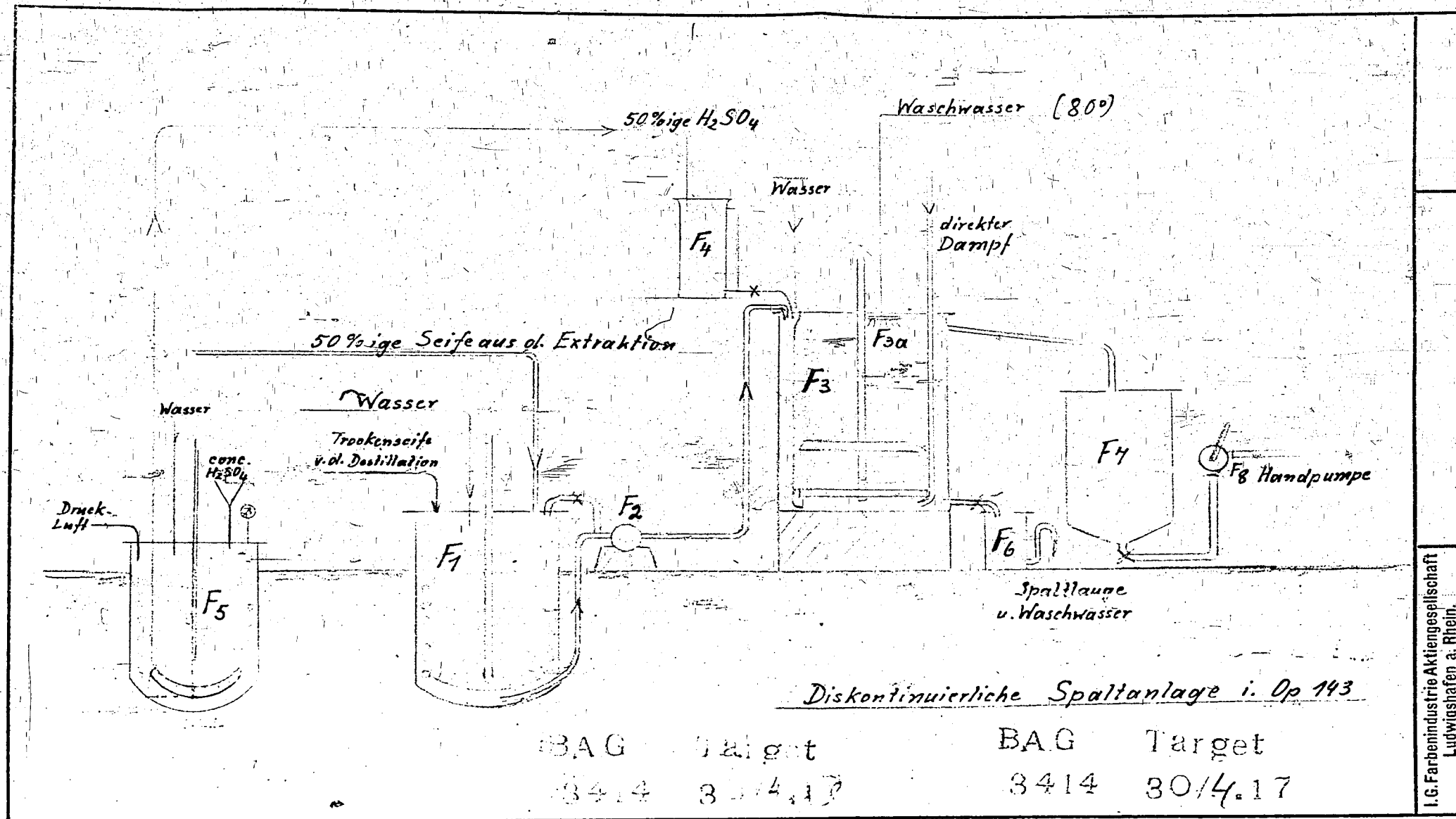
Das Aufheizen und Verdampfen der flüchtigen Bestandteile muß auf kürzestem Wege erfolgen. Das Verseifungsgemisch durchströmt in turbulenter Bewegung mit großer Geschwindigkeit die Rohre; sobald die Temperatur von 300-310° im Produkt erreicht ist, muß die Seife sofort im Entspannungsturm vom Unverseifbaren getrennt und mittels einer Schnecke auf die Kühlwalze herausbefördert werden, da die Seifenschmelze bei dieser hohen Temperatur durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung Zersetzung erleidet und dadurch Unverseifbares neu gebildet wird.

6. Spaltung der Seife.<sup>1)</sup>

1000kg aus dem Stufenverdampfer (E 8) ablaufende 50%ige Seifenlösung oder 500 kg bei dem Destillationsverfahren anfallende Trockenseife + 500 Liter Wasser werden in einem mit indirektem Dampf heizbaren Eisenbehälter (F 1) gesammelt und von da aus mit einer Temperatur von 50-70° mittels der Pumpe (F 2) in das verbleite Spaltgefäß (F 3) befördert; in diesem Behälter sind (über das verbleite Meßgefäß (F 4)) 240 kg 50%iger Schwefelsäure vorgelegt. Die Seifenlösung wird unter Rühren innerhalb einer halben Stunde zugegeben. Dann wird das gesamte Spaltprodukt mit direktem Dampf unter Rühren auf 90° erhitzt und ¼ Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach ¼ stündiger Absitzzeit wird das Spaltwasser unten in einen kleinen Abscheider (F 6) abgelassen und die im Spaltgefäß darüber stehende Rohsäure so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mineralsäurefrei ist und daher Congopapier nicht mehr bläut. Das Waschen mit Wasser wird bei einer Temperatur von 60-80° ausgeführt; die Rohsäure wird schwach gerührt und mit auf 80° erwärmtem Wasser dauernd berieselt. Kräftiges Rühren beim Auswaschen mit Wasser bewirkt manchmal die Bildung sehr beständiger Emulsionen und ist daher zu vermeiden. Die ausgewaschene Rohsäure wird nach 1-stündigen Absitzen mit Wasser hochgedrückt und läuft in einen Al-Vorratsbehälter (F 7). Sie wird dann mit einer Pumpe (F 8) zur Destillationsapparatur befördert.

1) Vgl. Schema F I

0601



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
 Ludwigshafen a. Rhein.  
 DIN Formel A 4 (210 x 297)

Schema FI



Erläuterungen zu Schema F I

Spaltung (diskontinuierlich)

Pos. Nr.	Apparate - Bezeichnung	Stundenleistung	Fassungsraum Ltr.	Nutzraum Ltr.	Einfüllprodukt	Werkstoff	°C	cbm Wasser
F 1	Rührbehälter		1300	1500	Rohseife D bzw. E	Eisen	60°	750 (9)
F 2	Kreiselpumpe	20 cbm			"	Eisen	60°	
F 3	2 Rührbehälter mit direktem Dampf		3300	1750	Rohseife u. $H_2SO_4$	Eisen verbleit	80°	
F 3a	Brause				Waschwasser	Eisen		
F 4	Meßgefäß f. 50%ige Schwefelsäure		100	100	50%ige Schwefel- säure	Eisen verbleit		
F 5	Mischgefäß m. Rührer		?	?	9%ige Schwefel- säure	"		
F 6	Abscheider		50	50	Spaltlauge ( $Na_2SO_4$ etc.) Waschwasser	"		
F 7	5 Vorratsbehälter (ind. Dampf)		300	275	Rohsäure	Al	80°	
F 8	Handflügelpumpe					$\frac{V}{2}$		

00607



Betriebsbedingungen in Op. 43:

Dauer der Spaltung: 8 Stunden  
Durchsatz: 4000 kg Oxyd. Prod./Tag  
Temperatur: 90°  
Druck: 0 atü

Beabsichtigte Verbesserungen. 1)

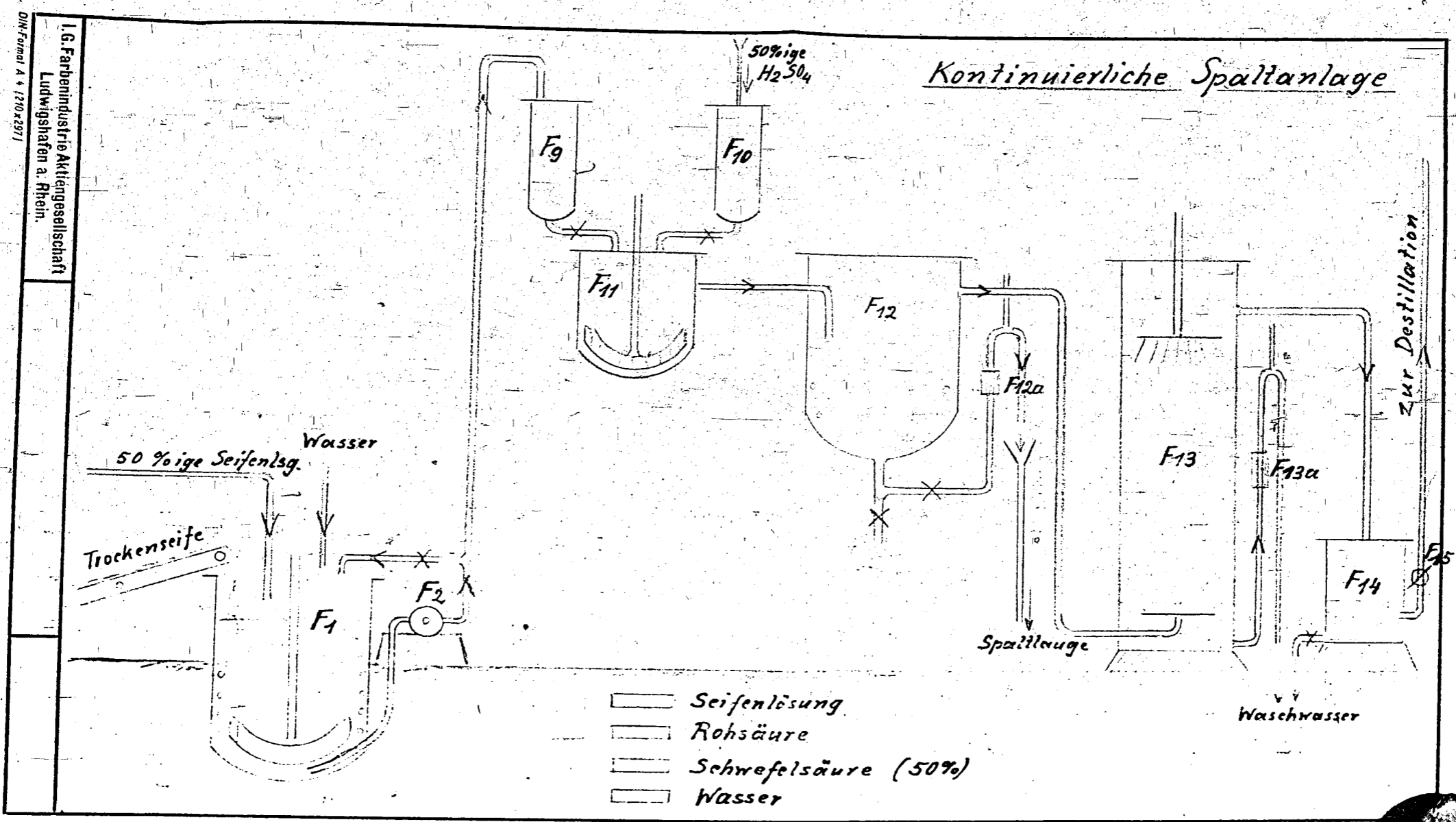
In nächster Zeit wird die Spaltung der Rohseife in Op. 143 kontinuierlich durchgeführt werden wie bei der Anlage in Baton Rouge, nur mit dem Unterschied, daß das Material der gesamten Spaltanlage aus Steinzeug besteht. Denn die Erfahrungen in Baton Rouge haben gezeigt, daß die verbleiten Behälter an der Stelle angegriffen werden, wo die Trennschicht der Rohsäure und des sauren Spaltwassers sich befindet. VA-Stähle halten ebenfalls den Angriffen nicht stand.

Die 50%ige Seifenlösung wird aus dem Behälter (F 1) mittels der Pumpe (F 2) über ein Meßgefäß (F 9) in ein Rührgefäß (F 11) gepumpt, wo sie mit der entsprechenden Menge 50%iger  $H_2SO_4$  gemischt und zersetzt wird. Das gesamte Spaltprodukt läuft in einen Behälter (F 12); wo sich das Spaltwasser von der Rohsäure trennt. Die Rohsäure fließt oben kontinuierlich ab in den Wascher (F 13) und wird dort durch entgegenströmendes Wasser von der anhaftenden Schwefelsäure befreit. Sie gelangt dann über einen Absitzbehälter (F 14) zur Destillation.

1) Vgl. Schema F II

Schema F II

Kontinuierliche Spaltanlage



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
 Ludwigshafen a. Rhein.  
 DIN-Formal A 120x297



Erläuterungen zu Schema F II

Spaltung (kontinuierlich)

Pos. Nr.	Apparate-Bezeichnung	Stundenleistung	Fassungsraum Ltr.	Nutzraum Ltr.	Einfüllprodukt	Werkstoff	°C	cbm Wasser
F 1	Rührbehälter		1300	1500	Rohseife D bzw. E	Eisen	60°	750 (D)
F 2	Kreiselpumpe	20 cbm			"	Eisen	60°	
F 9	Meßgefäß f. Rohseifenlösung		100	100	Rohseife	Eisen	50°	
F 10	Meßgefäß f. 50%ige Schwefelsäure		100	100	50%ige Schwefelsäure	Eisen verbleit	20°	
F 11	Mischgefäß u. Rührer		300	300	Rohseife u. ver- dünnte Schwefelsäure	Steinzeug	90°	
F 12	Scheidgefäße (ind. Dampf)		1500	1000	"	"	60°	
F 12a	Ablaufvorrichtung				Spaltlauge			
F 13	Wäscher mit Füllkörper		2000	2000	Rohsäure u. Wasser	Steinzeug	60°	
F 13a	Ablaufvorrichtung				Waschwasser			
F 14	Zwischenbehälter		300	275	Rohsäure	Al	60°	
F 15	Handflüssigpumpe	500-1000 cbm			"	V A 2	60°	

0610

7. Destillation. 1)

1) Destillation.

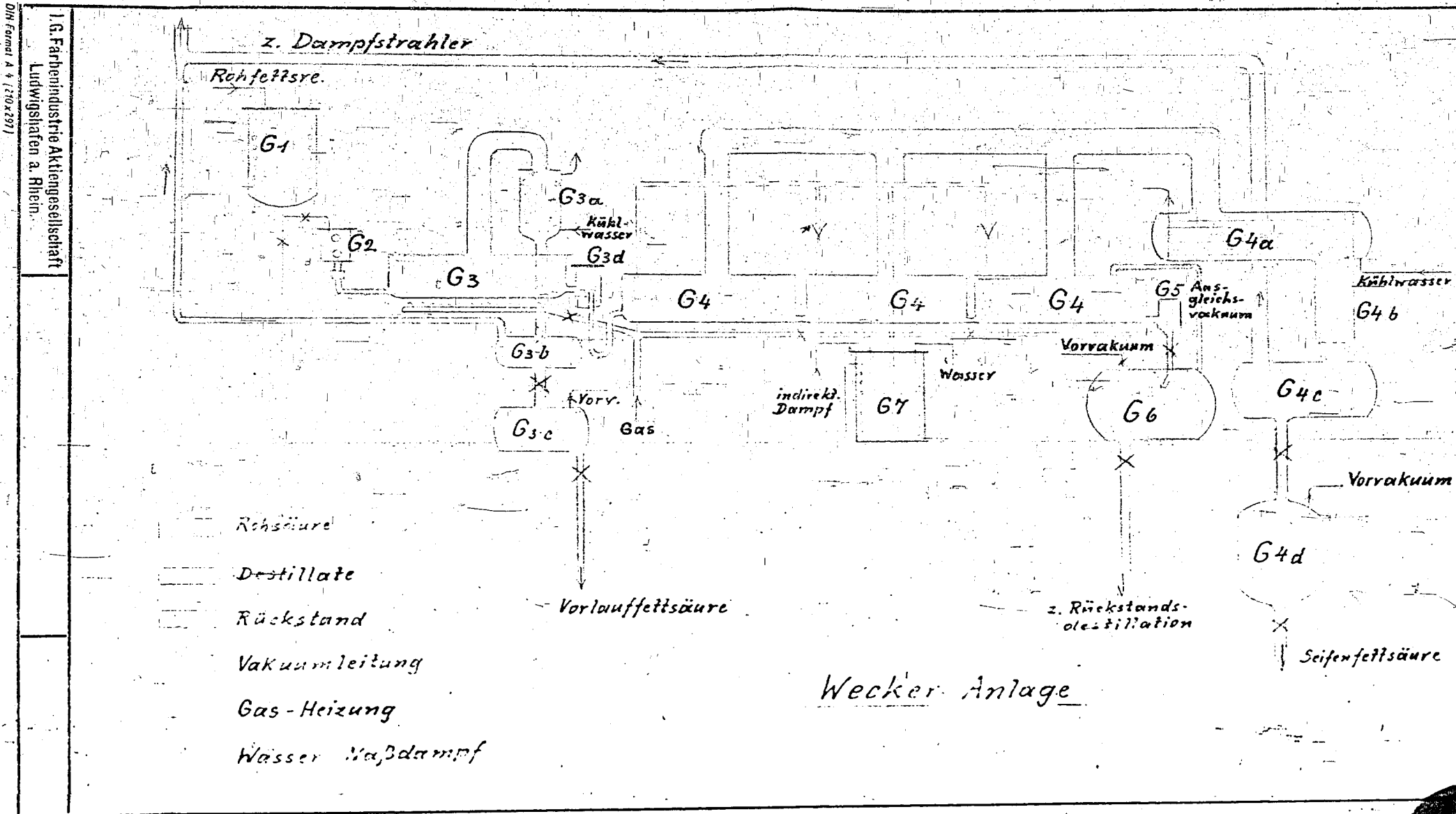
Die Destillation wird nach dem Weckerverfahren durchgeführt. Die auf  $80^{\circ}$  erwärmte Rohsäure wird aus dem Aluminium-Vorratsbehälter (G 1) in die 1. Destillationskammer (G 3) eingeschleust. Wegen eines gleichmäßigen Zulaufs ist zwischen Kammer und Vorratsbehälter ein Dosierapparat (G 2) eingebaut, in dem mittels eines Exzenters dauernd ein Kegel aus seinem Sitz aufgehoben und wieder fallen gelassen wird. Nach Abdestillieren der Vorlauffettsäure ohne Wasserdampf in der ersten Destillationskammer (G 3) durchfließt das Produkt weiter die Kammern (G 4). Hier wird mit Naßdampf, der aus dem mit Wasser von  $25^{\circ}$  beschickten Sattdampferzeuger (G 7) eingesprüht wird, die Seifenfettsäure abdestilliert. Der Rückstand, der noch die Nachlauffettsäure enthält, wird in der Wechselvorlage (G 6) gesammelt und gelangt zur Rückstandsdestillation.

2) Kondensation.

Die aus den Destillationswannen abziehenden Brüden der Vorlauf- und Seifenfettsäuren werden in den z.T. mit Raschig-  
ringen gefüllten Kühlern (G 3a bzw. G 4a) kondensiert und aus  
den Wechselvorlagen (G 3b, G 3c, <sup>G 4c</sup>G 4d) abgezogen.

1) Vgl. Schema G

Schema G



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
 Ludwigshafen a. Rhein.  
 DIN Formel 4 (70x297)

0612

3) Vakuum.

Das Vakuum wird durch eine Wiegand (Merseburg) Dampfstrahler-Anlage erzeugt und beträgt 2-5mm.

Betriebsbedingungen in Op. 143:

Durchsatz: 35 kg Rohsäure/Std. = 840 kg/Tg.

Menge des Naßdampfes: 4 - 5 kg/Std.

Endtemperatur im Rückstand bei der Destillation der Vorlauffettsäuren: 130 - 140°

Endtemperatur im Rückstand bei der Destillation der Seifenfettsäuren: 260 - 270°

Vakuum: 2 mm

Beabsichtigte Verbesserungen.

1. Es ist beabsichtigt, für die Gewinnung der Seifenfettsäuren aus den Vorlauffettsäuren diese in einer Hochvakuumfraktionierkolonne zu destillieren.
2. Zur Gewinnung der Nachlauffettsäuren bzw. der Stearinsäurefraktion soll an die bestehende Weckerapparatur eine 5. Wanne angebaut werden, so daß bis 320° destilliert werden kann.

Rückstands-Destillation. 1)

20 kg Rückstand aus der Weckerdestillation werden in die Kupferblase (H 1, Inhalt 50 Ltr.) eingefüllt und nach dem Evakuieren der Blase (30 mm Vakuum) aufgeheizt. Die Heizung erfolgt auf elektrischen Wege von außen. Bei 150° Innentemperatur wird mit dem Einsaugen des Wasserdampfes begonnen. Sobald 350° im Rückstand erreicht ist, wird die Destillation abgebrochen. Dann läßt man den Rückstand auf 200° abkühlen. Nach dem Druckausgleich wird das Pech bei dieser Temperatur abgelassen.

Die bei der Destillation abziehenden Brüden werden durch den Röhrenkühler (H 2) kondensiert und in der Vorlage (H 3) aufgefangen.

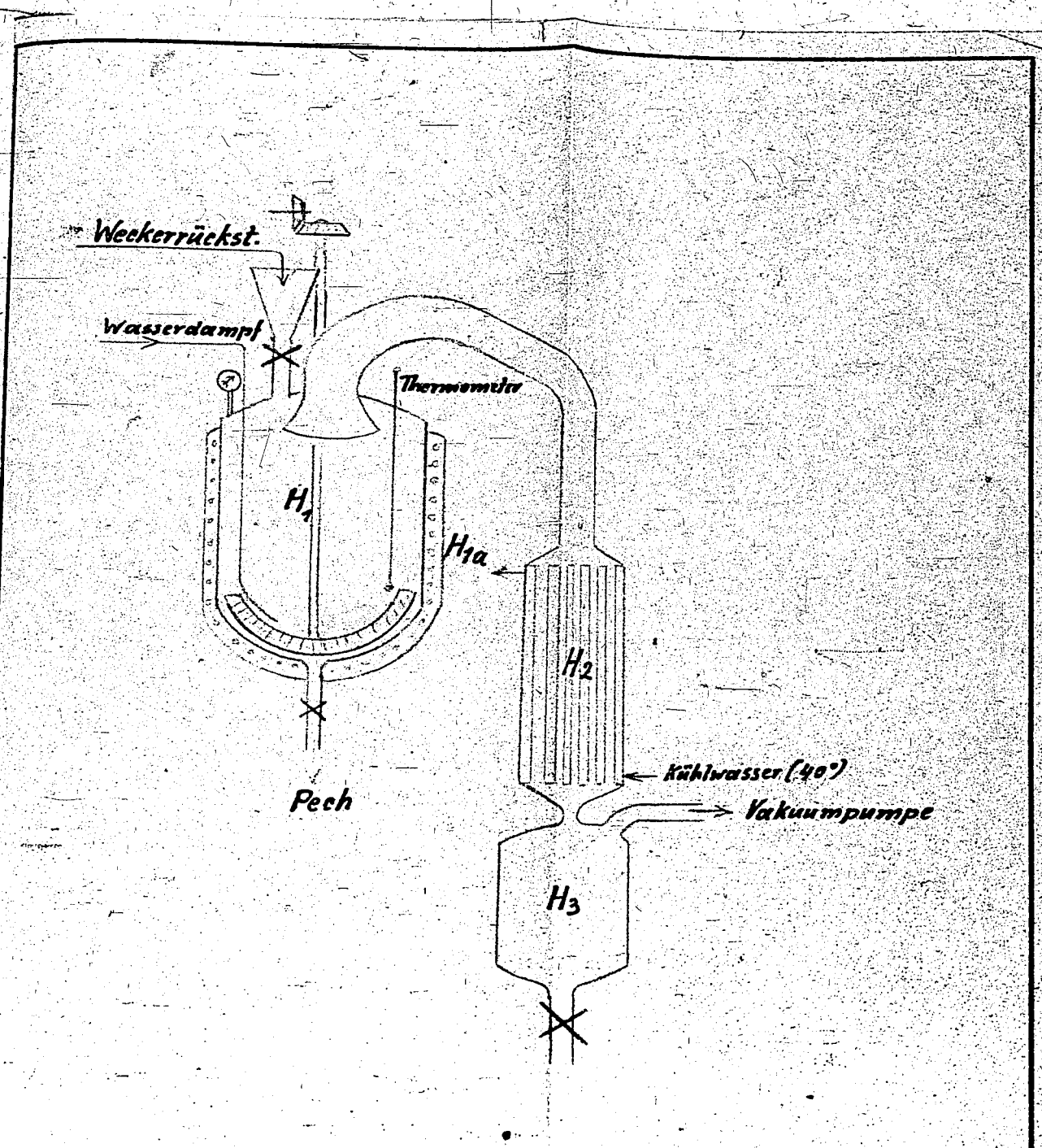
Betriebsbedingungen in Op. 143:

<u>Dauer der Destillation:</u>	4 Stunden
<u>Durchsatz:</u>	150 kg/Tag
<u>Vakuum:</u>	30 mm
<u>End-Temperatur:</u>	350°

Beabsichtigte Verbesserungen:

Zur Erreichung einer gleichmäßigen Destillation wird ein Rührer in die Blase eingebaut werden. Für größere Apparaturen ist Gasbeheizung vorgesehen.

1) Vgl. Schema H



Rückstandsdestillationsanlage

BAG Target  
3414 30/4.17

Schema H

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
Ludwigshafen a. Rhein.

DM-Formel A \* (210+297)

0611



Erklärung zu Schema H

Rückstands-Destillation.

Pos. Nr.	Apparate-Bezeichnung	Fassungsraum	Nutzraum	Einfüllprodukt	Werkstoff	Druck	C°
H 1	Destillationsblase mit Rührer	50	20	Weckerrückst.	Kupfer	15-20 mm	340°
H 1a	Elektr. Heizung						
H 2	Whrenkühler			Rückstands- destillat	Alonol	15-20 mm	50°
H 3	Vorlage	25	25	.	Al		

0616

Ausbeute-Übersicht und Analysen der Produkte.

In der folgenden Tabelle wird ein Überblick über die Mengen der bei der Herstellung von Fettsäuren aus Paraffin anfallenden Haupt- und Nebenerzeugnisse, sowie über die Zwischenprodukte gegeben. Berechnete Größen sind in Klammern gesetzt.

Bei den Nebenerzeugnissen (wässriges und öliges Destillat und Spaltwasserfettsäure) ist mit gewissen Schwankungen zu rechnen. Zu bemerken ist noch, daß zur Ermittlung der Ausbeute das Rückstandsdestillat gesondert aufgearbeitet wurde. Einzelne Produkte, z.B. ein Teil des öligen Kondensats und das Unverseifbare aus dem Rückstandsdestillat können wieder in den Kreislauf gegeben werden; dies ist in der Tabelle der Einfachheit halber nicht berücksichtigt worden, so daß die wirklichen Ausbeuten etwas günstiger liegen werden.

Analytische Daten der Produkte sind nach Verfahrensstufen geordnet auf den folgenden Blättern verzeichnet. Die Verarbeitung des Fischer-Paraffingatsches erfolgt bei uns noch nicht genügend lange, um mit Sicherheit obere oder untere Grenzen der Zusammensetzung aller Produkte angeben zu können. Wir müssen uns deshalb mit der Angabe von Beispielen begnügen. Lösungsmittelverluste sind in der Übersicht nicht berücksichtigt, da die Versuchsanlage in Op. 143 nicht für die restlose Wiedergewinnung eingerichtet ist.

Über die Lösungsmittelverluste in Baton Rouge siehe Teil III .

9. Ausbeute - Übersicht.

Ausbeute bezogen auf:

Position	Stufe	Lfd. Nr.	Produkte Zwischenprodukte Abfallprodukte	Stufe	Oxydations- charge	Paraffin
A	Oxydation	1 A	Paraffin Unverseifbares Oxydationscharge	100,0	29,46 70,54 100,00	100
		2 A	Ofenprodukt	99,0	99,00	
		3 A	Öliges Kondensat	3,0	3,00	10,2
		4 A	Wässriges "	7,0 *)	7,00 *)	23,8 *)
B	Waschung		Oxydationsprodukt	100,0	99,00	
			Wasser	100,0	98,00	
		1 B	Gew. Oxydationsprodukt	98,0	97,10	
		2 B	Waschwasser	( 102,0 )	( 99,90 )	
			Waschwasser-Verlust	( 2,0 )	( 1,90 )	6,5
C	Verseifung		Gew. Oxydationsprodukt	100,0	97,10	
		1 C	Natron Wasser Verseifungsprodukt	6,2 11,5 ( 117,7 )	6,00 11,20 ( 114,30 )	
E	Entfernung d. U.V. dch. Extraktion		Verseifungsprodukt	100,0	114,30	
			Wasser	( 16,0 )	( 18,40 )	
			50 Siger Alkohol	35,0	97,00	
		1 E	Unverseifbares I	51,0	53,30	
		2 E	Benzin	800 Vol.	912 Vol.	
		3 E	Unverseifbares II	9,8	11,20	
		2 E	Benzin (zurück)	800 Vol.	912 Vol.	
	Alkoholwasser (zurück)	85 "	97 "			
4 E	Rohseife mit 50 % Wasser " wasserfrei	54,0 ( 27,0 )	62,00 ( 31,00 )			
	Verluste	( 1,1 )	( 1,20 )			
F	Spaltung		Rohseife aus Stufenverdampfer	200,0	63,20	
			(=100 wasserfrei)	( 31,00 )		
			50 Sige H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	47,0	14,60	
		4 F	Rohfettsäure +)	79,6	24,70	
		2 F	Wasserlösl. Fettsäure +)	( 8,4 )	( 2,60 )	
	Natriumsulfat	( 34,2 )	( 10,60 )			
	Verluste (CO <sub>2</sub> u.a.)	( 1,3 )	( 0,40 )			
G	Weckerdestillation		Rohfettsäure	100,0	24,70	
		1 G	Vorlauf-Fettsäure	4,0	1,00	3,37
		2 G	Seifen-Fettsäure	75,5	18,60	63,20
		3 G	Wecker-Rückstand Verluste	17,5 ( 3,0 )	4,30 ( 0,80 )	
H	Rückstands- Destillation	1 H	Wecker-Rückstand	100,0	4,30	
			Rückstandsdestillation	70,0	3,20	
			Pech	ca. 25,0	1,10	3,68
Aufarbeitung d. Rückstands- destillats		2 H	Rückstandsdestillat	100,0	3,20	
		3 H	Rohsäure	73,0	2,30	
		4 H	Weckersäure	58,4	1,90	6,40
		5 H	Unverseifbares	24,0	0,77	
			Pech	14,6	0,46	1,50

\*) Vergl. Analyse 4 E

00618



ANALYSEN.

Bezeichnung in der  
Ausbeuteübersicht

Oxydation (A)

1 A

Fischer - Paraffingatsch

Elementaranalyse	C	84,81 %
	H	14,91 %
	S	0,0 %
Isoparaffin (mit Sb Cl <sub>5</sub> )		16,2 %
Molekulargewicht		275-295
Mittl. C-Zahl		19-21
Erstarrungspunkt		38-45°
Spez. Gew. (70°)		0,761
Jodzahl		2

2 A

Ofenprodukt (Oxydationsprodukt)

S.Z.:	50,	V.Z.:	96
Unverseifbares			71 %
Petrolätherunlösl.			0 %

3 A

Öliges Kondensat

Zusammensetzung schwankend

z.B.	S.Z.:	200	170
	V.Z.:	250	210
	U.V.:	53%	50%
Rohsäure :		30-35%	25-30%

zeichnung in der  
Steuerübersicht

4 A

Wässriges Kondensat

Zusammensetzung schwankend

z.B.	aus Op. 143	aus Labor- versuchen
S.Z.:	135	bis 250
V.Z.:	150	
Aetherextrakt :	10-15%	bis 20%

Waschung des Oxydationsproduktes (B)

1 B

Gewaschenes Oxydationsprodukt

S.Z.: 48 ; V.Z.: 92  
Unverseifbares: 70,6%  
Petrolätherunlösli.: 0,3%

2 B

Waschwasser vom Oxydationsprodukt

1. Waschwasser : 2. Waschwasser  
S.Z.: 11 S.Z.: 4

0620

Bezeichnung in der  
Probenscheibeübersicht

Verseifung (C)

1 C

Verseifungsprodukt (Gemisch)

berechnete Zusammensetzung:

Wasser:	13%
Seife:	27%
Unverseifb.:	60%

Extraktion (E)

1 E

Unverseifbares I

V.Z.:	} schwankend z.B.	5 - 10
OH-Z.:		25
CO-Z.:		25: 40

2 E

Siedeanalyse des Benzins:

Frisch-Benzin

Kreislauf-Benzin

	67° C:		60° C
<u>Siedebeginn</u>	67° C:		4.0 Vol.%
bis	70° "	1.0 Vol.%	20.0 "
"	75° "	25.0 "	50.0 "
"	80° "	55.0 "	84.0 "
"	85° "	75.0 "	90.5 "
"	90° "	88.5 "	95.0 "
"	95° "	95.0 "	97.0 "
"	100° "	97.5 "	-
Schluß	101° "	98.0 "	98.0 "
"	104° "	-	1.0 "
Rückstand		0.8 "	1.0 "
Verlust		1.2	

062

zeichnung in der  
Zusammenfassung

3 E

Unverseifbares II

V.Z.:	} schwankend z.B.	15
O.H.-Z.:		30 - 60
C.O.-Z.:		30 - 50

4 E

Rohseife aus Stufenverdampfer

Wassergehalt	50%
Analyse der Trockenrohseife:	
Alkali als Na	10,75%
Rohfettsäure	78,00%
Kohlensäure	1,00%
wasserl. Fettsäure	8,25%
Wasser	2,00%
	<hr/>
	100,00%

Das Verhältnis zwischen wasserlösli. Fettsäuren und Rohfettsäuren schwankt.

Spalt-Lauge (F)

1 F

Spaltwasser:

schwankend z.B. in 100 ccm:	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: 23,44 g
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: 3,46 g
Ges. org.-Säuren	: entspr. 111,4 ccm $\frac{N}{2}$ NaOH
mit Wasserdampf flüchtige org. Säuren	: " 70,0 " " "
mit Wasserdampf nicht flüchtige org. Säuren	: " 41,4 " " "
Gesamt-C	: 2,10 Gew.-%

062

Rechnung in der  
Zusammenfassung

2 F

Spaltwasserfettsäure

Ätherextrakt aus Spaltwasser

S.Z.: 550; V.Z.: 650; CO-Z.: 110

3 F

Waschwasserfettsäure

Ätherextrakt aus Waschwasser

S.Z.: 400; V.Z.: 500; CO-Z.: 75

4 F

Rohfettsäure

(Beispiele)

S.Z.:	190	216
V.Z.:	227	242
E.Z.:	37	26
U.V.:	1,5	2% (Ätherverfahren)
CO-Z.:	38	51 OH-Zahl in
J.Z.:	8 (nach Wijs)	Ester der
		Rohsäure: 25

Petroläther-  
unlösliches: 1,7

Farbe in 1/4"-Wanne rot 19  
gelb 30

Siedekurve vgl. Anlage .

Wecker - Destillation (G)

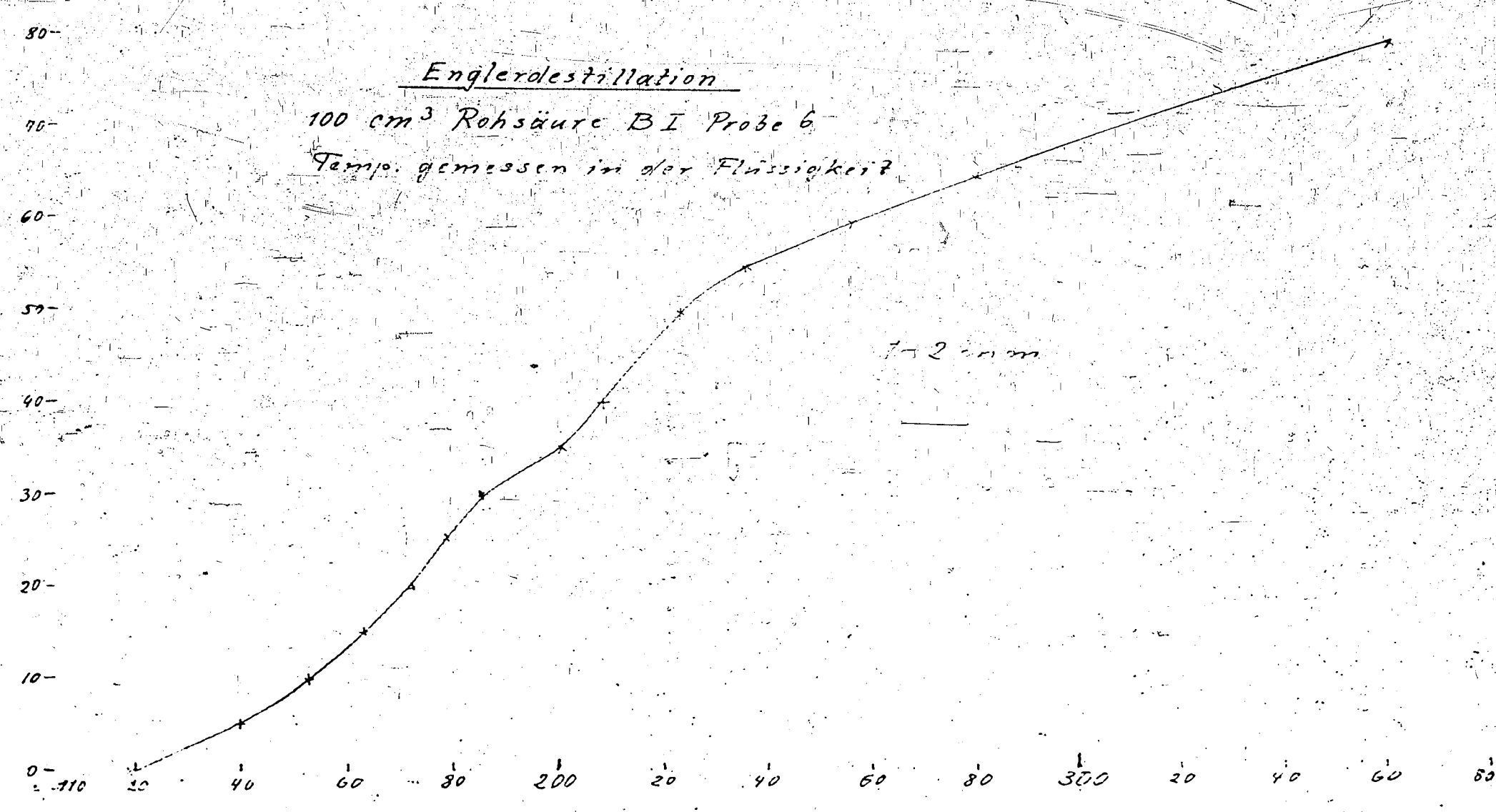
1 G

Vorlauf-Fettsäure

(Beispiele)

S.Z.:	326	374
V.Z.:	363	379
E.Z.:	37	5 OH-Zahl in
CO-Z.:	14	17 Ester: 8
J.Z.:	3	
U.V.:		
(Ätherverfahren)	0	





0624

zeichnung in der  
beuteübersicht

rtsetzung

1 G	Farbe in 6"-Wanne	rot	0,4
		gelb	3,8
	spez. Gew. 90°		0,855

2 G	<u>Seifenfettsäure</u>	(Beispiele)
	S.Z.:	191                      211
	V.Z.:	225                      233
	E.Z.:	34                        22
	CO-Z.:	28                        37
	J.Z.:	8                         -
	U.V.:	1,5                      1% (Ätherverfahren)
		OH-Zahl im Ester: 16

Farbe in 6"-Wanne	rot	5,5
	gelb	30,0

3 G	<u>Weckerrückstand</u>	(Beispiele)
	S.Z.: 56; V.Z.: 180; CO-Z.: 62	U.V. 11,5%
	" - 93; " 160; " 79	" 7,2%
		(Ätherverf.)

Rückstandsdestillation (H)

1 H	<u>Rückstandsdestillat</u>
	Kennzahlen (Beispiel)
	S.Z.: 105
	V.Z.: 143
	E.Z.: 38
	CO-Z.: 59
	U.V.: 19,5%

zeichnung in der  
Zusammenfassung  
Zusammensetzung

3 H Weckersäure aus Rückstandsdestillat

Kennzahlen (Beispiel)

S.Z.: 152  
V.Z.: 183  
E.Z.: 31  
CO-Z.: 53  
J.Z.: 23  
U.V.: 0,8%

4 H Unverseifbares aus Rückstandsdestillat

Kennzahlen

OH-Z.: 3; CO-Z.: 56; J.Z.: 67

5 H Weckerrückstand aus Rückstandsdestillat

(als Pech bezeichnet)

S.Z.: 81 ; V.Z.: 152

0620

BAG - target  
3414 3-4-13



10004372

062

III.

Entwicklung und derzeitiger Stand der Versuchsarbeiten  
in der Anlage in Baton Rouge (U.S.A.)

Der Bau einer technischen Versuchsanlage in Amerika wurde im Jahre 1931 begonnen. Standort dieser Anlage ist Baton Rouge in Louisiana in Anlehnung an die dortige Raffinerie der Standard Oil Co. Aufgabe und Zweck dieser Versuchsanlage war, die bei uns im Laboratorium und durch kleintechnische Versuche erhaltenen Ergebnisse durch großtechnische Versuche zu bestätigen und durch Erprobung und Weiterentwicklung aller Verfahrensstufen die Unterlagen für die technische Verwertung unseres Verfahrens zu liefern. Die Anlage sollte also als Modellanlage für die Herstellung von Fettsäuren aus Paraffindienen. Eine Abbildung der Versuchsanlage in Baton Rouge ist beigelegt. Die Anlage wurde gebaut für eine Produktion von ca. 3 to destillierter Fettsäure pro Tag, wobei alle Verfahrensstufen weitestgehend für einen großtechnischen Betrieb vorgesehenen Arbeitsweise angepaßt wurden. So wurde z.B. die Aufarbeitung des Oxydationsproduktes kontinuierlich ausgeführt. Die Anlage wurde im September 1931 in Betrieb genommen.

Die technische Verwertung des Verfahrens wurde in den Jahren 1932 bis 1935 durch den außerordentlichen Preisrückgang für natürliche Fettsäuren behindert. Der Preis fiel z.B. für Kokosnußöl in den Jahren 1933/34 auf 3 cts. Heute haben sich die Preise wieder erholt.

In der Folgezeit ergaben sich als wesentliche Probleme für die Weiterentwicklung:

1. Verbesserung der Ausbeuten an Fettsäure.
2. Anpassung der erhaltenen Fettsäure an die Erfordernisse des amerikanischen Seifenmarktes, d.h. Verbesserung der Qualität der Produkte in Bezug auf die Siedegrenzen, Farbe, Farbbeständigkeit und Geruch.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß für die Verhältnisse in Amerika an die Qualität der Produkte höhere Anforderungen gestellt werden. Es mußte erreicht werden, synthetische Fettsäuren solcher Qualität herzustellen, daß dieselben natürliche Fettsäuren, hauptsächlich Kokosöl-Fettsäure, ohne Nachteil zu ersetzen vermögen. Dieses Ziel der Versuchsarbeiten wurde im vollen Umfang erreicht. In der Anlage in Baton Rouge werden heute Fettsäuren hergestellt, die den obigen Anforderungen vollkommen genügen. Die Produkte werden in enger Zusammenarbeit mit der amerikanischen Seifenfirma Procter u. Gamble in Cincinnati laufend untersucht, und zwar wird die Fettsäure an die obige Seifenfirma kesselwagenweise zur Ausprüfung geliefert.

Die jetzt in Baton Rouge hergestellte Fettsäure hat folgende Kennzahlen (Mittelwerte):

Säurezahl	205
Verseifungszahl	235
Esterzahl	30
Unverseifbares	1,8-2 %
Farbwert in der 6" Zelle des Lovibond-Tintometers:	
Rot 2:1; Gelb 22	

Beschreibung der Versuchsanlage:

Zur näheren Erläuterung des Versuchsbetriebes ist ein Schema der Anlage beigelegt. Die einzelnen Verfahrensstufen werden im folgenden näher beschrieben:

0629

Oxydation.

Das Ausgangsmaterial für die Oxydation ist sog. Yellow Crude Scale Wax aus der Raffinerie in Baton Rouge mit einem Ölgehalt von 1.2 - 1.8 %.

Der Oxydationsturm (A 11 D) (aus Aluminium 99.9 % rein) hat bei einem inneren Durchmesser von 620 mm und einer Gesamthöhe von 12 m einen Gesamtvolumen von 2300 Ltr. Eine Oxydationscharge besteht aus 1.6 t einer Mischung von 35 % Crude Scale Wax und 65 % sog. Return Wax. Als Oxydationskatalysator dient  $KMnO_4$ , das in einer Menge von 0.15 %, berechnet auf die Oxydationscharge, angewandt wird. Dieser Katalysator wird in 10%iger (bei 33°C gesättigter) wässriger Lösung der Oxydationscharge in einem besonderen Tank bei einer Temperatur unterhalb 100°C zugegeben. Unter kräftigem Rühren und Steigern der Temperatur auf 120°C wird das Wasser verdampft und die Oxydationscharge, die den Katalysator jetzt in fein verteilter Form enthält, in den Oxydationsturm gepumpt. Die unter einem mäßigen Überdruck stehende Luft wird mit Hilfe von Filterkerzen in der Oxydationscharge fein verteilt. Die zugeführte Luftmenge beträgt während der ganzen Oxydationszeit 348 cbm/Std. und die Oxydationstemperatur 110°C. Nach etwa 14 Stunden Oxydationsdauer wird ein Oxydationsprodukt mit den folgenden Kennzahlen (Mittelwerte) erhalten:

S.Z.	65
V.Z.	115
U.V.	65 %
O.S.	0.7 %

Die Stufenausbeute beträgt 100 % bezogen auf die Oxydationscharge einschließlich 0 - 0.5 % öliges Destillat. Das wässrige Destillat wird z.Zt. verworfen.

Durch eine kontinuierliche Wasserwäsche des Oxydationsproduktes können die wasserlöslichen sauren Anteile entfernt und eine Einsparung an Alkali und Schwefelsäure erreicht werden. Eine solche

Wasserwäsche wird in Baton Rouge der Einfachheit halber z.Zt. nicht durchgeführt.

#### Verseifung.

Das Oxydationsprodukt läuft aus einem Zwischentank (A 16 D, 116a D) über eine Dosierungsvorrichtung in den Vorverseifer (A 23 D). Aus dem Vorratsbehälter für Lauge (A 1a D) wird gleichzeitig handelsübliche 26%ige NaOH-Lösung über eine Dosiervorrichtung (A 21 D) in einer Menge von 105%, berechnet auf die V.Z. des Oxydationsproduktes, zugegeben. Der Vorverseifer ist aus Eisen ausgeführt. Die Verweilzeit des Oxydationsproduktes im Vorverseifer beträgt z.Zt. ca. 1 1/2 Stunden, die Verseifungstemperatur 80 - 90°C. Aus dem Vorverseifer wird das Verseifungsprodukt kontinuierlich mit Hilfe einer Förderpumpe (A 25 D) dem Druckverseifer (A 26 D) zugeführt. Die Druckverseifung wird bei ca. 140°C unter einem Druck von ca. 4 at durchgeführt. Die Verweilzeit beträgt z.Zt. ca. 3 Stunden. Diese verhältnismäßig langen Verweilzeiten sind durch die jetzigen Apparaturdimensionen bedingt. In einer neuen Anlage wird etwa 1/3 dieser Zeit zum praktisch restlosen Verseifen der verseifbaren Anteile genügen. Bei einer Neuanlage wird als Verseifungsmittel Natriumkarbonat in Betracht gezogen.

#### Mischen.

Das Verseifungsprodukt wird sodann in einen eisernen Rührkessel (A 28 D), in welchem durch Zugabe von Wasser die für die folgende Extraktion erforderliche Seifenkonzentration eingestellt und außerdem zur Vermeidung einer Emulsionsbildung Isopropylalkohol zugegeben wird, eingebracht. Die erforderliche wässrige Isopropylalkohollösung besitzt einen Alkoholgehalt von 18 - 20 Gew.-% und wird in einer späteren Fabrikationsstufe (Stufenverdampfer) (A 33 D)



wiedergewonnen. Im Mischer (A 28 D) wird eine Temperatur von ca. 60°C beibehalten.

In einem besonderen Tank (A 29 D) wird ein Teil des Unverseifbaren, das sog. U.V.I durch Absitzenlassen von der Seifenlösung abgetrennt.

#### Abfiltrieren des Katalysatorschlammes.

Die Filtration der Seifenlösung zur Entfernung des Katalysatorschlammes ( $MnO_2$ ) wird bei einer Temperatur von 60 - 70°C in Sweetlandfilterpressen vorgenommen. Der Verlust in dieser Stufe ist zahlenmäßig noch nicht bestimmt worden, jedoch sehr gering.

#### Extraktion.

Nach der Filtration wird das Verseifungsprodukt dem Extraktor (A 31 D) zugeführt. Zur besseren Verteilung des eintretenden Benzins ist derselbe mit Kalksteinen gefüllt. Extrahiert wird kontinuierlich unter normalem Druck bei einer Temperatur von 55 - 65°C mit einem Benzin vom Siedebereich 80 - 140°C. Die für die Extraktion benötigte Benzinnmenge beträgt aus Sicherheitsgründen z.Zt. etwa 300%, bezogen auf die eintretende Seifenlösung. In einer Großanlage wird mit einem Benzinverbrauch von etwa 150% gerechnet. Im Bodenteil des Extraktors, der nicht mit Füllkörpern beschickt ist, vollzieht sich die Trennung der Seifenlösung vom Benzin.

#### Alkohol- und Benzinrückgewinnung.

Die extrahierte Seifenlösung wird im Stufenverdampfer (A 33 D) vom Isopropylalkohol und dem im Isopropylalkohol gelösten Benzin befreit. Hierbei wird ein Alkohol-Wassergemisch mit einem Isopropylalkoholgehalt von 20 - 22% erhalten. Auf 100 Teile

Alkohol-Wassergemisch werden außerdem noch ca. 20 % Benzin gewonnen. Diese Alkohol-Wasser-Benzin-Mischung geht in die Mischstufe zurück, nachdem durch Zugabe von Wasser die Isopropylalkoholkonzentration des Alkohol-Wassergemisches auf 23.5 Gew.-% gebracht ist.

Der das Unverseifbare enthaltende Benzinextrakt wird zusammen mit dem vorher durch Absitzen abgetrennten U.V.I zur Rückgewinnung des Benzins einer Destillationskolonne (A 45 D) (Bubble Tower) zugeführt. Im Boden der Kolonne herrscht eine Temperatur von 162°C. Hierbei geht auch der im Benzin gelöste Isopropylalkohol über. Die nach dem Abdestillieren noch im Unverseifbaren enthaltenen Benzinanteile werden in einen Stripper (A-45b D) mit direktem Dampf angetrieben. Das zurückgewonnene Benzin geht in die Extraktionsstufe (A 31 D) zurück.

Die Benzinverluste betragen augenblicklich ca. 1 %, die Alkoholverluste 2 - 2.5 % der durch den Querschnitt gehenden Kreislaufmengen. Diese Verluste können durch Verbesserungen an der Apparatur vermindert werden, so daß bei einer Großanlage in beiden Fällen mit Lösungsmittelverlusten von 0.3 % des Kreislaufs gerechnet werden kann.

#### Spaltung.

Zur Verbesserung des Geruches der Endprodukte kann in diesem Stadium der Aufarbeitung die Seifenlösung einer Dämpfung unter Druck bei etwa 150°C unterworfen werden.

Die wässrige Seifenlösung enthält ca. 37% Seife (einschließlich Na-Salze der wasserlöslichen Fettsäuren). Diese Seifenlösung fließt kontinuierlich mit der auf den Alkaligehalt plus einem Überschuß von 3 % berechneten Menge Schwefelsäure (50 Gew.-%ig) in die Spaltapparatur (A 37 D). Gespalten wird bei einer Temperatur von 70-

063

10°C. Nach der Spaltung wird in einem Beruhigungsturm das Säuerwasser (A 41 D) abgezogen, das z.Zt. verloren gegeben wird, und die <sup>Säure</sup> Schfett in einem Waschturm (A 42 D) mit der 1.5fachen Menge warmen Wassers mineral säurefrei gewaschen.

Sämtliche Apparate dieser Stufe sind innen verbleit. An der Bleiauskleidung tritt im Dauerbetrieb erhebliche Korrosion auf, so daß hier ein widerstandsfähigeres Material <sup>z.B. Steinzeug</sup> eingesetzt werden muß.

Der Verlust an Fettsäuren beim Spalten und Waschen (mechanischer Verlust + Verlust an wasserlöslichen Fettsäuren) beträgt 5.6 %, bezogen auf das Oxydationsprodukt, bzw. 14 % der theoretisch zu erwartenden Rohsäureausbeute.

#### Destillation.

Zur Abtrennung der Vorlauffettsäuren (Cut 1) wird die Rohsäure in einem Vorwärmer (B 3 D) auf etwa 160 - 170°C aufgeheizt und kontinuierlich bei dieser Temperatur dem Vakuum-Flashtank (B 1 D) zugeführt, aus dem die Vorlauffettsäuren unter einem Vakuum von 10 - 12 mm Hg abdestillieren. Die am Boden des Flashtanks befindliche vom Cut 1 befreite Rohsäure gelangt sodann in den Weckerapparat (B 5 D), in welchem die Seifenfettsäuren unter einem Vakuum von 10 - 15 mm Hg bis zu einer Temperatur von 260°C abdestilliert werden. Die eingeführte Dampfmenge beträgt 0.2 - 0.25 kg pro kg Rohsäure.

Bezogen auf die Rohsäure werden folgende Destillationsausbeuten erhalten:

Vorlauffettsäuren (Cut 1)	8 %
Seifenfettsäuren (Cut 6)	70 %

Der Weckerrückstand beträgt 20 %, der Destillationsverlust etw 2 %.

Auf die Destillation des Weckerrückstands wird in der Versuchsanlage nicht verzichtet. Bei einer Neuanlage würde aber der

Weckerrückstand der Tarstilldestillation unterworfen und das Tarstilldestillat dem Oxydationsprodukt vor der Verseifung zugegeben werden. Der ohne Verschlechterung der Fettsäurequalität verwendbare Prozentsatz an Tarstilldestillat kann erst im Betrieb festgestellt werden. Zunächst kann mit 40 % Destillat aus dem Weckerrückstand gerechnet werden. Die Ausbeute an destillierter Fettsäure würde hierdurch um ca. 10 % der jetzigen Menge erhöht.

Bei der gegenwärtigen Arbeitsweise werden in Baton Rouge aus 100 Teilen Crude Scale Wax etwa folgende Ausbeuten erhalten:

7	Teile	Vorlauffettsäuren,
60	"	Seifenfettsäuren und
17	"	Weckerrückstand.

Destilliert man den Weckerrückstand zu 40 % aus und gibt das Destillat, das ca. 20 % Unverseifbares enthält, in den Aufarbeitungsprozeß zurück, so können aus 100 Teilen Crude Scale Wax etwa folgende Ausbeuten erhalten werden:

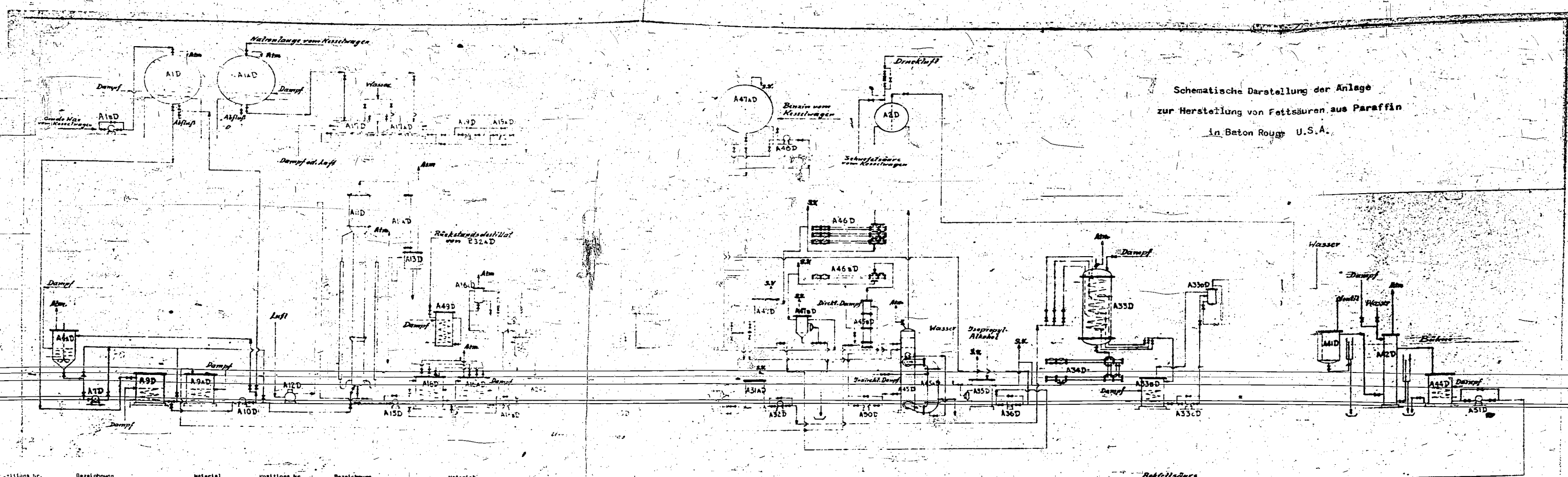
7.5	Teile	Vorlauffettsäuren,
65	"	Seifenfettsäuren und
11	"	Destillationsrückstand aus Destillation des Weckerrückstands.

*Geo. Grimm*  
BAG Tar

34.4 30/4

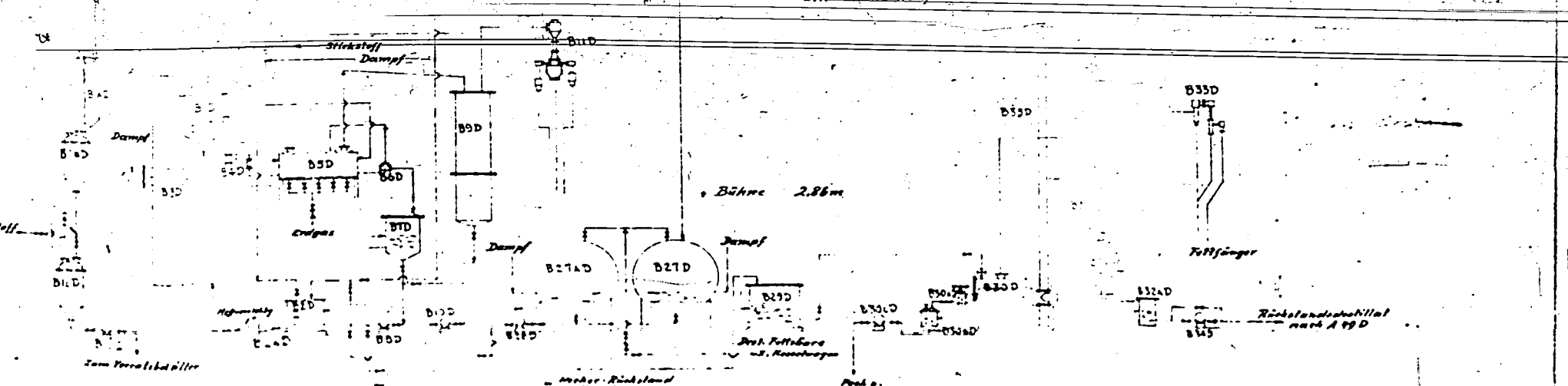
0635

Schematische Darstellung der Anlage zur Herstellung von Fettsäuren aus Paraffin in Baton Rouge U.S.A.



Position Nr.	Bezeichnung	Material	Position Nr.	Bezeichnung	Material
A 10 D	Lagerbehälter für Crude Scale Wax	Eisen	B 10 D	Entspannungstank für Vorläuffettsäure	Aluminium
A 11 D	Formpumpe Natronlauge	"	B 11 D	Kühler	Aluminiumrohr
A 12 D	Lagerbehälter für Schwefelsäure	"	B 12 D	Vorlage für Vorläuffettsäure	Aluminium
A 13 D	Vorwärmer	"	B 13 D	Pumpe	V2A
A 14 D	Zwischenbehälter für Crude Scale Wax	"	B 14 D	Zwischenbehälter für Rohfettsäure	Stahmschale
A 15 D	Pumpe	"	B 15 D	Vorwärmer	Kupfer
A 16 D	Oxidationsturm	Aluminium	B 16 D	Schmelze	"
A 17 D	Kühler	V2A	B 17 D	Wechselapparat	Aluminiumbronce
A 18 D	Luftkompressor	Eisen	B 18 D	Überlauf	"
A 19 D	Abwähler	V2A	B 19 D	Vorlage für Weckerrückstand	Aluminium
A 20 D	Pumpe	"	B 20 D	Kühler	Kupfer, Aluminium
A 21 D	Zwischenbehälter für Oxidationsprodukt	Aluminium	B 21 D	Pumpe	Aluminiumbronce
A 22 D	Pumpe	V2A	B 22 D	Dampftrahler	Eisen
A 23 D	Niveauregler	Aluminium	B 23 D	Lagerbehälter für Rohfettsäure	Aluminium
A 24 D	Mischbehälter für Natronlauge	Eisen	B 24 D	Zwischenbehälter für Destillatfettsäure	V2A
A 25 D	Pumpe	"	B 25 D	Zwischenbehälter für Weckerrückstand	Eisen
A 26 D	Pumpe	V2A	B 26 D	Rückstand-Destillationsapparat	NC15
A 27 D	Niveauregler	Eisen	B 27 D	Überlauf	Eisen
A 28 D	Vorwärmfänger	"	B 28 D	Behälter für Rückstandswach	"
A 29 D	Zwischenbehälter	"	B 29 D	Pumpe	"
A 30 D	Destillatpumpe	V2A	B 30 D	Kühler	V2A, Eisen
A 31 D	Destillatvorwärmfänger	Eisen	B 31 D	Vorlage für Rückstandswach	"
A 32 D	Mischbehälter	"	B 32 D	Zwischenbehälter für	"
A 33 D	Abwähler	"	B 33 D	Dampftrahler	"
A 34 D	Extraktor	Eisen	B 34 D	Pumpe	"
A 35 D	Zwischenbehälter	"	B 35 D	Wasser	"
A 36 D	Pumpe	"			
A 37 D	Stufenbehälter für Sulfonierung	"			
A 38 D	Pumpe	"			
A 39 D	Niveauregler	"			
A 40 D	Kühler	"			
A 41 D	Mischbehälter für Eisessig	"			
A 42 D	Pumpe	"			
A 43 D	Abwähler für Sulfonierung	"			
A 44 D	Mischbehälter	"			
A 45 D	Mischbehälter für Rohfettsäure	"			
A 46 D	Mischbehälter für	"			
A 47 D	Mischbehälter	"			
A 48 D	Stromer	"			
A 49 D	Kühler	"			
A 50 D	Zwischenbehälter für Rohfettsäure	"			
A 51 D	Zwischenbehälter	"			
A 52 D	Pumpe	"			
A 53 D	Mischbehälter für Rückstandswach	"			
A 54 D	Pumpe	"			
A 55 D	Niveauregler	"			
A 56 D	Kühler	"			
A 57 D	Mischbehälter für Eisessig	"			
A 58 D	Pumpe	"			
A 59 D	Abwähler für Sulfonierung	"			
A 60 D	Mischbehälter	"			
A 61 D	Mischbehälter für Rohfettsäure	"			
A 62 D	Mischbehälter für	"			
A 63 D	Mischbehälter	"			
A 64 D	Stromer	"			
A 65 D	Kühler	"			
A 66 D	Zwischenbehälter für Rohfettsäure	"			
A 67 D	Zwischenbehälter	"			
A 68 D	Pumpe	"			
A 69 D	Mischbehälter für Rückstandswach	"			
A 70 D	Pumpe	"			
A 71 D	Niveauregler	"			
A 72 D	Kühler	"			
A 73 D	Mischbehälter für Eisessig	"			
A 74 D	Pumpe	"			
A 75 D	Abwähler für Sulfonierung	"			
A 76 D	Mischbehälter	"			
A 77 D	Mischbehälter für Rohfettsäure	"			
A 78 D	Mischbehälter für	"			
A 79 D	Mischbehälter	"			
A 80 D	Stromer	"			
A 81 D	Kühler	"			
A 82 D	Zwischenbehälter für Rohfettsäure	"			
A 83 D	Zwischenbehälter	"			
A 84 D	Pumpe	"			
A 85 D	Mischbehälter für Rückstandswach	"			
A 86 D	Pumpe	"			
A 87 D	Niveauregler	"			
A 88 D	Kühler	"			
A 89 D	Mischbehälter für Eisessig	"			
A 90 D	Pumpe	"			

Alkohol- und Benzinkreislauf ist außerdem aus folgendem Schema in vergrößertem Maßstab besser ersichtlich.

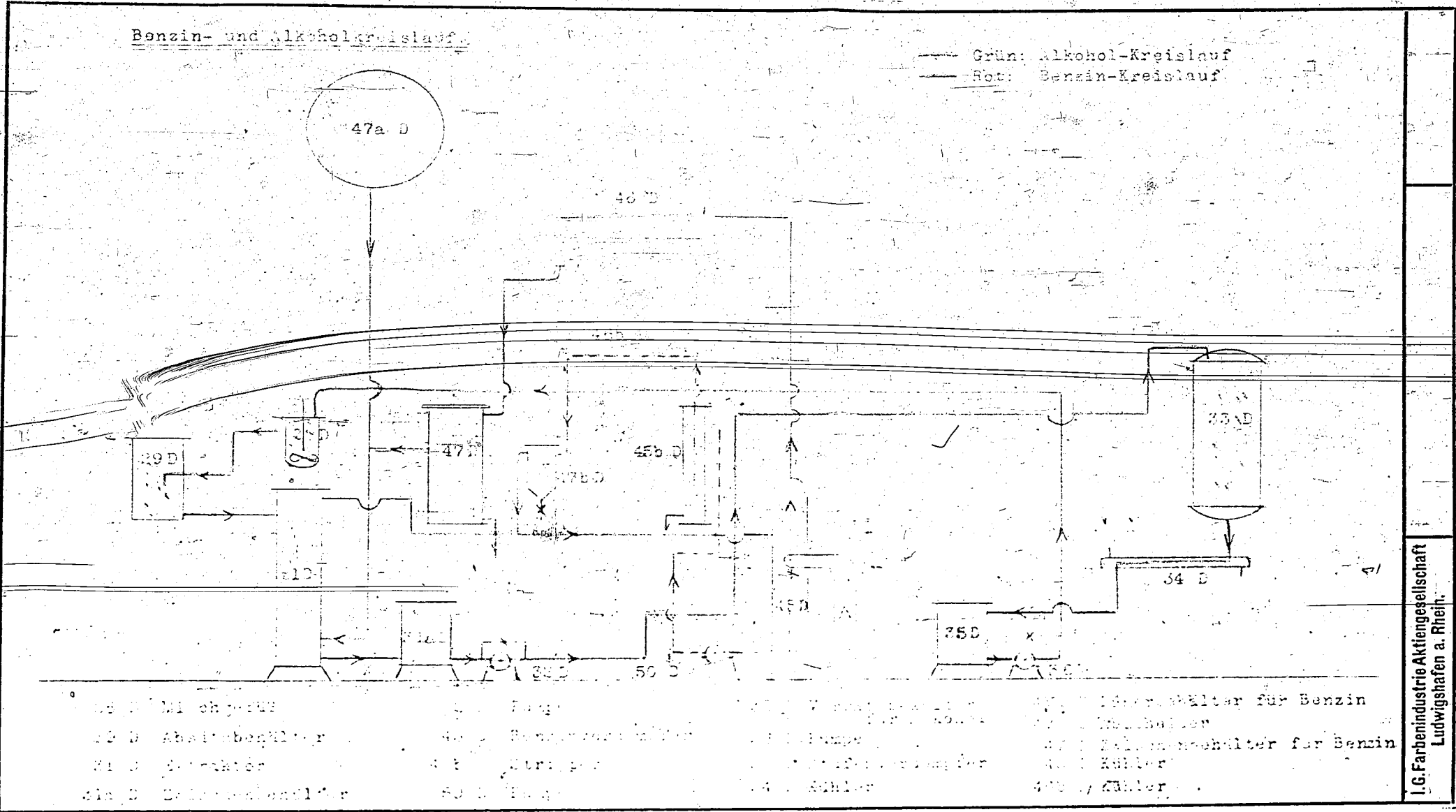


J.G. Farbenindustrie Akt. Ges.  
Nr. D. Pl. 23.5.35

063E

Benzin- und Alkoholkreislauf

Grün: Alkohol-Kreislauf  
 Rot: Benzin-Kreislauf



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
 Ludwigshafen a. Rhein.

DIN Formel A 4 (210x297)

00635

Mersol as a fat substitute.

Dr. von Staden, 17 Feb. 1942

BAG Target

3414, 30/4.17 — 12

063E

Mersol  
als

BAG

3414

Target

30/4.17

Fettaustausch-Produkt

Vortrag Dr.v.Staden

gehalten in der Tea-Sitzung v.17.2.42.

BAG

Target

3414

30/4.17

Dieses Aktienstück ist Eigentum  
des Teestoffes Handels (Aktia) 20

00639



Bag 34114  
Target 30/4.17

M e r s o l als Fettaustausch-Produkt

0640

- A) Natur-Austauschprodukte
- B) Deckung des deutschen Fettbedarfs
- C) Beschreibung des Mersol-Verfahrens
- D) Fabrikation
- E) Gestehpreis des Mersols
- F) Unterbringung des Mersols bei der Seifenindustrie
- G) Zusammenstellung der Verfahren zur Herstellung von Fettaustauschprodukten

Bag 34/14

Tag 30/11/14

00641

Bay 3414  
Target 30/1/11

Wollwolle-Austauschprodukte

Die deutsche Wirtschaft hat sich in den letzten Jahren und besonders seit 1933 in immer steigendem Masse von der Zufuhr lebenswichtiger, ausländischer Produkte unabhängig gemacht. Dass diese Bestrebungen richtig waren, hat der derzeitige Weltkrieg gezeigt. Auf die Ausweitung der Mineral-Öl-Erzeugung bis zu einer Deckung von etwa 70 % des Friedensbedarfes folgte die Aufnahme grosser Fabrikanlagen zur Herstellung von Zellwolle bis zu einer Deckung von ca. 60 % des Baumwollbedarfes und von Buna bis zur Deckung von ca. 100 % des Friedensbedarfes von Kautschuk. Darüber hinaus entsteht in jüngster Zeit in den Superpolyamiden ein ebenbürtiges und sogar überlegenes Austauschprodukt für Naturseide.

Selbstverständlich war man bestrebt, die Frage der Austauschprodukte nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ und preislich zu lösen. Dass die Lösung auch dieser letzteren Fragen erfreuliche Ergebnisse gezeitigt hat, ist bekannt.

Deckung des deutschen Fettbedarfes

Zu den obigen Produkten kommt als ein weiteres devisen- und auslandsabhängiges Produkt das Fett. Mit einem Devisenbedarf von 400 Mill. RM/Jahr und einer Eigendeckung von noch einmal einmal 50 %, die aber durch Faktoren, wie z.B. die Kriegfrage, noch zusätzlich einfuhrabhängig ist, klafft eine grosse Lücke in der deutschen Eigenversorgung, deren Schliessung schon lange versucht. Der Steigerung der deutschen Fettversorgung über die Pflanze und das Tier sind enge Grenzen gesetzt.

00642

die besonders im Kriege, in dem z.B. die Walfänge automatisch  
fortfallen, noch enger wurden.

Deshalb bemühte sich die Chemie schon seit Jahrzehnten, hier  
helfend einzugreifen. Man ging so vor, dass man zuerst den  
technischen Fettsektor zu entlasten versuchte, und zwar vor  
allen Dingen auf dem Gebiete der höherwertigen Produkte. So  
entstanden die bekannten Wasch- und Textilhilfsmittel der  
I.G. Farbenindustrie, wie

Nekale

Igepone

Cyclanone

Igepale

Emulphore

Soromine

und ähnliche Produkte anderer Firmen z.B. Gardinole und  
Sekurit von Böhme.

Mengenmässig spielten diese Produktionen allerdings im Rahmen  
des deutschen Fettbedarfs keine entscheidende Rolle, und  
die Erfolge auf dem Gebiete der Luftoxydation des Paraffins  
zu Fettsäure zeigten den Weg, auf dem man mit Hilfe fest  
beliebiger Menge synthetisch herstellbaren Paraffins in  
oben angedeuteter Richtung zum Ziele kommen konnte. Dieser  
neue Weg eröffnet sogar die Möglichkeit, nicht nur die  
der industriellen, sondern auch die der Ernährungsstoffe  
kurzen bzw. zu ersetzen.

00643

Auf diesen Arbeiten Oppaus aufbauend, entstanden in den letzten Jahren die Anlagen der Deutschen Fettsäure-Werke GmbH in Witten mit einer Endkapazität von 20.000 Tonne Seifenfettsäure und die Anlagen in Oppau mit einer Kapazität von 20.000 Tonne Seifenfettsäure.

Ehe ich nun zum Mersol, dem Fettaustauschprodukt, über das ich heute zu referieren habe, komme, möchte ich ganz kurz die bekannten Zahlen über den Fettbedarf Deutschlands ins Verhältnis zurückrufen.

**Deutschlands Fettversorgung**  
(in 1000 t)

Verbrauch	1933	1934	1935	1936	Wert in Mio RM 1936
A. Nahrungsfette	1601	1544	1518	1600	1600
B. Industriefette	387	434	378	361	150
a) Seifenzeugung	-	-	-	225	80
b) Textilindustrie	-	-	-	30	10
c) Lackindustrie	-	-	-	74	40
d) Linoleum-Ind.	-	-	-	18	10
e) Sonstige	-	-	-	24	10
Gesamt:	1988	1978	1896	1961	1750
Eigenerzeugung	876	915	876	943	
Selbstversorg. in %	44	46	46	48	

Sie die Tabelle zeigt, wird der Bedarf an Industriefetten im wesentlichen durch den Fettbedarf für die Seifenzeugung verursacht. In welcher Weise diese Fettmengen für die verschiedenen Seifenherzeugnisse verwendet wird, ist in der Tabelle.

00644

- 4 -

**Seifenproduktion und Fettsäure-Bedarf**  
 Deutschlands für 1935/36  
 (in 1000 t)

	Kern- seife	Fein- seife	Schmier- seife	Seifen- pulver und Sonstige	insges. in Mill. RM	Wert
Fettsäure- gehalt	76	35	38	66	215	80
Tatsächl. Gewicht	127	47	100	219	493	400

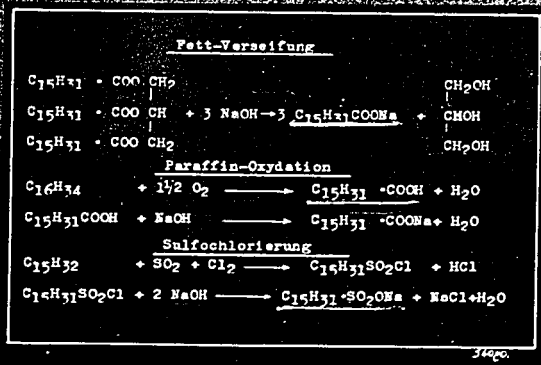
Vir werden später sehen, dass sich diese Verhältnisse während des Krieges weitgehend verschoben haben. So werden z. B. Kernseife und Schmierseife überhaupt kaum noch hergestellt, während die Fabrikation an Seifenpulver, Feinwaschmittel u. dgl. sich wesentlich erhöht hat.

Durch die Lieferung von Phenolen und Olefinen zur Herstellung der Hünster Igepale kam Leuna zum ersten Male mit dem Bedarf der Textilhilfsmittel bzw. Waschmittel in praktische Berührung. Unsere Gross-Synthesen der Alkohole bzw. der Benzole waren die Rohmateriallieferanten.

Vir hatten uns schon vordem damit beschäftigt, die vielen Kohlenwasserstoffe der Hydrierung auf dem Festgebiet einzusetzen. Es handelt sich hier um Kohlenwasserstoffe, die weder als Olefine schon reaktionsfähig waren, oder als Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Amine, Nitrile, Oxidation, Hydrierung, Drydistillation, Polymerisation oder Glycerin

00645

fähig gemacht werden mussten. Dies war die Situation, die im Jahre 1936 auch auf das von dem Amerikaner Reed vorgeschlagene und patentierte Verfahren der Behandlung solcher reaktionsträger Kohlenwasserstoffe mit SO<sub>2</sub> und Chlor stüsst. Über den Mechanismus der Reaktion und über die verschiedensten Sulfochlorierungsprodukte hat Ihnen bereits Herr Dr. Herold in einem Tes-Vortrag im August 1938 berichtet. Ich möchte Ihnen nur kurz die Reaktion der Sulfochlorierung im Gedächtnis zurückrufen, wobei ich mich darauf beschränke, die Anwendungsmöglichkeit dieser Reaktion auf die Herstellung technischer Fettsäureprodukte für die Seifenindustrie zu zeigen.



Die in der amerikanischen Patentschrift angeführte "Sulfochlorierung" war jedoch ungeeignet, um darauf ein rationales Verfahren aufzubauen. Auch stellte sich bei den Versuchen heraus, dass nur ganz besonders reaktive Kohlenwasserstoffe...

00646

für die Reaktion geeignet waren, und dass ohne die Anwendung von kurzwelligem Licht eine technisch wirtschaftliche Verwendung der Sulfochlorierungsreaktion unmöglich war.

Wir haben sehr viel Arbeit in den Prozess bis zu seiner technischen Durchführung hineinstecken müssen und haben unsere Kenntnisse durch eine Anzahl von Patenten schützen lassen. Wir können heute sagen, dass wir durch die uns bereits erteilten und durch den günstigen Stand der noch in Prüfung befindlichen Patentanmeldungen in absehbarer Zeit einen Patentbesitz erhalten werden, der ein Eindringen anderer Hersteller in dieses Verfahren praktisch unmöglich macht. Die wesentlichsten Schutzrechte, wie z.B. die Verwendung vorhydrierter gesättigter Kohlenwasserstoffe, die Anwendung von kurzwelligem Licht und die Halbsulfochlorierung, sind uns bereits erteilt, bzw. stehen vor der Erteilung.

#### Schreibung des Mersol-Verfahrens

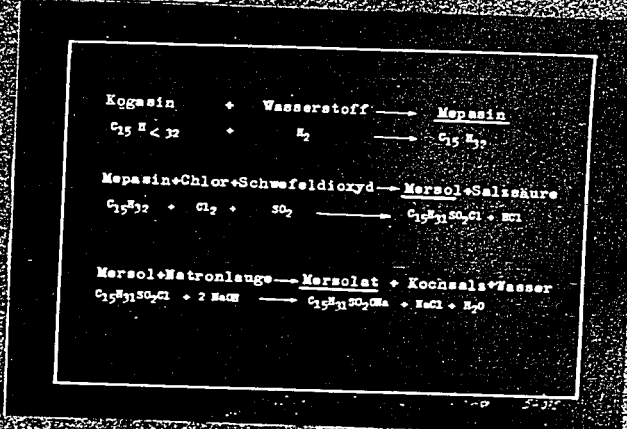
Ich will nun kurz den Gang des Verfahrens vom Rohmaterial zur fertigen Seife schildern, wobei ich in diesem Falle als Seife das Alkalisalz des Sulfochlorids, das Mersolat, ver-

Als Ausgangsprodukt für Mersol nimmt man zweckmässig Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>, die der Kettenlänge der natürlichen Fette entsprechen. Diese Kohlenwasserstoffe müssen gesättigten Charakter haben und sollen nach Möglichkeit weitgehend paraffinischer Natur sein. Besonders geeignet für diesen Zweck sind die von 220° - 300° siedenden Fraktionen der Fischer-Synthese bzw. ähnliche Produkte der Erdölindustrie Deutschlands, Rumäniens, Polens

00647



evtl. auch Russlands. Um ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sauerstoffhaltige Produkte und andere Verunreinigungen zu beseitigen, die zur Verfärbung und Verschlechterung des Sulfidchlorides führen, wird das Rohmaterial einer raffinierenden Hydrierung bei 200 atü, 260° über Nickel-Wolframsulfid-Katalysatoren unterworfen. Ein derartig raffiniertes Produkt heisst bei uns Mepasin.



Das so vorbereitete Ausgangsmaterial geht in die Sulfidchlorierung, in der unter der katalytischen Einwirkung von ultraviolettem Licht bei Zimmertemperatur pro 1 Mol Kohlenwasserstoff theoretisch 1 Mol SO<sub>2</sub> und 1 Mol Chlor anzuwenden werden. Tatsächlich ist der Verbrauch an Chlor und SO<sub>2</sub> höher als die theoretischen Mengen, da sich Nebenprodukte bilden. Die Gründe für diesen erhöhten Verbrauch sind die Bildung von Mersolat, welches in der Reaktion nicht verbraucht wird, und die Bildung von Mersol, welches in der Reaktion nicht verbraucht wird. Die Bildung von Mersolat und Mersol ist durch die Bildung von Nebenprodukten bedingt, die bei der Sulfidchlorierung entstehen.

00648

40 - 15 % Disulfochlorid. Um dieses Verhältnis Mono- Di nicht zu überschreiten und die Kettenchlorierung zu verhindern, ist es nötig, einen Kunstgriff anzuwenden. Man führt die Sulfochlorierung nicht bis zum Endpunkt durch, sondern bricht sie ab, ehe der Gehalt an Disulfochlorid das gewünschte Mass überstiegen hat.

Um aus diesen Mersolen zu Seifenaustauschprodukten zu gelangen, existieren nur 3 Wege:

- 1.) Der Weg über das Mersol D,
- 2.) der Weg der Extraktion des Sulfochlorids zur Gewinnung von Mersol E,
- 3.) der Weg der Verseifung des Sulfochlorids mit Lieferung von Mersolat an die Seifenfabriken.

Bag 3414  
Tager 30/4.17

00649

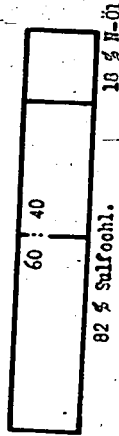
Diese 3 Wege sind auf d. folgendem Bild aufgezeichnet; sie haben ausgedehnte Versuchsarbeiten nötig gemacht. Erschwerend für diese Versuchsarbeiten war die Sile, mit der sie durchgeführt werden mussten. War doch zu Beginn des Krieges vom Reichsamt für Wirtschaftsausbau ein Fettversorgungsplan aufgestellt worden, in dem Mersol mit anfänglich 20 000 Tajo und dann schnell ansteigend mit 80 000 Tajo eingesetzt war, wobei als Produktionsstätten Leuna und Wolfen festgelegt wurden. Es galt also, schnell einen Entschluss zu fassen, und da gerade eine SO<sub>2</sub>-Extraktionsanlage nach Bdeleanu greifbar war, entschlossen wir uns für diesen, nur in kleinem Massstab erprobten Weg der Mersol-Anreicherung durch Extraktion.

Abbildung siehe nächste Seite

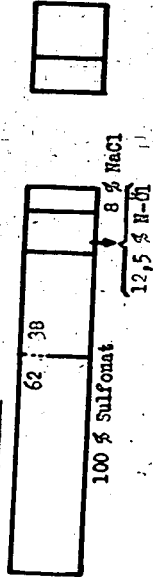
00650

Mersolat-Typen

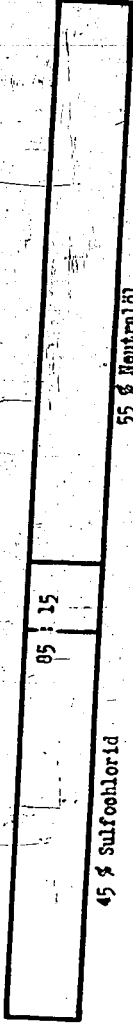
Mersol D



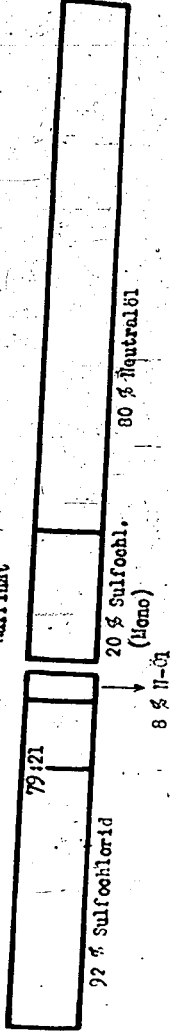
Mersolat D



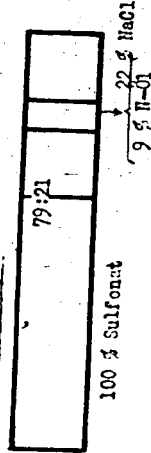
Mersol H



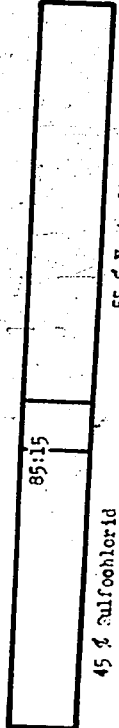
Mersol E



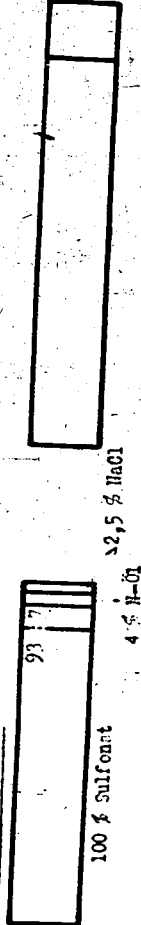
Mersolat E



Mersol H



Mersolat H



BRU/Sch 450

100

Wir waren uns darüber klar, dass dieses Verfahren im gross-technischen Betrieb Schwierigkeiten bereiten würde, und richteten uns deshalb darauf ein, dass der Rif bzw. der Seifenindustrie bis zur Lösung dieser Aufgabe vorläufig nur das etwa 18 % neutralölbaltige Mersol D zur Verfügung gestellt werden konnte. Die Verseifung sollte in den vorhandenen Apparaten der Seifenindustrie vorgenommen werden. Die Nachteile dieses Provisoriums gehen aus dem Bild hervor.

Tatsächlich waren die Ergebnisse mit dem  $\text{SO}_2$ -Extraktionsverfahren trotz der anerkanntswerten intensiven Mitarbeit der Bdelesau-Gesellschaft so wenig erfreulich (der Neutralölgehalt beläuft sich auf über 8 %, die Frage der Kochsalzabseigerung ist nicht gelöst), dass wir uns vor kurzem entschlossen haben, den Weg der Mersolanreicherung über das Mersolat-Verfahren zu gehen. Damit fällt die Verseifung des Mersols bei den einzelnen Seifenfabriken fort und die Rif verteilt ein einheitliches, neutralöl- und kochsalzarmes Mersolat, das in den Mersol erzeugenden Werken Leuna und Wölfen hergestellt wird.

Für diesen Mersolatweg stehen 2 Arbeitsweisen zur Verfügung, von denen die eine in Wölfen und die andere in Leuna entwickelt worden ist.

Bei dem Wolfener Verfahren wird mit 50 %iger Natronlauge verseift und die Abscheidung des Neutralöles und des Kochsalzes mittels Methanol bewirkt.

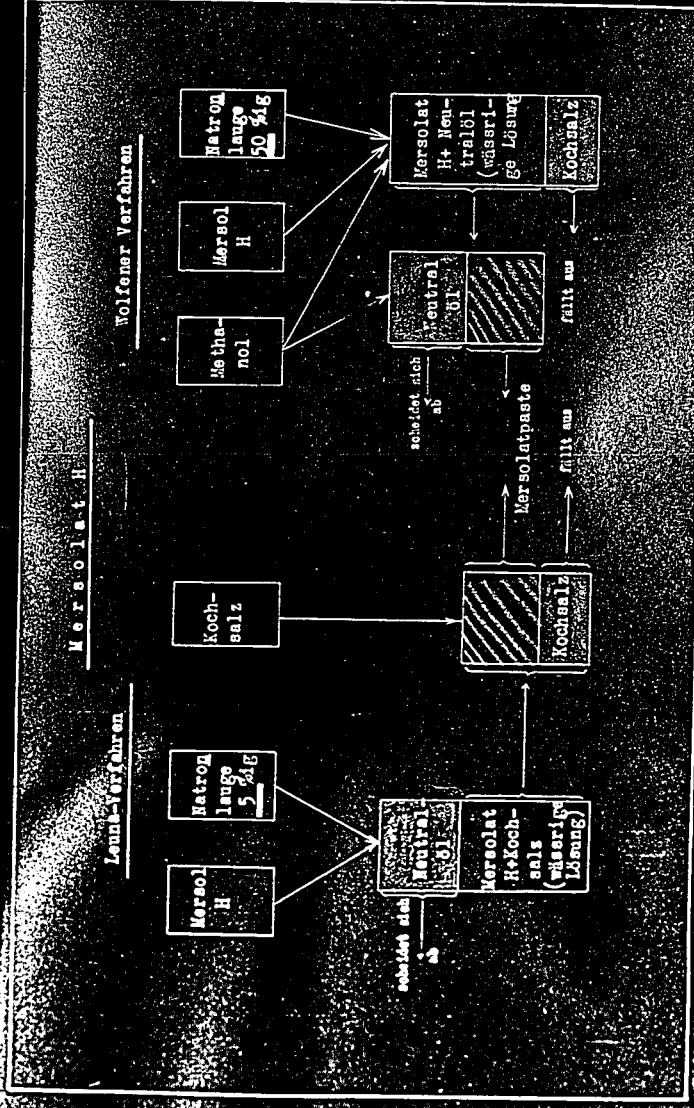
Bei dem Leuna-Verfahren wird mit nur 5 %iger Natronlauge verseift. Aus einer derartig dünnen Mersolatlösung (20 %ig) scheidet sich fast vollständig das Neutralöl ab. Durch Zugabe von

00652

2) Fabrikation

Ich möchte nun die Entwicklung der Mersolproduktion in den Werken Leuna und Wolfen in einigen Bildern zeigen, aus denen Sie auch die Einfachheit der Grossproduktion zu ersehen vermögen.

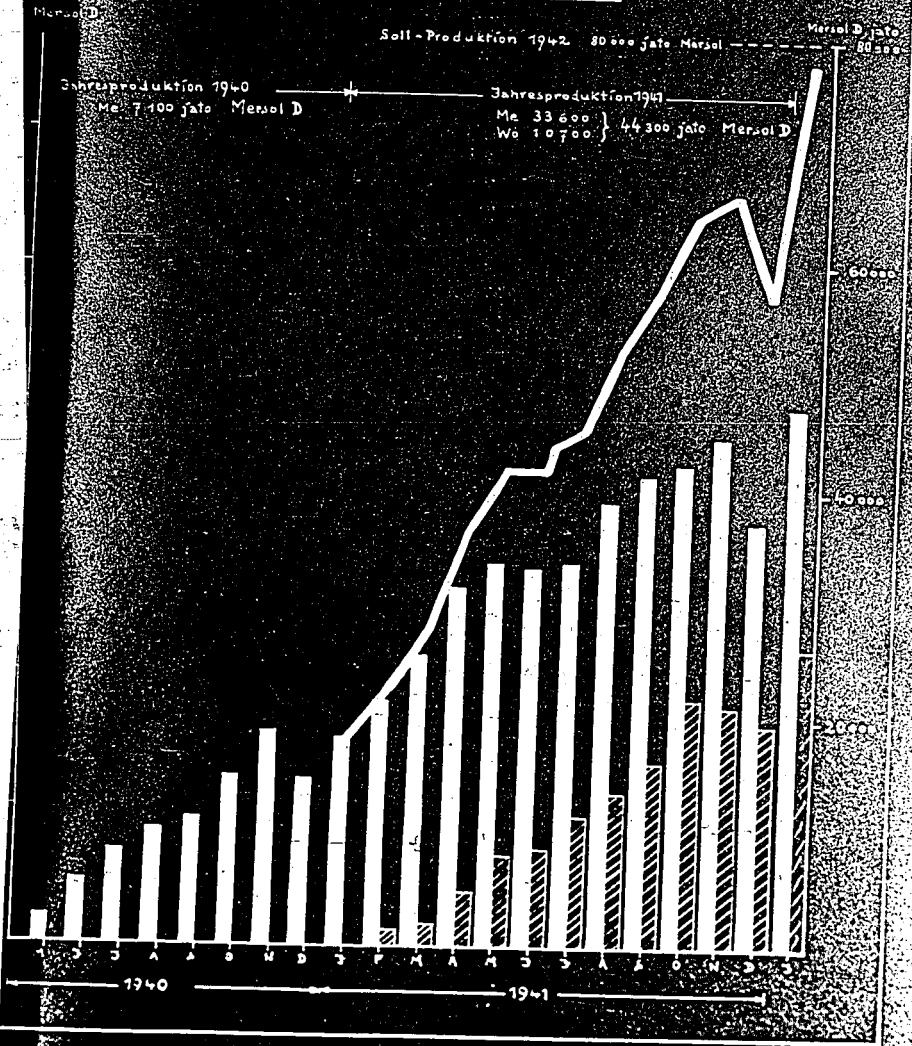
00653



410100

Bag 3414 Target 30/4/41

Mersol D - Produktion Me und Wo



00655



Zur Zeit sind wir mit der Fabrikation von 80 000 Jato Mersol für die 56 000 Jato Kogasin gebraucht werden, an der Grenze unserer Leistungsfähigkeit angelangt. Darüber hinaus stehen keine Kogasin-Mengen aus den Fischer-Anlagen mehr zur Verfügung.

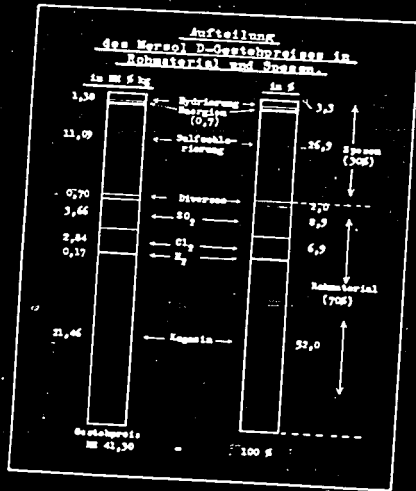
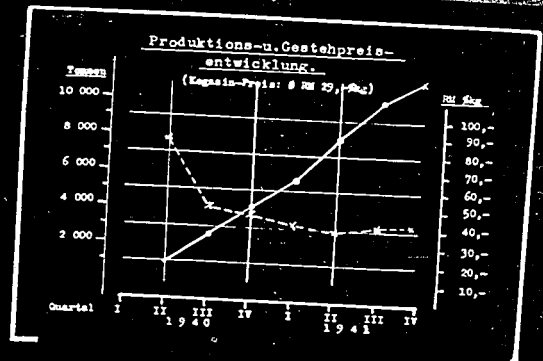
<u>Kogasin-Anfall u.-Bedarf 1942</u>		
<u>Kogasin-Anfall</u>		
Brabag	20 500	56 970 Jato
Krupp	10 140	
Eisener Steintohle	7 860	
Rheinpreussen	6 170	
Victor Hausel	6 000	
Wintershall	6 240	
<u>Kogasin-Bedarf</u>		
f. 80000 Jato Mersol D	56 000	59 819 Jato
f. übrige Zwecke	1 019	
<u>Kogasin-Fehlbetrag</u>		2 849 Jato

Eine weitere Steigerung unserer Produktion müsste über das Erdöl gehen, von dem zur Zeit allerdings aus den bekannten Gründen wohl kaum etwas für diese Fabrikation zur Verfügung gestellt werden kann. Diese Verhältnisse können sich aber ebenso schnell wieder ändern.

Gestehpreis des Mersols

Nun noch einige Worte über die Entwicklung des Gestehpreises und des Erlöses für das Mersol. Die Zahlen für Wolfen unterscheiden sich nur unwesentlich von denen in Leuna.

00656



Wie aus dem Bild ersichtlich, ist der Preis des Mersol D weitgehend abhängig von dem Preis des Rohmaterials. Bei einem Kogasinpreis von 0,30 RM/kg belaufen sich die Spesen für 1 kg Mersol auf 1,3 RM/kg für die Hydrierung und 11,09 RM/kg für die Sulfochlorierung. Die Gesamtspesen an Herstellung des Mersols liegen z.Zt. bei etwa 12 RM/kg. Erreichte sind

00657

etwa 8 Rpfg./kg. Mit einem Mersolpreis von ca. 0,40 RM ist aber schon jetzt der Preis natürlicher Fettsäuren erreicht. Die Spesen der Verseifung liegen bei der Mersolverarbeitung jedoch etwas höher, da Mersol 2 Mol NaOH gegenüber nur 1 Mol NaOH bei der Fettsäureverseifung benötigt. Dieser Differenzbetrag macht bei einem NaOH-Preis von 10 Rpfg. jedoch nur 1,5 Rpfg. aus.

Bei dem grossen Einfluss, den der Preis für das Rohmaterial auf die Gestehkosten des Mersols hat, liegt es auf der Hand, dass wir uns nach einem billigeren Ausgangsmaterial für das Mersol umgesehen haben. Wie anfangs schon angedeutet, steht dieses in den paraffinischen Erdölen, wie z.B. Rumäniens, wendauch nicht heute, so doch in Zukunft zur Verfügung. Die technischen Schwierigkeiten bei dem Einsatz dieses Rohmaterials sind als gelöst zu betrachten. Selbst wenn man den Preis dieser Erdölfraktion vorsichtig mit 0,20 RM/kg ansetzt, käme man zu einem Mersol-Gestehpreis, der bei etwa 30 Rpfg. je kg liegt und damit die Konkurrenz mit der natürlichen Fettsäure auf dem Weltmarkt aufnehmen kann.

#### Unterbringung des Mersols in der Seifenindustrie

Ehe ich zeige, wie das Mersol über die Reichsstelle für industrielle Fettversorgung von den Seifenfabriken in ihren Produkten untergebracht wird, möchte ich auf folgenden wichtigen Punkt aufmerksam machen:

Mersol ist keine Fettsäure und unterscheidet sich in seinen Eigenschaften bei der Verarbeitung auch wesentlich von den Fettsäuren. Die Seifenfabriken, welche Mersol enthalten, sind

00658

Waschkraft von 1 kg Fettsäure, ja übertrifft die Fettsäure sogar auf einigen Spezialgebieten, wie z.B. in der Wollwäsche. Die Formen seiner Anwendung müssen aber zur Zeit noch andere sein als die der Fettsäure. So kann man z.B. aus Mersol allein keine Toilettenseife machen, da in dieser Form das Mersol bzw. das Mersolat zu weiche Stücke ergibt, die zu schnell abreiben. Auch im Seifenpulver bedarf das Mersol einer bestimmten Behandlung, weil es zwar ein überaus grosses Schmutzablassvermögen hat, ihm aber die Eigenschaften fehlen, den Schmutz zu suspendieren.

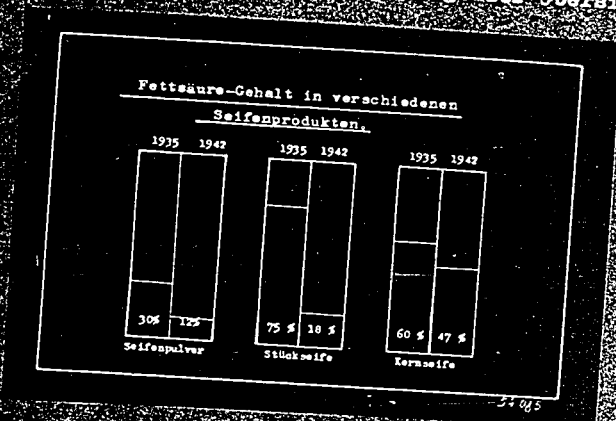
Der abgelöste Schmutz würde also bei der reinen Mersolwäsche dazu neigen, zum Teil wieder auf der Faser aufzuziehen. Dieser Nachteil lässt sich aber durch kleine Zusätze der pflanzlichen Tylose vermeiden. Das heisst: das Mersol muss in der richtigen Konfektionierung angewendet werden. Da nun aber beispielsweise auch die Fettsäure im Seifenpulver mit Soda und Wasser eingestellt wird, machte es keine Mühe und keine unvernünftigen Kosten, mit einer geeigneten Konfektionierung das Wasserste an Waschkraft aus dem Mersol herauszuholen.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass das Mersol in seiner physiologischen Wirkung unschädlich ist.

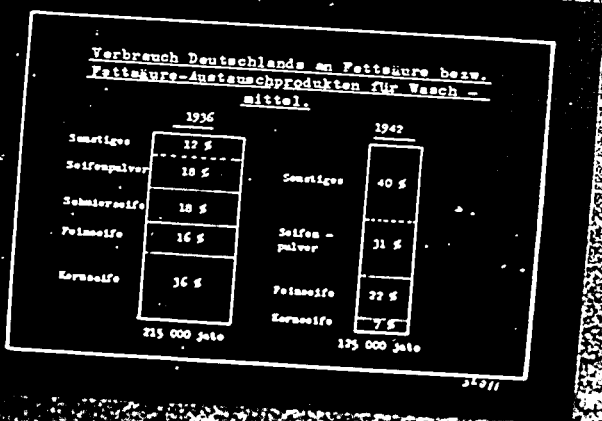
Es bedarf nun die Seifenindustrie unser Mersol, das wir im Anfang schon gesagt, zur Zeit noch in der Form des Mersolates in ihren Fabriken unter dem Namen Mersolat zu verwenden. Aus patentrechtlichen Gründen nur kein weitere Angaben.

00659

hergestellt werden. Das geht aus folgender Übersicht hervor:



Das folgende Bild zeigt den Fettsäureeinsatz für den Waschmittelsektor für 1942 und gegenübergestellt den Fettverbrauch im Jahre 1936. Vorgesehen sind für das Jahr 1942 etwa 100.000 t Fett, aus dem folgende Seifenprodukte hergestellt werden sollen:



00660

An der Deckung dieser 125 000 t sind im wesentlichen natürliche und synthetische Fettsäuren und Mersol beteiligt:

Deutschlands Fettsäure-Bedarf 1942  
und  
... seine Deckung durch Fettsäuren und Mersol.  
(in 1000 t)

Binnbezugsgebiet	Fettsäure tato	Mersol D		Synthet. Natürl. Fettsäuren	
		100 %	80 %		
Feinseifen aller Art	5300				5100
Einheitsfeinseife	22350	4480	5600	13800	4400
Rasierseife	4150				4000
Kabinett-Rasierseife	150				100
Seifenpulver	37600	37600	47000	-	-
Maschinenseife	5000	1040	1300	1700	2500
Kornseife	8150	1680	2100	2500	4000
Textilseifen	10650	3200	4000	-	7300
Versch.-Spezialseifen	31600 <sup>2</sup>	16000 <sup>2</sup>	20000 <sup>2</sup>	12000 <sup>2</sup>	3600 <sup>2</sup>
Gesamt	125000	64000	80000	30000	31000

Da die Planung vorsieht, dass neben dem deutschen Fettsäuresektor auch die übrigen europäischen Länder zum Teil mit von Deutschland versorgt werden sollen, ist über die heutige Produktion hinaus ein weiterer Ausbau der deutschen synthetischen Fettsäureproduktion vorgesehen.

00661

Produktionen an Fett-Austausch-Produkten.

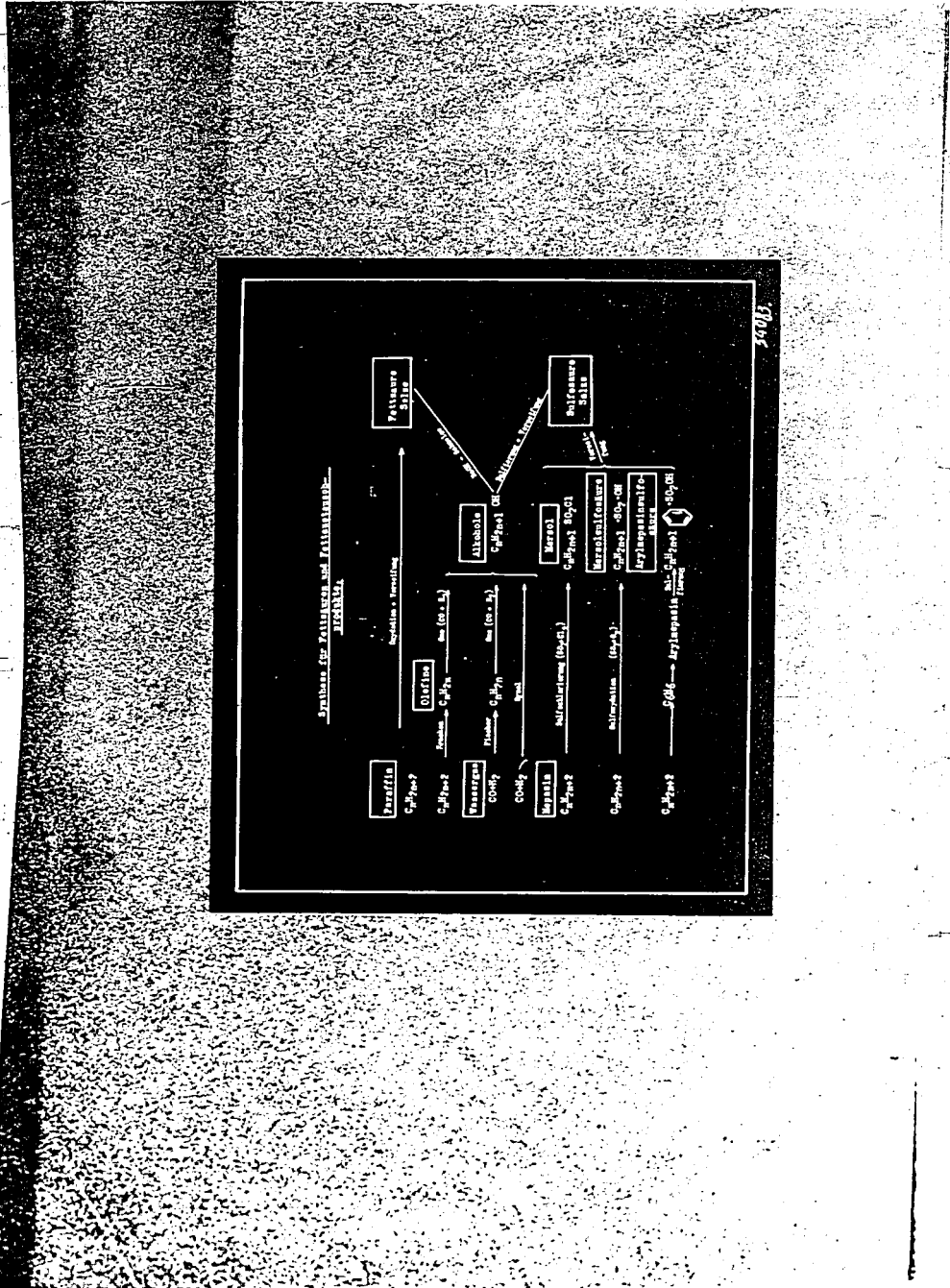
<u>Bedarf:</u>		Deutschland	215 000 t
<u>Nettoverbrauch (Schweizerchemie)</u>		Europa	ca. 1 200 000 t
<u>Produktion:</u>		<u>Anlagen</u>	
		in Betrieb	in Bau bzw. Planung
<u>Kerosol</u>	Leuna	t 50000	
	Oliven	t 30000	
	Moosierbaum	t -	20000
<u>Paraffin-</u>	Witten	t 20000	
	Oppau	t 10000	
<u>Fettsäure</u>	Heydebreck	t -	10000
	Huppe-Fab-	t -	
	renholt	t -	10000
<u>Verschiedenes</u>			
(Arylsulfonat, Igepale usw.)	t 2000	3000	
<u>Gesamt:</u>	t 112000	45000	

Verfahren zur Herstellung von Fettaustausch-Produkten

Zum Schluss möchte ich Ihnen noch einmal eine Zusammenstellung der Möglichkeiten zeigen, heute synthetisch Fettaustauschprodukte herzustellen:

00662

991  
163





Bag 3414

Tage 30/4/41

Schluss

Es wurden gezeigt:

- 1.) Die Wege zur Herstellung eines Fettaustauschproduktes auf Basis Mersol,
- 2.) die Tatsache, dass das Mersol-Verfahren ohne Anfall von Nebenprodukten eines der billigsten Herstellungsverfahren für ein Fettaustauschprodukt darstellt,
- 3.) die Tatsache, dass der heutige Umfang der Mersolproduktion gesund ist, und dass die Produktion des Mersols ohne Risiko friedensmäßig noch gesteigert werden kann, wenn der europäische Raum versorgt werden soll.

Es wurde ferner gezeigt, dass das Mersol in seinem kurzen Lebenslauf von 1936 an, als wir die Reed'sche Reaktion zum ersten Male bearbeiteten, bis heute unter Eigendeckung seiner Versuchskosten durch den Gewinn aus der Produktion zu einem Grossprodukt mit dem beachtlichen Produktionswert von über 50 Mill. RM im Jahre 1942 angewachsen ist, ein Wachstum, das es in solcher Schnelligkeit nur wenigen Produktionen der Welt beschieden ist.

Durch die Arbeiten

- von Höchst auf dem Territorium der allgemeinen
- von Oppau auf dem Gebiet der Paraffinoxidation
- von Merseburg auf dem Gebiet des Mersols
- von Ludwigshafen auf dem Gebiete der Acetylchlorid- und des Acetyl-sulfons

ferner durch die gemeinsamen Arbeiten von Ludwigshafen und Merseburg auf dem Gebiete des Glycols und Acetylchlorids

00664

und endlich durch den überaus günstigen Vertrag mit der I.G. Chemie, den wir den Herren Dr. Ambros und Dr. Bücker zu danken haben, ist die I.G. in wenigen Jahren nicht nur ein Entwicklungsgebiet, sondern auch mit der Höhe seiner Mittelproduktion qualitativ und quantitativ führend im Waschmittel- und Textilhilfsmittelgebiet Deutschlands.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass schon heute ein zusätzlicher Absatz für Sulfochlorierungsprodukte auf den Verwendungszwecken der Weichmacher und Emulgatoren für Buna usw. in beträchtlichem Umfang gesichert und ein weiterer Ausbau dieser einfachen Reaktionen auf anderen Gebieten vorgesehen ist.

Die Entwicklung der Persols und seiner Anwendung ist durch die coloristischen Abteilungen von Höchst, Ludwigshafen und ganz besonders von Köln außerordentlich gefördert worden, wofür diesen Werken an dieser Stelle noch einmal herzlich gedankt sei.

Bun 3414  
D 1230/411

00665



Minutes of Meeting on  
Important Chemicals  
Production  
Ludwigshafen

4 June 1943

BAG - Target

3414 30/4.17

13

0666

Geheim 185

- 1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RStGB.
- 2. Weitergabe nur an befähigte Personen, bei Weitergabe an unbefähigte Personen "Schreiben".
- 3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

N i e d e r s c h r i f t

zur Besprechung über wichtige Fragen  
des Chemikalienggebietes  
am Freitag, den 4. Juni 1943 in Ludwigshafen/Rhein.

<u>Anwesend:</u>	ter Meer	Ffm	Ambros	Lu
	Loehr	Ffm	Baumann	Lu
	Roth	Hö	Bulow	Lu
	Möller	Hö	Jordan	Lu
	Borgwardt	Ffm	Kollek	Lu
	Ludwigs	Ffm	Schnell	Lu
	Flotho	Ffm	Göth	Lu
			Alt	Lu

Ambros begrüsst die Teilnehmer und bringt zum Ausdruck, dass die Sitzung eine zwanglose Aussprache über verschiedene wichtigen Fragen des Chemikalienggebietes mit dem Ziel der Festlegung einer gemeinsamen Arbeitsrichtung für Planung, Fabrikation und Verkauf bringen soll. Die Grundlage für die Diskussion liefern zusammenfassende Referate über einige Grossprodukte: Acetaldehyd, Methanol/Formaldehyd, Naphtalin, Phenol und ihre Derivate, die von den Ludwigshafener Sachbearbeitern vorgetragen werden.

Acetaldehyd (Referat Alt).

Die zentrale Planung wird für das Jahr vom Juni 1943 bis zum Mai 1944 Karbid für 140-150.000 t Acetaldehyd zur Verarbeitung ausserhalb des Bunasektors zur Verfügung stellen. Die Reichsstelle Chemie hat von der I.G. einen Programmvorschlag zur Unterbringung dieser Acetaldehydmenge erbeten. Ein solcher Plan wurde in Ludwigshafen aufgestellt, er wird in der Sitzung erläutert und diskutiert. In der folgenden Zusammenfassung sowie in dem beigegebenen Schaubild sind die aus der Diskussion hervorgegangenen Anregungen bereits verarbeitet.

Die Acetaldehyd-Versorgungslage ist bis zum Ende dieses Jahres ausserordentlich angespannt, wird sich aber entscheidend bessern, sobald um die Jahreswende 1943/44 die Acetaldehydanlage Auschwitz in Betrieb kommt. In unserer Planung ist angenommen, dass Auschwitz erstmals im November 500 t, im Dezember 1000 t und ab Januar 1944 1500 moto Acetaldehyd liefert. Solange Auschwitz noch nicht läuft, muss aus den übrigen Acetaldehyderzeugungstätten zur Erzielung einer knappen Bedarfsdeckung die höchstmögliche Produktion herausgeholt werden. Es ist mit folgenden Erzeugungszahlen für die nächsten Monate gerechnet:

Knapsack	6800 moto
Gendorf	1500 moto
Burghausen	2000 moto
Mückenberg	2900 moto
Waldshut	800 moto

BAG Target  
 3414 30/4.17

066

Wenn Auschwitz hereinkommt, kann Knapsack wieder auf 6600 moto zurückgehen. Sobald Burghausen seine Produktion von 2000 auf 2400 moto steigert - voraussichtlich ab IV/43 - wird Gendorf seine Produktion um die entsprechenden 400 moto Acetaldehyd einschränken müssen, da nur begrenzte Karbidmengen im südostbayerischen Raum zur Verfügung stehen.

Insgesamt erwarten wir für die Monate ab Juli 14000 moto Acetaldehyd aus den Anlagen ausser Buna. Diese Menge wird sich gemäss Planung um die Jahreswende 1943/44 durch Hinzukommen der Auschwitzer Produktion schrittweise erhöhen und im Jahre 1944 durchschnittlich 15200 moto betragen.

Die Abzweigung für Buna und Schmieröl wurde wie in den letzten Monaten auf 2300 moto festgesetzt.

Nach Abzug der für Buna und Schmieröl vorgesehenen Menge verbleiben von den insgesamt 174850 t, die im Jahr von Juni 1943 bis Mai 1944 gemäss Planung hergestellt werden sollen, noch 147050 t. Davon wird nach unserer Verarbeitungsvorschau über 145210 t verfügt.

Wacker erhält die vereinbarte Monatsquote von 3300 moto für die Eigenverarbeitung in Burghausen und Mückenberg. Inzwischen wurde mit der Wackerchemie vereinbart, dass sie ab Juli ihre Äthylacetatproduktion gegenüber dem Juniprogramm um 50 moto auf 1550 moto einschränken und im Essigsäureanhydrid und in der Essigsäure entsprechend verfahren wird.

Für die Lonza ist in Übereinstimmung mit dem Juniprogramm eine monatliche Acetaldehydverarbeitung von 740 t vorgesehen.

Für die I.G. verbleiben nach dieser Aufteilung in den vor uns liegenden Monaten 7660 moto, die sich ab 1944 auf 8860 moto erhöhen. Für 1944 ist in unserem I.G.-Programm nur über ca. 8500 moto verfügt, so dass sich, insgesamt betrachtet, ein Überschuss der Produktion über den Verbrauch von 1840 t ergibt. Diese Reserve bleibt gegebenenfalls neu auftretenden Bedarfsträgern vorbehalten.

Das Acetaldehyd-Verarbeitungsprogramm der I.G. sieht in seinen Hauptpunkten folgendermassen aus:

Aceton. Die I.G. will bis einschliesslich Oktober 1943 750 moto Aceton auf Acetaldehydbasis in Kn und Sko herstellen, ab November 1943 850 moto. Dazu kommen 340 moto von Wacker und Lonza, sowie durchschnittlich 310 moto aus acetaldehydunabhängigen Verfahren. Auf diese Weise wird bis einschliesslich Oktober 1943 ein Gesamtaufkommen von ca. 1400 moto, ab November ein solches von ca. 1500 moto Aceton erreicht. - Ambros macht den Vorschlag, zur Entlastung der Acetonbilanz, die Acetonmengen, die z.Zt. zur Umkristallisation von Hexogen eingesetzt werden, künftig durch Anon zu ersetzen. Ludwigshafen hat inzwischen in diesem Sinne an Schnurr-DAG geschrieben.

Acetylcellulose. Die I.G. soll gemäss Planung 475 moto Cellit herstellen und Schering mit 50 moto Essigsäureanhydrid beliefern. Rhodiaseta wird von Wacker und Lonza versorgt. Die Planzahlen der Cellitfabrikation sind folgende:

I.G.	475 moto
Wacker	125 moto
Lonza	170 moto
Rhodia	340 moto
Schering	27 moto

1137 moto

Dieses Gesamterzeugungsprogramm von 1137 moto wird von der Reichsstelle als ausreichend erachtet.

Ambros teilt mit, dass Acylcellulosen als Zusatz zu Pulver zum Zweck der Herabsetzung der Verbrennungstemperaturen Bedeutung gewinnen können. 150 moto freie Cellitkapazität würden zur Verfügung stehen, auch die Anhydriderzeugung könnte noch gesteigert werden. Der DAG Düneberg soll Celluloseacetat, -propionat und -acetobutyrat bemastert werden. Ambros hat inzwischen in diesem Sinne einleitend an Dormagen geschrieben, Roth wird sich mit Harz-Dormagen in der Angelegenheit ins Einvernehmen setzen.

Lösungsmittel. Dadurch, dass Wacker seine Neuanlage in Mückenberg in Betrieb genommen hat, ist Höchst gezwungen worden, im Äthylacetat zurückzufahren. Die I.G. wird künftig nur ca. 500 moto Äthylacetat herstellen können. Da von diesen 500 moto mindestens 300 moto durch den I.G.-Eigenbedarf beansprucht werden, verbleiben nur ca. 200 moto für den Verkauf. Damit hat die I.G. ihr Äthylacetat-Verkaufsgeschäft nahezu aufgegeben. Es ist geplant, einen Ausgleich dafür im Methylacetat herbeizuführen. Die Reichsstelle hat inzwischen bereits zugesagt, die Methanolzuteilungen für Methylacetat zu erhöhen, sobald die zu erwartende Entspannung der Methanolsituation eintritt. Es ist also mit einer Steigerung der Methylacetatfabrikation bei der I.G. von 600 auf 800 moto in den nächsten Monaten zu rechnen.

Die Produktion an Mittelsiedern ohne Butanol ist für den ganzen Planungszeitraum mit 1000 moto angesetzt, davon sind etwa 700-800 moto Butylacetat. Der Butanolverkauf ist für 1943 mit 550 moto, ab 1944 mit 650 moto veranschlagt.

Die Hochsiederproduktion (ohne Ludwigshafener Glykoläther) ist für 1943 mit 250 moto, ab 1944 mit 300 moto angenommen.

Verschiedene Verwendungszwecke. Für Essigsäureanhydrid-Eigenbedarf und -Verkauf ausserhalb des Cellitsektors sind bei I.G. 165 moto vorgesehen. - Im Vinylacetat soll die jeweils verfügbare Kapazität, die ab Juli 1950, ab Oktober 1000 moto betragen wird, voll angefahren werden. - Ab Juli 1943 soll Schkopau gemäss Planung Anhydrid für KA-Hexogen nach Elsnig liefern. Z.Zt. ist die Beseitigung der letzten Spuren Salpetersäure aus der Rückessigsäure des KA-Verfahrens noch ein offenes Problem. Der technische Einsatz der salpetersäurehaltigen Rückessigsäure ist infolge ihrer stark korrodierenden Wirkung nur ausnahmsweise möglich; so hat sich bisher erst Bobingen bereit erklärt, 60 moto der rohen Elsniger Rückessigsäure aufzunehmen. Roth hat den Vorschlag gemacht, die Denitrierung der Säure mit Eisen vorzunehmen. Inzwischen hat Ambros der Wasag geschrieben, dass Sko die Belieferung Elsnigs erst dann aufnehmen wird, wenn die Frage des gross-technischen Einsatzes der Rückessigsäure vorher in positivem Sinne gelöst ist. - Essigsäureverkauf und Eigenverbrauch ausser für Aceton und Lösungsmittel wurden mit 650-700 moto angesetzt.

Die Kapazität für Crotonaldehyd/Butanol beträgt im Planungszeitraum

1800 moto in Höchst
85 moto in Oppau
300 moto in Schkopau
2185 moto.

Dabei sind nicht berücksichtigt: 400 moto Butanol Sko und 250 moto Butanol HÜ, die als Zwangsnebenanfall der Buna-fabrikation anzusehen sind und deshalb in der Acetaldehyd-Verarbeitungsplanung ausserhalb Buna nicht erscheinen. - Im Jahre 1943 reicht die Acetaldehyddecke zur vollen Ausnutzung der verfügbaren Crotonaldehyd/Butanolkapazität von 2185 moto (ausser Buna) nicht aus. Es wird sich deshalb als notwendig erweisen, die Höchster Kapazität in den kommenden Monaten nur zu 1500 moto auszufahren.

0669

Die Acetaldehydlieferungen an Degussa/Paraxol in Höhe von 240 moto sind auf I.G., Wacker und Lonza folgendermassen verteilt:

I.G.	150 moto
Wacker	50 moto
Lonza	40 moto

Für alle übrigen Einsatzzwecke des Acetaldehyds (Aldol Kn, Alkylamin, Pen-taerythrit, Luresin Lu, EX Harz Op) sind im Jahre 1943 400 moto, im I/44 450 moto, ab II/44 500 moto vorgesehen.

Für die I.G. ergibt sich nach diesem Verarbeitungsprogramm für den Planungszeitraum ein Acetaldehydbedarf von 96730 t. Daraus werden u.a. 17890 t Essigsäureanhydrid und 41630 t Essigsäure hergestellt. Dazu kommen 12475 t Rückessigsäure aus Dormagen und Elsnig, so dass der gesamte Essigsäureumsatz der I.G. 54105 t betragen wird. Die Erzeugung an Crotonaldehyd/Butanol wird sich auf 23925 t belaufen. Dazu kommen ca. 7800 t Butanolzwangsanfall aus den Bunawerken, so dass der Gesamtumsatz auf fast 32000 t oder ca. 2650 moto steigt. Davon sind ca. 28000 t oder ca. 2350 moto Butanol, die restlichen ca. 3600 t oder knapp 300 moto durchlaufen die Butanolstufe nicht, sondern werden auf M-Aldehyd (für Butoxyl), Butyraldehyd (für Trimethylolpropan) und Maleinsäure verarbeitet.

Durch Zusammenfassung der I.G.-Planzahlen mit denen der Wackerchemie und der Lonza ergibt sich das gesamt deutsche Acetaldehydverarbeitungsprogramm. Die Zahlenangaben für dieses Gesamtprogramm sind dem in Anlage beigefügten Schaubild zu entnehmen. Am rechten Rand dieses Schaubildes sind auch die nicht aus der Acetaldehydverarbeitung stammenden Aceton- und Lösungsmittelmengen mit aufgeführt. Wir haben für den Planungszeitraum vom Juni 1943 bis Mai 1944 eine Gesamtproduktion von knapp 70000 t Lösungsmittel (ohne Glykoläther Lu) zu erwarten. Davon sind reichlich 60% Niedrigsieder.

In der Diskussion bringt Möller zum Ausdruck, dass es unzweckmässig sei, dem Westen aus Gendorf Acetaldehyd zuzufahren, nachdem Knapsack in der Lage ist, mit einem Aufwand von nur 300 t Eisen eine dritte Aldehydestillation zu erstellen und seine Acetaldehyd-Kapazität dadurch auf 7000-7500 moto zu steigern. Es wird entgegengehalten, dass die Freigabe von Eisenmengen in dieser Grössenordnung für ein luftgefärdetes Westwerk im gegenwärtigen Zeitpunkt nicht durchzusetzen ist. Das Werk Gendorf stellt einen wertvollen Ausweichstandort der Aldehydfabrikation dar, der seine Produktion kurzfristig stark steigern kann für den Fall, dass Knapsack einmal ausfällt.

Das ursprüngliche, von Alt vorgetragene Acetaldehydverarbeitungsprogramm ist unter Berücksichtigung der in der Diskussion vorgebrachten Änderungsvorschläge umgearbeitet und in der neuen Fassung (vgl. Schaubild) der Reichsstelle Chemie vorgelegt worden.

BAG Target

3414 30/4.17

/.

0670

# ACETALDEHYD-Produktions- u. Verarbeitungs-Programm

(ohne Bunawerke, aber mit Abzweigung für Buna)

Monat: Juni 1943

Eigenschaft für BUNA

300 M  
500 W, 1000 K

I.f.Schnioröl

200 M

**Knapsack (K)**  
6800

**Gendorf (G)**  
1300

**Auschwitz (AZ)**  
--

**Burghäusen (B)**  
2000

**Mückenberg (M)**  
2900

**Waldshut (W)**  
850

in starker Umrandung:  
Acetaldehydzahlen:

13850

<b>Verfügbare Acetaldehydmenge</b>	I. G. Höchst-Knapsack	5800 K 900 G 110 W <b>6810</b>	I. G. Schkopau	(700-) 800 M	Wacker Burghäusen	2000 B 400 G <b>2400</b>	Wacker Mückenberg	900 M	Lonza Waldshut	740 W	übrige Firmen	<b>GESAMT:</b>	<b>11550- 11650</b>
------------------------------------	-----------------------	---	----------------	-----------------	-------------------	--------------------------------	-------------------	-------	----------------	-------	---------------	----------------	-------------------------

**Verarbeitungszwecke**

<b>Aceton</b>	
eigene Cellitfabr.	
Anhyd.lief.f.Cellit	
<b>Acetylcellulose</b>	
Athylacetat	
Methylacetat	
Niedrigsieder	
M.sieder ohne Bu	
Butanol	
Mittelsieder	
Hochsieder	
<b>Lösungsmittel gesamt</b>	
Anhydrid f. Eig.b.	
Anhydrid f. Verk.	
Vinylacetat	
Essigsre f. Eig.b.	
Essigsre f. Verk.	
Crotonald./Butanol	
Acetald.f.Paraxol	
Acetald.f.übr.Zw.	
<b>übr.Verwendungszw.</b>	

<b>I. G. Programm 7610</b>	
750 Kn	1350
+30 Op	
467 W	325
45 A an Rho	45
	<b>370</b>
500	500
600	370
	<b>1100</b>
1000	1220
550	770
	<b>1550</b>
	250
	<b>190</b>
	<b>2900</b>
	<b>3050</b>
119	119
54	54
900	480
400	320
360	290
825	1150
150	150
	395
	<b>2958</b>
<b>Fehlmenge:</b>	<b>7728 118</b>

<b>Wacker-Programm 3300</b>	
235	420
125+8 Vorrat	90
140 A an Rho	<b>140</b>
	<b>230</b>
1600	1700
90	46
	<b>1690</b>
180	252
100	140
	<b>280</b>
	37
	<b>30</b>
	<b>2007</b>
	<b>2169</b>
65	65
200	130
	<b>170</b>
210	23
20	50
50	45
35	
	<b>483</b>
<b>Fehlmenge:</b>	<b>3301 1</b>

105	199
170	140
110 A	<b>110</b>
an Rho	250
	<b>325</b>
	260
	<b>40</b>
	300
	<b>740</b>

Rhag 95	
Rhag Import 160	
Rheinpreuss. 11	
	<b>1386</b>
Rhodie 340 250A	
Scher. 27 45A	
	<b>367 295A</b>
	<b>1137</b>
	<b>850</b>
Rhag 750	
	<b>3540</b>
	<b>2616</b>
Rhag 40	
	<b>1870</b>
	<b>2382</b>
	<b>287</b>
	<b>220</b>
	<b>730</b>
	<b>119</b>
	<b>119</b>
	<b>1100</b>
	<b>610</b>
	<b>320</b>
	<b>720</b>
Rhag ?	
	<b>1173</b>
	<b>240</b>
	<b>440</b>
	<b>3741</b>
	<b>11769</b>

<b>Höchst-Knapsack</b>		<b>Schkopau</b>		<b>Burghäusen</b>		<b>Mückenberg</b>	
		80 Aceton	140			200 Ethyl-	850
		200 Anhydr.	200			acetat	
		50 Essigs.	40			50 Ald.	50
		+300 Butanol	420			f. Parax.	
			800				900





BAG Target

3414 30/4.17

-5-

Methanol/Formaldehyd (Referat Alt).

Der Vortragende gibt einen Bericht über die Entwicklung der Methanol/Formaldehyd-Situation seit Einführung der Bewirtschaftung.

Auf der Formaldehydseite war die Lage bisher so, daß Kapazität und Bedarf sich gemäß Planung ungefähr die Waage hielten, daß jedoch die zum Ausfahren der vorhandenen Formaldehydkapazitäten erforderlichen Methanollmengen nicht zur Verfügung standen. Vergleicht man die von den Werken in ihren Vorausplanungen genannten Bedarfszahlen mit den Zuteilungen, die von der Reichsstelle Chemie tatsächlich ausgesprochen wurden, so kommt man zu dem Schluß, daß auf dem Formaldehydgebiet laufend eine starke Bedarfskürzung von durchschnittlich 20% stattfindet. In Wirklichkeit hat sich jedoch die überraschende Erscheinung ergeben, daß zumindest auf dem Gebiete des IG-Eigenbedarfes die zugeteilten Kontingente trotz Kürzung im Verbrauch noch laufend unterschritten worden sind, weil sich die produktionshemmenden Einflüsse - Personalmangel, apparative Störungen, verlängerte Reparaturzeiten sowie besonders Terminverzögerungen im Kapazitätsausbau stärker auswirken als die durch die Kontingentskürzungen verursachten Einschränkungen. Es hat sich gezeigt, daß mit Ausnahme des Bedarfes einiger Großverbraucher (z.B. Kaurit) die Anforderungen der Abnehmer nahezu in voller Höhe gedeckt werden konnten. Daran wird sich auch künftig nichts ändern, und es ist vorauszusehen, daß auf dem Formaldehydgebiet die verfügbaren Kapazitäten auch dann ausreichen werden, wenn in Zukunft mehr Reinmethanol zur Verfügung steht, und obwohl sich im Ausbau der Kapazitäten wesentliche Terminverschiebungen gegenüber der Planung ergeben haben.

Z.Zt. liegen wir bei einer gesamtdeutschen Formaldehydkapazität von ca. 13600 Moto. Mit August des Jahres wird sie sich durch Hinzukommen des 4. Großsystems für Buna in Ludwigshafen auf ca. 14500 Moto erhöhen. Um die Jahreswende 1943/44 soll ein weiteres Formaldehyd-Großsystem bei IG dazukommen. Daß die Degussa plangemäß im 2. Halbjahr 1943 bereits mit der halben Fürstenberger Kapazität von 1500 Moto Formaldehyd 100% hereinkommen wird, erscheint ausgeschlossen. Nichtsdestoweniger wird die zum Jahresende verfügbare Formaldehydkapazität von über 15000 Moto 100% zur Deckung des Bedarfes ausreichen.

In der Methanolerzeugung liegen wir z.Zt. bei 20 000 Moto ausgedrückt als Reinmethanol. Für das 2. Halbjahr 1943 ergibt sich eine Abweichung von den Planzahlen insofern, als in Auswirkung der starken Förderung, die der Methanolausbau der Ostwerke in der letzten Zeit erfahren hat, tatsächlich eine raschere Kapazitätssteigerung zu erwarten ist, als in der Planung vorgesehen war. Nach den neuesten Zahlen von Giesen-Leuna werden wir im III/43 über Reinmethanol in der Größenordnung von 25 000 Moto, im IV/43 in der Größenordnung von 30 000 Moto verfügen.

Im Hinblick darauf, daß die bei Kennzeichnung der Formaldehydsituation bereits erwähnte Erscheinung des Zurückbleibens der tatsächlichen Verbrauchszahlen hinter den Zuteilungs- und noch mehr hinter den Planzahlen sich auch auf dem Methanolgebiet auswirkt, ist für das 2. Halbjahr 1943 eine Entspannung der Methanollage vorauszusagen. Diese Schlußfolgerung dürfte umso eher berechtigt sein, als nach neuesten Informationen von amtlicher Seite mit der gemäß Planung vorgesehenen wesentlichen Steigerung des Bedarfes für den Wehrmachtsektor (in erster Linie für Sprengstoffe) in diesem Jahre nicht mehr gerechnet werden muß.

Der Vortragende bringt schaubildlich einen Vorschlag zur Methanol/Formaldehydbewirtschaftung in den Monaten des 2. Halbjahres 1943. Mit einer Steigerung des Bedarfes wird besonders in den Sektoren: Buna, Toluol, Methylacetat, Verkauf an Degussa sowie IG-Eigenbedarf außerhalb Formaldehyd und Sonderbedarf A zu rechnen sein.

0672

Ein Vergleich zwischen Bedarf und voraussichtlicher Produktion zeigt, daß sich für Juni noch eine Fehlmengende ergibt, während für III/43 eine ausgeglichene Bilanz, für IV/43 bereits ein deutlicher Methanolüberschuß zu erwarten ist. Dieser wird vielleicht zur Deckung eines dann bei der Wehrmacht neu auftretenden Sonderbedarfes eingesetzt werden müssen.

Insgesamt ist also für die nächste Zukunft mit einer Besserung der Lage auf dem Methanol/Formaldehydgebiet zu rechnen. Die Vorratshaltung ist günstig; die laufenden Vorräte bei der IG betragen etwa 10 000 t, die Einlagerungen bei der Wehrmacht können auf 15 000 - 20 000 t geschätzt werden. Aus Frankreich sollen bis zu 4 500 t Methanol im Laufe des Jahres 1943 hereinkommen.

Aus diesem Grunde kann der Vorschlag des Verkaufes, wieder Methanol für Mekol freizugeben, durchaus diskutiert werden, doch bleibt von der Fabrikationsseite der Vorbehalt bestehen, daß Methanol für Frostschutz erst dann freigegeben werden sollte, wenn die übrigen Verwendungsgebiete, die eine bessere Verwertung und Veredlung des Rohstoffs Methanol bringen, in ihrem Bedarf voll abgedeckt sind.

BAG - Target

3414 30/4.17

067

Naphtalin/Phtalsäure (Referat Schnell)

Im Jahre 1942 verbrauchte die IG 33 726 t Naphtalin, berechnet auf Warmpreßgut, während 36 240 t von der Reichsstelle zugeteilt waren. Für das Jahr 1943 sind uns 38 370 t zugeteilt, also 14% über den Verbrauch des Vorjahres. Auf die Erhöhung des Einsatzes für Buna von 7 037 t in 1942 auf 8 350 t in 1943 wird besonders hingewiesen. Sie ist bedingt durch die beabsichtigte Erhöhung des Vorrates an Phenylbetanaphthylamin bis zum Jahresende auf den Jahresbedarf für 1944. Eine Reserve von ca. 1000 t Naphtalin dürfte in dem mit 7000 t angesetzten Bedarf für Farbstoffe liegen. Auch die Textilhilfsmittel werden wahrscheinlich den vorgesehenen Verbrauch von 1000 t nicht erreichen. Die bei diesen beiden Positionen zu erwartenden Überschüsse werden wahrscheinlich zur Abdeckung des im Rahmen des Notprogrammes erhöhten Bedarfes für Gerbstoffe und zur Steigerung der Phtalsäureproduktion verbraucht werden.

Der Naphtalinverbrauch im I/43 lag ziemlich genau auf der Höhe der Zuteilung.

Die Naphtalinversorgungslage unserer Fabrikationen ist somit durchaus befriedigend, die Entwicklung der Vorratslage dagegen alarmierend. Da die Bedarfsanforderungen im gesamten Reich mit 113 000 t um 28 000 t über dem Gesamtaufkommen lagen, sah sich die Reichsstelle Chemie gezwungen, uns einen Rückgriff auf unsere Vorräte in Höhe von 3 900 t aufzuerlegen. Im Verlaufe des I/43 erhöhte die Reichsstelle diesen Rückgriff zu Gunsten der Ruffabriken sogar noch um weitere 800 t auf 4 700 t. Durch unsere Intervention bei der Reichsstelle konnte eine für das II/43 ins Auge gefaßte weitere Beanspruchung unserer Vorräte abgewendet werden. Bei planmäßiger Abwicklung unseres Naphtalinverbrauchs würde unsere Lagerhaltung bis Ende 1943 auf 2 400 t d.h. auf einen Dreiwochenvorrat abgesunken sein. Wir werden versuchen, diese Gefahr durch erneute Vorstellungen in Berlin abzuwenden.

Der Phtalsäureverbrauch einschließlich Verkauf lag im Jahre 1942 bei durchschnittlich 1 023 Moto gegenüber einer Erzeugung einschließlich Zulieferung von 1 033 Moto. Im Durchschnitt des I/43 lag der Verbrauch bei 1000 Moto, die Erzeugung einschließlich Zulieferung bei 1 070 Moto. Die z.Zt. gültige Planung sieht folgende Zahlen vor.

<u>V e r b r a u c h</u>		<u>Erzeugung und Zulieferung</u>	
	<u>Moto</u>		<u>Moto</u>
für Alkydale	315	Ludwigshafen	510
für Phtals. Glyceride u. Phtalopale	73	Schkopau	510
für Palatinole	410	Zulieferung aus Frankreich	50
für Verkauf	210	Zulieferung aus Belgien	20
für sonstige Zwecke	82		1 090
	1 090		

Z.Zt. besteht die Gefahr, daß die Zulieferungen aus Frankreich infolge Naphtalinmangels und technischer Schwierigkeiten zum Erliegen kommen

0674

Ambros weist auf die Folgen hin, die der Totalausfall einer der beiden Großfabrikationen nach sich ziehen würde. Die Anlage Uerdingen und die Erweiterung Ludwigshafen sollten beschleunigt fertiggestellt werden, doch ist nach Lage der Dinge mit dem Ingangkommen dieser Fabrikationen nicht vor Anfang 1944 zu rechnen. Baumann schlägt vor, daß Uerdingen von dem Plan, seine Neuanlage teilweise auf Benzoesäure umzustellen, abgeraten wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung schwerwiegender Auswirkungen sieht Ambros in einer schon jetzt vorsorglich durchzuführenden Drosselung des Verbrauchs um etwa 10% bei gleichzeitiger Anlegung von Lagervorräten in Halb- und Fertigfabrikaten. Um eine weitgehende Aufteilung zu erreichen, müßte man vor allem die Lager bei den zahlreichen Kunden erhöhen. Die Verkaufsabteilungen werden aufgefordert, Erkundigungen in dieser Richtung anzustellen und unter Einschaltung der Verkaufskontore zusätzliche Lagermöglichkeiten ausfindig zu machen. Im Hinblick auf die zahlreichen Betriebsstillegungen der letzten Zeit erscheint dieser Vorschlag aussichtsreich.

3414 30/4.17

0675

Phenol/Adipinsäure:

Das vergangene Jahr brachte einen Phenolverbrauch einschließlich Verkauf von 15 710 jato, entsprechend 1 309 Moto. Die Hauptverbraucher waren: Adipinsäure mit 2 770 jato, Igamide (ohne Adipinsäure) mit 2 150 jato und Gerbstoffe mit 2 130 jato. Außerdem nahmen die Gerbstoffe 2 980 jato unzerlegte Phenölöle auf. Über den Verkauf liefen 2 720 jato unter Einschluß der Halbfabrikate wie Butylphenol und Anon.

Die Phenolproduktion der IG lag bei 16 180 jato, wovon 58% auf die Synthese in Le und 42% auf Phenölzerlegung entfielen. Die Leverkusener Synthese lag ihrerseits zu 2/3 auf dem Sulfier- und zu 1/3 auf dem Dow-Verfahren.

Der Phenolverbrauch ist im I/43 gegenüber dem Durchschnitt 1942 um 18% gestiegen. Besonders groß war die Steigerung bei Adipinsäure von 231 auf 354 Moto (53%), bei Igamiden (ohne Adipinsäure) von 179 auf 291 Moto (62%) und bei den Gerbstoffen (einschließlich Rohphenol und Phenöl) von 426 Moto auf 607 Moto (42%).-

Die Phenolproduktion lag mit 1 666 Moto um 23% über der Durchschnittsproduktion des Jahres 1942. An der Produktion waren Synthese und Phenölzerlegung je hälftig beteiligt.

Der durchschnittliche Monatsverbrauch an Adipinsäure im Jahre 1942 betrug 261 t. Hieran waren Igamide mit 96, Lackharze mit 78, Weichmacher mit 33, Esteröle mit 20, die kleineren Verbraucher mit 23 und der Verkauf mit 11 Moto beteiligt.

Die Adipinsäureproduktion lag mit durchschnittlich 285 Moto um 24 Moto über dem Verbrauch. Die Mehrerzeugung diente zur Aufstockung des Lagers. An der Produktion waren Op mit 63%, Merseburg mit 37% beteiligt. Der durchschnittliche Monatsverbrauch im I/43 lag mit 333 Moto um ca. 27% über dem durchschnittlichen Monatsverbrauch des Jahres 1942, wobei vor allem die Igamide mit einer Steigerung um 51% hervorragen.

Im I/43 erhöhte sich die Adipinsäureproduktion auf 391 Moto und überstieg damit den Durchschnitt des Vorjahres um 37%. Die Überproduktion an Adipinsäure erhöhte den Vorrat um weitere 180 t auf 813 t per 1.4.43.

Unsere seit 2 Jahren bewußt betriebene Vorratspolitik wurde durch eine von der Reichsstelle anläßlich der Igamid-Verteilungssitzung vom 21.4.43 getroffenen Verfügung erstmalig durchkreuzt, wonach uns infolge der vorübergehenden Phenolknappheit ein Rückgriff auf unsere Vorräte auferlegt wurde. Diese für einen Zeitraum von drei Monaten vorgesehene Maßnahme würde unseren Vorrat an Adipinsäure auf einen Dreiwochenbedarf reduzieren. Bis Ende Mai hat sie sich indessen praktisch noch nicht ausgewirkt, da wir auf reichliche Vorräte in Zwischenstufen zurückgreifen konnten. +)

+) Nach der Sitzung erreichte uns ein FS. der Reichsstelle Chemie, wonach volle Ausnutzung unserer Igamid-Kapazität angestrebt werden soll. Hierfür verspricht die Reichsstelle volle Phenol- und Adipinsäurezuteilung. Die in der Sitzung gegebene optimistische Darstellung der Lage wird dadurch bestätigt.

Gewinnergebnis auf den Gebieten der Zetko, Loko und Kommission "K"

Die Vertreter der Verkaufsabteilungen Z, L und K berichten über das Gewinnergebnis des Jahres 1942 und über die Auswirkungen verschiedener z.T. bereits getroffener, z.T. noch bevorstehender Maßnahmen des Preiskommissars.

Punkt 6 der Tagesordnung Francolor und Werka in Mülhausen wird infolge Zeitmangels ausgelassen.

Ostverlagerung wichtiger Fabrikationen

Von verschiedenen amtlichen Stellen wird seit einiger Zeit die Verlagerung wichtiger Fabrikationskapazitäten aus Westwerken nach östlich gelegenen Standorten gefordert. Vom industriellen Standpunkt betrachtet erscheint der Wert der Durchführung solcher reinen Verlagerungsmaßnahmen problematisch. Die Totalverlagerung größerer Fabrikationskapazitäten erfordert auch unter günstigen Montagebedingungen mindestens ein halbes Jahr und zieht auf jeden Fall einen ebenso langen Produktionsausfall nach sich. Im gegenwärtigen Zeitpunkt, da alle Kräfte auf eine Produktionssteigerung gerichtet sind, können derartige Ausfälle nicht verantwortet werden. Die Gefahr für unsere Produktion liegt nicht in erster Linie darin, daß viele Fabrikationsstätten im Westen des Reiches liegen, sondern vielmehr darin, daß die Erzeugungskapazitäten für viele wichtige Produkte bis jetzt jeweils an einem einzigen Standort konzentriert sind. Durch die Verlagerung solcher "Solo-Anlagen" nach dem Osten wird dieser Nachteil nicht behoben und die Bedrohung aus der Luft kann, da es absolut luftsichere Gebiete im großdeutschen Raum nicht mehr gibt, auch nicht beseitigt, sondern bestenfalls verringert werden. Aus diesen Erwägungen ergibt sich als beste Sicherung unserer Produktion die Schaffung von Ausweichkapazitäten. Ambros bringt zum Ausdruck, daß mit Rücksicht auf die schwierige Lage im Bau- und Montagesektor z.Zt. die Errichtung von Neuanlagen nur in besonders dringlichen Fällen ins Auge gefaßt werden kann. Im allgemeinen wird man sich auf Hilfsmaßnahmen beschränken müssen. Dazu gehört u.a. die Ausnützung jeder Möglichkeit zur Teilung und räumlichen Trennung der Kapazitäten an den einzelnen Standorten. Außerdem wird man sich bemühen müssen, bereits bestehende Ausweichanlagen zu verstärken und zur Übernahme größerer Kapazitäten im Falle des Erliegens anderer Standorte vorzubereiten.

In diesem Sinne sind die vorhandenen Möglichkeiten im Rahmen der Arbeitsgebiete Loko, Zetko und Kommission K geprüft worden. Die einzelnen Unterlagen werden kurz durchgesprochen. Ambros bittet ter Meer, bei der nächsten Sitzung die Aufmerksamkeit des Tea auf die Probleme Kapazitätsteilung und -verlagerung zu lenken.

Verschiedenes

Da in der letzten Zeit in größerer Zahl neue Vergiftungsfälle durch Trikresylphosphat festgestellt worden sind, hat sich die I.G. entschlossen, das Produkt künftig durch Färbung mit einem blauen Farbstoff von der irrtümlichen Verwendung als Speiseöl auszuschließen.

Ambros weist im Anschluß daran darauf hin, daß eine Entwicklung eintreten kann, nach der Phosphorverbindungen für die Herstellung von Trikresylphosphat nicht mehr oder in viel geringerem Ausmaß als bisher zur Verfügung stehen werden. Er bittet die Vertreter der Anwendungstechnik um Stellungnahme zu der Frage, wie weit vom Trikresylphosphat auf andere Weichmacher ausgewichen werden kann.

Jordan teilt mit, daß das Lackgebiet auf Trikresylphosphat verzichten kann, wenn Palatinole sowie Mesamoll und gegebenenfalls Thiobuttersäureester und Weichmacher vom Sulfonamid-Typ zur Verfügung stehen.

DAW Target

-11-

3414 30/4.17

067

Kollek führt aus, daß das Kunststoffgebiet bei der geschilderten Sachlage für die Igelitweichmachung auf Trikresylphosphat restlos verzichten kann. Der Bedarf für Mowilitdispersionen beträgt z.Zt. 130 Moto und wird bis Mitte 1944 auf 180 Moto Trikresylphosphat ansteigen. Ein Übergang auf Mesamoll verschlechtert die Wasserfestigkeit, dagegen wäre die Verwendung von Solvoplast möglich. (Hierauf weist insbesondere Möller hin).

Es wird angeregt, Heyden darauf aufmerksam zu machen, daß eine Entwicklung eintreten kann, nach der Phosphorverbindungen für die Herstellung von Trikresylphosphat nicht mehr zur Verfügung stehen werden.

Kollek gibt bekannt, daß vor einiger Zeit 3 französische Patentschriften erschienen sind, in denen von der Dehydag verschiedene Ester als Weichmacher für Polyvinylverbindungen unter Schutz gestellt werden. Die deutschen Prioritäten dieser Dehydaganmeldungen sind den meisten unserer Schutzrechte vorgängig. Unter die Ansprüche fällt eine Anzahl unserer wertvollsten in den letzten Jahren entwickelten Weichmacher für das Elektrogebiet, u.a. Weichmacher 1980, Plastamoll TV und die Elaole. Die Nummern der französischen Patentschriften sind

FP 875 150

FP 875 260

FP 874 890

Ambros weist darauf hin, daß den Arbeiten auf dem Weichmachergebiet künftig innerhalb der I.G. größere Beachtung geschenkt werden muß. Er erwähnt die Anregungen, die von der Anwendungstechnik her für die wissenschaftliche Klärung dieses Gebietes in jüngster Zeit gekommen sind.

Auf Anfrage von Ludwigshafen erklärt Möller, daß Höchst für die Ludwigshafener Mischpolymerisate künftig bis zu 120 Moto monomeres Vinylacetat zur Verfügung stellen wird. Ludwigshafen wird sich darauf einrichten, mit dieser Menge auszukommen.

Ambros gibt die Absicht des VDCh bekannt, im Zuge der Aktivierung der Zusammenarbeit aller Chemiker im Rahmen seiner Arbeitsgruppen die bestehenden Forschungs- und Beratungsstellen in Frankfurt auszubauen und zunächst durch ein Institut für Lacktechnik zu erweitern, das vor allem der Beratung über den zweckmäßigen Einsatz von Lacken bei Verbrauchern und der Schaffung anerkannter Prüfmethode und VDCh-Normen dienen soll und damit Aufgaben erfüllen kann, welche das Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, Charlottenburg, das ohnehin eine Umbildung erfahren soll, nicht zu lösen in der Lage war.

Ludwigshafen/Rhein, den 16. Juni 1943  
Dr. A./H.

*Alt*

BAG Target

3414 30/4.17

0678

Patent Applications

Gerdingen

1941 - 1945

BAG - Target

3414 30/4.17

14

0678



I. G. FÄRBEINDUSTRIEAKTIENGESELLSCHAFT  
Frankfurt a. Main BAG Target

Dr. W/F. 1401

Krefeld-Uerdingen, den 30/4.17  
3414 31.1.1915

Verfahren zur Herstellung von Estern der Chlorameisensäure.

Es wurde gefunden, dass man carbamidsäurehaltige Ester der Chlorameisensäure in technisch einfacher Weise durch Umsetzung von oxygruppenhaltigen Carbamidsäureestern mit Phosgen erhalten kann.

Als Carbamidsäureester der genannten Art können z.B. Verwendung finden: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Cyclohexyl-, Benzyl- und Phenylester der  $\beta$ -Oxyäthylcarbamidsäure, der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Oxypropylcarbamidsäure, der  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Oxybutylcarbamidsäure, der N, N-Di-(oxyäthyl)-carbamidsäure, der 2-, 3- und 4-Oxyphenylcarbamidsäure; die Äthylen-, Propylen-, Butylen-, Pentamethylen- und Hexamethylenglykol-bis-ester der Oxyäthyl-, Oxypropyl- und N, N-Di-(oxyäthyl)-carbamidsäure, in denen die Kohlenwasserstoffketten der Alkylen- und Alkylreste noch durch Heteroatome wie z.B. O, N, und S oder Heteroatome führende Gruppen wie SO oder SO<sub>2</sub> unterbrochen sein können. Ferner eignen sich als oxygruppenhaltige Carbamidsäureester für das vorliegende Verfahren z.B. noch die Monocarbamidsäureester von Glykolen, wie z.B. die  $\omega$ -Oxyäthyl-, Propyl- und Butylester der N-Methyl-N-Äthyl-, N-Propyl- und N-Butylcarbamidsäure und der N, N'-Äthylen-, -Propylen-, -Butylen- und -Hexamethylen-bis-carbamidsäuren.

Die Umsetzung der genannten Carbamidsäureester mit Phosgen wird zweckmäßig bei Temperaturen unterhalb 50° durchgeführt, wobei die Anwendung eines inerten Lösungsmittels von Vorteil ist. Als Lösungsmittel der genannten Art kommen z.B. in Frage Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Cyclohexanon, Essigester, Dioxan, Tetrahydrofuran, Benzol, o-Dichlorbenzol, Toluol und Xylol.

Die carbamidsäuregruppenhaltigen Chlorameisensäureester fallen in hoher Reinheit und Ausbeute an. Eine Bildung von Nebenprodukten durch Cyclisierung oder durch Kondensation zu hochmolekularen Produkten findet bemerkenswerter Weise nicht statt.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen carbamidsäuregruppenhaltigen Chlorameisensäureester können z.B. als Zwischenprodukte zur Herstellung von Weichmachern, Lackrohstoffen und Kunststoffen Verwendung finden.

Beispiel 1. In eine Lösung von 120 Gewichtsteilen Phosgen in 300 Gewichtsteilen Methylenchlorid wird bei 5-10° eine Mischung von 160 Gewichtsteilen

0686

$\omega$ -Oxyäthyl-carbamidsäurebutylester und 300 Gewichtsteilen Methylenchlorid unter kräftigem Rühren eingetragen. Hierauf wird das Gemisch unter Durchleiten eines gelinden Phosgenstromes eine Stunde auf 50° erwärmt. Anschliessend bläst man aus dem Reaktionsgemisch mit trockener Luft bei der gleichen Temperatur noch unverändertes Phosgen zusammen mit dem gebildeten Salzsäuregas aus. Nach Abdestillieren des Methylenchlorids unter vermindertem Druck erhält man den Chlorameisensäureester des Oxyäthyl-carbamidsäurebutylesters in Form eines schwach gelblichen viskosen Öles. Die Ausbeute beträgt 220 Gewichtsteile.

Beispiel 2. 260 Gewichtsteile Phosgen werden in 600 Gewichtsteilen Dioxan gelöst. Dann tropft man bei -5° eine Aufschlemmung von 330 Gewichtsteilen Bis-( $\omega$ -oxybutyl-carbamidsäure)-1,4-butylenglykolester in 1200 Gewichtsteilen Dioxan zu. Das Reaktionsgemisch wird unter weiterem Einleiten von 130 Gewichtsteilen Phosgen auf 50° erwärmt. Dann wird mit trockener Luft durchgeblasen und das Dioxan unter vermindertem Druck abdestilliert. Es hinterbleibt der Bis-chlorkohlensäureester des genannten Bis-carbamidsäureesters als wachsartige Masse. Die Ausbeute beträgt 440 Gewichtsteile, d.i. 99 % d.Th.

Beispiel 3. In eine Lösung von 240 Gewichtsteilen Phosgen in 500 Gewichtsteilen Chloroform wird bei -5° eine Suspension von 416 Gewichtsteilen Bis-( $\omega, \omega'$ -oxybutyl-oxypropyl-carbamidsäure)-1,4-butylenglykolester in 1350 Gewichtsteilen Chloroform eingetropft. Dann wird das Reaktionsgemisch unter Einleiten von weiteren 100 Gewichtsteilen Phosgen langsam auf 50° erwärmt, bei dieser Temperatur mit trockener Luft zur Entfernung von Phosgen und Salzsäuregas ausgeblasen und das Chloroform unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Bis-chlorkohlensäureester des genannten Bis-oxycarbamidsäureesters hinterbleibt als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 533 Gewichtsteilen, d.i. 99 % d.Th.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Estern der Chlorameisensäure, dadurch gekennzeichnet, dass man oxygruppenhaltige Carbamidsäureester mit Phosgen umsetzt.

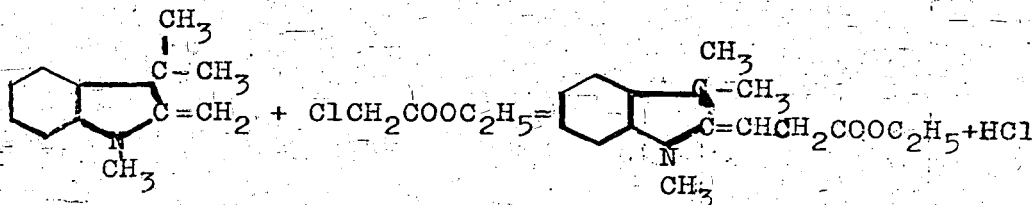
Dr. W/F. 1402  
Verfahren zur Herstellung  
Es wurde gefunden  
eine Methyl-  
fettsäuren-  
gruppenkondensations-  
gruppe  
von 1,3  
wi

Dr. W/F. 1402

Krefeld-Uerdingen, den 31.1.45

Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Kondensationsprodukte.

Es wurde gefunden, dass ein Ringstickstoffatom enthaltende heterocyclische Basen, die in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung zu diesem Stickstoffatom eine Methylengruppe führen, mit funktionellen Derivaten von  $\alpha$ -Halogenfettsäuren unter Halogenwasserstoffentwicklung zu  $\beta$ -Carbonsäurederivaten kondensiert werden können. Die Kondensation verläuft aller Wahrscheinlichkeit nach in der Weise, dass das Wasserstoffatom der Methylengruppe mit dem Halogenatom des Halogenfettsäurederivates unter Bildung von Halogenwasserstoff austritt, so z.B. bei der Kondensation von 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin mit Monochloressigsäureäthylester wie folgt:



Als stickstoffhaltige, heterocyclische Basen können anstelle des oben genannten Indolins z.B. noch Verwendung finden: 5-Chlor-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin, 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin, 3-Methyl-2-methylen-2,3-dihydrobenzoxazol, 1-Methyl-2-methylen-1,2-dihydrobenzthiazol, 1-Methyl-2-methylen-1,2-dihydrobenselenazol, 1-Methyl-2-methylen-1,2-dihydrochinolin und 1-Methyl-4-methylen-1,4-dihydrochinolin.

Als funktionelle Derivate von  $\alpha$ -Halogenfettsäuren sind z.B. geeignet: Die Ester, Amide und Anilide der Monochloressigsäure, wie z.B. der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Cyclohexyl- und Benzylester, das Methyl-, Äthyl-, Cyclohexyl- und Benzylamid sowie das Anilid, das p-, m- oder o-Chloranilid, das Toluidid und das p-Nitranilid, die Ester, Amide und Anilide der Monobromessigsäure, der  $\alpha$ -Chlorpropionsäure, der  $\alpha$ -Brompropionsäure sowie der  $\alpha$ -Chlor- und der  $\alpha$ -Brombuttersäure.

Die Kondensationsprodukte eignen sich z.B. als Zwischenprodukte zur Herstellung von Fotofarbstoffen.

Beispiel 1. Eine Mischung von 173 Gewichtsteilen 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin und 80 Gewichtsteilen Monobromessigsäureäthylester wird drei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei die Temperatur allmählich auf 180° gesteigert wird. Das Reaktionsgemisch wird hierauf solange mit heissem Wasser extrahiert, bis das beim Umsatz gebildete bromwasserstoffsäure Salz des Trimethylmethylenindolins ausgewaschen ist. Der wasserunlösliche Rückstand wird unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert, wobei der gebildete Äthylester der 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin- $\omega$ -essigsäure als schwach gelbes viskoses Öl bei 160-170°/2mm Quecksilber übergeht. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Gewichtsteile.

Aus dem wässrigen Extrakt lassen sich durch Ausfällen mit Natronlauge etwa 55 Gewichtsteile unverändertes Trimethylmethylenindolin zurückgewinnen.

Beispiel 2. Setzt man in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise 200 Gewichtsteile 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin mit 60 Gewichtsteilen Monochloressigsäureäthylester um, so lassen sich nach Auswaschen des salzsauren Salzes der Base aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation unter vermindertem Druck bei 170-175°/1,5 mm Quecksilber etwa 90 Gewichtsteile des 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin- $\omega$ -essigsäureäthylesters gewinnen. In der in Beispiel 1 angegebenen Weise können aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der Base etwa 50 Gewichtsteile unveränderten Methoxy-trimethylmethylenindolins zurückgewonnen werden.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man solche, ein Ringstickstoffatom enthaltende heterocyclische Basen, die in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung zu diesem Stickstoffatom eine Methylengruppe führen, mit funktionellen Derivaten von  $\alpha$ -Halogenfettsäuren kondensiert.

BAG Target

Frankfurt a. Main.

3414

30/4.17

BAG Target

Dr. W/F. 1399

Krefeld-Uergasse 4, den 10.12.1947

Verfahren zur Herstellung von Alkoholen.

Es ist bekannt, Carbonsäuren in Form ihrer Ester zu den entsprechenden Alkoholen katalytisch zu reduzieren. Dabei finden als Ester in der Regel solche von Methyl- und Äthylalkohol sowie gelegentlich auch Ester höherer Alkohole mit unverzweigter Kohlenstoffkette Verwendung.

Es wurde nun gefunden, dass die katalytische Reduktion von Carbonsäuren in Form ihrer Ester zu den entsprechenden Alkoholen bedeutend schneller verläuft, wenn man Ester solcher Alkohole verwendet, die einen aliphatischen verzweigten oder einen alicyclischen Rest führen.

Unter den als Ausgangsstoffe für das vorliegende Verfahren geeigneten Estern seien z. B. die Ester von einbasischen Carbonsäuren, wie Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Palmitinsäure und Cyclohexancarbonsäure, sowie zweibasischen Carbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Azelainsäure mit z. B. 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-1-Butanol, 2-Methyl-1-Pentanol, Cyclohexylcarbinol, **Dicyclohexanol** und **o-Methylcyclohexanol** genannt.

Als Katalysatoren können bei diesem Verfahren die für die katalytische Reduktion von Estern zu den entsprechenden Alkoholen gebräuchlichen Kontakte Verwendung finden; insbesondere haben sich Kupfer-Chrom-Kontakte bewährt.

Beispiel 1. Durch Reduktion von 39,5 Gewichtsteilen =  $\frac{1}{4}$  Mol Valeriansäure-2-Methyl-1-Propylester (Verseifungszahl 315) in Gegenwart von 1,5 Gewichtsteilen Kupfer-Chrom-Katalysator unter 200 atü Wasserstoffdruck bei  $240^{\circ}$  wird in 23 Minuten ein Produkt mit einer Verseifungszahl von 16, d. h. 5,2 % der ursprünglichen Verseifungszahl erhalten. Der Umsatz beträgt demnach 95 %.

Die Reduktion von 29 Gewichtsteilen =  $\frac{1}{4}$  Mol Valeriansäuremethylester in Gegenwart der gleichen Menge desselben Katalysators unter den gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen bis zum Umsatz von 95 % erfordert hingegen 35 Minuten.

Beispiel 2. 77,5 Gewichtsteile =  $\frac{1}{4}$  Mol Bernsteinsäure-dicyclohexylcarbinolester (Verseifungszahl 360) werden in Gegenwart von 4 Gewichtsteilen Kupfer-Chrom-Katalysator unter 200 atü Wasserstoffdruck bei  $240^{\circ}$  in 75 Minuten zu einem Produkt reduziert, das noch eine Verseifungszahl

von 23,7, d.h. 6,6 % der ursprünglichen Verseifungszahl aufweist.  
Danach sind also 94 % des Esters zum Diol umgesetzt.

Die Reduktion von 43,5 Gewichtsteilen =  $\frac{1}{4}$  Mol Bernsteinsäure-diäthylester in Gegenwart von 4 Gewichtsteilen des vorerwähnten Katalysators bei denselben Temperatur- und Druckbedingungen bis zum gleichen Umsatz erfordert hingegen 120 Minuten.

Beispiel 3. 44,8 Gewichtsteile =  $\frac{1}{5}$  Mol Cyclohexancarbonsäure-o-Methylcyclohexylester (Verseifungszahl 245) werden mit 3 Gewichtsteilen Kupfer-Chrom-Katalysator bei  $240^{\circ}$  und 200 atü Wasserstoffdruck in 28 Minuten zu einem Produkt reduziert, das eine Verseifungszahl von 8, d.h. 3,3% der ursprünglichen Verseifungszahl aufweist. Der Umsatz beträgt demnach 97 %.

Die Reduktion von 31,2 Gewichtsteilen =  $\frac{1}{5}$  Mol Cyclohexancarbonsäure-äthylester unter den gleichen Bedingungen bis zum gleichen Umsatz erfordert hingegen 38 Minuten.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch katalytische Reduktion von Carbonsäuren in Form ihrer Ester, dadurch gekennzeichnet, dass Carbonsäureester solcher Alkohole reduziert werden, die einen aliphatischen verzweigten oder einen alicyclischen Rest führen.

0685

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft  
Frankfurt a. Main

Dr. W/Ks. 1396

BAG Target

Krefeld-Uerdingen, den 15.11.1944

3414 30/4.17

Anordnung zur selbsttätigen Messung des Erweichungspunktes nach  
Krämer-Sarnow-Nagel.

Der Erweichungspunkt harzartiger Stoffe wird bekanntlich nach Krämer-Sarnow-Nagel in der Weise bestimmt, dass ein gläsernes Messröhrchen mit festgelegten Dimensionen durch Bintauchen, Giessen oder Pressen mit dem zu prüfenden Stoff an seinem unteren Ende durch das zu prüfende Harz verschlossen wird. Das so gefüllte Röhrchen wird dann in geeigneter Weise in das Innere eines Becherglases eingeführt, welches in ein weiteres gläsernes Gefäss eingetaucht ist. Dieses Gefäss ist mit einer klardurchsichtigen Heizflüssigkeit, z.B. Paraffinöl, gefüllt, während das Becherglas als Luftbad dient. Auf die Harzschicht des Messröhrchens gibt man 5 g Quecksilber und steigert die Temperatur des Luftbades, z.B. mittels eines Bunsenbrenners, um  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , bis die Harzschicht unter dem Druck des Quecksilbers durchbricht und das Quecksilber ausfließt. Die sodann am Thermometer abgelesene Temperatur des Luftbades gilt als Erweichungspunkt.

Es liegt auf der Hand, dass diese Bestimmungsmethode ausserordentlich zeitraubend ist. Hinzu kommt, dass die zur Erzielung übereinstimmender Resultate unbedingt erforderliche genaue Einhaltung der vorgeschriebenen linearen Temperatursteigerung ( $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) von Hand ermüdend ist und infolgedessen die Gefahr einer ungenauen Ausführung besteht.

Gegenstand dieser Erfindung ist eine Vorrichtung, die es gestattet, die Messung des Erweichungspunktes nach der Methode von Krämer-Sarnow-Nagel automatisch durchzuführen. Die Vorrichtung besteht aus einem Aggregat von Messröhrchen, von denen in der Abb. 1 zwei Stück (1) abgebildet sind. Diese Messröhrchen befinden sich in einer Haltvorrichtung (4), welche auf einen Metallbecher (7) aufgesetzt wird. Dieser ist in den Deckel eines Thermostaten, z.B. eines Höppler-Thermostaten (8), eingeführt. Die Temperatur des Heizbades (5) wird in an sich bekannter Weise selbsttätig, z.B. mit Hilfe einer elektrischen Heizung (6) und eines Quecksilber-Kontaktthermometers (9) geregelt, dessen Verstellmagnet (10) durch einen Synchronmotor mit Getriebe (11) die Kontaktstellung des Thermometers um  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  steigert.

0686

Auf die Haltevorrichtung für die Messröhrchen wird ein Kopfstück (12) aufgesetzt, welches eine Anzahl von Elektrodenpaaren (13), denen Widerstände von verschiedenen Grössen parallel geschaltet sind, und ein Widerstandsthermometer (14) trägt. Dieses Kopfstück wird in der Weise auf die Haltevorrichtung aufgesetzt, dass die Elektroden in das auf die Harzstopfen (2) der Messröhrchen geschichtete Quecksilber (3) eintauchen und das Widerstandsthermometer sich in dem Luftraum des Metallbechers befindet.

Die Temperaturmessung des Luftbades erfolgt über das Widerstandsthermometer (Abb.2, 14) mit Hilfe einer Registriervorrichtung (15), vorzugsweise eines Mehrfarbenschreibers, die mit einem synchronmotorisch angetriebenen Meßstellenumschalter (16) verbunden ist, der alle Meßstellen periodisch nacheinander einschaltet.

Die Temperaturmessung des Luftbades erfolgt nun über sämtliche Meßstellen des Schreibers mit Hilfe des erwähnten Umschalters (16).

Der vom Gleichrichter (17) gelieferte Gleichstrom fliesst bei der in Abb.2 gezeichneten Umschalterstellung durch die Platinwicklung des Widerstandsthermometers über die Quecksilberbrücke des Röhrchens c (zu einem geringen Teil über den Parallelwiderstand 18), über die Meßstelle c' des Umschalters (16) zum Schreiber (15), durch dessen Schreibmechanismus somit die Temperatur des Luftbades registriert wird. Schaltet jetzt der Umschalter von c' auf d', so wird die Temperatur über das Röhrchen d gemessen usw., sodass, wenn z.B. ein Sechsfarbenschreiber benutzt wird, sechs Proben gleichzeitig gemessen werden können.

Fliesst nun durch Erweichen der Harzprobe das Quecksilber z.B. aus dem Röhrchen c aus, so registriert der Schreiber, wenn der Umschalter die Meßstelle c' eingeschaltet hat, eine Messpunktfolge, welche der wirklichen Temperaturgeraden parallel läuft. Es wird nämlich durch den Meßstrom nicht mehr der Widerstand des Platinthermometers allein, sondern die Summe der Widerstände Platin + Widerstand (18) gemessen.

Da wir den verschiedenen Widerständen (18, 19 usw.) abgestufte Werte gaben, entsteht eine Registrierung, wie sie Abb.3 zeigt. Die linear mit einer Steigung von  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  wachsende Temperatur wird zunächst über alle Meßstellen als Kurvenstück (20) registriert, ist sodann wegen Erweichens, z.B. der Harzprobe im Röhrchen c, das Quecksilber ausgeflossen, so springt jedesmal, wenn der Umschalter diese Meßstelle einschaltet, die Anzeige (und somit die Registrierung) um ein Stück nach rechts und sieht die Kurve 22, weil sich zum Platinwiderstand der Widerstand 18 addiert. Die anderen Proben sind noch nicht erweicht.

Über  
bades  
Probe  
hat.  
d°  
Man  
müs  
ge  
Pr  
1



-3-

Über ihre Quecksilberbrücken wird der Temperaturverlauf des Luftbades als Kurvenstück 21 weitergeschrieben. Dann erweicht z.B. Probe d. Da der Widerstand 19 einen grösseren Wert als Widerstand 18 hat, springt die Anzeige bei periodischer Einschaltung der Meßstelle d<sup>r</sup> zum Kurvenstück 23 usw.

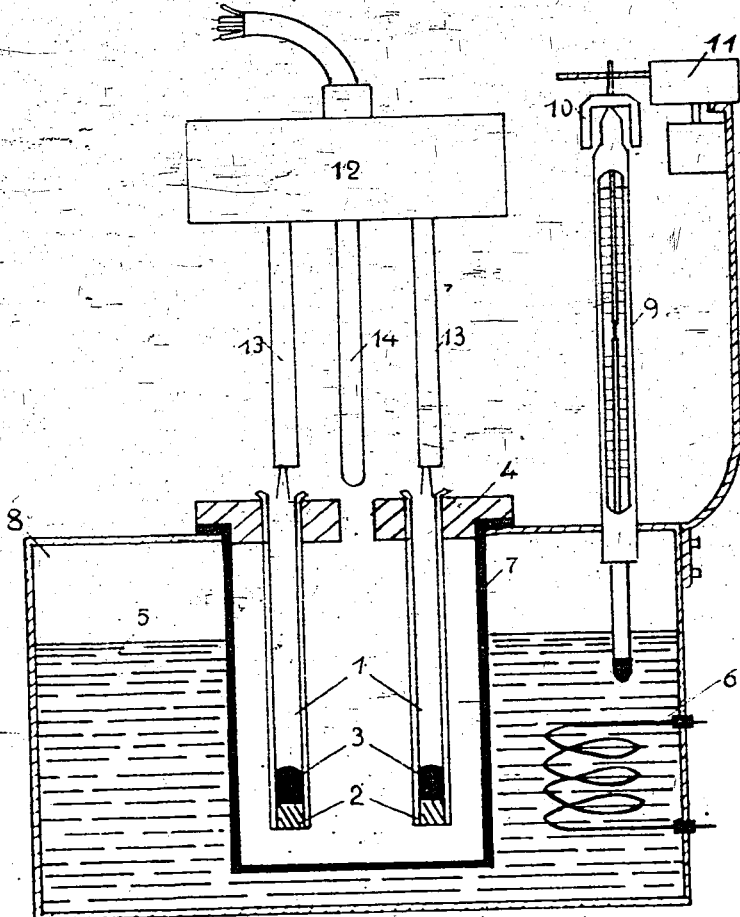
Man kann also, ohne die Apparatur während der Messung warten zu müssen, nachträglich aus der Registrierung die Erweichungspunkte der gemessenen Proben ablesen. Nach dem angenommenen Beispiel hat Probe c den Erweichungspunkt 85°C und Probe d den Erweichungspunkt 105°C.

Patentanspruch:

Anordnung zur selbsttätigen Messung des Erweichungspunktes nach Krämer-Sarnow-Nagel, gekennzeichnet durch eine an sich bekannte Vorrichtung zur selbsttätigen Steigerung der Messtemperatur und eine zur selbsttätigen Registrierung des Erweichungspunktes dienenden elektrischen Messvorrichtung, die aus in das Quecksilber der Messröhrchen eintauchenden Elektroden (13), diesen parallel geschalteten Widerständen (18,19), einem Widerstandsthermometer (14), einem Meßstellenumschalter (16) und einer Registriervorrichtung (15) besteht.

0688

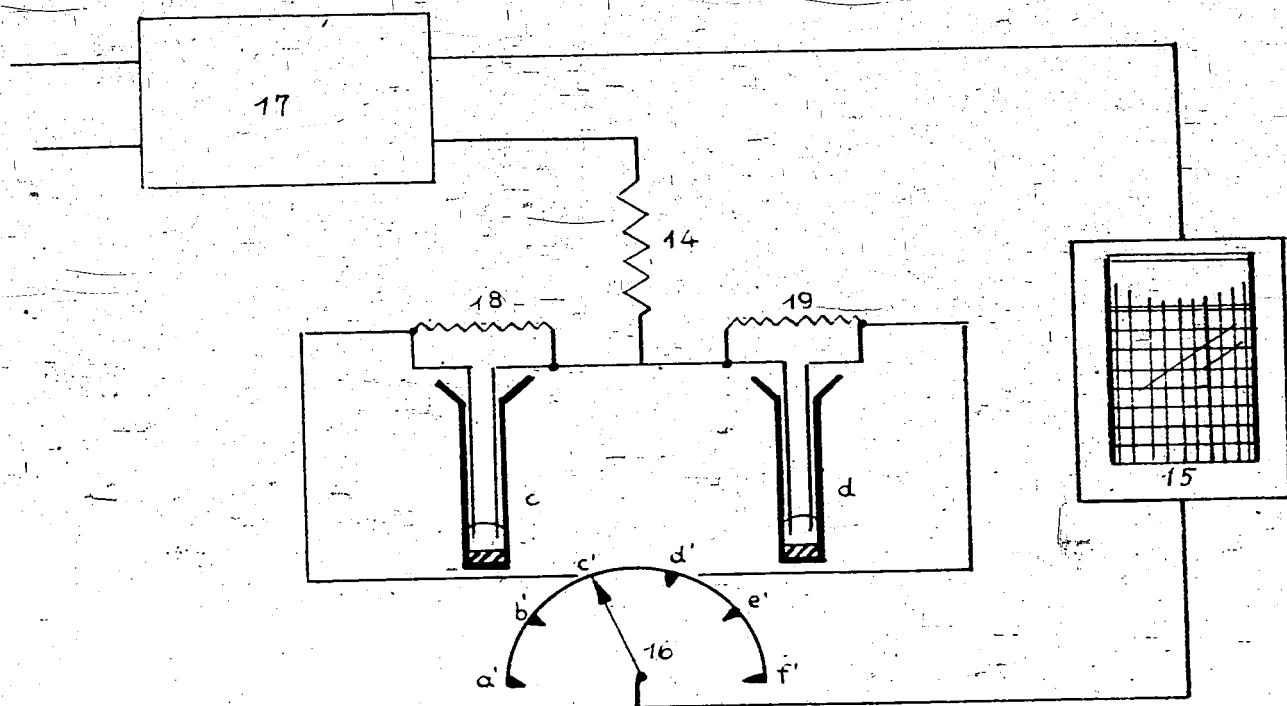
Abb. 1



JG Farbenindustrie Aktiengesellschaft

0689

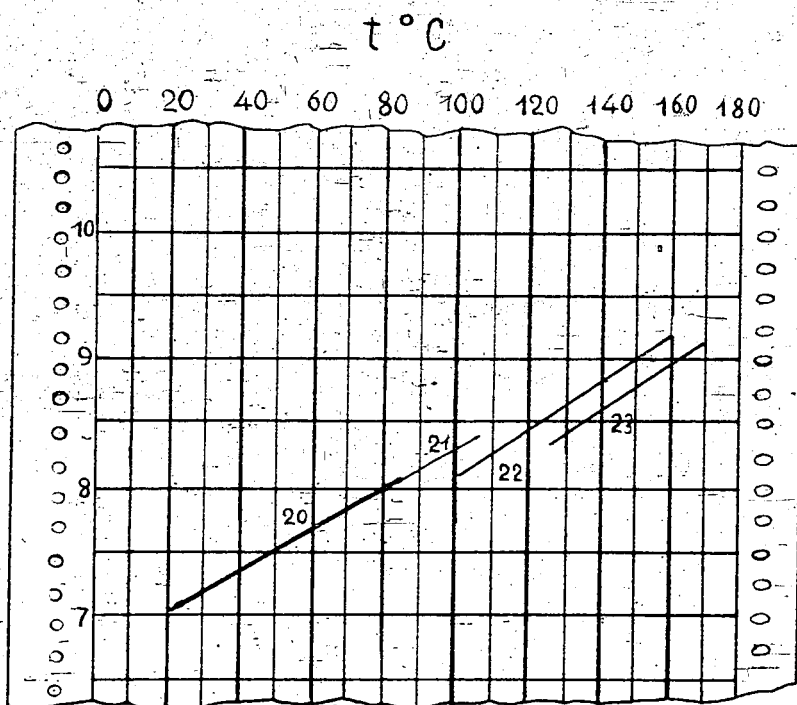
Abb. 2



IG Farbenindustrie Aktiengesellschaft

0690

Abb 3



JG Farbenindustrie Aktiengesellschaft

069

Dr. W/Ke. 1397

Krefeld-Uerdingen, den 22.11.1944

B.A.G. Target

3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von asymmetrisch N,N'-substituierten  
Harnstoffen.

Asymmetrisch N,N'-substituierte Harnstoffe werden durch Umsetzung von substituierten Harnstoffchloriden oder Isocyanaten mit solchen primären bzw. sekundären Aminen gewonnen, die andere Substituenten führen als die ersterwähnten Ausgangsstoffe.

Sowohl die erwähnten Harnstoffchloride als auch die Isocyanate sind in der Regel nur schwer zugänglich. Es wurde nun gefunden, dass man in technisch bemerkenswert einfacher Weise aus den leicht zugänglichen N-substituierten Carbamidsäure-o-oxyarylestern durch Umsetzung mit solchen primären oder sekundären Aminen, die am Stickstoff andere Substituenten führen als die jeweils zur Anwendung gelangenden Carbamidsäureester, zu asymmetrisch N,N'-substituierten Harnstoffen gelangen kann.

Unter den N-substituierten Carbamidsäure-o-oxyarylestern, die als Ausgangsstoffe für das vorliegende Verfahren geeignet sind, seien z.B. die sich von Brenzkatechin und 1,2-Dioxynaphthalin und deren Alkylhomologen ableitenden Ester, wie z.B. N-Phenylcarbamidsäure-o-oxyphenylester, N-(p-Tolyl)-, N-Cyclohexyl- und N-Benzylcarbamidsäure-o-oxyphenylester genannt. Diese Carbamidsäureester sind leicht durch Umsetzung der cyclischen Carbonate der o-Dioxyverbindungen mit den entsprechenden Aminen erhältlich.

Die gekennzeichneten Ester können mit primären oder sekundären Aminen der verschiedensten Art, wie z.B. Methyl-, Äthyl-, n-Butyl-, 1-Hexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Diäthyl-, Äthyl-butylamin, ferner Anilin, Toluidin, N-Äthylanilin, Chloranilin, Nitranilin und Piperidin umgesetzt werden.

Im allgemeinen empfiehlt es sich, die Umsetzung in Gegenwart inerte Lösungsmittel, wie hochsiedender Äther, insbesondere aber aromatischer oder fettaromatischer Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Tetrahydronaphthalin usw. durchzuführen. Die Umsetzung verläuft in der Regel am besten bei Temperaturen zwischen etwa 80 und etwa 150°.

0692

Beispiel 1. 229 Gewichtsteile N-Phenylcarbamidsäure-o-oxyphenylester werden im Gemisch mit 750 Gewichtsteilen Toluol und 107 Gewichtsteilen p-Toluidin unter Rühren und Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde scheiden sich aus der anfangs klaren Lösung die ersten Kristalle ab. Man lässt das Reaktionsprodukt über Nacht erkalten, saugt den Kristallbrei ab, wäscht mit Toluol und etwas Petroläther nach und trocknet. Es werden 288 Gewichtsteile eines grauen, kristallinen Rohproduktes (F.P. 150-171°) erhalten, das durch Behandlung mit 700 Gewichtsteilen warmen 90%igen Methanols von den Nebenprodukten befreit wird. Man erhält auf diese Weise 185 Gewichtsteile N-Phenyl-N-(p-tolyl)-harnstoff als weisses, kristallines Pulver (F.P. 211-213°), entsprechend einer Ausbeute von annähernd 82% d.Th.

Beispiel 2. Eine Lösung von 229 Gewichtsteilen N-Phenylcarbamidsäure-o-oxyphenylester in 450 Gewichtsteilen Toluol wird zum Sieden erhitzt. Dann werden unter Rühren langsam 73 Gewichtsteile n-Butylamin eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel durch Destillation unter vermindertem Druck und lässt das als öligen Destillationsrückstand verbleibende Reaktionsprodukt über Nacht erkalten. Es erstarrt zu einem festen Kristallkuchen, der pulverisiert und mit Äther behandelt wird. Man erhält auf diese Weise als Rückstand 163 Gewichtsteile N-Phenyl-N-(n-butyl)-harnstoff als weisses, kristallines Pulver (F.P. 129-130°). Die Ausbeute beträgt nahezu 85% d.Th.

Beispiel 3. 235 Gewichtsteile N-Cyclohexyl-carbamidsäure-o-oxyphenylester werden in 550 Gewichtsteilen o-Xylol bei etwa 129° unter Rühren am Rückflusskühler gelöst. Dann lässt man in etwa 1 Minute 90 Gewichtsteile Piperidin zulaufen. Die Reaktionstemperatur steigt ohne weitere Wärmezufuhr von selbst auf etwa 139°. Es wird noch 1 Stunde zum Sieden erhitzt und, da auch beim Erkalten kein Niederschlag entsteht, das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Als Rückstand verbleiben 295 Gewichtsteile eines dunkelbraunen Öles, das kurz mit warmer, verdünnter Natronlauge behandelt wird. Hierbei entsteht ein kristalliner Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser und wenig 90%igem Methanol gewaschen wird. Nach dem Trocknen werden 195 Gewichtsteile N-Cyclohexyl-N'-cyclopentamethylen-harnstoff (F.P. 138-139°) erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 93% d.Th.

Analyses:

Berechnet f  
Gefunden:

Beispiel 1

phenylest

Dann lässt

unter Rüh

unter R

saugt d

90%ige

teile

Aus d

mitt

Äthe

ein

Die

et

g  
k-

r-  
es

lie

ure

Analyse:

Berechnet für  $C_{12}H_{22}ON_2$ : C = 68,6% H = 10,51% N = 13,32%  
Gefunden: C = 68,85% H = 10,39% N = 13,51%

Beispiel 4. 255 Gewichtsteile N-Cyclohexyl-carbaminsäure-o-oxy-phenylester werden in 450 Gewichtsteilen heissem Toluol gelöst. Dann lässt man bei etwa  $100^{\circ}$  in etwa 1 Minute 93 Gewichtsteile Anilin unter Rühren zulaufen. Das Reaktionsgemisch wird noch 6 $\frac{1}{2}$  Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt über Nacht erkalten, saugt die abgeschiedenen Kristalle ab, wäscht mit Toluol und warmem 90%igen Methanol nach. Nach dem Trocknen erhält man 117 Gewichtsteile N-Cyclohexyl-N'-phenylharnstoff (F.P.  $182-183^{\circ}$ ).

Aus dem Toluolfiltrat lassen sich durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Behandlung des festen, kristallinen Rückstandes mit Äther noch 60 Gewichtsteile N-Cyclohexyl-N'-phenylharnstoff in Form eines weissen, kristallinen Pulvers (F.P.  $181-182^{\circ}$ ) gewinnen.

Die Ausbeute beträgt demnach insgesamt 177 Gewichtsteile, das sind etwa 81% d.Th.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von asymmetrisch N,N'-substituierten Harnstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man N-substituierte Carbaminsäure-o-oxyarylester mit solchen primären oder sekundären Aminen umsetzt, die am Stickstoff andere Substituenten führen als die Carbaminsäureester.

BAG Target

3414 30/4.17

Insektenbekämpfungsmittel.

Es wurde gefunden, dass sich halogenhaltige Carbonsäureester von Phenolen in ausgezeichneter Weise zur Bekämpfung schädlicher Insekten aller Art, wie Motten, Kleiderläuse, Wanzen, Fliegen, Käfer, Stechmücken, Ameisen usw., sowie deren Entwicklungsstadien eignen.

Als besonders wertvoll für den genannten Zweck haben sich solche halogenhaltigen Carbonsäureester von Phenolen erwiesen, deren Carbonsäurerest halogeniert ist. Unter den als Insektenbekämpfungsmittel nach der vorliegenden Erfindung geeigneten halogenierten Carbonsäureestern von Phenolen seien z.B. genannt: Essigsäure-2,4-dichlor-naphthylester, Buttersäure-2,4-dibromnaphthylester, Oxalsäuredibromphenylester und Adipinsäuredi-trichlorphenylester, ferner besonders Monochloressigsäurephenylester, Monochloressigsäure-2,4,5-trichlorphenylester, Monochloressigsäure-4,5-dichlor-2-bromphenylester, Monochloressigsäurepentachlorphenylester, Dichloressigsäuredichlorphenylester, Dichloressigsäuretrichlorphenylester, Dichloressigsäure-oxydiphenylester, Dichloressigsäurepentachlorphenylester, Dichloressigsäuretribromnaphthylester, Trichloressigsäure-2-oxy-3,5-dichlor-diphenylester,  $\alpha$ -Chlorpropionsäure-2-chlorphenylester,  $\alpha$ , $\beta$ -Dichlorbuttersäure-2,4-dichlorphenylester und 2,5-Dichlorbenzoesäurepentachlorphenylester.

Die Anwendung der Verbindungen kann für sich allein oder in Mischung mit anderen wirksamen Mitteln sowie mit festen oder flüssigen Streck-, Verdünnungs-, Lösungs- oder Emulgiermitteln erfolgen. Man kann die Mittel oder die sie enthaltenden Mischungen streuen, verstäuben, versprühen, vernebeln oder vergasen. Die Mengen, die zur Erzielung des gewünschten Erfolgs erforderlich sind, sind ausserordentlich gering.

Beispiel 1: Ein Gewebe wird mit einer 4%igen Lösung von Monochloressigsäurepentachlorphenylester in einem organischen Lösungsmittel getränkt. Dann wird das Lösungsmittel verdunstet. Kleiderläuse, die auf dieses Gewebe gesetzt werden, werden schnell und restlos abgetötet.

Beispiel 2: Stoff wird mit einer 4%igen Lösung von Dichloressigsäuretrichlorphenylester getränkt und nach dem Trocknen mit Wanzen be-



setzt. Nach einiger Zeit sind alle Versuchstiere eingegangen. Dieselbe Wirkung zeigt der Monochloressigsäurepentachlorphenylester.

Beispiel 3: Tierisches Gewebe wird mit einer 2%igen Lösung von Dichloressigsäurepentachlorphenylester in Trichloräthylen so getränkt, dass nach der Behandlung rund 1% des Schutzstoffes auf der Faser enthalten ist. Das derartig behandelte Gut ist gegen Schädigung durch Mottenfrass geschützt, die mit dem Gut in Berührung kommenden Mottenraupen werden alsbald getötet.

Beispiel 4: In einem geschlossenen Raum, in dem sich Stubenfliegen befinden, wird ein Pulver zerstäubt, das 5% Dichloressigsäuredichlorphenylester enthält. Nach kurzer Zeit sind die Fliegen flugunfähig, nach längerer Zeit abgetötet.

Patentanspruch: Verwendung von halogenierten Carbonsäureestern von Phenolen allein oder im Gemisch mit anderen wirksamen oder inerten Stoffen zur Bekämpfung von Insekten aller Art sowie deren Entwicklungsstadien.

I. G. U. L. A. G. E. N

BAG Target

An die

3414

30/4.17

Verke der I.G.

Patentabteilungen

16. Oktober 1944

Biebrich	S. Hd. v. H.	Dir. Dr. Schmidt
Möschel	S. Hd. v. H.	Dr. Seil
Leverkusen	S. Hd. v. H.	Dir. Dr. Heddes
Ludwigshafen	S. Hd. v. H.	Dir. Dr. Haldemann
Mainkur	S. Hd. v. H.	Dr. Kondig
Wolfen-Parben	S. Hd. v. H.	Dr. Brauns
Wolfen-Pila	S. Hd. v. H.	Dir. Dr. Mediger

Beiz. Austausch von Patentansmeldungen September 1944

1391	I. 78 172 IVa/38 h	vom 7.9.1944	Holz konservierungsmittel.
1392	I. 78 212 IVc/39 c	vom 8.9.1944	V. s. H. v. Kondensationsprodukten.
1393	I. 78 228 IVb/12 g	vom 9.9.1944	V. s. H. v. Chromoxyd u. Kupferoxyd enthaltenden Katalysatoren.

Aktenzeichen und Inreichtungsdaten der im September ausgetauschten Patentansmeldungen:

1389 I. 78 147 IVc/39 c vom 25.8.1944

Patentabteilung No.  
gez. illeus

069

Akt. Z.

Finger.

Dr. w/F. 1391

Frankfurt am Main

Krefeld-Unterting, den 5. September 1944

Holzkonservierungsmittel.

Gegenstand des Patentes ... (Patentanmeldung l. 75 923 IVd/38 h) ist ein Holzkonservierungsmittel auf Grundlage einer wässrig-alkalischen Lösung bzw. Emulsion des Destillationsrückstandes von Rohphenolöl, das in der für die Extraktion von Phenolen ~~unter~~weise aus dem bei der Druckhydrierung von Braunkohle anfallenden Mittelöl gewonnen wird. Die mit diesem Mittel imprägnierten Hölzer besitzen eine für manche Zwecke nicht befriedigende Beständigkeit gegen Auswaschen.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Holzkonservierungsmittel auf Grundlage des oben erwähnten Destillationsrückstandes von Rohphenolöl, das Imprägnierungen von bemerkenswerter Beständigkeit gegen Auswaschen liefert. Das vorliegende Holzkonservierungsmittel besteht aus einer wässrigen Emulsion, die ausser dem erwähnten Destillationsrückstand einen wasserabweisenden Stoff enthält.

Unter den als wasserabweisende Stoffe geeigneten Substanzen seien vor allem Teeröle genannt, wie z. B. Steinkohlenteeröl, Braunkohlenteeröl, ebenso Holzteeröle, wie namentlich Buchenholzteeröl, ferner Paraffinöl und Anthracenöl. Die Menge des Zusatzes an wasserabweisenden Stoffen richtet sich nach der besonderen Natur dieser Stoffe sowie nach den im Einzelfall an die Beständigkeit des zu konservierenden Holzes gegen Auswasche zu richtenden Anforderungen. Im allgemeinen erzielt man schon bei Zusätzen von 5 bis 10% eine Herabsetzung der Auswaschbarkeit, die den meisten praktischen Anforderungen genügt. Falls besonders hohe Anforderungen gestellt werden, können auch grössere Zusätze Verwendung finden.

Zur Erzielung stabiler Emulsionen empfiehlt es sich im allgemeinen, Emulgatoren anzuwenden, als solche eignen sich namentlich Alkalisalze von alkylierten Naphthalinsulfosäuren, die durch Einwirkung von Äthylenoxyd auf Hydroxyderivate von Verbindungen mit längeren aliphatischen Ketten z. B. Ricinusöl, erhältlichen Produkte sowie Sulfidaleuge.

Das vorliegende Holzkonservierungsmittel kann sowohl als solches als auch in Mischung mit bekannten organischen oder anorganischen Holzschutzmitteln, so z. B. mit anderen Phenolen oder Chlorphenolen, wie Trichlor- oder Pentachlorphenol, sowie anorganischen Salzen, wie Fluorsalzen, Verwendung finden.

0696

Akt. Z.  
Einger.

Frankfurt a. M.

Dr. w/FA 1391

Krefeld-derling Co. den 9. September 1944

Holzkonservierungsmittel.

Gegenstand des Patentes ... (Patentanmeldung I. 15 933 IVd/58 h) ist ein Holzkonservierungsmittel auf Grundlage einer wässrig-alkalischen Lösung bzw. Emulsion des Destillationsrückstandes von Rohphenolöl, das in der für die Extraktion von Phenolen bekannten Weise aus dem bei der Druckhydrierung von Braunkohle anfallenden Mittelöl gewonnen wird. Die mit diesem Mittel imprägnierten Hölzer besitzen eine für manche Zwecke nicht befriedigende Beständigkeit gegen Auswaschen.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Holzkonservierungsmittel auf Grundlage des oben erwähnten Destillationsrückstandes von Rohphenolöl, das Imprägnierungen von bemerkenswerter Beständigkeit gegen Auswaschen liefert. Das vorliegende Holzkonservierungsmittel besteht aus einer wässrigen Emulsion, die ausser dem erwähnten Destillationsrückstand einen wasserabweisenden Stoff enthält.

Unter den als wasserabweisende Stoffe geeigneten Substanzen seien vor alle Teeröle genannt, wie z.B. Steinkohlenteeröl, Braunkohlenteeröl, ebenso Holzteeröle, wie namentlich Buchenholzteeröl, Ferner Paraffinöl und Anthracenöl. Die Menge des Zusatzes an wasserabweisenden Stoffen richtet sich nach der besonderen Natur dieser Stoffe sowie nach den im Einzelfall an die Beständigkeit des zu konservierenden Holzes gegen Auswaschung richtenden Anforderungen. Im allgemeinen erzielt man schon bei Zusätzen von 5 bis 10% eine Herabsetzung der Auswaschbarkeit, die den meisten praktischen Anforderungen genügt. Falls besonders hohe Anforderungen gestellt werden, können auch grössere Zusätze Verwendung finden.

Zur Erzielung stabiler Emulsionen empfiehlt es sich im allgemeinen, Emulgatoren anzuwenden, als solche eignen sich namentlich Alkalisalze von alkylierten Naphthalinsulfosäuren, die durch Einwirkung von Äthylenoxyd auf Hydroxyderivate von Verbindungen mit längeren aliphatischen Ketten z.B. Ricinusöl, erhältlichen Produkte sowie Multitablenge.

Das vorliegende Holzkonservierungsmittel kann sowohl als solches als auch in Mischung mit anderen organischen oder anorganischen Holzschutzmitteln, so z.B. mit anderen Phenolen oder Chlorphenolen, wie Trichlor- oder Pentachlorphenol, sowie mit anderen Salzen, wie Fluorsalzen, Verwendung finden.

0699

Die Anwendung des Holzkonservierungsmittels dieser Erfindung geschieht in an sich bekannter Weise, so z. B. durch Anstreichen oder Tränken nach einem der bekannten Tränkverfahren, so namentlich nach dem Druckverfahren.

Beispiel: Ein bei der Druckhydrierung von Braunkohle gewonnenes Mittelöl wird mit verdünnter wässriger Natronlauge extrahiert. Die wässrige Phenolatlauge wird mit Kohlensäure behandelt, die sich bildende obere Schicht abgezogen und zur Entfernung von Laugeresten nochmals mit Kohlensäure und dann mit einer Neutralsalzlösung versetzt. Das gereinigte Phenolöl wird dann unter einem Druck von 30-40 mm Hg bis zu einer Temperatur von 165° destilliert.

5 Gewichtsteile des bei der letzterwähnten Destillation anfallenden Rückstandes, 1 Gewichtsteil Buchenholzteeröl und 1 Gewichtsteil Sulfatblauge (31° Bé) werden mit 2 Teilen Wasser unter gutem Rühren zu einer Emulsion verarbeitet.

3 Gewichtsteile dieser Emulsion werden nach dem Verdünnen mit 1 Teil Wasser zur Imprägnierung von Schwellenholzern nach dem Kesseldruckverfahren in bekannter Weise behandelt. Die so imprägnierten Hölzer sind auch nach vieljähriger Bewitterung noch in nachhaltiger Weise gegen den Angriff von Holz zerstörenden Organismen geschützt.

Patentanspruch: Holzkonservierungsmittel auf Grundlage einer wässrigen Emulsion des Destillationsrückstandes von Kohphenolöl, das in der für die Extraktion von Phenolen bekannten Weise aus dem bei der Druckhydrierung von Braunkohle anfallenden Mittelöl gewonnen wird, mit einem Gehalt an einem wasserabweisenden Stoff und gegebenenfalls einem Emulgator.



2

Gewichtsteilen einer Lösung von 50 Gewichtsteilen Paraformaldehyd in 400 Gewichtsteilen Alkohol und 0,1 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd versetzt. Nach 10 Minuten tritt Gelbildung ein. Zur Beendigung der Umsetzung wird 1 Stunde auf 40-50° erhitzt. Das erhaltene Kondensationsprodukt, das in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, ist ein bräunliches hartes Harz.

Beispiel 2. 20 Gewichtsteile Atylacetoacetylcellulose, hergestellt nach Patent ..... (Patentanmeldung I. 77 459 IVc/12 c) werden in 600 Gewichtsteilen Tetrahydrofuran gelöst und mit 10 Gewichtsteilen der in Beispiel 1 benutzten Lösung versetzt. Nach 30 Minuten tritt Gelbildung ein. Das erhaltene Kondensationsprodukt zeigt ähnliche Eigenschaften wie <sup>das</sup> in Beispiel 1 beschriebene.

Beispiel 3. 200 Gewichtsteile eines in bekannter Weise hergestellten Kondensationsproduktes aus 1,8 mol Trimethyloläthan und 1 mol Adipinsäure werden mit 100 Gewichtsteilen Diketen bei 110° zur Umsetzung gebracht.

100 Gewichtsteile des so erhaltenen Kondensationsproduktes werden in 30 Gewichtsteilen Aceton gelöst und mit 30 Gewichtsteilen einer Lösung von 12 Gewichtsteilen Paraformaldehyd, 0,1 Gewichtsteil 40%iger Natronlauge in 40 Gewichtsteilen Alkohol versetzt. Nach 2-3 Stunden tritt Gelbildung ein. Zur Beendigung der Umsetzung wird 1 Stunde auf 40-50° erhitzt. Das erhaltene Kondensationsprodukt ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und besitzt eine bemerkenswerte Festigkeit und Elastizität.

Beispiel 4. 10 Gewichtsteile des nach Beispiel 1 des Patentes ..... erhaltenen Kondensationsproduktes von Diketen mit einem teilweise vorseiften Mischpolymerisat von Vinylchlorid und Vinylacetat werden in einer Mischung aus 50 Gewichtsteilen Chlorbenzol und 30 Gewichtsteilen Butylacetat gelöst und mit 5 Gewichtsteilen einer Lösung von 12 Gewichtsteilen Paraformaldehyd, 0,1 Gewichtsteil 40%iger Natronlauge in 40 Gewichtsteilen Alkohol bei 50° unter Rühren versetzt. Nach 2 Stunden tritt Gelatinierung ein. Das zähe, hornartige Kondensationsprodukt ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass hochmolekulare Verbindungen, die die Reste von B-Ketosäuren enthalten, mit Aldehyden umgesetzt werden.

0702

Dr. W/Ke. 1393

Krefeld-Uerdingen, den 6.9.1944

Akt. Z. 8.9.1944  
Einger. 8.9.44

Verfahren zur Herstellung von Chromoxyd und Kupferoxyd enthaltenden  
Katalysatoren.

Chromoxyd und Kupferoxyd enthaltende Katalysatoren haben sich bekanntlich besonders bei der katalytischen Reduktion von Säuren, Estern, Ketonen und Aldehyden zu Alkoholen bewährt. Zur Erhöhung der Aktivität werden diesen Katalysatoren bisweilen Oxyde des Bariums, Zinks und Eisens zugesetzt.

Die Herstellung dieser Katalysatoren wird meist nach einem von A d k i n s angegebenen Verfahren durch Fällung von Kupfer- und Bariumsalzlösungen mit ammoniakalischer Ammoniumchromatlösung vorgenommen. Weit weniger wirksame Katalysatoren dieser Art erhält man z. B. durch Fällung von Kupferchromsalzlösungen mit Ammoniak, Alkalilauge bzw. Alkalicarbonat oder aber durch Umsetzung von Ammoniumbichromat mit einem basischen Kupfercarbonat von der Zusammensetzung des Malachits, das durch langsame Zugabe von Alkalicarbonatlösung zu einer heissen Kupfersalzlösung hergestellt wird.

Es wurde nun gefunden, dass man Chromoxyd und Kupferoxyd enthaltende Katalysatoren von besonders grosser Aktivität erhält, wenn man aus einer stark verdünnten Kupfersalzlösung bei Temperaturen zwischen etwa 0° bis etwa 50°, insbesondere bei Temperaturen zwischen 15° bis etwa 35°, durch rasche Zugabe einer Lösung von überschüssigem Alkali- oder Ammoniumcarbonat hochvoluminöses, blaues, basisches Kupfercarbonat fällt und dieses vor dem unter starker Volumenverminderung und Kohlendioxydabgabe eintretenden spontanen Übergang in das beständige grüne Malachit mit heisser Ammoniumbichromat <sup>Lösung</sup> umsetzt. Nach dem Trocknen, Pulverisieren und Erhitzen im Luftstrom (Schwarzen) des so erhaltenen Produktes erhält man einen Kupferchromkatalysator, dessen Schuttwicht um fast 1/3 kleiner als das der gebräunlichen Kupferchromkatalysatoren ist.

Beispiel 1: Eine Lösung von 0,5 kg Kupfersulfat in 3 L Wasser wird bei Zimmertemperatur rasch mit einer Lösung von 0,29 kg Soda in 3 L Wasser vermischt. Das dabei ausfallende blaue, basische Kupfercarbonat wird abfiltriert, ausgewaschen und in 3 L Wasser von 30-40° aufgeschlämmt. Diese Aufschlämmung lässt man in dünner Strahl in eine auf



85° erwärmte Lösung von 0,27 kg Ammoniumbichromat in 1,4 L Wasser langsam einlaufen. Das so erhaltene Kupferammonchromat wird bei 100° getrocknet, pulverisiert, geschwärzt und zur Entfernung des unveränderten Chromats mit 5% Essigsäure ausgewaschen, dann wird mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Die Hydrierung von Bernsteinsäureisohexylester zum 1,4-Butandiol bei 240° und 200 atü Wasserstoffdruck unter Verwendung von 5% des in der vorbeschriebenen Weise hergestellten Katalysators verläuft mit einer um 25% höheren Geschwindigkeit als unter Verwendung der gleichen Menge des nach A d k i n s hergestellten Katalysators.

Beispiel 2: Eine Lösung von 0,5 kg Kupfersulfat in 2,5 L Wasser wird bei etwa 25-35° rasch mit einer Lösung von 3,25 kg Ammoncarbonat in 2,5 L Wasser vermischt. Das dabei ausfallende blaue Kupfercarbonat wird abfiltriert, ausgewaschen und in 3 L Wasser von 40-50° aufgeschlämmt. Diese Aufschlammung lässt man dann in dünnem Strahl in eine auf etwa 85° erhitzte Lösung von 0,27 kg Ammoniumbichromat in 1,4 L Wasser einlaufen. Die Aufarbeitung des so erhaltenen Niederschlages wird wie in Beispiel 1 beschrieben vorgenommen.

Die Reduktion von Palmitinsäure zum Cetylalkohol unter Zusatz von 5% des in der vorbeschriebenen Weise hergestellten Kontaktes bei 280° und einem Wasserstoffdruck von 200 atü verläuft mit einer um 20% höheren Geschwindigkeit als bei Verwendung der gleichen Gewichtsmenge eines nach A d k i n s hergestellten Kontaktes.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Chromoxyd und Kupferoxyd enthaltenden Katalysatoren durch Umsetzen von basischem Kupfercarbonat mit Ammonbichromat, dadurch gekennzeichnet, dass man aus einer stark verdünnten Kupfersalzlösung durch raschen Zusatz von überschüssiger Alkali- oder Ammoniumcarbonatlösung bei Temperaturen zwischen etwa 0° bis etwa 50° unbeständiges, blaues, basisches Kupfercarbonat fällt und dieses vor dem Übergang in beständiges, grünes, basisches Carbonat mit heisser Ammoniumbichromatlösung umsetzt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Abt. Z. 7.78.023 Te/39c Frankfurt a. Main.

Eingetr. 16.8.44

BAG Target

3414 30/4.17

Dr. W/F. 1388

Krefeld-Jerdingen, den 12. August 1944

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten.

Es wurde gefunden, dass man technisch wertvolle Kondensationsprodukte erhält, wenn man Aralkylhalogenide mit ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen vorzugsweise in Anwesenheit von Kondensationsmitteln erhitzt. Die Reaktion vollzieht sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und führt im allgemeinen zu öligen bis harzartigen Kondensationsprodukten.

Es wurde ferner gefunden, dass es namentlich für die Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte der genannten Art von Vorteil ist, wenn man bei dieser Kondensation noch Maleinsäureanhydrid oder unter den Reaktionsbedingungen darin übergehende Verbindungen, wie z.B. Maleinsäure, zusetzt. Man erhält so Kondensationsprodukte, die die Säureanhydridgruppe enthalten und die infolgedessen einer veresternden Nachbehandlung mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, mit Phenolen oder löslichen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd zugänglich sind. Auf diese Weise können die Eigenschaften der Produkte in einer für manche Verwendungszwecke erwünschten Weise abgeändert werden. Durch den Zusatz von Maleinsäureanhydrid usw. wird ausserdem in der Regel der Reaktionsablauf beschleunigt und eine Erhöhung des Erweichungspunktes der Kondensationsprodukte erzielt.

Als Aralkylhalogenide können für die Herstellung der vorliegenden Kondensationsprodukte z.B. Verwendung finden: Benzylchlorid, o- oder p-Chlorbenzylchlorid, Xylylchlorid, Monochlormethyl-m-xylol, Chlormethylnaphthalin, Chlormethyläthylbenzol, Chlormethylisopropylbenzol, Chlormethyltriisopropylbenzol, o- und p-Xylylendichlorid, Dichlormethyl-m-xylol oder das aus Solventnaphtha nach bekannten Verfahren erhältliche Isomergemisch der Dichlormethylxylole, sowie Dichlormethylnaphthalin u.a.m.

Als ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe eignen sich vorzugsweise Propylenpolymerisate, wie Isohexylen, Isononylen, Isododecylen, Isopentadecylen oder deren Gemische, ferner aber auch Amylen, n-Dodecylen, n-Oktadecylen, Kondensationsprodukte aus Propylen mit Acetylen usw.

0705

Auch gesättigte Verbindungen, die unter den Versuchsbedingungen in ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe übergehen, wie z.B. chloriertes Paraffin, können Verwendung finden. Auch Gemische der verschiedenen vorerwähnten Aralkylhalogenide oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe können als Ausgangsmaterial benutzt werden.

Als Kondensationsmittel kommen z.B. Metalle in Betracht, wie Zink, Eisen oder Aluminium, Metallsalze, wie das Chlorid oder Naphthenat des Zinks, das Chlorid oder Resinat des Eisens und Aluminiumchlorid. Auch Jod sowie das unter dem Namen "Tonsil" im Handel befindliche grossoberflächige Hydrosilikat können beispielsweise Verwendung finden.

Die Kondensation wird im allgemeinen unter Erhitzen durchgeführt, wobei die Temperaturen in der Regel zwischen etwa 80-300° liegen. Im einzelnen hängen die anzuwendenden Reaktionstemperaturen von der besonderen Natur der Ausgangsstoffe und deren Mengenverhältnis, vom Kondensationsmittel und den gewünschten Eigenschaften der Kondensationsprodukte ab.

Die Mengenverhältnisse der angewandten Ausgangsstoffe können in weiten Grenzen schwanken; Maleinsäureanhydrid wird im allgemeinen in geringeren als molaren Mengen zugesetzt.

Die flüssigen Kondensationsprodukte eignen sich z. B. als Weichmacher, während die harzartigen Produkte auf Grund ihrer guten Verträglichkeit mit aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie mit Leinöl mit Vorteil als Rohstoff für die Lackindustrie Verwendung finden können.

Beispiel 1. Eine Mischung von 970 Gewichtsteilen Monochlormethyl-oxylol, 3450 Gewichtsteilen Isononylen (Kp. 130-145°) und 1 Gewichtsteil Zinknaphthenat wird unter Rückfluss allmählich erhitzt, bis bei etwa 130-135° eine deutliche Chlorwasserstoffentwicklung beginnt. Anschliessend wird innerhalb 6-7 Stunden langsam auf 140-155° angeheizt und diese Temperatur 3 Stunden beibehalten. Das Reaktionsgemisch wird dann durch fraktionierte Destillation von unverändertem Isononylen befreit. Aus dem anfallenden flüssigen Rückstand lassen sich durch Destillation unter vermindertem Druck (Kp. 1/125-250°) 1200 Gewichtsteile eines klaren, öligen Kondensationsproduktes gewinnen. Es zeigt folgende Konstanten:

Säurezahl:	0,2	Jodzahl:	63
Verseifungszahl:	1,8	Chlorgehalt:	0,12%

Als Destillations-  
Nebenproduktes v

Beispiel 2.

ventnaphtha erh  
benzole werden  
0,05 Gewichtste  
etwa 130-135°  
halb 5-6 Stun  
den bis zur  
fallende flü  
dertem Druck  
den Rücksta  
tionsprodu  
löslich i

Beispiel

der  
Isonon  
Gewic  
das

Be

m

0706

Als Destillationsrückstand verbleiben 87 Gewichtsteile eines harzigen Nebenproduktes vom Erweichungspunkt 96°.

Beispiel 2. 203 Gewichtsteile des bei der Chlormethylierung von Solventnaphtha erhältlichen Gemisches der isomeren *m,m'*-Dichlortetramethylbenzole werden mit 1008 Gewichtsteilen Isononylen (Kp. 130-145°) und 0,05 Gewichtsteilen Zinknaphthenat unter Rückfluss allmählich erhitzt. Bei etwa 130-135° setzt die Chlorwasserstoffentwicklung ein. Hierauf wird innerhalb 5-6 Stunden auf 155-160° angeheizt und diese Temperatur etwa 4 Stunden bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung beibehalten. Das anfallende flüssige Reaktionsgemisch wird durch Destillation unter vermindertem Druck von unverändertem Ausgangsmaterial befreit. Aus dem anfallenden Rückstand lässt sich durch Destillation ein klares, öliges Kondensationsprodukte gewinnen (293 Gewichtsteile vom Kp. 175-300°, leicht löslich in Leinöl und Lackbenzin). Es zeigt folgende Konstanten:

Säurezahl:	0,8	Jodzahl:	60
Verseifungszahl:	2,5	Chlorgehalt:	0,1%

Beispiel 3. Werden in dem Beispiel 2 203 Gewichtsteile des Gemisches der *m,m'*-Dichlortetramethylbenzole in Gegenwart von nur 126 Gewichtsteilen Isononylen umgesetzt, so erhält man nach entsprechender Aufarbeitung 233 Gewichtsteile eines klaren, in Leinöl und Lackbenzin löslichen Hartharzes, das folgende Konstanten zeigt:

Säurezahl:	0,5	Jodzahl:	93
Verseifungszahl:	3	Chlorgehalt:	0,1%
Erweichungspunkt:	122°		

Beispiel 4. Eine Mischung von 115 Gewichtsteilen eines durch Chlormethylierung von Naphthalin mit Formaldehydlösung und Chlorwasserstoff in an sich bekannter Weise hergestellten Monochlormethylnaphthalins, 202 Gewichtsteilen Isododecylen (Kp. 180-205°) und 0,05 Gewichtsteilen Zinknaphthenat wird am Rückflusskühler unter Rühren erhitzt. Bei 145° setzt eine lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein, welche nach zweistündiger Versuchsdauer, während der die Temperatur auf 195-200° gesteigert wird, beendet ist. Das anfallende flüssige Reaktionsprodukt enthält geringe Teile eines unlöslichen Nebenproduktes, das durch Filtrieren entfernt wird. Aus den anfallenden Filtraten lässt sich nach Entfernung der leichter flüchtigen Bestandteile ein klares, braunstichiges Weichharz gewinnen (123 Gewichtsteile). Es zeigt folgende Kennzahlen:

Säurezahl:	0,8	Jodzahl:	83
Verseifungszahl:	4,0	Chlorgehalt:	0,1%
Viskosität bei 90° 5' E°			

Beispiel 5. 203 Gewichtsteile des bei der Chlormethylierung von Solventnaphtha erhältlichen Gemisches der isomeren 2,4,6-Dichlor-tetramethylbenzole werden im Gemisch mit 170 Gewichtsteilen Isododecylen (Kp. 175-210°) und 0,05 Gewichtsteilen Zinknaphthenat langsam unter Rückfluss erhitzt, bis bei 180° die Chlorwasserstoffabspaltung einsetzt. Hierauf wird ansteigend innerhalb 2 1/2 - 3 Stunden auf 230° angeheizt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wird das anfallende Reaktionsgemisch durch Destillation unter vermindertem Druck von unverändertem Ausgangsmaterial (in der Hauptsache Isododecylen) befreit. Der erhaltene Rückstand (244 Gewichtsteile) ist ein klares, gelblich braunes Harz, das in Leinöl und Lackbenzin löslich ist. Es zeigt folgende Konstanten:

Säurezahl:	0	Jodzahl:	126
Verseifungszahl:	0	Chlorgehalt:	unter 0,5%
Erweichungspunkt:	60°		

Beispiel 6. Wird in Beispiel 5 unter Zusatz von 10 Gewichtsteilen Maleinsäureanhydrid gearbeitet, so erhält man 264 Gewichtsteile eines klaren Harzes mit folgenden Konstanten:

Säurezahl:	11,6	Jodzahl:	89
Verseifungszahl:	22,4	Chlorgehalt:	unter 0,5%
Erweichungspunkt:	68°		

Beispiel 7. Eine Mischung aus 500 Gewichtsteilen Isododecylen (Kp. 180-210°) und 486 Gewichtsteilen einer Mischung eines durch Chlormethylierung von Solventnaphtha mit Formalin und Salzsäure in an sich bekannter Weise hergestellten Gemisches von 280 Gewichtsteilen Dimethylbenzylchlorid (Isomerengemisch) und 241 Gewichtsteilen 2,4,6-Dichlortetramethylbenzol (Isomerengemisch) wird am Rückflusskühler unter Rühren erhitzt. Bei 180° setzt eine lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein, die nach 14-15stündiger Versuchsdauer, während der die Temperatur allmählich auf 210-220° gesteigert wird, beendet ist. Durch Destillation unter vermindertem Druck werden leichter flüchtige Bestandteile des Reaktionsgutes entfernt, wobei 640 Gewichtsteile eines klaren, zähen Harzes zurückbleiben. Das Harz ist in Lackbenzin, Leinöl und aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht löslich und zeigt folgende Kennzahlen:

Säurezahl:	0,7	Jodzahl:	108
Verseifungszahl:	10-11	Viskosität bei 100°:	12 E°

Patentan  
1. Ver  
gekenn  
tisch  
wass  
Kohl  
sat  
2.  
d

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man Aralkylhalogenide mit ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die unter den Reaktionsbedingungen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen, vorzugsweise in Gegenwart eines Kondensationsmittels erhitzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Kondensation Maleinsäureanhydrid oder unter den Reaktionsbedingungen darin übergehende Verbindungen mitverwendet.

Pat. Z.

Finger.

Dr. W/Ke. 1389

B.A.G. Target Krefeld-Uerdingen, den 23.8.1944

3414-30/4.17

Verfahren zur Herstellung von Polyvinylestern.

Es wurde gefunden, dass man die bisher noch nicht bekannten Acetessigsäurederivate von Polyvinylverbindungen in technisch einfacher Weise durch Einwirkung von Diketen auf hydroxylgruppenhaltige Verbindungen der Polyvinylreihe erhalten kann.

Für die Herstellung der erwähnten Acetessigsäureester können hydroxylgruppenhaltige Polyvinylverbindungen aller Art, so z.B. Polyvinylalkohol, teilweise veresterter, verätherter oder acetalisierter Polyvinylalkohol, verseifte Mischpolymerisate aus Polyvinylacetat und anderen Polyvinylverbindungen, wie Polyvinylchlorid, Polyacrylester usw. Verwendung finden.

In vielen Fällen ist die Gegenwart eines Lösungs- oder Quellungsmittels der Umsetzung des Diketens mit der Polyvinylverbindung förderlich. Als Lösungs- oder Quellungsmittel eignen sich z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ketone, wie Aceton, Methyl-Äthylketon, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon usw.

Die nach diesem Verfahren erhältlichen Acetessigsäureester können z.B. zur Herstellung geformter Gebilde Verwendung finden.

Beispiel 1. 40 Gewichtsteile eines verseiften Mischpolymerisates aus 80% Vinylchlorid und 20% Vinylacetat<sup>1)</sup> werden in 400 Gewichtsteilen Chlorbenzol bei 100° gelöst. In diese Mischung lässt man unter Rühren 40 Gewichtsteile Diketen einlaufen, wobei die Temperatur zwischen 100 und 120° gehalten wird. Nach dem Zutropfen wird das Gemisch noch 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Hierauf destilliert man unter vermindertem Druck das überschüssige Diketen und das als Lösungsmittel verwandte Chlorbenzol ab. Der Rückstand wird mit der gleichen Gewichtsmenge Methanol versetzt und in einem Knetor durchgeknetet. Das Polymerisat hinterbleibt dabei

+) mit einem Hydroxylgruppengehalt von etwa 3%

0710

BAG Target

3414-30/4.17

I. G. F E R D I N G E N

18. AUG. 1944

227

An die

Wache Nr. 13.

Postfach 1000

18. August 1944

Bischoff  
Fischer  
Fischer  
Fischer  
Fischer  
Fischer  
Fischer  
Fischer  
Fischer  
Fischer

z. d. v. H. Dir. Dr. Schmidt  
z. d. v. H. Dr. Beil  
z. d. v. H. Dr. Dr. ...  
z. d. v. H. Dr. Dr. ...  
z. d. v. H. Dr. ...  
z. d. v. H. Dr. ...  
z. d. v. H. Dr. ...  
z. d. v. H. Dr. ...

Betr.: Austausch von Patentanmeldungen Juli 1944

- |      |  |                              |
|------|--|------------------------------|
| 1383 | Patentzeichen fehlt  | V. z. v. ...                 |
| 1384 | { Zus. z. Lu O.Z. 13918<br>von Lu eingereicht<br>O.Z. 14 901 | Vorrichtung z. Herst. v. ... |
| 1385 | Patentzeichen fehlt  | V. z. v. ...                 |
| 1386 | Patentzeichen fehlt  | V. z. v. ...                 |

Patentabteilung

1382 R. 77 523 194/22 i vom 24. Juni 1944

Patentabteilung G.  
gez. ...

*h*

071



I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Abt. Z.  
Einger.

Frankfurt a. Main

Dr. W/F. 1386

BAG

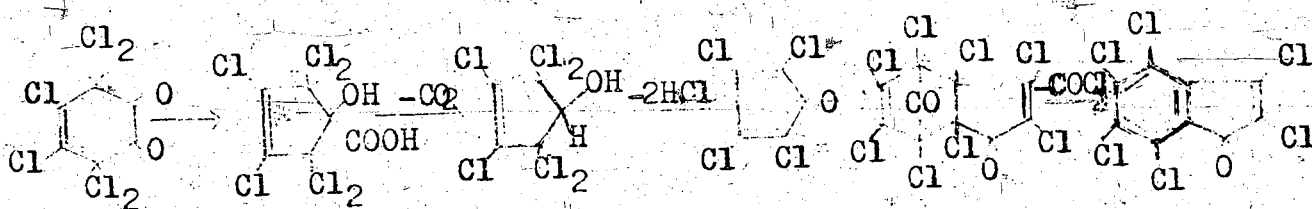
Target

Krefeld-Uerdingen, den 27. Juli 1944

3414 30/4.17

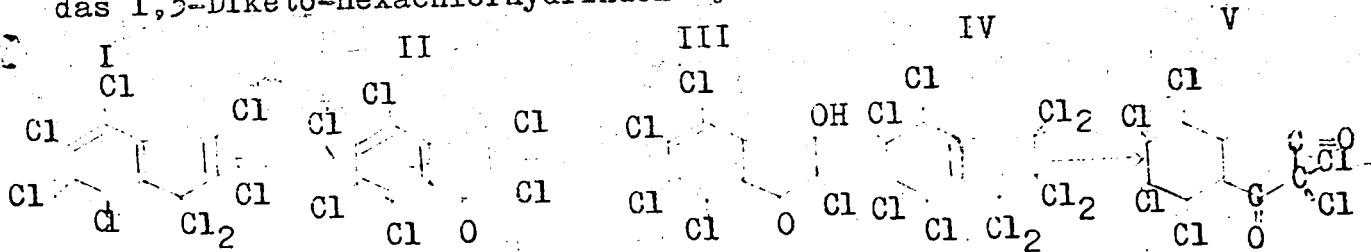
Verfahren zur Herstellung von Polychlorketonen der Indenreihe.

Perchlorindenone und Perchlorindanone wurden bisher aus Hexachlor-o-diketocyclohexen über zahlreiche aus der nachfolgenden Formelreihe ersichtlichen Zwischenstufen hergestellt:



Es wurde nun gefunden, dass man Polychlorketone der Indenreihe in technischer Weise erhält, wenn man das durch spaltende Chlorierung von Naphthalin leicht zugängliche Dekachlorhydrinden oder das daraus nach Patent ... (Patentanmeldung I. ....) erhältliche Octachlorinden mit nicht wässrigen Mineralsäuren behandelt.

Auf diese Weise erhält man z.B. aus Octachlorinden<sup>I</sup> mit guter Ausbeute das Hexachlorindenon<sup>II</sup> oder durch weitere Hydrolyse das Pentachloroxyindenon<sup>III</sup>. In entsprechender Weise liefert Dekachlorhydrinden<sup>IV</sup> z.B. das 1,3-Diketo-hexachlorhydrinden<sup>V</sup>.



Unter den zur Durchführung des vorliegenden Verfahrens geeigneten Mineralsäuren sind namentlich starke nichtwässrige Säuren dieser Art, wie Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure und Mischungen von Salpetersäure mit Chlorsulfonsäure zu nennen.

0712

Patentanspruch:  
Verfahren zur Herstellung  
gekennzeichnet  
nichtwässrige

Beispiel 1. 150 Gewichtsteile fein gepulvertes Octachlorinden werden in 2000 Gewichtsteilen rauchende Schwefelsäure von 20%  $SO_3$ -Gehalt eingerührt. Dann wird die Mischung auf  $80^\circ$  erwärmt. Es bildet sich zunächst eine klare fuchsinrote Lösung, welche in der Wärme allmählich zu einem grünstichigen Gelb umschlägt. In dicker Schicht ist die Lösungsfarbe olivgrün. Man rührt 10 Minuten bei  $80^\circ$  nach und saugt dann ab, wobei unangegriffenes Ausgangsprodukt zurückbleibt (5 Gewichtsteile). Die olivgrüne Lösung wird auf Eis gerührt und der neigelbe Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 142 Gewichtsteile = 90 % d.Th. berechnet auf verbrauchtes Octachlorinden. Das erhaltene Hexachlorindenon schmilzt als Rohprodukt bei  $140-144^\circ$ . Es kann durch Destillation bei  $205-210^\circ$  unter 2 mm Druck gereinigt werden und kristallisiert aus Cyclohexan in goldgelben glänzenden Prismen (Fp.  $149^\circ$ ). Das so dargestellte Hexachlorindenon ist identisch mit dem von Zincke u. Gunther (A. 272, 253) beschriebenen Hexachlorindenon.

Beispiel 2. 200 Gewichtsteile Octachlorinden werden mit 2000 Gewichtsteilen 65%igem Oleum verrührt. Nach mehreren Stunden ist bei Raumtemperatur eine tiefrote Lösung entstanden. Man verdünnt nun mit 2000 Gewichtsteilen Schwefelsäure und erwärmt, bis der Farbumschlag nach gelbgrün erfolgt. Beim Aufarbeiten, wie in Beispiel 1 beschrieben, erhält man goldgelbes Hexachlorindenon. Erwärmt man nach Verdünnung mit Schwefelsäure auf  $130-150^\circ$  so erfolgt weitergehende Verseifung. Beim Eingiessen in Wasser fallen lachsfarbene Flocken aus. Ausbeute etwa 150 Gewichtsteile, Rohschmelzpunkt  $165-170^\circ$ . Das Produkt ist im Gegensatz zum Hexachlorindenon in warmem Äthanol oder Methanol leicht löslich und gibt ein rotbraunes, in Wasser schwer lösliches Natriumsalz. Auch nach allen übrigen chemischen und physikalischen Eigenschaften ist es identisch mit dem bekannten Perchlor-(Kay-)keto-Inden (A. 272, 257).

Beispiel 3. 46 Gewichtsteile Dekachlorhydrinden werden mit 300 Gewichtsteilen 20%igem Oleum erwärmt. Bei  $150-160^\circ$  geht das vorher geschmolzene Dekachlorhydrinden sehr rasch in Lösung. Beim Abkühlen kristallisieren schwach gelbliche glänzende flache Nadeln aus. Man saugt den Kristallbrei ab und wäscht zuerst mit konz. Schwefelsäure, dann mit Wasser. Ausbeute 20 Gewichtsteile 1,3-Diketohexachlorhydrinden (Fp.  $160-161^\circ$ ). Durch Umkristallisieren aus Eisessig wird der Schmelzpunkt nicht mehr erhöht. Beim Eingiessen in Wasser werden weitere 7 Gewichtsteile des Verseifungsproduktes abgeschieden.

0713

chlorinden  
20%  
ärmt. Es  
in der  
dicker  
bei  
produkt  
auf Eis  
und ge-  
auf  
schmilzt  
5-210°  
hexan

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Polychlorketonen der Indenreihe, dadurch gekennzeichnet, dass man Octachlorinden oder Dekachlorhydrinden mit nichtwässrigen Mineralsäuren behandelt.

Zincke

fe-  
i  
mit

gt  
e-  
a-

0714

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt a. Main

Akt. Z.  
Einger.

BAG Target

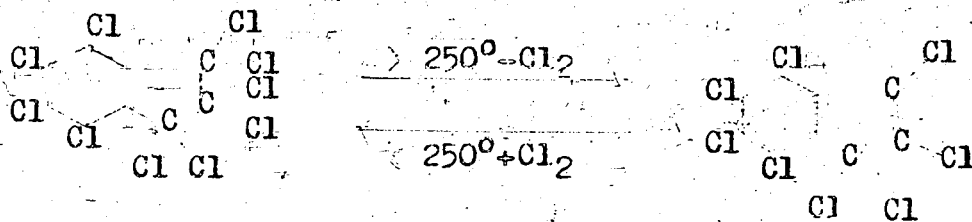
Dr. W/F. 1385

3414 30/4.17  
Krefeld-Uerdingen, den 27. Juli 1944

Verfahren zur Herstellung von Octachlorinden.

Es wurde gefunden, dass man Octachlorinden in technisch einfacher Weise und in bemerkenswerter Reinheit dadurch erhalten kann, dass man aus Dekachlorhydrinden durch Erhitzen Chlor abspaltet. Die Chlorabspaltung setzt bei etwa 200° ein.

Zur Erzielung des praktisch reinen Octachlorindens ist es nicht erforderlich, von reinem Dekachlorhydrinden auszugehen. Man kann vielmehr mit Vorteil auch die in bekannter Weise durch spaltende Chlorierung von Naphthalin erhältlichen Rohprodukte als Ausgangsstoffe verwenden, in denen meist ein Gemisch von Dekachlorhydrinden mit Perchlorinden vorliegt. Die beiden Verbindungen lassen sich im Sinne des folgenden Gleichgewichts ineinander überführen:



Dementsprechend lässt sich praktisch reines Octachlorinden durch einfache Destillation des Dekachlorhydrindens bzw. der vorerwähnten Gemische der letztgenannten Verbindung mit Octachlorinden erhalten.

Octachlorinden kristallisiert aus Eisessig in farblosen Blättchen (Fp. 132°), die sich am Licht schwach rosa färben. Gemische aus Octachlorinden und Dekachlorhydrinden (Fp. 134°) zeigen gegenüber den reinen Verbindungen sehr stark herabgesetzte Schmelzpunkte. In dem von Th. Zinke (A. 272, 270) beschriebenen bei 82° schmelzenden Produkt, das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Octachlorinden erhalten wurde, lag vermutlich ein solches Gemisch vor.

Das Octachlorinden kann z. B. als Zwischenprodukt für die Herstellung von Farbstoffen dienen.

0715

beispiel 1. - Über 312 Gewichtsteile Naphthalin, die unter Zusatz von 6 g Eisenpulver in einem stehenden Rohr mit Rückflußkühler geschmolzen wurden, wird ein Chlorstrom von etwa 150 000 Raumteilen pro Stunde unter guter Gasverteilung geleitet. Die Temperatur wird anfangs durch Aussenkühlung auf 120-140° gehalten, später lässt man die Temperatur auf etwa 180-190° ansteigen und hält diese Temperatur, wenn die Reaktionswärme nicht mehr ausreicht, durch Nachheizen aufrecht. Nach mehreren Stunden erstarrt eine entnommene Probe nicht mehr wachsartig, sondern strahlig kristallin. In diesem Stadium liegt vorwiegend Octachlornaphthalin vor. Nun steigert man die Temperatur auf 250-280°, verringert den Chlorstrom auf 30-50 000 Raumteile pro Stunde und stellt den Kühler zum Abdestillieren um. Im Kühler kondensiert sich alsbald der entstehende Tetrachlorkohlenstoff. Wenn kein Tetrachlorkohlenstoff mehr entwickelt wird, ist der Übergang des Naphthalinkerns in das Inden- bzw. Hydrindengerüst beendet. Es liegt nun ein Gemisch von Dekachlorhydrinden und Octachlorinden vor.

Zur Gewinnung von reinem Dekachlorhydrinden senkt man die Temperatur unter weiterer schwacher Chlorzufuhr im Verlaufe von 2-4 Stunden auf 130-140°. Die Schmelze erstarrt dann beim Abkühlen kristallin. Das Rohprodukt (1130 Gewichtsteile) liefert aus wenig Chloroform umkristallisiert grosse glänzende farblose Kristalle des Dekachlorhydrindens (Fp. 134°).

Zur Gewinnung von Octachlorinden wird das wie oben beschrieben erhaltene Rohprodukt ohne weitere Chlorzufuhr auf etwa 300° erhitzt und nach Beendigung der Gasentwicklung destilliert. Das unter gewöhnlichen Druck bei 375-380° und unter 120 mm Druck bei 305-309° übergangende Produkt ist nahezu reines Octachlorinden (Fp. 128-131°). Ausbeute über 75% d.Th.

Die Verbindung kristallisiert aus Eisessig in farblosen am Licht sich rosa färbenden glänzenden Blättchen (Fp. 132°).

C	gefunden	27,72 %	Für C <sub>9</sub> Cl <sub>8</sub>	berechnet	C	= 27,59 %
Cl	"	72,19 %			Cl	= 72,41 %

In rauchender Schwefelsäure von 20-50% SO<sub>3</sub>-Gehalt löst sie sich bei Raumtemperatur allmählich mit fuchsinroter Farbe. Die Lösungsfarbe schlägt beim Erwärmen auf 80° zu einem grünstichigen Gelb um und ist in dicker Schicht dann olivgrün. Dekachlorhydrinden zeigt mit rauchender Schwefelsäure keine solchen Farbreaktionen.

Beispiel 2.

463 Gewichtsteile  
Beispiel 1, werden  
beginnende  
erstarrende

Patentanspr

1.) Verfa  
net, das

2.) Ver  
durch  
desti

071E

unter Zu-  
rückfluß  
150 000  
t. Die  
gehalten,  
en und  
ausreicht,  
eine ent-  
kristallin.

-2-

Beispiel 2:

463 Gewichtsteile Dekachlorhydrinden (Fp. 134°), dargestellt nach Bei-  
spiel 1, werden allmählich auf 350° erhitzt, bis die ab etwa 200°  
beginnende Chlorabspaltung beendet ist. Die beim Abkühlen kristallin  
erstarrende Schmelze besteht aus praktisch reinem Octachlorinden.

-3-

Patentansprüche:

- 1.) Verfahren zur Herstellung von Octachlorinden, dadurch gekennzeich-  
net, dass man aus Dekachlorhydrinden durch Erhitzen Chlor abspaltet.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das  
durch spaltende Chlorierung von Naphthalin erhaltliche Rohprodukt  
destilliert.

071

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT  
Ant. Z.

Frankfurt a. Main

Einger.

B.A.G. Target

Dr. W/Ke. 1385.

3414 30/4.17

Krefeld-Uerdingen, den 24.7.44

Verfahren zur Verhinderung der Selbstoxydation von Fetten und Ölen.

Fette und Öle, insbesondere solche, die ungesättigte Fettsäuren enthalten, werden bekanntlich an der Luft leicht durch Oxydation in ihrer Brauchbarkeit beeinträchtigt. Die sich dabei vor allem bei gleichzeitiger Lichteinwirkung unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs bildenden Oxydationsprodukte setzen z.B. den Wert von Speisefetten und -Ölen durch den auftretenden ranzigen Geruch und Geschmack herab. Aber auch für technische Zwecke kann der Wert von Fetten und Ölen durch diesen Oxydationsvorgang stark gemindert werden.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, den Fetten und Ölen zur Verhinderung dieser Oxydationsvorgänge Stoffe der verschiedensten Art, namentlich auch mehrwertige Phenole, wie Brenzkatechin und Hydrochinon, zuzusetzen.

Es wurde nun gefunden, dass aromatische Polyoxyketone, die mindestens 2 in o- oder p-Stellung zueinander befindliche Hydroxylgruppen führen, die mehrwertigen Phenole an Schutzwirkung gegen die Selbstoxydation der Fette und Öle bei weitem übertreffen. Ferner zeichnen sich die erwähnten aromatischen Polyoxyketone gegenüber den Polyphenolen im allgemeinen durch erhöhte Löslichkeit in Fetten und Ölen aus. Schliesslich neigen die genannten Oxyketone häufig auch bedeutend weniger zu der für den vorliegenden Verwendungszweck unerwünschten Dunkelfärbung als die mehrwertigen Phenole.

Unter den zur Verhinderung der Selbstoxydation von Fetten und Ölen geeigneten aromatischen Oxyketonen der gekennzeichneten Art seien z.B. genannt: 3-Acetyl-Brenzkatechin, 4-Propionyl-Brenzkatechin, 4-Benzoyl-Brenzkatechin, 3-Acetyl-Hydrochinon, 3-Propionyl-Hydrochinon, 3-Butyryl-Hydrochinon, 3-Caproyl-Hydrochinon, 3-Benzoyl-Hydrochinon, 4-Acetyl-Pyrogallol, 4-Butyryl-Pyrogallol und 4-Benzoyl-Pyrogallol.

Mit Hilfe der gekennzeichneten aromatischen Polyoxyketone lassen sich nicht nur die Fette und Öle als solche sondern auch in Mischungen mit anderen Stoffen, so z.B. in Emulsionen, Cremes usw. gegen Selbstoxydation schützen.

Ausser dem Schutz gegen Selbstoxydation verleihen die vorliegend zu verwendenden aromatischen Polyoxyketone den Fetten und Ölen auch Schutz gegen die Zersetzung durch Mikroorganismen.

Beispiel 1: Olivenöl wird durch einen Zusatz von 0,1% Propionyl-Hydrochinon wirksam vor der Selbstoxydation an der Luft geschützt.

Zum Vergleich der Wirksamkeit des Propionyl-Hydrochinons mit derjenigen des Hydrochinons wurde die Unterdrückung der Peroxyd-bildung, die bekanntlich ein Massstab für die Wirksamkeit eines Antioxygens ist, bei Proben von Olivenöl, die mit den zu vergleichenden Verbindungen versetzt waren, bestimmt. Das mit den genannten Stoffen versetzte Olivenöl wurde bei Zimmertemperatur und im zerstreuten Tageslicht dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Das Fortschreiten der Selbstoxydation wurde durch Bestimmung des Peroxydgehaltes nach C.H. Lea (Proc. roy. Soc. London 108 175) ermittelt, wobei die in der nachfolgenden Zusammenstellung angegebenen Zahlen den Verbrauch in  $\text{cm}^3$  n/100 Natriumthiosulfatlösung pro Gramm Öl angeben. Die nachfolgende Tabelle zeigt das Verhalten eines Olivenöls mit einem Anfangsperoxyd Gehalt von 9 sowohl ohne als auch mit Zusatz von Hydrochinon bzw. 0,1% Propionyl-Hydrochinon während einer Versuchsdauer von insgesamt 70 Tagen.

	Anfangs- wert	10 Tage	40 Tage	70 Tage
Ohne Zusatz	9,2	26	90	130
Hydrochinon	8,2	8,3	12,4	14,7
Propionyl- Hydrochinon	9,0	4,6	6,6	7,1

Das Fortschreiten der Selbstoxydation wird danach durch Propionyl-Hydrochinon völlig verhindert, während bei einem gleich hohen Hydrochinon-Zusatz immerhin noch eine Zunahme des Peroxydwertes um 6,5 stattfindet.

Beispiel 2: Olivenöl mit einem Peroxyd-Anfangswert von 4,0 wird mit 0,1% Propionyl-Brenzkatechin 70 Tage der Luftoxydation ausgesetzt. Der Peroxydwert beträgt dann 10,5, während eine Probe ohne Zusatz nach dieser Zeit einen Peroxydwert von 107 besitzt.

Beispiel 3: Man schützt Sonnenblumenkernöl durch einen Zusatz von 0,1% Acetyl-Pyrogallol.

Beispiel 4: Das zur Herstellung einer Kühl salbe (Unguentum leniens) dienende Mandelöl wird vor der Herstellung der Salbe mit 0,15% Butyryl-Hydrochinon versetzt und ist dadurch gegen oxydatives Fettverderben geschützt.

Beispiel  
Hydro

Beispiel  
dien

0,0

P

v



vorliegend  
und Ölen

Propionyl-  
geschützt.

s mit der-  
oxyd-  
eines Anti-  
gleichenden  
nten Stoffen

treuten  
ten der  
nach  
in der  
auch in  
e nach-  
nen  
ron  
r-

Beispiel 5: Rizinusöl wird durch Zugabe von 0,05% Butyryl-  
Hydrochinon wirksam vor Luftoxydation geschützt.

Beispiel 6: Man versetzt die zur Herstellung einer Fettcreme  
dienenden öligen Anteile: Lanolin, Mandelöl und Olivenöl mit  
0,05% Propionyl-Pyrogallol.

Patentanspruch: Verfahren zur Verhinderung der Selbstoxydation  
von Fetten und Ölen, gekennzeichnet durch den Zusatz solcher  
aromatischer Polyoxyketone, die mindestens 2 zueinander in  
o- oder p-Stellung befindliche Hydroxylgruppen führen.

0720

Dr. W. Ke. 1381

Krefeld-Dardingen, den 10. Juni 44

Akt. Z. 7.77570 Vc/398  
Eing. 12.6.44

BAG Target

Verfahren zur Herstellung von Benzylcellulose

Es ist bekannt, benzollösliche Benzylcellulose durch Erhitzen eines Gemisches aus handelsüblichen Zellstoff, Alkalilauge und mehr als der doppelten Menge Benzylchlorid als zur vollständigen Verätherung der in der Cellulose enthaltenen Hydroxylgruppen erforderlich ist, auf Temperaturen über 100° herzustellen. Die so erhaltene Benzylcellulose ist nur in Benzol oder Gemischen aus Alkoholen, namentlich Äthylalkohol oder Butylalkohol, und aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol oder Xylol, löslich. Es wurde nun gefunden, dass man Benzylcellulose mit den gleichen Löslichkeitsigenschaften unter Einsparung beträchtlicher Mengen Benzylchlorid erhält, wenn man den Zellstoff vor der Umsetzung mit Alkalilauge und Benzylchlorid in geeigneter Weise, so z. B. durch Mahlen in fein verteilte Form bringt. So erfordert ein mit Hilfe einer Zahnscheibemühle fein-zerkleinerter Zellstoff zur Überführung in eine benzollösliche Benzylcellulose etwa 15% weniger Benzylchlorid als ein handelsüblicher Zellstoff.

Beispiel. In Platten gepresster Fichtenzellstoff wird in einer Zahnscheibemühle mit einer Umdrehungszahl von 1500 U/min. fein gemahlen. 31,5 Gewichtsteile des so erhaltenen Zellstoffes werden zusammen mit 125 Gewichtsteilen Benzylchlorid und 270 Gewichtsteilen 40%iger Natronlauge in einem Rührkessel 7-8 Stunden zwischen 110 und 130° zur Reaktion gebracht. Die durch Waschen mit Wasser und Methanol von überschüssiger Lauge und Nebenprodukten der Reaktion befreite Benzylcellulose ist ein grobkörniges Pulver, das in Benzol oder einer Mischung aus 2 Volumenteilen Toluol und 1 Volumenanteil Äthylalkohol vollständig löslich ist. Ein handelsüblicher, nicht zerkleinerter Zellstoff vermag sich gegen die Überführung in eine in Benzol lösliche Benzylcellulose unter den vorerwähnten Bedingungen nur mit dem doppelten Benzylchlorid zu verhalten. Das Benzylchlorid wird bei der Benzylchloridierung des vorerwähnten Zellstoffes in dem oben angegebenen Fall 1:1

F A R B E N I

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer benzollöslichen Benzylcellulose durch Umsetzung von Zellstoff mit Benzylchlorid in Gegenwart von Alkalilauge, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellstoff in fein verteilter Form umgesetzt wird.

Dr. W/Ks. 1382

Zus

Nach Patent  
Verklebung  
aus den G  
dass auf  
und diese  
wird, be  
sondere  
tes best  
organisi  
cyanatg  
Es wird  
erwähnt  
Metall  
von te  
sonder  
bei n  
wenn  
dier  
brac  
Gute  
Hste  
sch  
des  
ch  
un  
Da  
e  
e

072

allfälligen  
ylchlorid  
dass der

FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT  
Frankfurt a. Main

Dr. W. K. 1382

Krefeld-Urdingen, den 19.6.1944

Klebeverfahren.

Zusatz zu Patent ... (Patentanmeldung I. 69 267 IVd/22 I)

Nach Patent ... (Patentanmeldung I. 69 267 IVd/22 I) wird die Verklebung von Schichten aus beliebigen festen Stoffen mit Schichten aus den gleichen oder anderen Stoffen, in der Weise vorgenommen, dass auf die zu verklebenden Flächen Diisocyanate gebracht werden und diese Zwischenschicht unter Druck solchen Temperaturen ausgesetzt wird, bei denen eine Härtung der Diisocyanate eintritt. Eine besondere Ausführungsform des Verfahrens des vorerwähnten Schutzrechtes besteht darin, dass die Diisocyanate in Kombination mit solchen organischen Stoffen zur Anwendung kommen, die zur Reaktion mit Isocyanatgruppen befähigte Reste enthalten.

Es wurde nun gefunden, dass man bei Anwendung des Verfahrens des vorerwähnten Patenten auf die Verklebung von Metallen, insbesondere von Metallen mit anderen Werkstoffen, wie namentlich Holz, Verklebungen von technisch besonders wertvollen Eigenschaften, namentlich von besonders hoher Festigkeit und Beständigkeit gegen Feuchtigkeit sowohl bei normaler als auch insbesondere bei erhöhter Temperatur erhält, wenn auf die Klebefläche des Metalls vor der Verklebung eine Grundierung von halogenierten oder cyclisierten Dienpolymerisaten angebracht wird.

Unter den für die Herstellung der Grundierung auf dem zu verklebenden Metall geeigneten halogenierten oder cyclisierten Dienpolymerisaten seien z.B. genannt: Chlorkautschuk, chlorierte Mischpolymerisate des Butadiens mit Vinylverbindungen, wie Styrol, oder Acrylnitril, chlorierte Polymerisate des Chlorbutadiens, Kautschukhydrochlorid und Cyclokautschuk.

Die Verklebung des mit einer Grundierung der vorerwähnten Art versehenen Metalls mit Hilfe von Diisocyanat bzw. einer Kombination von Diisocyanat mit solchen organischen Stoffen, die zur Reaktion mit Isocyanatgruppen befähigte Reste enthalten, wird in der gleichen Weise, gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsmitteln, Verdickungsmitteln, Füllstoffen, Katalysatoren usw., wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes vorgenommen.

072

Als organische Stoffe, die zur Reaktion mit Isocyanatgruppen befähigte Reste enthalten, haben sich neben freie Hydroxylgruppen enthaltenden Cellulosederivaten, wie Nitrocellulose, namentlich Kondensationsprodukte von Alkydharztyp, d.h. Kondensationsprodukte, in denen die Reste mehrwertiger Alkohole, mehrbasischer organischer Säuren und gegebenenfalls einbasischer organischer Säuren vorliegen, für die Durchführung des vorliegenden Verfahrens besonders bewährt.

Ebenso wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes können über die Dauer der Härtung der Diisocyanate bzw. der Gemische aus Diisocyanat mit organischen Stoffen der vorerwähnten Art sowie über die anzuwendenden Temperaturen keine allgemein gültigen Regeln gegeben werden. Die Härtung tritt meist bereits bei Zimmertemperatur bald ein und kann im übrigen durch Erhitzen stark beschleunigt werden. Auch hier kann durch Anwendung von Katalysatoren, wie Zinntetrachlorid, Eisenchlorid, Natronlauge, Harnstoff, Triäthylamin, Pyridin, Trichlorkresol, Antimonpentoxyd oder Phenolnatrium, die Härtungstemperatur herabgesetzt bzw. die Reaktionsdauer abgekürzt werden.

Beispiel 1: Auf eine Seite einer mit einem Sandstrahlgebläse aufgerauhten Stahlplatte streicht man eine 20%ige Lösung von Chlorkautschuk in Methylenchlorid und wiederholt nach dem Trocknen diesen Aufstrich. Nach völligem Durchtrocknen dieser Grundierung streicht man auf die Klebefläche einer Buchenholzplatte eine 20%ige wässrige Harnstofflösung und lässt diesen Aufstrich  $\frac{1}{2}$  Std. antrocknen. Dann streicht man auf die Grundierung der Metallfläche eine Mischung aus 100 Gewichtsteilen einer 85%igen Lösung eines Kondensationsproduktes aus 3 Mol Adipinsäure, 3 Mol 1,3-Butylenglykol und 1 Mol Hexantriol in Äthylacetat und 150 Gewichtsteilen einer 75%igen Lösung eines Anlagerungsproduktes von 1 Mol Hexantriol an 3 Mol m-Tolylendiisocyanat. Dann wird die Buchenholzplatte auf die so vorbehandelte Stahlplatte bei Raumtemperatur etwa 6 Stunden aufgepresst.

Die erhaltene Verklebung zeichnet sich durch eine ausserordentlich hohe Festigkeit im trockenen Zustand aus und übertrifft namentlich in der Hitze in nassem Zustand an Festigkeit eine ohne Anwendung der beschriebenen Metallgrundierung in sonst gleicher Weise hergestellte Verklebung um ein Vielfaches.

Beispiel 2: Bz  
Beispiel 1 erw  
Mischpolymer  
Lösung eines  
der so grund  
eine Fichte  
lichen die  
Verklebung

Patent  
mit and  
IVd/22  
binat  
cyan  
Flac  
Tem  
du  
k

stgruppen be-  
xylgruppen  
namentlich  
onsprodukte,  
organi-  
Säuren  
ne  
die  
so-  
r  
n  
peratur

Beispiel 2: Bringt man auf eine Eisenplatte anstelle der in Beispiel 1 erwähnten Grundierung eine solche aus einem chlorierten Mischpolymerisat von Butadien und Styrol mit Hilfe einer 20%igen Lösung eines solchen Polymerisats in Äthylacetat und verklebt mit der so grundierten Platte in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise eine Fichtenholzplatte, so erhält man eine Verklebung, die im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie die nach Beispiel 1 erhaltene Verklebung aufweist.

Patentanspruch: Verfahren zur Verklebung von Metallen insbesondere mit anderen Werkstoffen nach Patent ... (Patentanmeldung I. 5926/IVd/22 i) durch Einbringen von Diisocyanaten, gegebenenfalls in Kombination mit solchen organischen Stoffen, die zur Reaktion mit Isocyanatgruppen befähigte Reste enthalten, zwischen die zu verklebenden Flächen und Härten dieser Zwischenschicht unter Druck bei solchen Temperaturen, bei denen eine Härtung der Diisocyanate eintritt, dadurch gekennzeichnet, dass die Klebeflächen des Metalls vor der Verklebung mit einer Grundierung von halogeniertem oder cyclisiertem Dienpolymerisat versehen werden.

0725

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt a. Main

Dr. W/F. 1376

Krefeld-Uerdingen, den 16.5.1944

Akt. Z.  
Einger.

B.A.G. Target

Konservierungsverfahren. 3414 30/4.17

Es ist bekannt, Textilien und Holz durch Imprägnierung mit Hilfe der Kupfersalze der höheren Fettsäuren und Naphthensäuren zu konservieren. Die konservierende Wirkung der vorerwähnten Kupfersalze sowie deren Beständigkeit gegen Auswaschen ist jedoch für viele Zwecke unzureichend.

Es wurde nun gefunden, dass innerkomplexe Kupfersalze von Oximen mit Vorteil zur konservierenden Behandlung von Werkstoffen, insbesondere von Textilien oder Holz, die der Schädigung durch pflanzliche oder tierische Organismen, namentlich Mikroorganismen, ausgesetzt sind, benutzt werden können. Die vorerwähnten innerkomplexen Kupfersalze übertreffen die der Fettsäuren und Naphthensäuren sowohl an konservierender Wirkung als auch an Beständigkeit gegen Auswaschen ganz bedeutend.

Unter den zur Imprägnierung für das vorliegende Verfahren geeigneten innerkomplexen Kupfersalzen seien z.B. die Kupfersalze solcher Oxime genannt, die Hydroxyl- oder Aminogruppen in einer zur Bildung eines innerkomplexen Salzes geeigneten Stellung zur Oximinogruppe enthalten, wie Salicylaldoxim, o-Oxyacetophenonoxim, o-Vanillinnoxim, Resacetophenonoxim, Chinacetophenonoxim, Naphtholaldoxim, Benzoinnoxim, Furoinnoxim, Anisoinnoxim, Benzamidoxim und Stearinamidoxim.

Die Einverleibung der erwähnten Kupfersalze in die zu schützenden Werkstoffe kann z.B. so vorgenommen werden, dass diese wechselweise in eine Lösung eines Oxims der oben gekennzeichneten Art und in eine Lösung eines Kupfersalzes eingebracht werden. Auch z.B. durch Versprühen können die Lösungen des Oxims und des Kupfersalzes aufgebracht werden. Bei der Textilkonservierung lässt sich das vorliegende Verfahren mit besonderem Vorteil mit der Appretur, Wasserdicht- oder Feuerschutzimprägnierung kombinieren. So kann z.B. bei der Herstellung von Segeltuchen und Persennigen die zu diesem Zweck gebräuchliche Wasserdichtimprägnierung mit einer Konservierung nach dem vorliegenden Verfahren vereinigt werden. Zu diesem Zweck wird der Seifen- oder Weichseifenlösung ein Oxim der oben erwähnten Art zugesetzt. Der Behandlung mit dieser Seifenlösung schliesst sich dann in

0726

an sich bekannter Weise die Behandlung mit einem Tonerdebad, dem eine lösliche Kupferverbindung, namentlich Kupferformiat oder -acetat zugefügt wurde, an. Während bei bekannten Verfahren zum gleichzeitigen Wasserdichtmachen und Konservieren von Textilien der erzielbare Wasserdicht-Effekt vielfach herabgesetzt wird, findet nach dem vorliegenden Verfahren keine Beeinträchtigung der Wasserdicht-Imprägnierung statt.

Beispiel 1. Man behandelt ein Schwergewebe aus Baumwolle bei 30 - 50° mit einer 1%igen Kupferformiatlösung. Nach dem Abquetschen geht man mit dem so vorbehandelten Material in eine 0,5%ige wässrige Lösung von Salicylaldoxim ein. Das sich auf der Faser bildende innerkomplexe Kupfersalz des Salicylaldoxims bewirkt einen bemerkenswert lang anhaltenden Schutz vor Fäulnisschäden.

Beispiel 2. Um Zeltplanen sowohl wasserdicht als auch fäulniswidrig auszurüsten, verfährt man wie folgt: In 100 Ltr. warmem Wasser löst man 1 kg Leinölseife, 400 g Salicylaldoxim und 50 g butylnaphthalin-sulfonsaures Natrium. Nach kurzem Verweilen in dieser Lösung wird das Gewebe abgequetscht und in einem Bade, welches in 100 Litern 2 kg Aluminiumtriformiat und 0,3 kg Kupferacetat enthält, nachbehandelt. Das so behandelte Gewebe besitzt neben einer guten Wasserdichtigkeit einen hervorragenden Schutz vor Zerstörung durch Mikroorganismen.

Verwendet man bei diesem Ausrüstungsverfahren anstelle von Salicylaldoxim das Oxim des Benzoin, so erzielt man einen Fäulnisschutz, der dem mit Hilfe des ersterwähnten Oxims erhaltenen Schutz kaum nachsteht.

Beispiel 3. Ein Mischgewebe aus Leinen- und Flockenbast wird zuerst mit einer wässrig-alkalischen 0,5%igen Lösung von Resacetophenonoxim, welche zweckmässig noch geringe Mengen eines Netzmittels enthält, getränkt und mit einer 1%igen Kupferformiatlösung nachbehandelt. Dieses ohne Konservierung besonders anfällige Fasermaterial erhält so einen hochwirksamen Schutz vor Fäulnisschäden.

Verwendet man bei dem vorerwähnten Verfahren anstelle des Resacetophenonoxims das Benzamidoxim, so erhält man im wesentlichen das gleiche Ergebnis.

Beispiel 4. Kiefernholz, welches vor der Schädigung holzerstörender Pilze geschützt werden soll, wird zunächst mit einer 0,5%igen Kupfersulfatlösung behandelt. Nach dem Trocknen des vorimprägnierten Holzes

wird ein  
von Sal  
der der  
heblie

Patent  
Verw  
Verw



ad, dem  
ler  
n zum  
ilien  
d,  
ng

ei  
et-  
rige  
er

wird eine Tränkung mit einer 0,5%igen, schwach alkalischen Lösung von Salicylaldoxim angeschlossen. Man erhält einen Fäulnisschutz, der den bei alleiniger Anwendung von Kupfersulfat erzielbaren erheblich übertrifft.

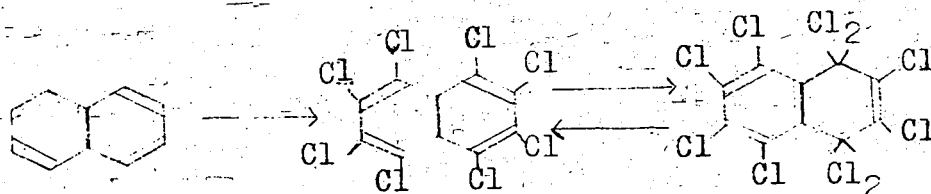
Patentanspruch: Verfahren zur Konservierung von Werkstoffen unter Verwendung von organischen Kupfersalzen, gekennzeichnet durch die Verwendung innerkomplexer Kupfersalze von Oximen.

0728

Verfahren zur Chlorierung von Naphthalin.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Naphthalin in einer grösseren Menge als zur Überführung in Oktachlornaphthalin erforderlich ist, hat man bisher lediglich eine Aufspaltung des Naphthalinringes unter Bildung von Perchlorhydrinden und Tetrachlorkohlenstoff beobachtet. (Vergl. W.J. Schwem-berger, C. 39, II, 3690).

Es wurde nun gefunden, dass man ein bisher unbekanntes Perchlornaphthalin erhalten kann, wenn man auf Naphthalin oder niedriger chlorierte Naphthaline in Gegenwart von Chlorüberträgern in gegen Chlor indifferenten Lösungsmitteln, vorzugsweise in Sulfurylchlorid, überschüssiges Chlor einwirken lässt. In dem so erhaltenen ausgezeichnet kristallisierenden Produkt liegt nach Analyse und chemischem Verhalten das 1,4-Dihydro-dekachlornaphthalin vor.



Dieses spaltet bei Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes Chlor ab und geht hierbei praktisch quantitativ in Oktachlornaphthalin über.

Als Katalysatoren können bekannte Chlorüberträger, wie Eisenchlorid, Antimonpentachlorid und Jod, Verwendung finden.

Beispiel: In ein stehendes Rohr, dessen Durchmesser sich zu seiner Länge wie etwa 1:10 verhält, werden 500 Raumteile Sulfurylchlorid, 50 Gewichtsteile Naphthalin und 1 Gewichtsteil Eisenpulver gefüllt. Dann wird durch ein sehr weites Einleitungsrohr ein Chlorstrom von 300 000 bis 200 000 Raumteilen pro Stunde eingeleitet und die Temperatur zuerst durch Aussenkühlung, später durch Erwärmen auf 50-60° gehalten, sodass der aufgesetzte Rückflusskühler nicht überlastet wird. Nach dreiviertel bis einhalb Stunden setzt in der dunklen, stumpf violetten Lösung eine spontane Kristallisation feiner, farbloser Nadelchen ein, wobei der Rohrinhalt dickflüssig wird. Innerhalb einer weiteren Stunde geht die Abscheidung wie

-2-

der völlig in Lösung, worauf erneut eine Kristallisation farbloser  
derber Nadeln einsetzt. Diese werden bei weiterer Chloreinwirkung  
nicht mehr verändert. Man engt nun durch Abddestillieren bei ganz  
geringer Chlörzufuhr das Volumen auf die Hälfte des ursprünglichen  
ein und lässt erkalten. Durch Absaugen und Waschen mit Sulfurylchlorid  
werden farblose, derbe Kristalle erhalten. Ausbeute etwa 130 Ge-  
wichtsteile. Aus der Mutterflauge können noch 25 Gewichtsteile etwas  
weniger reines Produkt erhalten werden.

Aus Benzol oder Chloroform, worin das so dargestellte 1,4-Dihydro-  
dekachlornaphthalin leicht löslich ist, kristallisiert es in langen,  
dicken Prismen vom Schmelzpunkt 208° unter Chlorentwicklung. Bei sehr  
langsamem Erhitzen wird der Schmelzpunkt etwas niedriger gefunden. Nach  
dem Ergebnis der Analyse:

Gefunden:	C 25,51 %	berechnet:	25,30 %	vo
"	Cl 74,65%	"	74,70 %	

und dem chemischen Verhalten liegt das bisher unbekannte 1,4-Dihydro-  
dekachlornaphthalin vor. Durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt geht  
es unter Chlorentwicklung (abgespaltenes Chlor gefunden 14,84 %, berech-  
net 14,94 %) praktisch quantitativ in Oktachlornaphthalin über, das auf  
diese Weise bequem in reiner Form darstellbar ist.

Verwendet man anstelle von Eisen oder Eisenchlorid die gleiche Menge  
Antimontrichlorid als Katalysator, so verläuft die Chlorierung bei  
mehrfach längerer Dauer in der gleichen Weise. Während der Chlorierung  
tritt zuerst eine violette, später nach dem Auflösen der ausgeschiede-  
nen Nadeln eine klar dunkelblaue Lösungsfarbe auf. Die farblosen  
Kristalle des 1,4-Dihydro-dekachlornaphthalins werden schliesslich  
auch hierbei mit guter Ausbeute erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Chlorierung von Naphthalin mit einer  
grösseren Menge Chlor als zur Überführung in Oktachlornaphthalin er-  
forderlich ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Chlorierung in einem  
gegen Chlor indifferenten Lösungsmittel in Gegenwart eines Chlorüber-  
trägers bis zur Stufe des 1,4-Dihydro-dekachlornaphthalins durchgeführt  
wird.

0730

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Abt. Z.  
Einc

Frankfurt a. Main

BAG Target

3414 30/4.17

Dr. W/F. 1378

Krefeld-Urdingen, den 25. Mai 1944

Verfahren zur Herstellung von Celluloseestern.

Es wurde gefunden, dass man die bisher noch nicht bekannten Acetessigsäureester von Verbindungen der Cellulosereihe in technisch einfacher Weise durch Einwirkung von Diketen auf hydroxylgruppenhaltige Verbindungen der Cellulosereihe erhalten kann.

Die erwähnten Acetessigsäureester können z.B. aus hydroxylgruppenhaltigen Celluloseestern, wie Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von etwa 9-12%, Acetylcellulose mit einem Acetylgehalt von etwa 20-40% oder aus Celluloseäthern, wie Methyl-, Äthyl-, -Cyanäthyl- und Benzylcellulose mit einem Verätherungsgrad von 1 - 2,5 Ätherresten je Glukoseanhydridrest erhalten werden.

In vielen Fällen ist die Gegenwart eines Lösungs- oder Quellungsmittels der Umsetzung des Diketens mit der Verbindung der Cellulosereihe förderlich. Als Lösungs- oder Quellungsmittel eignen sich z.B. Chloroform, Aceton, Formamid, Acetamid, Diäthylacetamid, Äthylacetat, Butylacetat, Benzol, N-Methylpyrrolidon und Dioxan sowie Mischungen dieser Verbindungen.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Acetessigsäureester können z.B. als plastische Massen zur Herstellung geformter Gebilde Verwendung finden.

Beispiel 1. In eine Mischung aus 50 Gewichtsteilen Benzylcellulose, die etwa 1,6 Benzylreste je Glukoseanhydridrest enthält, und 100 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon lässt man bei Zimmertemperatur 25 Gewichtsteile Diketen einlaufen. Die Temperatur steigt zunächst langsam auf 50°, dann schneller auf 100 - 120° an. Auf dieser Temperatur wird das Reaktionsgemisch noch etwa 1 Stunde gehalten. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Diketen sowie das N-Methylpyrrolidon mit Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Der Benzylcelluloseacetessigester hinterbleibt als schwach braune, krümelige Masse. Während die als Ausgangsmaterial benutzte Benzylcellulose in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, löst sich der Benzylcelluloseacetessigester klar in Aceton, Cyclohexan, Chloroform oder Tetrahydro-

-2-  
furan. Aus dieser Lösung trocknet der Ätherester zu glatten  
durchsichtigen Filmen auf.

Beispiel 2. 50 Gewichtsteile Äthylcellulose mit einem Gehalt  
von 1,5 Äthylresten je Glukoseanhydridrest werden in 200 Ge-  
wichtsteilen N-Methylpyrrolidon gequollen. In diese Mischung  
lässt man unter lebhaftem Rühren 40 Gewichtsteile Diketen lang-  
sam einlaufen. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt da-  
bei langsam auf 130°, wobei die Reaktionsmasse völlig homogen wird.  
Nach dem Erkalten wird das überschüssige Diketen und das Methyl-  
pyrrolidon mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Äthylcellulose-  
acetessigester hinterbleibt als krümelige braune Masse, die im  
Gegensatz zu der als Ausgangsmaterial angewandten in den ge-  
bräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Äthylcellu-  
lose mit Tetrahydrofuran und Methylpyrrolidon klare, hochviskose  
Lösungen liefert.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Celluloseestern,  
dadurch gekennzeichnet, dass man Diketen mit hydroxylgruppenhal-  
tigen Verbindungen der Cellulosereihe umsetzt.

0732

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt a. Main

BAG Target

3414 30/4.17

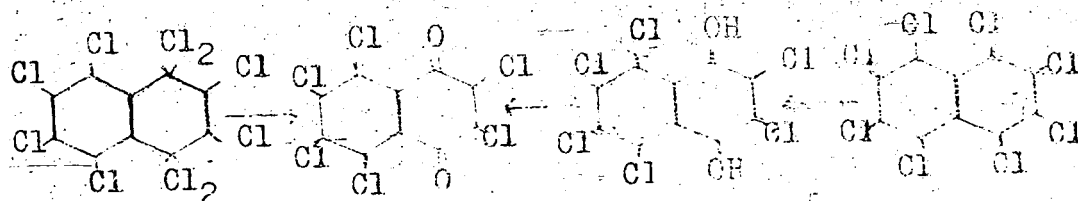
Dr. W/P.1379

Krefeld-Uerdingen, den 30. Mai 1944

Verfahren zur Herstellung von Hexachlor- $\alpha$ -naphthochinon.

Nach dem Verfahren von W. Schwemberger und W. Gordon (vgl. G. 1938, 514) wird Hexachlor- $\alpha$ -naphthochinon durch Erhitzen von Oktachlornaphthalin mit konz. Salpetersäure unter Druck im Einschlassrohr erhalten. Das gleiche Verfahren wurde bereits von Ad. Claus (vgl. B. 19, 1165) zur Überführung von Heptachlornaphthalin in Pentachlornaphthochinon angewandt. Für die Durchführung im techn. Masstab ist das Verfahren naturgemäss nicht geeignet.

Es wurde nun gefunden, dass man Hexachlor- $\alpha$ -naphthochinon in technischer einfacher Weise mit ausgezeichneter Ausbeute erhält, wenn man Oktachlornaphthalin oder das daraus nach Patent ... (Patentanmeldung ...) durch Chloraddition erhältliche 1,4-Dihydro-dekachlornaphthalin unter normalem Druck bei Temperaturen unterhalb 150° mit nichtwässrigen Mineralsäuren behandelt.



Als Säuren der genannten Art sind ausser Salpetersäure namentlich Schwefelsäure, Oleum und Chlorsulfonsäure geeignet.

Eine Weiteroxydation des Hexachlorchinons zu Tetrachlorphthalsäure wird unter den erwähnten Bedingungen praktisch vollkommen erreicht. Besonders bemerkenswert ist die glatte Bildung des Hexachlornaphthochinons bei der Einwirkung von Oleum und Schwefelsäure auf Oktachlornaphthalin, da man bisher bei der Durchführung dieses Verfahrens bei Temperaturen von 180-200 nicht zu dem genannten Chinon, sondern zu einem violetten Beizenfarbstoff gelangte (vgl. B.P. 66 111).

Das nach den vorliegenden Verfahren hergestellte, ausgezeichnet kristallisierende Hexachlor- $\alpha$ -naphthochinon kann als Zwischenprodukt zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

073

Beispiel 1. 475 Gewichtsteile Dihydro-dekachlornaphthalin (Fp. 208°) werden in fein gepulverter Form in 6000 Gewichtsteile rauchende Schwefelsäure mit 20% SO<sub>2</sub>-gehalt unter Rühren eingetragen. Die anfangs schwach violette Suspension geht beim Erwärmen auf 110° allmählich mit rotoranger Farbe in Lösung. Nach etwa einstündigem Erwärmen ist die Lösung klar und kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden. Man verdünnt nun allmählich mit 1350 Gewichtsteilen 80%iger Schwefelsäure, wobei die Chlorsulfonsäure, welche aus dem durch Hydrolyse entstandenen HCl und dem vorhandenen SO<sub>2</sub> gebildet wurde unter HCl-Entwicklung zerlegt wird. Gleichzeitig kristallisiert das Chlorchinon in glänzenden gelben Blättchen aus. Durch Absaugen auf einer Steinmutsche und Waschen mit Schwefelsäure sowie anschliessend mit Wasser erhält man 300 Gewichtsteile reines Hexachlor- $\alpha$ -naphthochinon (Fp. 216-217°), entsprechend einer Ausbeute von 82% d.Th. Durch Eingiessen des Filtrates in Wasser können weitere 40 Gewichtsteile weniger reines Chlorchinon isoliert werden.

Beispiel 2. 175 Gewichtsteile Oktachlornaphthalin (Fp. 195-196°) werden in guter Verteilung mit der 10-fachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure von 65% SO<sub>2</sub>-Gehalt während etwa 15-20 Stunden bei 50° verrührt, wobei sich eine erst blau-violette, später violettrote Lösung bildet. Zu dieser lässt man nun bei einer Temperatur von 50-60° 1900 Gewichtsteile konz. Schwefelsäure zulaufen, wobei sich das entstandene Chinon in gelben, glänzenden Blättchen (Fp. 216°) abscheidet. Ausbeute 75-85% d.Th.

Wesentlich höhere Temperaturen sind hierbei zu vermeiden, da sonst weiteres Chlor unter Hydrolyse abgespalten wird.

Aus dem Filtrat werden durch Zusatz von Wasser dunkelrote Flocken abgeschieden, welche in Alkali teilweise mit violetter Farbe löslich sind. In diesem nicht einheitlichen Produkt liegen Oxy- bzw. Polyoxychloronaphthochinone vor.

Beispiel 3. 300 Gewichtsteile fein gepulvertes Oktachlornaphthalin werden in 4500 Gewichtsteilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) bei 50° eingerührt. Dann wird die Temperatur noch während 10 Minuten auf 70° gesteigert. Man wird auf einer Steinmutsche abgessigt, wobei etwa 50 Gewichtsteile unverändertes Ausgangsmaterial abfiltriert werden. Die klare Lösung wird in eine Schlang mit Wasser gefüllt, bis sich die hierbei entstehende kristalline Fällung noch verkehrt. Dann wird abgessigt und mit Wasser neutral gewaschen. Ausbeute 217 Gewichtsteile, etwa 95% d.Th. bez. auf ungeresetztes Oktachlornaphthalin. Das gewonnene Hexachlorchinon (Fp. 216°) ist praktisch völlig rein.

Man kann auch  
führen bis  
die klare  
liegt dann

Beispiel  
Verteilung  
nun 20  
Farbums  
60° an  
ersche  
gelbl

Pate  
chir  
hoc  
na  
mi  
19

0734

-2-

alin  
 ichts-  
 Rühren  
 ht beim  
 sung.  
 kein  
 lich  
 e Chlor-  
 HCl und  
 zerlegt  
 nzenden  
 sche und  
 erhält  
 (Tp. 216-  
 ingiessen  
 weniger  
 5-196°)  
 e rau-  
 20 Stun-  
 später  
 ner Tem-  
 zulaufen,  
 ättchen  
 da sonst  
 Flocken  
 e löslich  
 Poly-  
 aphtalin  
 bei 50°  
 auf 70°  
 etwa 50  
 den. Die  
 e sich  
 am wird  
 ichteteile  
 gewonnen

Man kann auch die Salpetersäurebehandlung bei 70-90° solange weiter-  
 führen bis das Ausgangsprodukt restlos gelöst ist (etwa 30 Min.) und  
 die klare Lösung wie beschrieben weiter aufarbeiten. Die Ausbeute  
 liegt dann immer noch über 85% d.Th.

Beispiel 4. 20 Gewichtsteile Oktachlornaphthalin werden in feiner  
 Verteilung mit 400 Gewichtsteilen Chlorsulfonsäure verrührt. Man lässt  
 nun 20 Gewichtsteile Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) zu tropfen, wobei ein  
 Farbumschlag von violett nach braun erfolgt und die Temperatur auf etwa  
 60° ansteigt. Man heizt auf 90° weiter, bis die Lösung klar gelbrötlich  
 erscheint. Durch Eingiessen in Wasser erhält man 21 Gewichtsteile hell-  
 gelbliches Hexachlornaphthachinon (Tp. 212-214°).

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Hexachlor- $\alpha$ -naphtho-  
 chinon durch Einwirkung nichtwässriger Mineralsäure auf entsprechend  
 hochchloriertes Naphthalin, dadurch gekennzeichnet, dass man Oktachlor-  
 naphthalin oder 1,4-Dihydro-dekachlornaphthalin bei normalem Druck  
 mit nichtwässrigen Mineralsäuren in der Wärme bei Temperaturen unter  
 150° behandelt.

0735



Dt. W. Kerl 1380

BAG Target Krefeld Uerdingen, den 11. Mai 1944

3414 30/4 BAG Target

Verfahren zur katalytischen Reduktion von Bernsteinsäureestern.

Es wurde gefunden, dass man bei der an sich bekannten katalytischen Reduktion von Bernsteinsäureestern mit Kupferkatalysatoren zu 1,4-Butandiolen die Ausbeute bedeutend steigern kann, wenn man die Gegenwart von Metallen der Eisengruppe, wie namentlich Eisen und Nickel, sowohl im Katalysator als auch im Gefäßmaterial sorgfältig ausschliesst.

Ebenso wie die Ester der Bernsteinsäure können auch die Ester von substituierten Bernsteinsäuren, namentlich alkylierten Bernsteinsäuren, wie Methyl- und Äthylbernsteinsäure, mit Vorteil nach dem vorliegenden Verfahren zu den entsprechenden 1,4-Butandiolen reduziert werden. Die Bernsteinsäuren können dabei in Form ihrer Ester mit Alkoholen der verschiedensten Art vorliegen.

Besonders gute, nahezu quantitative Ausbeuten an 1,4-Butandiolen erhält man aus Estern der Bernsteinsäuren mit Alkoholen mit drei und mehr Kohlenstoffatomen im Molekül, wie Propanol, Butanol, Amylalkohol und Hexylalkohol, während die Ester mit Methanol und Äthanol noch geringe Mengen Nebenprodukte, namentlich Verbindungen der Tetrahydrofuranreihe, liefern.

Als Kupferkatalysatoren können z. B. in an sich bekannter Weise hergestellte Kupferkieselgur-, Kupferchrom- oder Kupferchrombariumkontakte Verwendung finden.

Beispiel 1. 50 Gewichtsteile Bernsteinsäurepropylester (Verseifungszahl 554) werden mit 2,5 Gewichtsteilen Kupferchrombariumkontakt unter 270 atm bei 240° in einem kupferplattierten Autoklaven in 20 Minuten reduziert. Nach Entfernung des Propanols verbleibt ein Hydriergemisch mit der Verseifungszahl 13,4 und der Hydroxylzahl 11. Aus diesem können 20,8 Gewichtsteile 1,4-Butandiol isoliert werden, d. h. 96% des ursprünglichen Esters.

In einem VgA Autoklaven findet dieselbe Hydrierung unter denselben Bedingungen in 20 Minuten zu einem Hydriergemisch, das nach Entfernung des Propanols noch eine Verseifungszahl von 90,4 und eine

073E

Hydroxylzahl von 1078 aufweist. Die Aufarbeitung ergibt 17,9 Gewichtsteile, d.h. nur 82,8% 1,4-Butandiol.

Tetrahydrofuran bildet sich bei beiden Versuchen nicht.

Beispiel 2. 50 Gewichtsteile Bernsteinsäureisohexylester (Verseifungszahl 357) werden mit 2,5 Gewichtsteilen Kupferchromkatalysator unter 270 atü Wasserstoffdruck bei 240° in einem kupferplattierten Autoklaven in 180 Minuten reduziert. Das Hydriergemisch zeigt die Verseifungszahl 9,7 und die Hydroxylzahl 694. Da die Verseifungszahl 2,64% der ursprünglichen und die erhaltene Hydroxylzahl 97% der überhaupt erreichbaren beträgt, so ist die Reduktion praktisch quantitativ verlaufen. Die Aufarbeitung ergibt 13,8 Gewichtsteile 1,4-Butandiol, d.h. 96% des eingesetzten Esters.

In einem V<sub>2</sub>A-Autoklaven führt dieselbe Hydrierung unter den gleichen Bedingungen in 250 Minuten zu einer Verseifungszahl von 10,8 und zu einer Hydroxylzahl von 640, d.h. bei einer 40%ig längeren Reduktionsdauer wird bei einer Verseifungszahl von 2,59% nur mehr eine Hydroxylzahl von 89,5% erreicht. Die Aufarbeitung ergibt 12,7 Gewichtsteile 1,4-Butandiol, d.h. 88,5% des eingesetzten Esters.

Bei beiden Versuchen ist kein Tetrahydrofuran im Reduktionsprodukt nachzuweisen.

Beispiel 3. 100 Gewichtsteile Bernsteinsäureäthylester (Verseifungszahl 640) werden mit 5 Gewichtsteilen eines Kupferchrombariumkontaktes unter 180 atü Wasserstoffdruck bei 240° in 250 Minuten in einem kupferplattierten Autoklaven unter periodischer Entfernung des gebildeten Äthanol und Tetrahydrofurans reduziert. Nach Entfernung des restlichen Äthanol und Tetrahydrofurans werden 48,7 Gewichtsteile eines Gemisches von Bernsteinsäureäthylester und 1,4-Butandiol mit der Verseifungszahl 13 und der Hydroxylzahl 1210 erhalten. Die Aufarbeitung ergibt 47,6 Gewichtsteile 1,4-Butandiol, d.h. 92% des eingesetzten Esters.

In einem V<sub>2</sub>A-Autoklaven werden unter denselben Bedingungen in 340 Minuten nur 42,4 Gewichtsteile Hydriergemisch mit der Verseifungszahl 13,1 und der Hydroxylzahl 1242 erhalten. Die Aufarbeitung ergibt 40,4 Gewichtsteile 1,4-Butandiol, d.h. 78% des eingesetzten Esters.

Die Tetrahydrofuranbildung ist bei der Reduktion im V<sub>2</sub>A-Autoklaven besonders stark.

Patentanspruch. Verfahren zur katalytischen Reduktion von Bernsteinsäureestern mit Hilfe von Kupferkatalysatoren, dad.gek., dass man die Hydrierung in Abwesenheit von Metallen der Eisengruppe durchführt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt a. Main

Akt. Z.  
Einger.

Dr. W/F. 1374

Krefeld-Werdingen, den 27.4.1944

BAG Target

3414 30/4,17

Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Polykondensationsprodukte.

Es wurde gefunden, dass man wertvolle, harzartige, stickstoffhaltige Polykondensationsprodukte erhält, wenn man solche funktionelle Derivate von  $\beta$ -Ketosäuren, die mindestens zwei Ketosäurereste im Molekül enthalten, mit solchen Di- oder Polyaminen kondensiert, die mindestens zwei je mindestens ein kondensationsfähiges Wasserstoffatom tragende Amino-gruppen führen.

Als Ketosäurederivate der gekennzeichneten Art eignen sich für das vorliegende Kondensationsverfahren namentlich die Polyacetessigsäureester von Polyoxyverbindungen, wie Äthylenglykol, Butylenglykol, Hexamethylenglykol, Brenzkatechin, p-Xylylenglykol, Resorcin, Hydrochinon, Glycerin, Hexantriol, Trimethylolpropan, Phloroglucin, Pyrogallol und Pentaerythrit sowie die Polyacetessigsäureamide von Polyaminen, wie Äthylendiamin, Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin,  $\omega, \omega'$ -Diaminopropyl-butylenglykol-äther, Piperazin, 1,4-Diaminocyclohexan, Phenylendiamin, Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Tripropylentriamin und Paraleukanilin. Weiterhin können z.B. die den vorerwähnten Acetessigsäurederivaten entsprechenden Derivate der Tropionyl-, butyryl- und Benzoylessigsäure Verwendung finden.

Die vorgenannten Ketosäurederivate können z.B. mit den vorstehend als Polyaminkomponente der Polyacetessigsäureamide erwähnten Polyaminen kondensiert werden.

Die Kondensation lässt sich sowohl durch Zusammenschmelzen der Komponenten als auch durch Erhitzen in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels durchführen. Als Lösungsmittel kommen z.B. in Betracht: Wasser, Methanol, Äthanol, Tetrahydrofuran, Diethyl-, Dimethylacetamid, Diäthylacetamid und Methylpyrrolidon.

Die erhaltenen Kondensationsprodukte sind je nach Art der Ausgangskomponenten und Wahl der Kondensationsbedingungen, wie der Reaktionstemperatur und der Konzentration der Ausgangsstoffe, gewisse bis dunkel braun gefärbte weiche oder hartartige Harze oder thermoplastische, in der Wärme stark kontraktile Massen.

Sie können z.B. als Bindemittel bei Herstellung von Überzügen auf Verk-

0736

stoffen sowie als plastische Massen zur Herstellung geformter Gebilde Verwendung finden.

Beispiel 1. 258 Gewichtsteile Butylenglykol-bis-acetessigsäureester werden mit 116 Gewichtsteilen Hexamethylen-diamin 1/4 Stunde bei 180-190° verschmolzen. Dabei destillieren etwa 10-15 Teile des bei der Kondensation gebildeten Wassers ab. Die Schmelze wird dann noch 1/4 Stunde unter vermindertem Druck bei 170° kräftig durchgerührt, um weiteres Kondensationswasser zu entfernen. Nach dem Erkalten erhält man etwa 350 Gewichtsteile eines dunkelgelben, hochviskosen, Weichharzes, das sich leicht in aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen löst.

Beispiel 2. 284 Gewichtsteile Hexamethylen-bis-acet-essigsäureamid werden bei 80° in 2500 Teilen Wasser gelöst. In diese Lösung lässt man bei gleicher Temperatur eine heisse Lösung von 116 Gewichtsteilen Hexamethylen-diamin in 500 Teilen Wasser einlaufen. Hierauf wird das Reaktionsgemisch kurz zum Sieden erhitzt, wobei sich das Kondensationsprodukt als farblose, harzartige, weiche Masse abscheidet, die beim Erkalten erstarrt. Die Ausbeute beträgt etwa 320 Gewichtsteile.

Beispiel 3. 228 Gewichtsteile Äthylen-bis-acetessigsäureamid werden in 2000 Teilen Wasser bei 80° gelöst. Hierzu gibt man eine 80° heisse Lösung von 88 Gewichtsteilen Tetramethylen-diamin in 500 Teilen Wasser. Nach kurzem Aufkochen hat sich das Kondensationsprodukt abgeschieden. Nach dem Erkalten erhält man etwa 300 Gewichtsteile eines schwach bräunlichen, harten Harzes.

Beispiel 4. In einer kräftig wirkenden Rührapparatur, die mit einem absteigenden Kühler verbunden ist, schmilzt man 348 Gewichtsteile Hexamethylen-diamin mit 684 Gewichtsteilen Äthylen-bis-acetessigsäureamid bei 120° 1/4 Stunde lang zusammen. Aus der Schmelze entweicht lebhaft Wasserdampf, wobei sie ausserst zähflüssig wird. Nach dem Erkalten erhält man etwa 900 Gewichtsteile eines glasigen, harten Harzes, das beim Erwärmen oberhalb 100° eine stark fadenziehende Schmelze liefert.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Polykondensationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass man funktionelle Derivate von  $\beta$ -Ketosäuren, die mindestens zwei Ketosäureester im Molekül enthalten, mit solchen Polyaminen kondensiert, in denen mindestens zwei Aminogruppen je mindestens ein kondensationsfähiges Wasserstoffatom tragen.

0739

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt a. Main

Dr. W/F. 1372

Ar. 7 77 033 IV/12

Krefeld-Urdingen den 13.3.1944

18.3.44

BAG Target

3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von cyangruppenhaltigen Kohlensäurederivaten.

Es ist bekannt, cyangruppenhaltige Kohlensäurederivate durch Umsetzung von cyangruppenhaltigen Aminen mit Salzen oder Estern der Isocyanensäure herzustellen. Ferner hat man bereits o-Cyanphenylisocyanat durch Spaltung von Isatin- $\beta$ -oxim gewonnen.

Es wurde nun gefunden, dass man cyangruppenhaltige Kohlensäurederivate in technisch einfacher Weise durch Umsetzung von Thosgen mit cyangruppenhaltigen Oxyverbindungen oder Aminen herstellen kann. Trotz des bekannten Anlagerungsbestrebens von Thosgen und Chlorwasserstoff an Nitrile bleiben dabei die Cyangruppen überraschenderweise unverändert, sodass die cyangruppenhaltigen Kohlensäurederivate in hohen Ausbeuten anfallen.

Unter den cyangruppenhaltigen Oxyverbindungen kommen als Ausgangsstoffe für das vorliegende Verfahren z.B. in Frage: Glykolsäurenitril, Acetaldehydcyanhydrin, Acetoncyanhydrin,  $\beta$ -Fenchensäurenitril,  $\gamma$ -Oxybuttersäurenitril, 2-Cyanphenol, 3-Cyanphenol und 4-Cyanphenol.

Als cyangruppenhaltige Amine können z.B. Aminoacetonitril, Alaninitril,  $\omega$ -Aminobutyronitril,  $\beta$ -(Dicyanäthyl)-amin, N-Phenyl- $\beta$ -alaninitril, o, m und p-Aminobenzonitril, 3-Amino-1,2-tolunitril, 4-Amino-1,2-tolunitril, 2-Amino-1,3-tolunitril und 3-N-Äthylamino-benzonitril Verwendung finden.

Der Umsatz der cyangruppenhaltigen Verbindungen mit Thosgen wird zweckmässig in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls unter Zusatz eines salzsäurebindenden Mittels durchgeföhrt.

Als inerte Lösungsmittel sind z.B. geeignet: Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen, Benzol, o-Dichlorbenzol, Toluol, Xylol und Nitrobenzol. Als chlorwasserstoffbindende Mittel können z.B. Verwendung finden: wässrige Alkalien wie z.B. Soda-Lösung, Natronlauge und Kalilauge, wasserunlösliche Carbonate wie z.B. Kreide und tertiäre organische Basen wie z.B. Dimethylanilin und Diäthylanilin.

Bei dem Umsatz von einem Mol cyangruppenhaltiger Oxyverbindung mit

0740

Beispiel 4

In eine Lösung  
Toluol in  
3-Cyanphenyl-  
len Toluol  
in das  
die zwe  
Toluol  
misch  
beim  
teilt  
sulf  
der  
de  
4?

einem Mol Phosgen entstehen Chlorameisensäureester, wogegen der Umsatz von zwei Mol Oxyverbindung mit einem Mol Phosgen cyangruppenhaltige Kohlensäureester liefert. Bei der Einwirkung von einem Mol Phosgen auf ein Mol eines cyangruppenhaltigen Amins erhält man die entsprechenden Harnstoffchloride oder Isocyanate, je nach dem ob man von einem sekundären oder primären Amin ausgeht. Setzt man ein Mol Phosgen mit zwei Mol eines der genannten Amine um, so erhält man je nach Art des Amins di- oder tetrasubstituierte cyangruppenhaltige Harnstoffe.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen cyangruppenhaltigen Kohlen-saurederivate können als Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen und Pharmazeutika verwendet werden.

Beispiel 1. Eine Lösung von 610 Gewichtsteilen N-Phenyl-β-alanin-nitril in 600 Gewichtsteilen Toluol ~~mit~~ wird mit 1000 Gewichtsteilen 16%iger Natronlauge unter kräftigem Rühren vermischt. In diese Mischung leitet man bei 0-5° 400 Gewichtsteile Phosgen im Verlauf von 2 1/2 Stunden ein. Nachdem das Reaktionsgemisch noch 1/2 Stunde kräftig durchgerührt wurde, lässt man erkalten, trennt die wässrige Schicht von der öligen ab und trocknet letztere über Natriumsulfat. Diese Schicht enthält etwa 800 Gewichtsteile N-β-Cyanäthyl-phenyl-harnstoffchlorid, d.i. 92% d.Th.

Beispiel 2. Zu einer Mischung von 1000 Gewichtsteilen Chloroform und 160 Gewichtsteilen Phosgen lässt man eine Lösung von 260 Gewichtsteilen m-Aminobenzonitril in 2000 Gewichtsteile Chloroform allmählich derart einlaufen, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches 45° nicht übersteigt. Während des Einlaufens lässt man noch etwa 80 Gewichtsteile Phosgen in das Reaktionsgemisch einströmen. Nach beendigter Zugabe wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Dabei erhält man als Hauptfraktion 290 Gewichtsteile m-Cyanphenylisocyanat, (Kp. 118-122°/2 mm) d.i. 91% d.Th.

Beispiel 3. In eine Mischung aus 250 Gewichtsteilen Di-β-Cyanäthylamin, 250 Gewichtsteilen Toluol und 1200 Gewichtsteilen 10%iger Natronlauge leitet man unter kräftigem Rühren bei etwa 50° 250 Gewichtsteile Phosgen ein. Hierauf wird die Toluollösung von der wässrigen Natronlauge abgeschieden, getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Als Hauptfraktion erhält man 270 Gewichtsteile Tetra-β-cyanäthylharnstoff vom Erstarrungspunkt 60-61°, d.i. 97% d.Th.

074

wegen der  
gen cyangrup-  
ng von einem  
ins erhält  
reester, je  
ausgeht.  
en-Amine  
stituierte

hlen-  
g von  
lanin-  
ts-

ium-

-2-

Beispiel 4.

-3-

In eine Lösung von 180 Gewichtsteilen Phosgen in 750 Gewichtsteilen Toluol lässt man die Hälfte einer Mischung aus 300 Gewichtsteilen 3-Cyanphenol, 370 Gewichtsteilen Diäthylanilin und 125 Gewichtsteilen Toluol innerhalb 2 Stunden bei 5-10° einlaufen. Danach gibt man in das Reaktionsgemisch weitere 180 Gewichtsteile Phosgen und lässt die zweite Hälfte der Mischung aus Cyanphenol, Diäthylanilin und Toluol in weiteren 2 Stunden bei 5-10° einlaufen. Das Reaktionsgemisch wird hierauf zur Entfernung überschüssigen Phosgens und des bei der Reaktion gebildeten Diäthylanilinchlorhydrates durchgeschüttelt, die Toluollösung abgeschieden und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschliessend wird die Toluollösung unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Bei 100-105°/17 mm destilliert der Chlorameisensäure-3-cyanphenylester über. Die Ausbeute beträgt 420 Gewichtsteile, d. i. 92,5% d.Th.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von cyangruppenhaltigen Kohlenäurederivaten, dadurch gekennzeichnet, dass man cyangruppenhaltige Oxyverbindungen oder Amine mit Phosgen umsetzt.

0742

FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft  
Frankfurt a.M.

Dr. W/K. 1373 Akt. Z.  
Einger.

Krefeld-Urdingen, den 22. März 1944

Verfahren zum Aufschluss von Zinkchromit bzw. Mischungen von  
Zinkoxyd und Chromoxyd.

Chromite, wie z. B. Chromeisenstein, werden im allgemeinen mit Alkali-  
hydroxyden oder -carbonaten, insbesondere Soda, aufgeschlüsselt.

Dabei arbeitet man in Gegenwart von Zuschlägen, wie Kalk, Dolomit  
usw., um der Schmelze eine Porosität zu verleihen, wie sie zur Er-  
zielung eines hindurchgehenden Luftzutrittes sowie einer befriedigenden  
Verarbeitungsmöglichkeit in kontinuierlich arbeitenden Öfen erfor-  
derlich ist.

Bei dem Aufschluss von Zinkchromit unter Verwendung der gleichen Zu-  
schläge erzielt man zwar einen befriedigenden Umsatz des in dem  
Chromit enthaltenen Chroms zu Chromat. Ein schwerwiegender Nachteil  
dieses Aufschlussverfahrens besteht aber darin, dass das Zink dabei  
in Form von Zinkoxyd im Gemisch mit bedeutenden Mengen Kalk usw. an-  
fällt, aus dem das Zinkoxyd nur in umständlicher Weise gewonnen wer-  
den kann.

Es wurde nun gefunden, dass bei dem vorerwähnten Verfahren zum Auf-  
schluss von Zinkchromit Zuschläge von Zinkoxyd bzw. solcher Verbin-  
dungen, wie bas. Zinkcarbonat, die beim Glühen Zinkoxyd ergeben, in  
hervorragender Masse geeignet sind, dem Aufschlussgut die aus den  
oben erwähnten Gründen erforderliche Porosität zu verleihen. Auf  
diese Weise gelingt es nicht nur, das Chrom des Zinkchromits prak-  
tisch vollkommen in Chromat überzuführen, sondern auch das Zink des  
Chromits zusammen mit dem als Zuschlag zugesetzten Zinkoxyd als ein  
in Saure leicht lösliches hochprozentiges Produkt zu erhalten. Die  
so erhaltene Chromatlauge enthält nur Spuren von Zink, das sich in  
bekannter Weise vollkommen entfernen lässt.

Bei dem erfindungsgemässen Aufschluss des Zinkchromits verwendet man  
zweckmässig einen gewissen Überschuss (etwa 5-10%) über die, auf das  
in Zinkchromit enthaltene Chrom berechnete Menge Alkalicarbonat  
oder Alkalihydroxyd. Der Aufschluss wird vorzugsweise bei Tempera-  
turen von etwa 700-1000° vorgenommen.



Das vorliegende Verfahren kann auch mit Vorteil zum Aufschluss von Mischungen aus Chromoxyd und Zinkoxyd, deren Aufarbeitung nach den bekannten Verfahren schwierig ist, Verwendung finden. Auch derartige Mischungen liefern, wenn man für einen hinreichenden Gehalt an Zinkoxyd als Zuschlag Sorge trägt, eine poröse Schmelze und lassen sich so in technisch einfacher Weise aufschliessen.

Beispiel 1. 55 kg feinst gemahlene Calc.Zinkchromit mit einem Gehalt von 65%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 35%  $\text{ZnO}$  werden mit 53 kg Calc.Soda und 95 kg Zinkoxyd sorgfältig vermischt und bei  $900^\circ\text{C}$ . unter Einblasen von Luft und öfterer Durchmischung der Schmelze drei Stunden geglüht.

Die noch heisse Schmelze wird mit Wasser angerührt und einige Zeit unter Rühren auf etwa  $80^\circ$  gehalten. Die so erhaltene Lauge wird filtriert. Es werden erhalten:

690 Liter Starklauge mit 106 g  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  im Liter,  
100 " Waschlauge mit 8,7 g " " " " " " und  
120 kg trockener Zinkoxydrückstand, der 0,9% Zinkchromit  
und 92,8% Zinkoxyd enthält.

Danach beträgt die Ausbeute bei der Umsetzung des Zinkchromits zu Natriumchromat und Zinkoxyd 98%.

Beispiel 2. 60 kg einer technischen Chromoxyd-Zinkoxydmischung mit einem Gehalt von 60%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 40%  $\text{ZnO}$  werden feinst gemahlen und dann mit 56 kg Calc.Soda und 90 kg Zinkoxyd gut vermischt. Dann wird bei  $900-1000^\circ$  unter Einblasen von Luft und sorgfältiger Durchmischung der Schmelze drei Stunden geglüht.

Die Aufarbeitung der noch heissen Schmelze erfolgt in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise. Es werden erhalten:

700 Liter Starklauge mit 102,5 g  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  im Liter,  
180 " Waschlauge mit 16,7 g " " " " " " und  
121 kg trockener Rückstand, der 1,2% Zinkchromit und  
95,5% Zinkoxyd enthält.

Die Ausbeute beträgt also 97%.

Beispiel 3. 150 kg Zinkchromit mit einem Gehalt von 61,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 33,2%  $\text{ZnO}$  werden mit 332 kg bas.Zinkcarbonat (mit einem Gehalt von 78,5%  $\text{ZnO}$ ) und 150 kg Kaliumhydroxyd gut vermahlen. Das Mischgut wird 2 Stunden bei  $1000^\circ$  unter gleichzeitigem Einblasen von Luft und sorgfältigem Durchrühren geglüht.

Die noch heisse Schmelze wird in Wasser eingetragen. Dann wird etwa 1 Stunde bei  $80^\circ$  gerührt und abfiltriert. Man erhält so:

1850 Liter Lauge mit einem Gehalt von 205 kg Kaliumchromat,  
320 kg trockenen Rückstand, der 2,1% Zinkchromit und  
510% Zinkoxyd enthält.

Die Ausbeute beträgt also 95%.

Patentantrag: Aufschluss von Zinkchromit bzw. Mischungen von Zinkoxyd und Chromoxyd mit Hilfe von Alkalicarbonaten oder -hydroxyden in Gegenwart von Zinkoxyd oder solchen Zinkverbindungen, welche beim Glühen in Zinkoxyd übergehen.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt a. Main

Dr. W/Ke. 1371

Akt. Z. 7. 76 794  
Einger. 8. 3. 44

Krefeld-Uerdingen, den 3. März 44

## Verfahren zur Herstellung von Arylcarbonaten.

Arylcarbonate werden entweder durch Umsetzung von gasförmigem Phosgen mit wässerigen Alkaliphenolatlösungen, durch Einwirkung von gasförmigem Phosgen auf Phenole in Gegenwart von Pyridinbasen oder von flüssigem Phosgen auf Phenole unter Druck hergestellt.

Bei der Umsetzung von gasförmigem Phosgen mit wässerigen Alkaliphenolatlösungen treten Phosgenverluste durch Verseifung des Phosgens unter Bildung von Alkalicarbonat und Alkalichlorid ein; ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die Arylcarbonate in feuchter Form anfallen, wodurch leicht verseifbare Produkte, wie z. B. das Brenzkatechincarbonat, der Gefahr einer teilweisen Verseifung beim Trocknen unterliegen. Die Herstellung der Arylcarbonate durch Einwirkung von gasförmigem Phosgen auf Phenole in Gegenwart von Pyridinbasen erfordert eine Abtrennung des Additionsproduktes von Chlorwasserstoff an Pyridin durch Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Wasser, wobei ebenfalls wieder die Carbonate in feuchter Form erhalten werden und somit die Gefahr einer Verseifung entsteht. Bei der Umsetzung von flüssigem Phosgen mit Phenolen unter Druck schliesslich ist der Umsatz gering und die Ausbeute an Carbonat nur unbefriedigend.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Arylcarbonate sich in technisch glatter Weise durch Umsetzung von gasförmigem Phosgen mit Phenolen ohne Zusatz eines Säure bindenden Mittels und damit unter Vermeidung der oben erwähnten bei der Anwendung derartiger Mittel auftretenden Nachteile ~~herstellen lassen~~ herstellen lassen. Die Arylcarbonate werden auf diese Weise in sehr guter Ausbeute erhalten. Dabei entstehen bei der Einwirkung des Phosgens auf die Phenole zunächst Kohlensäurearylesterchloride, die sich mit noch unverändertem Phenol unter Ghlorwasserstoffabspaltung zu den Carbonaten umsetzen.

Die Umsetzung wird zweckmässig bei erhöhter Temperatur vorgenommen. Dabei empfiehlt es sich, in bekannter Weise für eine gute Verteilung des Phosgens im Reaktionsgemisch, so z. B. durch Arbeiten im stehenden Rohr unter Anwendung eines turbulenten Gaastromes, durch schnelles Rühren oder durch Verwendung feinporiger Zuleitungsorgane Sorge zu tragen.

0745

Nach dem vorliegenden Verfahren können z.B. Phenol, Kresole, Xylenole, halogenierte Phenole, Brenzkatechin, alkylierte Brenzkatechine, Oxydiphenyl- und Naphthole in die entsprechenden Carbonate übergeführt werden.

Beispiel 1. 10 Gewichtsteile Brenzkatechin werden in einem Emailekessel auf 160-170° erhitzt. Unter gutem Rühren leitet man innerhalb 20 Stunden 15 Gewichtsteile Phosgen ein, wobei gleich zu Beginn des Einleitens lebhaft Chlorwasserstoff-  
abspaltung einsetzt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Destillation bei Normaldruck. Hierbei destillieren bei 222-225° etwa 11,37 Gewichtsteile (= 92% d.Th.) farbloses Brenzkatechin-carbonat (Fp. 117°). 0,56 Gewichtsteile destillieren bei 225-230° und bestehen aus einem Gemisch von Brenzkatechin und Brenzkatechin-carbonat.

Beispiel 2. 5000 Gewichtsteile eines Gemisches von isomeren Xylenolen werden in einem Emailekessel unter Rühren bei 160-170° mit Phosgen behandelt. Innerhalb 16 Stunden leitet man 4520 Gewichtsteile Phosgen ein. Die Aufarbeitung erfolgt durch Destillation unter vermindertem Druck. Etwa 1020 Gewichtsteile Xylenol werden unverändert zurückgewonnen. Bei 188-200° (6 mm) destillieren 4180 Gewichtsteile Di-xylylcarbonat als helles Öl (= 94% d.Th. bezogen auf verbrauchtes Xylenol).

Wird anstelle des Rührkessels ein langes stehendes Rohr angewandt, das Phosgen in feiner Verteilung eingeführt und ein zweites Rohr nachgeschaltet, so kann eine fast restlose Umsetzung des Phosgens erreicht werden. Der Phosgehalt im Abgas beträgt hierbei weniger als 5%.

Beispiel 3. In der gleichen Weise wie im Beispiel 2 beschrieben, wird Phenol bei 170° mit Phosgen behandelt. Aus 500 Gewichtsteilen Phenol werden hierbei etwa 498 Gewichtsteile Diphenylcarbonat (Kp. 3 mm/142-148°) erhalten (über 90% d.Th. bezogen auf verbrauchtes Phenol). Das Carbonat destilliert als farbloses Produkt (Fp. 79°).

Beispiel 4. o-Kresol wird bei 180° mit Phosgen behandelt, wobei die Durchführung wie in Beispiel 2 erfolgt. 2500 Gewichtsteile o-Kresol ergeben ungefähr 2600 Gewichtsteile Di-o-tolylcarbonat (Kp. 40 mm/220-225°, Fp. 53-54°) (= 90% d.Th. bezogen auf verbrauchtes o-Kresol).

Beispiel 5. Beim Einleiten von Phosgen in o-Oxydiphenyl bei 160-170° nach der in Beispiel 2 beschriebenen Weise erhält man aus 2000 Gewichtsteilen o-Oxydiphenyl 2020 Gewichtsteile Di-(o-Diphenyl-carbonat) (= 94% d.Th. bezogen auf verbrauchtes o-Oxydiphenyl. Das Carbonat destilliert als hochviskoses Öl (Kp. 5 mm/250-260°).

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Arylcarbonaten durch Umsetzung von gasförmigem Phosgen mit Phenolen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Abwesenheit von Säure bindenden Mitteln vornimmt.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt a. Main

Dr. W/Ke. 1369

Krefeld-Uerdingen, den 25.2.1944

Akt. Z. 7.76 909 IVc/120  
Einger. 28.2.44

BAG Target

3414-30/4.17

Verfahren zur Herstellung wasserfester Cellulosederivate.

Bekanntlich zeichnet sich Benzylcellulose durch hohe Wasserbeständigkeit aus.

Es wurde nun gefunden, dass man Cellulosederivate von besonders hoher Wasserbeständigkeit erhält, wenn man teilweise benzylierte, also noch freie Hydroxylgruppen enthaltende Cellulose in Benzylcellulose-carbaminsäureester überführt.

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Benzylcellulose-carbaminsäureester eignen sich besonders benzylierte Cellulosen mit einem Verätherungsgrad von etwa 1,5 - 1,8 Benzylresten im Glukosegrundmolekül. Die so erhaltenen Celluloseäther-carbonsäureester können z.B. als besonders wertvolle hochwasserbeständige Lackrohstoffe Verwendung finden.

Die Überführung der teilweise benzylierten Cellulosen in die Carbaminsäureester lässt sich z.B. in an sich bekannter Weise durch Einwirkung von Isocyan säureestern auf die Benzylcellulosen durchführen. Im allgemeinen verläuft die Umsetzung bei Temperaturen zwischen etwa 50-150° am glattesten. Zweckmässig werden die Isocyan säureester im Überschuss angewandt. Als Isocyan säureester lassen sich z.B. verwenden: Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Benzyl-, *o*-Phenyläthyl-, Cyclohexyl- und Phenylisocyanat, sowie im Benzolkern durch aliphatische Gruppen, wie z.B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, durch Halogenatome, wie z.B. Chlor und Brom, durch Nitrogruppen, durch Cyangruppen, durch Carbalkoxygruppen, wie z.B. Carbmethoxy oder Carbäthoxy substituierte Phenylisocyanate.

Durch Zusatz von Quellmitteln für den Celluloseäther lässt sich die Umsetzung wesentlich erleichtern. Als Quellmittel eignen sich z.B. Pyridin, *N*-Methyl-pyrrolidon, Dimethylacetamid und Diäthylacetamid.

Beispiel 1. 50 Gewichtsteile niedrigbenzylierter Cellulose mit etwa 1,6 Benzylresten im Glukosegrundmolekül, hergestellt nach Beispiel 2 des DPP ... (I. 71 942 IVc/120), werden zusammen mit 100 Gewichtsteilen Phenylisocyanat und 100 Gewichtsteilen Pyridin 1 Stunde in

074

einem gut wirkenden Misch- oder Knetapparat unter Rückfluss-  
kühlung auf 120° erhitzt. Anschliessend wird der grösste Teil  
des nicht verbrauchten Phenylisocyanats sowie das Pyridin durch  
Destillation unter vermindertem Druck aus dem Reaktionsgemisch  
entfernt. Die zurückbleibende plastische Masse wird durch Ex-  
traktion mit Methanol von dem noch in ihr verbliebenen Isocyanat  
und Pyridin befreit und hinterbleibt als krümelige, bräunliche  
plastische Masse. Setzt man einen auf eine Glasplatte aufge-  
strichenen Film des so erhaltenen Celluloseäther-carbaminsäure-  
esters einer Behandlung mit 80° heissem Wasser aus, so bleibt er  
noch nach 1/2 Stunde völlig durchsichtig klar, während ein unter  
den gleichen Bedingungen mit Wasser behandelter Film aus er-  
schöpfend benzylierter Cellulose eine stark weisse Trübung zeigt  
und infolgedessen völlig undurchsichtig ist.

Beispiel 2. Verwendet man anstelle von Phenylisocyanat in Beispiel  
1 das 3-Carbäthoxy-phenylisocyanat, so erhält man eine plastische  
Masse von ähnlichen Eigenschaften. Ein daraus hergestellter Film  
ist ebenfalls wesentlich widerstandsfähiger gegenüber der Einwirkung  
wässriger Medien als ein Film aus erschöpfend benzylierter Cellulose.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung wasserfester Cellulose-  
derivate, dadurch gekennzeichnet, dass man teilweise benzylierte  
Cellulose in Benzylcellulose-carbaminsäureester überführt.

I. G. F. A. P.

Einger.  
Dr. W/F. 1.

Es w  
erhä  
mit  
Al  
re  
m  
N

0746

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

776 831 IVc/39c Frankfurt a. Main

Binger. 14. II. 1944

Dr. W/F. 1368

Krefeld-Uerdingen, den 11.2.1944

## Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten.

Es wurde gefunden, dass man technisch wertvolle Kondensationsprodukte erhält, wenn man Amide von Ketosäuren, insbes. Amide von  $\beta$ -Ketosäuren mit Aldehyden, namentlich Formaldehyd, kondensiert.

Als Ketosäureamide eignen sich für das vorliegende Kondensationsverfahren z.B. Acetessigsäureamid, N-Methyl-, N-Dimethyl-, N-Äthyl-, N-Äthylmethyl-, N-Butyl-, N-Dibutyl-, N-Isobutyl-, N-Dodecyl-, N-Oktadecyl-, N-Cyclohexyl-, N-Benzyl-acetessigsäureamid, Acetessigsäureanilid, Äthyl-bis-acetessigsäureamid, Butylen-bis-acetessigsäureamid, Hexamethylen-bis-acetessigsäureamid, Tri-acetoacetyl-diäthylentriamin, C-Methyl-, C-Äthylacetessigsäureamid, Lävulinsäureamid, Lävulinsäure-N-methylamid und Benzoylessigsäureamid.

Als Aldehyde können z.B. Verwendung finden: Formaldehyd, Acetaldehyd, Crotonaldehyd und Furfurol.

Die Kondensation kann durch Zusatz von Kondensationsmitteln, wie Natriumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Ammoniak, Soda, Natriumphosphat, Borax, Salzsäure, Schwefelsäure, Toluolsulfosäure, Oxalsäure, Weinsäure und Kaliumbisulfat gefördert werden.

Durch geeignete Wahl der Kondensationsbedingungen, so z.B. der Konzentration der Ausgangsstoffe sowie der Kondensationstemperatur und -dauer können die Eigenschaften der Kondensationsprodukte jeweils weitgehend geändert werden. Es gelingt auf diese Weise sowohl lösliche und schmelzbare als auch unlösliche und unschmelzbare Massen zu erhalten.

Die Produkte können z.B. als Kunststoffe Verwendung finden.

Beispiel 1. In eine Lösung von 312 Gewichtsteilen Acetessigsäurebutylamid in 700 Gewichtsteilen 30%iger Formalinlösung lässt man unter Rühren im Laufe von 10 Minuten 20 Gewichtsteile 40%ige Natronlauge eintropfen. Hierbei steigt die Temperatur auf etwa  $45^{\circ}$ . Dann wird am Rückflusskühler eine Stunde zum Sieden erhitzt. Das dabei ausfallende Harz wird in Chloroform aufgenommen, die Lösung getrocknet und hierauf das Lösungsmittel unter Erhitzen auf  $100^{\circ}$  bei einem Druck von 20 mm Quecksilber abdestilliert. Man erhält 270 Gewichtsteile eines bräunlichen Weichharzes, das einen

Erweichungspunkt nach Kramer-Sainow von 42 zeigt und in Alkoholen, Ketonen, Estern oder chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich ist.

Beispiel 2. 114 Gewichtsteile Äthylen-bis-acetessigsäureamid werden in einem Gemisch von 150 Gewichtsteilen 30%iger Formalinlösung und 250 Teilen Wasser gelöst und unter Rühren mit 10 Gewichtsteilen 30%iger Natronlauge versetzt. Die Umsetzung vollzieht sich unter Temperatursteigerung. Nach wenigen Minuten erstarrt der gesamte Ansatz zu einem festen Gel. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 80° werden 120 Gewichtsteile eines harzartigen Kondensationsproduktes erhalten, das unschmelzbar und in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man Amide von Ketsäuren mit Aldehyden kondensiert.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt. Z. 7.76 598 IV d/120  
Einger. 12.1.44

Frankfurt a. Main

Dr. W/F. 1366

Krefeld-Uerdingen, den 8. Januar 1944

BAG Target

## Verfahren zur Herstellung von Chlorameisensäureestern.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Chlorameisensäureester von Alkoholen mit 4-7 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Es ist bekannt, Chlorameisensäurebutylester durch Einleiten von gasförmigem Phosgen in Butanol bei niedriger Temperatur herzustellen. Die Ausbeute bei dieser Verfahrensweise ist unbefriedigend. Man hat auch bereits den genannten Ester durch Einleiten von gasförmigem Phosgen in Butanol bei höheren Temperaturen hergestellt. Hierbei ist die Ausbeute an Ester jedoch noch geringer als bei dem ersterwähnten Verfahren.

Es wurde nun gefunden, dass man in technisch einfacher Weise die Chlorameisensäureester von Alkoholen mit 4-7 Kohlenstoffatomen im Molekül in vorzüglicher Ausbeute erhält, wenn man in diese Alkohole zunächst bei niedriger Temperatur Phosgen einleitet und dann die Umsetzung bei höherer Temperatur, gegebenenfalls unter weiterem Einleiten von Phosgen vervollständigt.

Unter den zur Überführung in Chlorameisensäureester nach dem vorliegenden Verfahren geeigneten Alkoholen seien z.B. genannt: einwertige Alkohole, wie Butanol, Amyl-, Hexyl- und Heptylalkohol, Cyclohexanol und Benzylalkohol, ferner zweiwertige Alkohole, wie Butylenglykol, Hexamethylenglykol und 2-Methyl-hexamethylenglykol.

Zu Beginn des Einleitens des Phosgens arbeitet man zweckmässig bei Temperaturen von etwa 0-20°. Die nachfolgende Steigerung der Temperatur zur Vervollständigung der Umsetzung erfolgt vorzugsweise auf einen Temperaturbereich von etwa 40-70°.

Es wurde bereits vorgeschlagen, die für die Gewinnung von Urethanen aus Chlorameisensäureestern und Ammoniak oder Amin erforderlichen Ester in der Weise herzustellen, dass man zunächst in Lösungen von Phosgen in chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei niedriger Temperatur Alkohole einträgt, und zwar auch solche, wie sie nach



I. G. FARB

Akt. 7. 76  
Eing.

Dr. W.

dem vorliegenden Verfahren verestert werden, und dann die Umsetzung unter Anwendung höherer Temperaturen, gegebenenfalls unter Einleiten von weiterem Phosgen vervollständigt. Gegenüber diesem Verfahren hat das vorliegende den Vorteil, dass sich die Verwendung eines Lösungsmittels erübrigt und infolgedessen der Ester unmittelbar in unverdünntem Zustand anfällt. Durch den Fortfall des Lösungsmittels lässt sich naturgemäss auch die Leistung der für die Umsetzung erforderlichen Apparatur wesentlich steigern.

Beispiel 1. Man lässt 270 Gewichtsteile Phosgen auf 90 Gewichtsteile 1,4-Butylenglykol bei Zimmertemperatur im Gegenstrom einwirken und erwärmt das Reaktionsgemisch vor dem Abfliessen auf 50°. Dann wird der gebildete Chlorwasserstoff sowie das überschüssige Phosgen mit Luft abgeblasen. Man erhält 212 Gewichtsteile Ester = 98,7% d.Th.

Beispiel 2. In 512 Gewichtsteile eines technischen Isoheptylalkohols werden 600 Gewichtsteile Phosgen eingeleitet, wobei die Temperatur allmählich von 10 auf 60° gesteigert wird. Nach der Aufarbeitung in der im vorhergehenden Beispiel beschriebenen Weise erhält man 760 Gewichtsteile Ester = 96,5% d.Th.

Beispiel 3. In 400 Gewichtsteile Cyclohexanol werden 600 Gewichtsteile Phosgen<sup>50</sup> eingeleitet, dass bei Beginn des Einleitens das Reaktionsgemisch eine Temperatur von etwa 10° besitzt und im Verlaufe des Einleitens die Temperatur allmählich auf 60° steigt. Nach der Aufarbeitung in der in den vorhergehenden Beispielen beschriebenen Weise erhält man den Ester in einer Ausbeute von 610 Gewichtsteilen = 93,9% d.Th.

Beispiel 4. 216 Gewichtsteile Benzylalkohol werden mit 300 Gewichtsteilen Phosgen umgesetzt, wobei die Hälfte des Phosgens zwischen 5 und 10°, der Rest unter Erhitzen bis zu 65° eingeleitet wird. Nach der Aufarbeitung erhält man 333,5 Gewichtsteile = 97,9% d.Th.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Chlorameisensäureestern durch Umsetzung von gasförmigem Phosgen mit Alkohol, dadurch gekennzeichnet, dass man in einen Alkohol mit 4-7 Kohlenstoffatomen im Molekül zunächst gasförmiges Phosgen bei niedriger Temperatur einleitet und die Umsetzung dann bei höherer Temperatur, gegebenenfalls unter weiterem Einleiten von Phosgen vervollständigt.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

ARB. Z. 7-76-597 IV d/12r  
12. 1. 44

Frankfurt a. Main

D. P. 1367

Krefeld-Uerdingen, den 8. 1. 1944

## Verfahren zur Herstellung von Chlorameisensäureestern.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Chlorameisensäureester von Alkoholen mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Es ist bekannt, Chlorameisensäurebutylester durch Einleiten von gasförmigem Phosgen in Butanol bei niedriger Temperatur herzustellen. Die Ausbeuten bei diesem Verfahren sind unbefriedigend. Man hat auch bereits den Chlorameisensäureester des Butanols durch Einleiten von gasförmigem Phosgen in den Alkohol bei höheren Temperaturen hergestellt. Bei diesem Verfahren sind die Ausbeuten an Ester noch geringer als bei der erstgenannten Verfahrensweise.

Nach dem Verfahren von Patent ... (Patentanmeldung I. ....) erhält man Chlorameisensäureester von Alkoholen mit 4-7 Kohlenstoffatomen im Molekül mit befriedigender Ausbeute, wenn man Phosgen zunächst bei niedriger Temperatur in den Alkohol einleitet und dann die Umsetzung bei höherer Temperatur, gegebenenfalls unter weiterem Einleiten von Phosgen vervollständigt.

Es wurde nun gefunden, dass auch die Herstellung der Chlorameisensäureester von Alkoholen mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen im Molekül in technisch einfacher Weise unter Anwendung höherer Reaktionstemperaturen mit vorzüglicher Ausbeute gelingt, und zwar besteht das neue Verfahren darin, dass bei der Umsetzung von Phosgen mit Alkoholen der gekennzeichneten Art Temperaturen über etwa 50° angewendet werden.

Dabei wird im allgemeinen die Höchstaussbeute ohne weiteres erreicht, wenn die gesamte Umsetzung oberhalb von 50° verläuft. Nur in einzelnen Fällen, so z.B. bei der Veresterung von Alkoholen mit 8-12 Kohlenstoffatomen im Molekül empfiehlt es sich, zur Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute zunächst das Phosgen bei unter 50° liegenden Temperaturen einzuleiten und dann erst die Umsetzung bei oberhalb der vorerwähnten Grenze liegenden Temperaturen zu Ende zu führen.

Die obere Temperaturgrenze für die Durchführung des vorliegenden Verfahrens hängt von der Natur des jeweils angewandten Alkohols ab. Im allgemeinen ist es nicht zweckmäßig, eine Temperatur von etwa 80° zu überschreiten.

075

Unter den zur Überführung in Chlorameisensäureester nach dem vorliegenden Verfahren geeigneten Alkoholen seien z.B. genannt: Octylalkohol, Dodecylalkohol, Octadecylalkohol, Dodekandiol und Octadekandiol.

Es wurde bereits vorgeschlagen, die für die Herstellung von Urethanen aus Chlorameisensäureester und Ammoniak oder Amin erforderlichen Ester in der Weise herzustellen, dass man zunächst in eine Lösung von Phosgen in chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei niedriger Temperatur Alkohole und zwar auch solche, wie sie nach dem vorliegenden Verfahren für die Esterherstellung Verwendung finden sollen, einträgt und dann die Umsetzung durch Anwendung höherer Temperaturen, gegebenenfalls unter Einleiten von weiterem Phosgen vervollständigt. Gegenüber diesem Verfahren hat das vorliegende den Vorteil, dass sich die Verwendung eines Lösungsmittels erübrigt und infolgedessen der Ester unmittelbar in unverdünntem Zustand anfällt. Durch den Fortfall des Lösungsmittels lässt sich naturgemäss die Leistung der für die Umsetzung erforderlichen Apparatur wesentlich steigern.

Beispiel 1. In 650 Gewichtsteile Octylalkohol werden bei Zimmertemperatur 400 Gewichtsteile Phosgen eingeleitet und unter allmählicher Erhöhung auf 55° weitere 250 Gewichtsteile Phosgen nachgegeben. Dann wird mit Luft nachgeblasen. Es hinterbleiben 910 Gewichtsteile = 94,5% d.Th. Octylchlorameisensäureester.

Beispiel 2. In 372 Gewichtsteile Dodecylalkohol werden bei 60° 300 Gewichtsteile Phosgen eingeleitet, dann wird mit Luft nachgeblasen. Es hinterbleiben 487 Gewichtsteile = 98 % d.Th. Dodecylester.

Beispiel 3. In 270 Gewichtsteile Octadecylalkohol werden bei 70° 150 Gewichtsteile Phosgen eingeleitet. Die Aufarbeitung geschieht wie in Beispiel 1 beschrieben. Ausbeute 319 Gewichtsteile = 96% d.Th. Ester.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Chlorameisensäureestern durch Umsetzen von gasförmigem Phosgen mit Alkohol, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Umsetzung von Phosgen mit einem Alkohol mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen im Molekül Temperaturen über etwa 50° anwendet.

0754

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt a. Main

Dr. W/Ka 1362

Krefeld-Uerdingen, den 17.12.43

Akt. Z. 370493 IVc/39c

BAG Target

Einger. 20.12.43

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten

Es wurde gefunden, dass sich wertvolle höhermolekulare Kondensationsprodukte herstellen lassen, wenn man Poly-(chlorameisensäure)-ester mit solchen organischen Verbindungen kondensiert, die mindestens zwei Hydroxylgruppen führen.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Poly-(chlorameisensäure) ester kommen namentlich zweiwertige Alkohole, wie z. B. Äthylenglykol, 1,3- und 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 3,4-Dioxyfuran, Diglykol und Thiodiglykol sowie Diäthanolbutylamin, weiterhin auch mehrwertige Alkohole, wie z. B. Glycerin und Trimethyloläthan, in Frage. Als organische Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen eignen sich insbesondere zweiwertige Phenole, wie Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon, 1,5- und 2,6-Dioxynaphthalin, weiterhin zwei- und mehrwertige Alkohole, wie z. B. Glykol und Glycerin.

Es empfiehlt sich, die Kondensation in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchzuführen. Dabei können sowohl organische Verdünnungsmittel, wie Benzol, Chloroform und Dioxan, als auch Wasser verwendet werden. Die bei der Reaktion entstehende Salzsäure kann durch Zusatz von Säure-bindenden Mitteln, wie z. B. Natronlauge sowie Diäthylanilin, Pyridin und anderen tertiären Basen gebunden werden. Bei der Verwendung von Phenolen als Kondensationskomponente ist es besonders vorteilhaft, die Phenole in Form der Alkaliphenoiate in wässriger Lösung einzusetzen; die Kondensation vollzieht sich dann unter Bildung von Alkalichlorid.

Je nach der besonderen Wahl der Ausgangsstoffe erhält man flüssige bis feste Kondensationsprodukte. Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen, wie der Konzentration der Reaktionsteilnehmer, deren Mengenverhältnis und der Reaktionstemperatur lässt sich der Kondensationsgrad weitgehend beeinflussen.

Die flüssigen Produkte können z. B. als Weichmachungsmittel, die festen Produkte als Bindemittel Verwendung finden

D. W.

075

Beispiel 1. In eine Lösung von 200 Gewichtsteilen Ätznatron und 275 Gewichtsteilen Resorzin in 1000 Teilen Wasser werden bei 50° 645 Gewichtsteile eines Gemisches von 2-Methyl- und 3-Methylhexandiol-1,6-bis-(chlorameisensäure)-ester eingetropft. Dann wird 3 Stunden, und zwar zuletzt in einem wirksamen Knetter nachgerührt. Das Reaktionsprodukt wird mit warmem Wasser neutral gewaschen und durch Walzen vom eingeschlossenen Wasser befreit. Man erhält so 690 Gewichtsteile einer gelben, plastisch elastischen Masse, die z.B. als Bindemittel für Belagmassen dienen kann.

Beispiel 2. Zu einer Lösung von 200 Gewichtsteilen Ätznatron und 275 Gewichtsteilen Resorzin in 1000 Teilen Wasser werden in einem Mischer 538 Gewichtsteile Butandiol-1,4-bis-(chlorameisensäure)-ester bei 20-25° gegeben. Dann wird 1 Stunde bei 50° nachgerührt, vom ausgeschiedenen Reaktionsprodukt abdekantiert, mit heissem Wasser neutral gewaschen und das anfallende plastische Produkt durch Verwalzen vom Wasser befreit. Die Ausbeute beträgt 540 Gewichtsteile.

Beispiel 3. Ersetzt man in Beispiel 2 das Resorzin durch die gleiche Menge Brenzkatechin und verfährt im übrigen wie in Beispiel 2 angegeben, so erhält man nach dem Auswaschen und Trocknen des Kondensationsproduktes im Hochvakuum 520 Gewichtsteile eines Hartharzes von bräunlicher Farbe.

Beispiel 4. Ersetzt man in Beispiel 2 das Resorzin durch die gleiche Gewichtsmenge Hydrochinon, so erhält man nach dem Waschen und Trocknen des Kondensationsproduktes ein voluminöses Pulver, das sich schmelzen lässt und Fäden zieht.

#### Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen Kondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man Poly-(chlorameisensäure)-ester mit solchen organischen Verbindungen, die mindestens zwei Hydroxylgruppen enthalten, kondensiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Di-(chlorameisensäure)-ester von Diolen mit zweiwertigen Phenolen kondensiert.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Pat. 7.76.432 IX 4/42 C

Einw. 10. 12. 43

Frankfurt a. Main

BAG Target

3414 30/4.17

Dr. W/F. 1365

Krefeld-Uerdingen, den 18. 12. 1943

Fallkörper für Viskosimeter.

Es ist bekannt, die Viskosität mit Hilfe von metallischen Fallkörpern zu messen, wobei die Fallgeschwindigkeit auf elektromagnetischem Wege festgestellt wird. Die für diesen Zweck benutzten Fallkörper aus Metall, namentlich aus Eisen, haben den Nachteil, dass sie verhältnismässig schwer sind und infolgedessen in Flüssigkeiten von niedriger Viskosität eine so hohe Fallgeschwindigkeit annehmen, dass eine exakte Messung nicht mehr möglich ist.

Gegenstand dieser Erfindung sind Fallkörper für den genannten Zweck, deren Metallmasse geringer als die Masse entsprechender massiver Fallkörper ist, und die infolgedessen auch exakte Messungen in niedrigen Viskositätsbereichen gestatten. Die Verringerung der Metallmasse kann z. B. dadurch erreicht werden, dass die Körper als Hohlkörper, so z. B. als Hohlkugel, ausgebildet werden. Man kann auch eine Verringerung der Masse z. B. dadurch erzielen, dass das Metall in zerkleinerten, vorausgeweid pulverisierten Zustand in Gemisch mit spezifisch leichteren, nichtmetallischen Material, wie z. B. einer Kunststoffpressmasse, zu einem Fallkörper verformt wird. Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Masse derartiger Fallkörper besteht darin, dass man einen metallischen Kern in eine Masse von geringem spezifischem Gewicht einbettet.

Es gelingt z. B. mit Hilfe einer nach dieser Erfindung als Hohlkugel ausgebildeten Eisenkugel von 15,7 mm Durchmesser und 0,8 mm Wandstärke unter Anwendung des Viskosimeters mit elektromagnetischer Fallgeschwindigkeitsbestimmung nach Patent ... (Patentanmeldung I. 71 116 IX b/42 I) Viskositäten bis zu etwa 1 cP ohne weiteres exakt zu bestimmen, während eine massive Eisenkugel von den gleichen Dimensionen in dem gleichen Apparat lediglich die Bestimmung eines Viskositätsbereiches über etwa 8 cP gestattet.

Patentansprüche: Metallfallkörper für Viskosimeter mit elektromagnetischer Fallgeschwindigkeitsbestimmung, dadurch gekennzeichnet, dass der Fallkörper eine geringere Metallmasse besitzt als ein entsprechender massiver Fallkörper.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. W/Ke. 1361

Karlsruhe-Urdingen, den 10. November 1943

Akt. Z. 7 76 2/40  
Einger. 17

1. DEZ 1943

Verfahren zur Aufarbeitung der Oxidationsprodukte gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe.

B.A.G. Zusatz zum Patent ... (Anmeldung I. 71 000 IVc/12o)

3414 30/4.17

Gegenstand von Patent ... (Patentanmeldung I. 71 000 IVc/12o) ist ein Verfahren zur Aufarbeitung der Oxidationsprodukte gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe, nach dem zwecks Herstellung der den verwendeten Kohlenwasserstoffen entsprechenden Alkohole das bei der Oxydation der gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen in flüssiger Phase anfallende Produkt nach Abtrennen der flüchtigen Bestandteile in an sich bekannter Weise verseift und die gebildeten Alkohole abgetrennt werden.

Gegenstand dieser Erfindung ist die Herstellung von Estern der nach dem vorerwähnten Verfahren erhältlichen Säuren. Die Veresterung kann mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Methanol, Isohexylalkohol, Benzylalkohol, Butandiol, Glycerin, Hexantriol und Trimethylolpropan in üblicher Weise durchgeführt werden. Bei Verwendung einwertiger Alkohole erhält man zumeist destillierbare Ester, die z.B. als Lösungsmittel und Weichmachungsmittel für Celluloseester usw. verwendet werden können. Die Veresterung mit mehrwertigen Alkoholen liefert flüssige bis feste Produkte, die sich gleichfalls als Weichmachungsmittel eignen, oder als Lackrohstoffe Verwendung finden können, aber auch für sich allein oder im Gemisch mit Füllstoffen, z.B. als Bodenbelagmassen, brauchbar sind. Man kann auch die niedere leicht destillierbaren Säuren und die höheren Säuren je für sich verestern und sie mit verschiedenen Alkoholen umsetzen. Bei der Destillation der oben erwähnten, mit einwertigen Alkoholen hergestellten Ester bleibt eine geringe Menge eines Harzes zurück, das für die Herstellung von Kitten und Leimen brauchbar ist.

Beispiel 1. 1600 Gewichtsteile der nach Beispiel 2 von Patent ... (Patentanmeldung I. 71 000 IVc/12o) gewonnenen Rohsäuren (S.Z. 340; Vers.Z.400) werden mit 1800 Gewichtsteilen n-Butanol und 10 Gewichtsteilen Toluolsulfosäure versetzt und bis zur Beendigung der Wasserabspaltung erhitzt. Dann wird durch Auswaschen mit Bicarbonat

b.w.

0758

von Säuren befreit und der Butylalkohol abdestilliert. Bei der weiteren Destillation gewinnt man 600 Gewichtsteile Butylester vom Kp. 170-210° (Vers. Z. 331; OH-Z. 14,2; CO = 0,25%), 755 Gewichtsteile Butylester vom Kp. 100°/7 mm bis 250°/3 mm (Vers. Z. 320; OH-Z. 35; CO = 3,5%) und 280 Gewichtsteile eines Harzes vom Erw. Punkt 113°.

Beispiel 2. Aus 300 Gewichtsteilen eines nach Beispiel 3 von Patent ... (Patentanmeldung I. 71 000 IVc/12o) gewonnenen Säuregemisches werden durch Destillation unter vermindertem Druck bis zum Beginn der Adipinsäuredestillation 35 Gewichtsteile Säure gewonnen. 100 Gewichtsteile des Rückstandes werden mit Isohexylalkohol verestert und liefern 105 Gewichtsteile eines Estergemisches vom Kp. 150-230°/2 mm, das als Weichmachungsmittel Verwendung finden kann.

Patentanspruch. Verfahren zur Aufarbeitung der Oxydationsprodukte gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe nach Patent ... (Patentanmeldung I. 71 000 IVc/12o), dadurch gekennzeichnet, dass man den sauren Verseifungsrückstand gegebenenfalls nach dem Abtrennen der destillierbaren Bestandteile in an sich bekannter Weise mit Alkoholen verestert.

075



128

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Abg. Z. 7.76125 Vc/120  
Einger. 29.10.43

Frankfurt a. Main

1357 Dr. h/F.

Krefeld-Uerdingen, den 27. Oktober 1943

## Hydrierverfahren.

BAG Target

3414 30/4.17

Der bei der katalytischen Oxydation des Cyclohexans in flüssiger Phase nach dem Abtrennen von unverändertem Cyclohexan, des Reaktionswassers, des Anols und des Anons und gegebenenfalls nach Entfernung der noch darin verbleibenden flüchtigen Bestandteile erhaltliche Rückstand ist als Ausgangsstoff für die Herstellung wertvoller technischer Produkte geeignet.

Der vorerwähnte Oxydationsrückstand ist je nach der Führung des Oxydationsprozesses mehr oder weniger dunkel gefärbt und verleiht infolgedessen den daraus hergestellten Produkten eine für viele technische Zwecke unerwünschte Färbung.

Es wurde nun gefunden, dass man dem erwähnten Oxydationsprodukt des Cyclohexans eine bemerkenswert helle Farbe verleihen kann, wenn man das Produkt in Gegenwart von Wasser katalytisch hydriert.

Während eine Hydrierung dieses Produktes unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen, z.B. 230-290°, in Gegenwart von Nickelkontakten kaum eine Aufhellung des Produktes bewirkt, gelingt es in Gegenwart von Wasser auch durch leichtes Anhydrieren ohne weiteres eine beträchtliche Farbaufhellung zu erzielen.

Das aufgehellte Produkt kann z.B. mit Vorteil als Ausgangsstoff für die Herstellung von Produkten esterartiger Natur dienen; es lässt sich z.B. mit höheren Alkoholen zu wertvollen Weichmachern verestern.

Beispiel 1. 1600 g Cyclohexan, dem 1,6 g in 8 g Cyclohexanon gelöstes Cobaltnaphthenat zugesetzt worden sind, werden durch Einleiten von stündlich 500-600 Litern Luft unter 20 Atmosphären Druck bei 150-160° oxydiert. Nach Abtrennung des sich am Boden des Reaktionsgefäßes absetzenden Oxydationswassers wird das unveränderte Cyclohexan abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird dann einer Verseifung mit Natronlauge unterworfen. Anschliessend wird Anol und Anon mit Wasserdampf abgedrieben. In der wässerigen Lösung bleiben die Natriumsalze sämtlicher sauren Oxydationsprodukte zurück. Diese werden durch Zusatz von Schwefelsäure frei gesetzt. Die freien Säure-

0764

-2-

ren scheiden sich dabei als ölige Schicht ab. Diese wird abgehoben und durch Erhitzen unter vermindertem Druck vom Wasser sowie gegebenenfalls einem mehr oder weniger grossen Anteil der in dem Öl enthaltenden niedermolekularen Säuren befreit.

200 Gewichtsteile des vorerwähnten Rückstandes von dunkler Farbe werden mit 4,5 Teilen Wasser, 0,4 Gewichtsteilen eines Nickel-Aluminium-Chrom-Katalysators mit einem Nickelgehalt von 65% im Rührwerksautoklaven unter einem Wasserstoffdruck von 100 Atmosphären bei 285° hydriert. Nach einer Wasserstoffaufnahme von 20-30 Atmosphären wird die Hydrierung abgebrochen. Das Hydrierungsprodukt, das nach dem Entleeren aus dem Autoklaven nach 24 stündigem Stehen leicht von dem Wasser und Katalysator abgehoben werden kann, stellt ein hellgelbes Öl dar.

Patentanspruch.

Hydrierverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man den bei der katalytischen Oxydation des Cyclohexans in der flüssigen Phase nach dem Abtrennen von unverändertem Cyclohexan, des Reaktionswassers, des Anols und des Anons verbleibenden Rückstand gegebenenfalls nach Entfernung der darin noch enthaltenen flüchtigen Bestandteile in Gegenwart von Wasser katalytisch hydriert.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt. Z. 7. 75792 IV d/12  
Einger.  
1354/Dr. W/Ke. 3. 9. 43

Krefeld-Uerdingen, den 31.8.1943

BAG Target

3414 30/4.17

## Verfahren zur Herstellung von Carbonaten vicinaler Glykole.

Bei der Einwirkung von gasförmigem Phosgen auf vicinale Glykole erhält man die entsprechenden Carbonate in nur unbefriedigender Ausbeute. So fällt beispielsweise bei der Umsetzung von Phosgen mit Äthylenglykol bei Zimmertemperatur das Carbonat des Äthylenglykols in einer Ausbeute von nur etwa 65% an.

Es wurde nun gefunden, dass die Ausbeute an Carbonat bei der Einwirkung von Phosgen auf ein vicinales Glykol bedeutend gesteigert werden kann, wenn man die Umsetzung unter Verdünnung mit einem inerten Lösungsmittel durchführt. Der zur Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute erforderliche Verdünnungsgrad hängt von der besonderen Art des jeweils in das Carbonat überzuführenden Glykols ab und ist durch einfachen Versuch leicht zu ermitteln.

Nach dem vorliegenden Verfahren gelingt es z.B. ohne weiteres, bei der Umsetzung von Äthylenglykol mit Phosgen unter Verdünnung mit Tetrachlorkohlenstoff das Carbonat des Äthylenglykols in einer Ausbeute von 92% zu erhalten.

Es können z.B. Äthylenglykol, Propandiol-1,2, Butandiol-1,2, Pinakon Buten 101-3,4,  $\alpha$ -Monochlorhydrin und Cyclohexandiol-1,2 in technischer Weise mit vorzüglicher Ausbeute nach dem vorliegenden Verfahren in die entsprechenden Carbonate übergeführt werden.

Zur Verdünnung des Reaktionsgemisches eignen sich z.B. Aceton, Essigester, Benzol, Toluol und namentlich gute Lösungsmittel für Phosgen, wie z.B. Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Beispiel 1. In eine Lösung von 620 Gewichtsteilen Äthylenglykol in 2000 Gewichtsteilen Tetrachlorkohlenstoff werden bei 30° 1200 Gewichtsteile Phosgen eingeleitet. Nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs erhält man durch Ausfrieren aus dem dabei verbleibenden Rückstand 810 Gewichtsteile Äthylenglykolcarbonat (F.P. 38,5°) 92% i. Th.; ausserdem werden als Nebenprodukt 137 Gewichtsteile Bischlorameisensäureester (Kp 78°/2 mm) erhalten.

b. w.

0762

Beispiel 2. 1400 Gewichtsteile Phosgen werden bei  $30^{\circ}$  in eine Lösung von 750 Gewichtsteilen Propandiol-1,2 in 2000 Gewichtsteilen Chloroform eingeleitet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms erhält man durch Destillation des Rückstandes 975 Gewichtsteile 95,5% d.Th. Propandiol-1,2-carbonat (Kp  $92^{\circ}/0,4$  mm). Ausserdem fallen als Nebenprodukt 60 Gewichtsteile Propandiol-1,2-bischlorameisensäureester an.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Carbonaten vicinaler Glykole durch Umsetzung von Phosgen mit derartigen Glykolen, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter Verdünnung mit einem inerten Lösungsmittel vorgenommen wird.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. W/Ke. 1356

Krefeld-Uerdingen, den 23. September 1943

Akt. Z. 7.75 933 II d / 380

BAG Target

Einger. 25.9.43

3414 30/4.17

## Holzkonservierungsmittel.

Die Verwendung von Phenolen als Mittel zur Konservierung von Holz gegen holzschädigende Organismen, namentlich Pilze und Insekten, ist bekannt.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein phenolhaltiges Holzschutzmittel, das sich durch eine besonders hohe und nachhaltige Wirksamkeit auszeichnet. Dieses Holzschutzmittel besteht aus einer wässerig-alkalischen Lösung bzw. Emulsion oder Suspension des Destillationsrückstandes von Rohphenolöl, das in der für die Extraktion von Phenolen bekannten Weise aus dem bei der Druckhydrierung der Braunkohle anfallenden Mittelöl gewonnen wird. Dieser vorerwähnte Destillationsrückstand enthält vorwiegend in wässerigem Alkali lösliche Phenole, ausserdem ist darin noch ein in wässerigem Alkali unlöslicher Anteil enthalten, dessen chemische Natur nicht näher bekannt ist. Die bei der Behandlung des Destillationsrückstandes mit wässerigem Alkali entstehenden Alkaliphenolate dringen leicht in das Holz ein und verleihen diesem bis in die Tiefenzonen hinein einen hervorragenden Schutz, während die alkaliunlöslichen ebenfalls hochwirksamen Anteile in den äusseren Zonen niedergeschlagen werden und diesen namentlich durch Verschluss der Poren einen zusätzlichen Schutz gegen das Eindringen von zerstörenden Organismen aller Art geben.

Die wässerig-alkalischen Lösungen bzw. Emulsionen dieses Rückstandes können sowohl als solche als auch in Mischung mit bekannten organischen oder anorganischen Holzschutzmitteln, so z.B. mit anderen Phenolen oder Chlorphenolen, wie Trichlor- oder Pentachlorphenol, sowie anorganischen Salzen, wie Fluorsalzen, Verwendung finden.

Die Anwendung des Holzkonservierungsmittels dieser Erfindung geschieht in an sich bekannter Weise, so z.B. durch Anstreichen oder Tränken nach einem der bekannten Tränkverfahren, so namentlich nach dem Druckverfahren.

Beispiel 1. Ein bei der Druckhydrierung von Braunkohle gewonnenes Mittelöl wird mit verdünnter wässriger Natronlauge extrahiert. Die wässrige Phenolatlauge wird mit Kohlensäure behandelt, die

sich bildende obere Schicht abgezogen und zur Entfernung von Laugeresten nochmals mit Kohlensäure und dann mit einer Neutralsalzlösung versetzt. Das gereinigte Phenolöl wird dann unter einem Druck von 30-40 mm Hg bis zu einer Temperatur von 165° destilliert. Durch Behandeln von 50-60 Gewichtsteilen des Destillationsrückstandes mit einer Lösung von 10 Gewichtsteilen Ätznatron in 40 Teilen Wasser stellt man eine Stammlösung bzw. -Emulsion her.

6 Gewichtsteile dieser Stammlösung werden in 100-Teilen Wasser gelöst. Mit dieser Lösung werden kieferne Schwellenhölzer nach dem Kesseldruckverfahren imprägniert. Bei dieser Behandlung werden die tränkbareren Teile des Holzes von den löslichen Bestandteilen des Tränkmittels vollständig durchdrungen, während die in Suspension bzw. Emulsion befindlichen Anteile den äusseren Zonen des Holzes einen bemerkenswert hoch wirksamen Schutz verleihen.

Beispiel 2. Kieferne Rundhölzer werden mit einer 5%igen wässrigen Lösung der in Beispiel 1 erwähnten Stammlösung, der noch 0,5% Trichlorphenol zugesetzt werden, nach dem Kesseldruckverfahren behandelt.

Beispiel 3. Zum Schutze von Bauhölzern werden diese mit einer 33%igen wässrigen Lösung der in Beispiel 1 erwähnten Stammlösung, die mit 3% Orthooxydiphenylnatrium versetzt wurde, mehrmals angestrichen.

Patentanspruch 1: Holzkonservierungsmittel auf Grundlage einer wässerig-alkalischen Lösung bzw. Emulsion des Destillationsrückstandes von Rohphenolöl, das in der für die Extraktion von Phenolen bekannten Weise aus dem bei der Druckhydrierung von Braunkohle anfallenden Mittelöl gewonnen wird.

Patentanspruch 2: Holzschutzmittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Zusatz an sich bekannter anderer Holzschutzmittel.

0765

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Pat. Nr. 7.75642 II 6/124 Frankfurt a. Main

Erzogen 4. 8. 43

BAG Target

Dr. W/F. 1351

Krefeld-Uerdin 3414 30/4-17  
Juli 2. August 1943

## Verfahren zur Herstellung von Zinkchlorid und Chrom(III)-chlorid.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Zinkchlorid und Chrom(III)-chlorid durch Chlorieren von Mischungen aus Chrom(III)-oxyd und Zinkoxyd bzw. von spinellartigen Doppelverbindungen dieser Oxyde unter gleichzeitiger Trennung der Chloride.

Es wurde gefunden, dass die Herstellung von Zinkchlorid und Chrom(III)-chlorid aus Mischungen bzw. Doppelverbindungen der vorerwähnten Art unter gleichzeitiger Trennung der Chloride in technisch einfacher Weise glatt gelingt, wenn man die Chlorierung entweder mit Phosgen oder aber mit Chlor in Gegenwart mindestens einer zur Reduktion der Oxyde zu den entsprechenden Metallen hinreichenden Menge Kohlenstoff, wie Graphit, Koks oder Anthracit, oder Verbindungen des Kohlenstoffs, namentlich Kohlenoxyd, durchführt und dabei Temperaturen vom Siedepunkt des Zinkchlorids ( $730^{\circ}$ ) bis unterhalb des Sublimationspunktes des Chrom(III)-chlorids ( $850^{\circ}$ ) und vorzugsweise eine Temperatur von etwa  $800^{\circ}$  anwendet. Trotz der verhältnismässig geringen Temperaturspanne zwischen dem Siedepunkt des Zinkchlorids und dem Sublimationspunkt des Chrom(III)-chlorids und trotz des bedeutenden Dampfdruckes des letztgenannten Chlorids innerhalb dieses Temperaturbereiches destilliert das Zinkchlorid bei dieser Verfahrensweise ohne nennenswerten Gehalt an Chrom(III)-chlorid ab und kann z. B. als geschmolzenes, wasserfreies Zinkchlorid niedergeschlagen oder durch Berieselung mit Wasser in Form von Zinkchloridlauge gewonnen werden. Das Chrom(III)-chlorid hinterbleibt im Chlorierungssofen als pfirsichblutenfarbene Kristallmasse, die nur wenige Prozent Zinkchlorid enthält, von denen es in bekannter Weise gereinigt werden kann.

Das vorliegende Verfahren ist namentlich für die Aufarbeitung verbrauchter Zinkoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren der Methanolsynthese auf die entsprechenden Metallchloride geeignet.

Beispiel 1. 30 kg eines verbrauchten Zinkoxyd-Chromoxyd-Katalysators der Methanolsynthese mit einem Gehalt von 19,5 kg Zinkoxyd und 6 kg Chrom(III)-oxyd werden bei  $800^{\circ}$  so lange mit Phosgen behandelt, bis kein Zinkchlorid mehr abdestilliert. Das Zinkchlorid wird in einer mit verdünnter Salzsäure berieselten Kondensationsanlage aufgefangen.

076

Die so erhaltene Zinkchloridlauge enthält 31 kg Zinkchlorid, entsprechend einer Ausbeute von 95% des angewandten Zinks. Im Ofen verbleiben 12,2 kg Chrom(III)-chlorid mit einem Gehalt von 94,8%  $\text{CrCl}_3$  als pfirsichblütenfarbenedes Kristallpulver.

Beispiel 2. 30 kg eines verbrauchten Zinkoxyd-Chromoxyd-Katalysators der Methanolsynthese mit einem Gehalt von 19,5 kg Zinkoxyd und 6 kg Chrom(III)-oxyd werden mit 2,5 kg aschearmer Reduktionskohle, z.B. Anthracit, innigst gemischt. Diese Mischung wird nach Brikettierung bei  $800^\circ$  so lange mit Chlor behandelt, bis kein Zinkchlorid mehr abdestilliert. Der Zinkchloriddampf wird in einer mit verdünnter Salzsäure besetzten Kondensationsanlage aufgefangen. Die so erhaltene Zinkchloridlauge enthält 30,6 kg Zinkchlorid, entsprechend einer Ausbeute von 94% des angewandten Zinks. Im Ofen verbleiben 12,0 kg Chrom(III)-chlorid mit einem Gehalt von 96,5%  $\text{CrCl}_3$  als pfirsichblütenfarbenedes Kristallpulver.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Zinkchlorid und Chrom(III)-chlorid, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen von Zinkoxyd und Chrom(III)-oxyd oder Doppelverbindungen dieser Oxyde vom Spinelltyp mit Phosgen oder aber mit Chlor in Gegenwart mindestens einer zur Reduktion der Oxyde zu den entsprechenden Metallen hinreichenden Menge von Kohlenstoff oder Verbindungen des Kohlenstoffs bei Temperaturen vom Siedepunkt des Zinkchlorids bis unterhalb des Sublimationspunktes des Chrom(III)-chlorids unter gleichzeitigem Abdestillieren des Zinkchlorids behandelt werden.



des Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck liefert neben unverändertem Anilin 210 Gewichtsteile N-Phenyläthanolamin (Kp 135-137°/2 mm) = 77% d.Th. und 35 Gewichtsteile N-Phenyl-diäthanolamin (Kp 187-189°/2 mm) = 19% d.Th.

Beispiel 3. Eine Mischung von 428 Gewichtsteilen Monomethylanilin und 352 Gewichtsteilen Äthylenglykolcarbonat wird am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Die Umsetzung vollzieht sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd und ist in 4 Stunden beendet. Sobald eine Gewichtsabnahme von 176 Gewichtsteilen eingetreten ist, destilliert man unter vermindertem Druck. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, die aus N-Methyl-N-phenyläthanolamin besteht, geht von 113-116° bei 0,5 mm über. Die Ausbeute beträgt 505 Gewichtsteile = 84% d.Th.

Beispiel 4. Eine Mischung von 214 Gewichtsteilen p-Toluidin und 88 Gewichtsteilen Äthylenglykolcarbonat wird 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Destillation des Reaktionsproduktes liefert neben unverändertem p-Toluidin 115 Gewichtsteile N-p-Tolyl-äthanolamin (Kp 215-218°/2 mm) = 76% d.Th.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen, dadurch gekennzeichnet, dass man primäre oder sekundäre Amine mit Glykolcarbonaten umsetzt.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. W/Ke. 1352

Krefeld-Uerdingen, den 10. August 1943

7.75 685 IIc / 112 gr  
Einget. 11.8.43

BAG Target

3414 30/4.17

## Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen.

Es wurde gefunden, dass man in technisch einfacher Weise zu Alkanolaminen gelangt, wenn man primäre oder sekundäre Amine mit Glykolcarbonaten umsetzt. Die Umsetzung vollzieht sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Bei der Herstellung eines Monoalkanolamins aus einem Glykolcarbonat und einem primären Amin empfiehlt es sich, einen Überschuss an Amin über die zum eingesetzten Glykolcarbonat äquimolekulare Menge anzuwenden, da bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen Amin und Glykolcarbonat ein grosser Teil des Amins in das Dialkanolamin übergeführt wird. Strebt man hingegen die Gewinnung von Dialkanolamin aus einem primären Amin an, so sind zweckmässig 2 Mol Carbonat auf 1 Mol Amin anzuwenden. Bei der Umsetzung eines sekundären Amins zu dem entsprechenden Monoalkanolamin werden die Komponenten vorzugsweise in äquimolekularen Mengen eingesetzt.

Unter den zur Herstellung von Alkanolaminen nach dem vorliegenden Verfahren geeigneten Aminen seien z.B. Di-n-Propylamin, Di-n-butylamin, Dodécylamin, Cyclohexylamin, Anilin, Monomethylanilin, p-Toluol-din, Diphenylamin, Naphthylamin, Piperidin und Pyrrolidin genannt.

Die vorgenannten Amine können z.B. mit den Carbonaten von Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol, Pinakon und 1,2-Cyclohexandiol umgesetzt werden.

Beispiel 1. Eine Mischung von 258 Gewichtsteilen Di-n-butylamin und 176 Gewichtsteilen Äthylenglykolcarbonat wird am Rückflusskühler erhitzt, bis die Kohlensäureabspaltung beendet ist. Die Destillation des Reaktionsgemisches liefert neben unverändertem Ausgangsmaterial 183 Gewichtsteile Dibutyläthanolamin (Kp 138-140°/1 mm) = 61% d.Th.

Beispiel 2. Eine Mischung von 282 Gewichtsteilen Anilin und 176 Gewichtsteilen Äthylenglykolcarbonat wird 4 Stunden am Steigrührer erhitzt, die Kohlensäureabspaltung ist dann beendet. Die Destillation

0769

des Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck liefert neben unverändertem Anilin 210 Gewichtsteile N-Phenyläthanolamin (Kp 135-137°/2 mm) = 77% d.Th. und 35 Gewichtsteile N-Phenyl-diäthanolamin (Kp 187-189°/2 mm) = 19% d.Th.

Beispiel 3. Eine Mischung von 428 Gewichtsteilen Monomethyl-anilin und 352 Gewichtsteilen Äthylenglykolcarbonat wird am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Die Umsetzung vollzieht sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd und ist in 4 Stunden beendet. Sobald eine Gewichtsabnahme von 176 Gewichtsteilen eingetreten ist, destilliert man unter vermindertem Druck. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, die aus N-Methyl-N-phenyläthanolamin besteht, geht von 113-116° bei 0,5 mm über. Die Ausbeute beträgt 505 Gewichtsteile = 84% d.Th.

Beispiel 4. Eine Mischung von 214 Gewichtsteilen p-Toluidin und 88 Gewichtsteilen Äthylenglykolcarbonat wird 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Destillation des Reaktionsproduktes liefert neben unverändertem p-Toluidin 115 Gewichtsteile N-p-Tolyl-äthanolamin (Kp 215-218°/2 mm) = 76% d.Th.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen, dadurch gekennzeichnet, dass man primäre oder sekundäre Amine mit Glykolcarbonaten umsetzt.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt. Z. 7.75 764 IV 2/12<sup>n</sup> Frankfurt a. Main  
Einger. 28.8.43

Dr. W/F. 1353

Krefeld-Uerdingen, den 27.8.1943

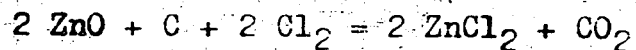
BAG Target

3414 30/4.17

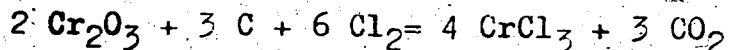
## Verfahren zur Herstellung von Zinkchlorid.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung des Zinks in Form von Zinkchlorid aus den spinellartigen Doppelverbindungen von Chrom(III)-oxyd und Zinkoxyd durch Chlorieren dieser Doppelverbindungen unter solchen Bedingungen, dass das Chrom(III)-oxyd unverändert bleibt.

Da der bei der Chlorierung von Zinkoxyd frei werdende Sauerstoff das Chlorierungsgleichgewicht zu Ungunsten der Zinkchloridbildung verschiebt, ist es zur Erzielung einer technisch befriedigenden Ausbeute erforderlich, diese Chlorierung in Gegenwart von Kohlenstoff oder Kohlenstoff haltigen Verbindungen entsprechend der Gleichung:

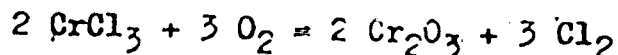


durchzuführen. In Gegenwart von Kohlenstoff wird aber auch das Chrom(III)-oxyd der Chlorierung zugänglich, entsprechend der Gleichung:



sodass eine Abtrennung des Zinks in Form von Zinkchlorid aus mit Kohlenstoff oder Kohlenstoff haltigen Verbindungen versetzten Doppelverbindungen von Chrom(III)-oxyd und Zinkoxyd durch Chlorieren in der Weise, dass das Chrom(III)-oxyd unverändert zurückbleibt, nicht möglich erscheint.

Es wurde nun gefunden, dass die vorerwähnte Trennung ohne weiteres in technisch einfacher Weise durchführbar ist, wenn man dafür Sorge trägt, dass während der Chlorierung Sauerstoff in geringer Konzentration im Chlorierungsgemisch zugegen ist. Durch den Sauerstoff wird die Bildung von Chrom(III)-chlorid verhindert, bzw. bereits entstandenes Chrom(III)-chlorid in Chrom(III)-oxyd zurückverwandelt, entsprechend der Gleichung:



Die zur Erzielung der erwähnten Trennung erforderliche Sauerstoffkonzentration kann im Chlorierungsgemisch ohne besondere Zuführung von Sauerstoff durch geeignete Bemessung der der Doppelverbindung zu-

zuführenden Kohlenstoffmenge erhalten werden. Mischt man z.B. nur die zur Bindung des an Zink gebundenen Sauerstoffs erforderliche Menge Kohlenstoff zu, so wird ein wenn auch nur geringer Teil des Chrom(III)-oxyds der Doppelverbindung durch den Kohlenstoff reduziert und anschliessend chloriert. Der hierdurch verbrauchte Kohlenstoff fehlt dann aber für die Bindung einer entsprechenden bei der Chlorierung des Zinkoxyds entstehenden Menge Sauerstoff, sodass diese Menge Sauerstoff nun für die Rückverwandlung des gebildeten Chrom(III)chlorids zu Chrom(III)-oxyd zur Verfügung steht.

Bei der Chlorierung von spinellartigen Doppelverbindungen von Chrom(III)-oxyd und Zinkoxyd, die wie z.B. die verbrauchten Zinkoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren der Methanolsynthese auf Grund ihrer Herkunft grössere Mengen Kohlenstoff enthalten, ist durch Zufuhr von Sauerstoff oder Sauerstoff haltigen Gasen, wie z.B. Luft, für eine hinreichende Sauerstoff-Konzentration im Chlorierungsgemisch Sorge zu tragen. Die Menge des zuzuführenden Sauerstoffs ist im einzelnen Fall durch einfachen Versuch leicht zu ermitteln.

Das Zinkoxyd kann z.B. als geschmolzenes wasserfreies Zinkchlorid niedergeschlagen oder durch Berieselung mit verdünnter Salzsäure in Form von Zinkchlorid gewonnen werden. Das im Ofen zurückbleibende Chrom(III)oxyd kann z.B. zur Herstellung anderer Chromverbindungen, wie Chromat, verwendet werden.

Beispiel. 50 Gewichtsteile eines verbrauchten Kohlenstoffhaltigen Zinkoxyd-Chromoxyd-Katalysators der Methanolsynthese mit einem Gehalt von 32,5 Gewichtsteilen Zinkoxyd, 10 Gewichtsteilen Chrom(III)-oxyd und 5 - 6 % Kohlenstoff werden bei 900-1000° im Schachtofen mit Hilfe eines Chlorstromes chloriert; dabei wird dem Chlorstrom so viel Sauerstoff in Form von Luft zugeführt, dass die Abzugsgase 2-3% Sauerstoff enthalten. Das abdestillierende Zinkchlorid ist praktisch frei von Chromchlorid und wird in einer Kondensationsanlage durch Berieselung mit verdünnter Salzsäure niedergeschlagen. Man erhält so 52 Gewichtsteile Zinkchlorid. Im Ofen verbleiben 10 Gewichtsteile Chromoxyd.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Zinkchlorid aus <sup>den</sup> spinellartigen Doppelverbindungen von Chrom(III)-oxyd und Zinkoxyd, dadurch gekennzeichnet, dass diese Verbindungen im Gemisch mit Kohlenstoff in Gegenwart einer geringen Menge Sauerstoff mit Chlor behandelt werden.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. W./Ke. 1350

Akt. Z. 7. K 508 W d / 386  
Einger. 15. 7. 43

Krefeld-Urdingen, den 13. Juli 1943

3414 30/4.17

## Verfahren zur Konservierung von Holz.

Bei dem bekannten Verfahren zur Konservierung von Holz mit Sublimat durch "Trogtränkung" ist die Eindringtiefe des Sublimats in das Holz nur gering; so erhält man z.B. bei der Tränkung von Fichtenholz auf diese Weise eine durch Sublimat geschützte Zone von nur 0,5-1 cm Tiefe. Bei der ebenfalls bekannten Anwendung eines Gemisches von Sublimat mit Chlorzink nach dem gleichen Tränkverfahren wird die Eindringtiefe des Sublimats nicht wesentlich geändert; auch das Chlorzink dringt bei diesem Verfahren nicht tiefer als das Sublimat in das Holz ein. Bei der Imprägnierung des Holzes mit Sublimat nach dem Osmoseverfahren, d.h. durch Aufbringen des Konservierungsmittels auf den saftfrischen Stamm, lässt sich die Eindringtiefe des Sublimats zwar steigern, die Eindringtiefe beträgt aber nur etwa das Doppelte des vorgenannten Wertes. So erzielt man bei der Imprägnierung von Fichtenholz nach diesem Verfahren eine Eindringtiefe des Sublimats von etwa 2 cm.

Es wurde nun gefunden, dass man bei der Imprägnierung von Holz mit Mischungen von Sublimat und Chlorzink nach dem Osmoseverfahren gegenüber den bekannten Verfahren eine überraschend starke Steigerung der Eindringtiefe der genannten beiden Konservierungsmittel erzielt. So erhält man z.B. bei der Behandlung von Fichtenholz eine Eindringtiefe des Sublimats von 3-4 cm, während gleichzeitig ein praktisch vollständiges Durchdringen der tränkbaren Anteile des Holzes mit Chlorzink bewirkt wird.

Die nach dem vorliegenden Verfahren zu verwendenden Mischungen von Chlorzink und Sublimat enthalten vorzugsweise 25-50% Sublimat und die gleichen Mengen Chlorzink; besonders bewährt haben sich Mischungen, in denen 30-40% Sublimat und 40-50% Chlorzink enthalten sind.

Es empfiehlt sich, das Konservierungsgemisch in an sich für das Osmoseverfahren bekannter Weise im Gemisch mit einem Bindemittel anzuwenden. Als derartige Bindemittel können z.B. Gummiarabicum, Stärke und Dextrin verwendet werden.

Durch den Zusatz von Kieselgur kann die Konsistenz der Paste in der gewünschten Weise eingestellt werden.

Beispiel. Zur Konservierung von saftfrischen Rundhölzern verwendet man eine Mischung aus

33 Gewichtsteilen Sublimat ( $\text{HgCl}_2$  techn. pulv.)  
40 Gewichtsteilen Chlorzink  
17 Gewichtsteilen Kieselgur und  
10 Gewichtsteilen Dextrin,

die mit Wasser im Verhältnis 1:1 zu einer Paste angeteigt wird. Das Gemisch wird in einer solchen Menge auf das Holz aufgebracht, dass etwa 3-4 kg auf 1 cbm Holz entfallen. Nach etwa 6-8wöchiger Lagerung des Holzes in der für das Osmoseverfahren bekannten Weise unter geeigneter Abdeckung gegen Regen und Austrocknung ist das Sublimat 3-4 cm in das Holz eingedrungen, während der tränkbare Anteil des Holzes praktisch vollständig mit Chlorzink imprägniert ist.

Patentanspruch. Verfahren zur Konservierung von Holz mit Hilfe von Sublimat nach dem Osmoseverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass als Konservierungsmittel ein an sich zur Holzkonservierung gebräuchliches Gemisch von Sublimat und Chlorzink, gegebenenfalls unter Zusatz eines Bindemittels verwendet wird.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt. N. 7.75 208 IVc/120  
Einger. 3.6.43

Frankfurt a. Main

Dr. W/F. 1347 A.G. Target Krefeld-Uerdingen, den 1. Juni 1943

3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von unsymmetrisch disubstituierten  
Harnstoffen.

Zweiter Zusatz zu DRP ... .. I.72 291 IVc/12 o

Nach dem Verfahren des Patentes ... .. (Patentanmeldung I. 72 291 IVc/12 o) werden unsymmetrisch disubstituierte Harnstoffe durch Erhitzen von Harnstoff mit sekundären aliphatischen Aminen hergestellt. Dabei wird unter Abspaltung von Ammoniak eine Aminogruppe des Harnstoffes durch eine Dialkylaminogruppe ersetzt.

Es wurde nun gefunden, dass man durch Erhitzen von Harnstoff mit sekundären heterocyclischen Aminen in glatter Weise unsymmetrisch disubstituierte Harnstoffe erhält. Dabei wird unter Ammoniakabspaltung eine Aminogruppe des Harnstoffes durch den Rest des heterocyclischen Amins in der Weise ersetzt, dass der Ringstickstoff des heterocyclischen Amins an die Stelle des Stickstoffes der ausgetauschten Aminogruppe des Harnstoffes tritt.

Unter den zur Umsetzung mit Harnstoff nach dem vorliegenden Verfahren geeigneten heterocyclischen sekundären Aminen seien z.B. genannt: Piperidin, Pipecoline, Hexahydrolutidine, Pyrrolin, Pyrrolidin und 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin.

Die Umsetzung des Harnstoffes mit den sekundären heterocyclischen Aminen erfolgt beim blossen Erhitzen der Komponenten. Bei der Umsetzung von Aminen mit niedrigem Siedepunkt ist gegebenenfalls ein Druckgefäss anzuwenden.

Beispiel 1. Ein Gemisch von 300 Gewichtsteilen Harnstoff und 360 Gewichtsteilen Pyrrolidin wird in einem Druckgefäss unter Rühren auf 130° erhitzt. Dabei steigt der Druck auf etwa 30 Atmosphären. Das sich bildende Ammoniak wird im Laufe etwa einer Stunde abgelassen. Der rohe Harnstoff wird aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle umkristallisiert. Man erhält 460 Gewichtsteile (=80% d.Th.) Pyrrolidylharnstoff in weissen kleinen Kristallen, die bei 227° schmelzen.

Beispiel 2. Ein Gemisch von 90 Gewichtsteilen Harnstoff und 85 Gewichtsteilen Piperidin wird unter Rühren auf 120° erhitzt. Die Umsetzung vollzieht sich unter Ammoniakabspaltung. Man erhält 110 Ge-

0775



wichtsteile Piperidylharnstoff (=83% d.Th.), der aus Toluol in weissen Blättern kristallisiert, die bei 103° schmelzen.

Beispiel 3. Ein Gemisch von 60 Gewichtsteilen Harnstoff und 130 Gewichtsteilen 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin wird unter Rühren auf 130° erhitzt. Nach dem Entweichen des Ammoniaks wird die Schmelze in Xylol aufgenommen. Der 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolyharnstoff kristallisiert aus Xylol in weissen Nadeln, die bei 166° schmelzen. Ausbeute 141 Gewichtsteile (=80% d.Th.).

Patentanspruch. Abänderung des Verfahrens des Patentes ... .. (Patentanmeldung I. 72 291 IVc/12 o) zur Herstellung von unsymmetrisch disubstituierten Harnstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man Harnstoff mit sekundären heterocyclischen Aminen erhitzt.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Abt. Z. 7.75 209 IVc/129a Frankfurt a. Main I. G. Farben Akt. G. Target

Eingetr. 3.6.43

3414 30/4.17

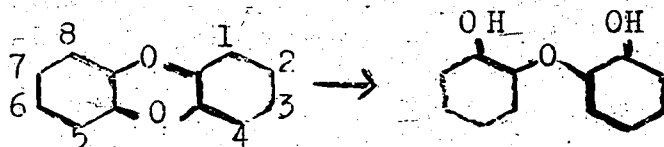
Dr. W/F. 1348

Krefeld-Uerdingen, den 1. Juni 1943

## Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Dioxy-diphenyläthern.

2,2'-Dioxy-diphenyläther ist bisher nur auf umständliche Weise aus o-Bromanisol durch Kondensation mit Guajakol-Natrium und anschließende Spaltung des Dimethoxy-diphenyläthers mit Aluminiumchlorid erhalten worden.

Es wurde nun gefunden, dass man 2,2'-Dioxy-diphenyläther und dessen Derivate in technisch einfacher Weise und mit guten Ausbeuten durch Erhitzen von Diphenylendioxyd (Dibenz-dioxin) bzw. dessen Substitutionsprodukten mit Alkalihydroxyd erhalten kann. Es wird hierbei überraschenderweise nur eine der beiden Ätherbrücken geöffnet entsprechend dem Reaktionsschema:



Da Diphenylendioxyd und seine Substitutionsprodukte in bekannter Weise aus o-Halogenphenolen durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd oder besser Kaliumcarbonat leicht zugänglich sind, werden durch das vorliegende Verfahren auch die 2,2'-Dioxy-diphenyläther leicht darstellbare Zwischenprodukte, z.B. zur Herstellung von Arzneimitteln oder Farbstoffen.

Ausser Diphenylendioxyd können z.B. auch 2,6-Dichlordiphenylendioxyd, 2,4,6,8-Tetrachlordiphenylendioxyd, Octachlordiphenylendioxyd, 2-Nitrodiphenylendioxyd, 2-Amino-diphenylendioxyd und 2,6-Dimethyl-diphenylendioxyd nach dem vorliegenden Verfahren in die entsprechenden 2,2'-Dioxy-diphenyläther übergeführt werden. Dabei wird die Ringöffnung durch die Gegenwart negativer Substituenten erleichtert.

Die Umsetzung kann sowohl mit wässrigen als auch mit alkoholischen Lösungen von Alkalihydroxyd durchgeführt werden.

Beispiel 1. Eine Lösung von 90 Gewichtsteilen Diphenylendioxyd und 90 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 500 Gewichtsteilen Methanol

wird drei Stunden im Rührutoklaven auf 220° erhitzt. Dann wird das Methanol durch Destillation zurückgewonnen und der Rückstand in Wasser gelöst. Nach dem Abfiltrieren von etwa 25 Gewichtsteilen unverändertem Diphenylendioxyd wird die alkalische Lösung angesäuert, wobei der entstandene 2,2'-Dioxy-diphenyläther in farblosen Nadelchen ausfällt. Ausbeute 60 Gewichtsteile = 83% d.Th. Die Verbindung kristallisiert aus Cyclohexan oder aus Wasser in langen farblosen Nadeln vom Fp 125°.

Beispiel 2. Eine Lösung von 69 Gewichtsteilen Octachlordiphenylendioxyd (Fp 316°, erhalten durch Verschmelzen von 534 Gewichtsteilen Pentachlorphenol mit 105 Gewichtsteilen wasserfreiem Kaliumcarbonat in drei Anteilen bei Temperaturen von 200-320°, Zerkleinern der Schmelze, Extrahieren mit verdünntem, wässrigem Alkali zur Entfernung unveränderten Pentachlorphenols und Umkristallisation des Rückstandes) und 30 Gewichtsteilen Ätzkali in 600 Gewichtsteilen Äthanol wird eine Stunde im Rührutoklaven auf 150° erhitzt. Nach Abtreiben des Äthanol mit Wasserdampf wird die hellbräunliche fast klare und praktisch chloridfreie Lösung mit Tierkohle verrührt, filtriert und mit Salzsäure versetzt. Der dabei ausfallende rohe Äther wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 60 Gewichtsteile = 83% d.Th.

Der so erhaltene 2,2'-Dioxy-octachlordiphenyläther kristallisiert aus 80%iger Essigsäure in farblosen, derben, glänzenden Prismen, welche beim Trocknen matt werden und bei 192° schmelzen.

Beispiel 3. Eine Mischung von 150 Gewichtsteilen 2-Nitro-diphenylendioxyd (Fp 148°, erhalten durch Nitrierung von Diphenylendioxyd mit der berechneten Menge Salpetersäure in Eisessig bei 70-80°) und 50 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 1500 Volumenteilen Methanol wird unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach 3-4 Stunden ist das 2-Nitro-diphenylendioxyd völlig in Lösung gegangen. Man destilliert dann 2/3 des Methanols direkt, den Rest nach Zusatz von Wasser durch Einblasen von Wasserdampf ab.

Die intensiv goldgelbe Lösung wird von dem abgeschiedenen unveränderten Ausgangsprodukt (37 Gewichtsteile) abgesaugt und angesäuert. Der zunächst ölig anfallende Nitro-2,2'-dioxy-diphenyläther erstarrt nach kurzer Zeit kristallin. Die Ausbeute beträgt 111 Gewichtsteile = 91% d.Th.

bezogen auf  
so dargestellt  
aus wasser  
kristalli  
Prismen  
ist gold

Patenta  
äthern  
dioxin

077E

Dann  
d der  
etwa  
ie  
-Di-  
ute  
vom

-2-

-3-

bezogen auf verbrauchtes Nitro-diphenylendioxyd. Das Natronsalz des so dargestellten Nitro-2,2'-dioxy-diphenyläthers kristallisiert aus Wasser in glänzenden gelben Blättern; die freie Dioxyverbindung kristallisiert aus Benzol in schwach gelblichen, fast farblosen Prismen (Fp 102°). Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist goldgelb.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Dioxy-diphenyläthern, dadurch gekennzeichnet, dass man Diphenylendioxyd (=Dibenzdioxin) oder dessen Derivate mit Alkalihydroxyd erhitzt.

0778

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt. Z. 7 2 54 IVc/396 Frankfurt a. Main  
Einger. 11. 6. 43

1349

Krefeld-Uerdingen, den 10. Juni 1943

3414 30/4.17

Gelatinierungs- und Weichmachungsmittel für Celluloseester  
organischer Säuren

Zusatz zu DRP ... (Anmeldung I. 73 678 IVc/39 b)

Im Patent ... (Anmeldung I. 73 678 IVc/39 b) ist gezeigt, dass die Imide von Di- oder Polycarbonsäuren wertvolle Gelatinierungs- und Weichmachungsmittel für Celluloseester organischer Carbonsäuren sind.

Es wurde nun gefunden, dass man besonders gute Ergebnisse erhält, wenn man solche Imide von Di- oder Polycarbonsäuren verwendet, in denen das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom durch einen veresterten Mono- oder Polycarbonsäurerest ersetzt ist.

Die Imide können sich von beliebigen zur Imidbildung befähigten Di- und Polycarbonsäuren ableiten, z.B. von Bernsteinsäure oder Glutarsäure, ferner den entsprechenden ungesättigten Säuren, wie Maleinsäure, sowie substituierten Säuren dieser Art, wie Monochlorbernsteinsäure oder Äpfelsäure, ferner Säuren der cycloaliphatischen oder der aromatischen Reihe, beispielsweise Phthalsäure oder Hexahydrophthalsäure.

Die am Stickstoff durch Ersatz des Wasserstoffatoms gebundenen veresterten Mono- oder Polycarbonsäurereste können ebenfalls beliebiger Art sein. Gut geeignet sind beispielsweise die Reste von aliphatischen Säuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder Capronsäure, oder von aromatischen Säuren, wie Benzoesäure, oder von Polycarbonsäuren, wie Bernsteinsäure.

Die zur Esterbildung notwendigen Oxyverbindungen sind vorzugsweise aliphatischer Art. Z.B. eignen sich Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, doch kann man auch höhermolekulare Alkohole, z.B. Lauryl- oder Stearylalkohol verwenden. Wenn die am Stickstoff gebundene Säure aliphatisch ist, kann die zur Veresterung dienende Oxyverbindung auch cyclisch sein, z.B. ein Phenol.

Verbindungen der genannten Art kann man beispielsweise herstellen, wenn man die nicht substituierten Imide der Di- oder Polycarbonsäuren mit

0780

Halogen-carbonsäuren oder deren Estern umsetzt und erforderlichenfalls das Kondensationsprodukt noch verestert. Auch durch Umsetzung der Di- oder Polycarbon-säuren oder ihrer Anhydride mit Aminocarbonsäuren oder deren Lactamen und anschliessende Veresterung kann man die genannten Verbindungen erzeugen. Endlich ist es auch möglich, die genannten Verbindungen nach dem Verfahren des Patentes ... (Patentanmeldung I. 69 540 IVd/12 o) durch Umsetzung von Carbonsäureimiden mit Nitrilen und anderen funktionellen Abkömmlingen  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren herzustellen, in denen die modifizierte Carboxylgruppe unter den Umsetzungsbedingungen unverändert bleibt.

Die genannten Stoffe sind in noch wesentlich grösserer Masse als die im Hauptpatent ... (Anmeldung I. 73 678 IVc/39 b) genannten Stoffe für die Verarbeitung mit beliebigen Celluloseestern organischer Carbonsäuren, z.B. Celluloseacetaten des verschiedensten Acetylierungsgrades, ferner Cellulosepropionaten und Butyraten oder Mischestern dieser Art, geeignet.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1. 5 Teile Acetylcellulose mit einem Essigsäuregehalt von etwa 61% werden gelöst in einem Gemisch aus 70 Teilen eines Methylchlorid-Äthylalkoholgemisches (9:1), 25 Teilen eines Gemisches aus gleichen Teilen Cyclohexanon und Äthylenglykolmonoäthyläther und 0,75 Teilen eines Phthalimidoessigsäureesters, dessen alkoholische Komponente aus einem Gemisch aliphatischer Alkohole mit durchschnittlich 6 bis 7 Kohlenstoffatomen besteht. Die Lösung lässt sich in üblicher Weise zu Filmen oder Folien verarbeiten, die besonders für elektrische Isolationen gut geeignet sind.

Beispiel 2. Man verknetet 70 Teile einer Acetylcellulose mit einem Essigsäuregehalt von etwa 52%, 30 Teile Succinimidoessigsäureisobutylester und 20 Teile Methanol miteinander, lässt die Masse 2 bis 3 Tage reifen und verwalzt sie dann 5 bis 8 Minuten lang bei 80° auf der Mischwalze. Die dabei erhaltenen Folien werden zerkleinert und durch Erwärmen von Lösungsmittelresten befreit. Die so erhaltene Masse kann in üblicher Weise im Spritzguss zu Formkörpern verarbeitet werden.

Patentanspruch. Die Verwendung von Imiden von Di- oder Polycarbon-säuren als Gelatinierungs- und Weichmachungsmittel für Celluloseester organischer Carbonsäuren in Weiterbildung des Patentes ... (Anmeldung I. 73 678 IVc/39 b), dadurch gekennzeichnet, dass man Imide verwendet, in denen das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom durch einen veresterten Mono- oder Polycarbon-säurerest ersetzt ist.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt. Z. *Krefeld-Uerdingen*  
Einger.

Frankfurt a. Main

Dr. W/F.1342

Krefeld-Uerdingen, den 11. Mai 1943

BAG Target  
3414 30/4.17

## Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin.

Bei der Herstellung von Hydroxylamin durch Umsetzung von Alkalinitrit mit Alkalibisulfit entsteht zunächst hydroxylamindisulfosaures Alkali, aus dem bei der Verseifung das Hydroxylamin unter gleichzeitiger Bildung von Alkalisulfat anfällt. Aus der wässerigen Lösung kann das in der Technik lediglich in kristallwasserfreier Form verwendbare Alkalisulfat nur unter Aufwendung hoher Reinigungs- und Eindampfkosten gewonnen werden.

Es wurde nun gefunden, dass man das bei der Verseifung von hydroxylamindisulfosaurem Alkali in wässriger Lösung anfallende Alkalisulfat ohne jegliche Vorbehandlung der rohen Lösung, wie z.B. Reinigung oder Eindampfen, in an sich bekannter Weise durch Umsetzung mit Calciumsulfit und Schwefeldioxyd in Alkalibisulfit und Gips überführen und die so erhaltene Bisulfitlauge ohne weiteres für die Herstellung von Hydroxylamin aus Alkalinitrit und Alkalibisulfit verwenden kann. Auf diese Weise gelingt es also, das gesamte Alkali der Hydroxylaminherstellung wieder zuzuführen.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens ist es nicht erforderlich, der Sulfatlauge fertiges Calciumbisulfit zuzusetzen; es genügt vielmehr, in die Lauge Calciumhydroxyd einzutragen; bei der Begasung mit Schwefeldioxyd bildet sich dann das Calciumsulfit bzw. Bisulfit. Das bei Beendigung der Umsetzung entweichende überschüssige Schwefeldioxyd wird zweckmässig einem zweiten noch nicht begasten Ansatz zugeleitet; dort tritt quantitative Absorption ein, sodass Schwefeldioxydverluste nicht auftreten.

Nach Filtration von dem ausgefallenen Gips erhält man eine farblose Alkalibisulfitlösung, aus der durch kurzes Aufkochen geringe Reste von Gips und Calciumsulfit bzw. -bisulfit ausgefällt und durch nochmalige Filtration entfernt werden.

Der Gips fällt in bemerkenswert leicht filtrierbarer Form an und ist, wie weiterhin gefunden wurde, in hervorragender Weise dazu geeignet, mit Ammoniumbisulfit zu Ammoniumsulfat und Calciumsulfit umgesetzt zu wer-

0782

-2-

den. Auf diese Weise lässt sich der Schwefelsäuregehalt des bei der Verseifung von hydroxylamindisulfosaurem Natrium anfallenden Alkalisulfats zur Herstellung des z.B. als Düngemittel wertvollen Ammoniumsulfats verwerten, während das bei dieser Umsetzung anfallende Calciumsulfit für die Umwandlung des bei der Verseifung des hydroxylamindisulfosauren Alkalis anfallenden Alkalisulfats eingesetzt werden kann.

Die Gewinnung von Ammoniumsulfat aus dem Gips kann schliesslich auch durch Umsetzung mit Kohlendioxyd und Ammoniak bewirkt werden. Das dabei neben dem Ammoniumsulfat anfallende Calciumcarbonat kann bei der Umsetzung von Alkalisulfat zu Alkalibisulfit und Gips bei dem vorliegenden Verfahren anstelle von Calciumhydroxyd wieder eingesetzt werden.

Beispiel: In bekannter Weise wird eine Lösung von hydroxylamindisulfosaurem Natrium durch Einleiten von schwefeliger Säure in eine Mischung von 15 Raumteilen einer Natriumnitritlösung mit 3,5 g/Mol Nitrit im Liter und 15 Raumteilen einer Natriumbisulfitlösung mit 3,5 g/Mol Sulfit im Liter hergestellt. Nach Verseifung des Hydroxylamindisulfosauren Natriums und Neutralisation des sauren Natriumsulfats mit Natronlauge in üblicher Weise erhält man nach Abtrennung des so gebildeten Hydroxylamins eine etwa 31%ige Lösung von Natriumsulfat.

In 129 Raumteile dieser Lösung trägt man unter gleichzeitigem Einleiten von Schwefeldioxyd 212 Gewichtsteile gelöschten Kalk nach und nach unter gutem Rühren so ein, dass die Temperatur nicht wesentlich über 50° steigt und gegen Ende der Umsetzung langsam auf etwa 30° fällt. Das dabei nicht vollkommen aufgenommene Schwefeldioxyd wird einem zweiten Ansatz zugeleitet.

Das bei der Umsetzung in gut kristalliner, leicht auswaschbarer Form anfallende Calciumsulfat wird abfiltriert und mit wenig Wasser nachgewaschen. Als klares Filtrat erhält man eine Natriumbisulfitlauge, die noch geringe Mengen Calciumbisulfit enthält, zu deren Entfernung man kurz aufkocht und filtriert. Man erhält so insgesamt 140 Raumteile Filtrat mit einem Gehalt von 55,6 Gewichtsteilen Natriumbisulfit entsprechend einer Ausbeute von 95%, berechnet auf die eingesetzte Menge Natriumsulfat. Die Lösung enthält 3,9 g/Mol Bisulfit im Liter. Sie kann durch Verdünnung mit Wasser auf die zur Herstellung von hydroxylamindisulfosaurem Natrium gebräuchliche Konzentration von 3,5 g/Mol Natriumbisulfit im Liter eingestellt werden.

Die frisch gefällte Gipspaste wird mit einer konzentrierten wässerigen

Lösung von  
mit Schwefel  
Dann wird  
Sulfit  
fat mit  
die in  
Beginn  
befrei  
fat

Pa  
d



Lösung von Ammonsulfit, die durch Sättigung einer Ammoniaklösung mit Schwefeldioxyd erhalten wurde, zwei Stunden auf 100° erhitzt. Dann wird von dem abgeschiedenen Calciumsulfit abfiltriert. Das Sulfit wird für den nächsten Ansatz zur Umsetzung von Natriumsulfat mit Calciumsulfit und schwefeliger Säure verwendet, während die in einer 96%igen Ausbeute anfallende Ammonsulfatlösung bis zum Beginn der Kristallisation eingeengt und die von dem Ammonsulfat befreite Mutterlauge als Vorlage für die Umsetzung von Calciumsulfit mit Ammoniak und schwefeliger Säure benutzt wird.

Patentansprüche. 1.) Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin durch Umsetzung von Alkalinitrit mit Alkalibisulfit, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Verseifung von hydroxylamindisulfosaurem Alkali als Nebenprodukt anfallende Alkalisulfat mit Calciumsulfit und Schwefeldioxyd zu Alkalibisulfit und Calciumsulfat umgesetzt und das Alkalibisulfit der Hydroxylaminherstellung wieder zugeführt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das nach dem Verfahren nach Anspruch 1 anfallende Calciumsulfat mit Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfat und Calciumsulfit umgesetzt und das letztere zur Umsetzung von Alkalisulfat nach Anspruch 1 verwendet wird.

078

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Pat. Z. 7.750.25 Tel./125 Frankfurt a. Main

Dr. W/F.1343

BAG Target

Krefeld-Uerdingen, den 11. Mai 1943

3414 30/4.17

## Verfahren zur Herstellung von N-Arylurethanen.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von N-Arylurethanen.

Es ist bekannt, dass tertiäre aliphatische Amine mit Chlorameisensäureestern zu quartären Ammoniumsalzen zusammentreten, die beim Erhitzen in Urethan und Alkylchlorid zerfallen. Tertiäre aromatische Amine vermögen hingegen derartige quartäre Ammoniumsalze nicht zu bilden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass solche tertiäre aromatische Amine, die mindestens eine Alkylgruppe am Stickstoff führen, beim Erhitzen mit Chlorameisensäureestern trotz des Ausbleibens der Ammoniumsalzbildung glatt in Urethane unter Abspaltung von Alkylchlorid übergehen.

Unter den tertiären aromatischen Aminen, die als Ausgangsstoff für die Herstellung von Urethanen nach dem vorliegenden Verfahren Verwendung finden können, seien z.B. genannt: Dimethyl-, Diäthyl-, Diisobutyl- und Methyläthylanilin, Dimethyl- $\alpha$ -naphthyl-, Methyl-di(phenyl)-, N-Butyl-di(phenyl)- und i-Hexyl-di(phenyl)-amin usw.

Ein besonderer Vorteil des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß es danach möglich ist, die bei der Alkylierung primärer aromatischer Amine zur Gewinnung von sekundären Aminen für die Urethanherstellung neben den sekundären Aminen anfallenden tertiären Amine ebenfalls der Umsetzung mit Chlorameisensäureester zugänglich zu machen, sodass das rohe Alkylierungsgemisch ohne weiteres für die Urethanherstellung Verwendung finden kann.

Als Chlorameisensäureester sind sowohl die der aliphatischen als auch die der aromatischen oder fettaromatischen Reihe für das vorliegende Verfahren geeignet, so z.B. Chlorameisensäureäthyl-, -propyl-, -i-butyl-, -i-hexyl-, -phenyl-, - $\alpha$ -naphthyl- und -benzylester, Dichlorameisensäureester des Äthylenglykols, 1,2-Propylenglykols, 1,3-Propylenglykols, 1,4-Butylenglykols, 1,6-Hexandiols und 2-Methyl-1,6-hexandiols.

078t

Die neben den Urethanen anfallenden Alkylchloride besitzen einen bemerkenswert hohen Reinheitsgrad, sodass das vorliegende Verfahren auch dazu dienen kann, reine Alkylchloride in technisch einfacher Weise herzustellen.

Beispiel 1. 313 Gewichtsteile Chlorameisensäurephenylester werden mit 242 Gewichtsteilen Dimethylanilin unter Rückfluss 5 Stunden auf 160-180° erhitzt. In einer dem Rückflusskühler angeschlossenen Tiefkühlvorlage werden dabei 80 Gewichtsteile des bei dieser Reaktion abgespaltenen Chlormethyls aufgefangen. Nach dem Auswaschen der basischen Bestandteile des Reaktionsproduktes mit verdünnten Säuren wird der N-Phenyl-N-methyl-carbaminsäurephenylester durch Destillation unter vermindertem Druck gewonnen. Der Ester geht bei 7 mm Quecksilberdruck von 176-181° als ein farbloses Öl über, das beim Erkalten zu einer weissen, festen Masse, die von 48-54° schmilzt, erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Ligroin kann das Rohprodukt weiter gereinigt werden. Der Schmelzpunkt steigt hierbei auf 59°. Die Ausbeute beträgt 367 Gewichtsteile.

Beispiel 2. 313 Gewichtsteile Chlorameisensäurephenylester und 298 Gewichtsteile Diäthylanilin werden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben zur Umsetzung gebracht. In der Tiefkühlvorlage werden dabei 98 Gewichtsteile Äthylchlorid gewonnen. Der N-Phenyl-N-äthyl-carbaminsäurephenylester kann in der üblichen Weise isoliert werden. Er geht bei 6 mm Quecksilberdruck von 175-179° als ein hellgelbes Öl über, das zu einer weissen, halbfesten Masse, die von 30-34° schmilzt, erstarrt. Durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther steigt der Schmelzpunkt auf 55-56°. Die Ausbeute beträgt 361 Gewichtsteile.

Analyse:

Gefunden:	C=74,90%	H=6,49%	N=5,81%
Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N:	C=74,70%	H=6,26%	N=5,81%

Beispiel 3. 366 Gewichtsteile Di-(phenyl)-methylamin und 313 Gewichtsteile Chlorameisensäurephenylester werden 9 Stunden, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf 200° erhitzt. Der Tiefkühlvorlage können nach dieser Zeit 68 Gewichtsteile Chlormethyl entnommen werden. Durch Destillation unter vermindertem Druck und anschliessende Kristallisation aus Alkohol erhält man 189 Gewichtsteile N,N-Di-(phenyl)-carbaminsäurephenylester von Schmelzpunkt 105°.

Beispiel 4.  
Chlorameisensäure  
160° erhitzt  
erhält man  
hellgelbe  
Substanz  
Analyse

Gefunden  
Berechnet für  
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N

Pa  
d



tzen einen  
de Ver-  
echnisch

ester wer-  
ass 5 Stun-  
ngeschlos-  
bei dieser

n Aus-  
mit  
phenyl-  
n. Der  
farbloses  
die von  
roin kann  
zeigt

und  
wie  
fkühl-  
Der  
n  
175-  
sten  
ren  
z-

fe-  
nen  
rch

Beispiel 4. 81 Gewichtsteile Dimethylanilin und 120 Gewichtsteile Chlorameisensäureisohexylester werden 8 Stunden unter Rückfluss auf 160° erhitzt. Bei der in der üblichen Weise vorgenommenen Aufarbeitung erhält man den N-Phenyl-N-methyl-carbaminsäure-isohexylester als ein hellgelbes Öl vom Kp<sub>10 mm</sub> 152-160°, das keine Neigung zur Kristallisation zeigt. Die Ausbeute beträgt 53 Gewichtsteile.

Analyse:

Gefunden:	C=72,02%	H=9,16%	N=6,17%
Berechnet für			
C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N:	C=71,6%	H=9,03%	N=5,96%

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von N-Arylurethanen, dadurch gekennzeichnet, dass man Chlorameisensäureester mit solchen tertiären aromatischen Aminen, die mindestens eine Alkylgruppe am tertiären Stickstoffatom führen, umsetzt.

078

# I. I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt a. Main

Dr. W/F. 1344

Krefeld-Uerdingen, den 12. Mai 1943

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten.

BAG Target

3414 30/4=17

Es ist bekannt, carbocyclische und heterocyclische Aldehyde bzw. Ketone mit Verbindungen, die eine aktive Methyl- oder Methylengruppe führen, zu Äthylenderivaten zu kondensieren. Als wirksamste Kondensationsmittel gelten für diese Umsetzung basische Mittel, wie z.B. Natriumäthylat und Piperidin sowie Säuren und deren Anhydride, so z.B. Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Sulfondiamid (Diamid der Schwefelsäure) und am Stickstoff substituierte Sulfondiamide besonders wirksame Kondensationsmittel für diese Umsetzung sind. In Gegenwart von Sulfondiamid verläuft die Kondensation in der Regel bedeutend schneller als unter dem Einfluss der für diesen Zweck bekannten Kondensationsmittel. Die Wirksamkeit des Sulfondiamids ist so gross, dass es mit dessen Hilfe gelingt, auch nur sehr schwach aktivierte Methyl- oder Methylengruppen enthaltende Verbindungen, die mit den bisher gebräuchlichen Kondensationsmitteln nicht zur Umsetzung zu bringen sind, mit aromatischen und heterocyclischen Aldehyden zu kondensieren.

Die Kondensation wird zweckmässig in der Weise durchgeführt, dass man die Reaktionsteilnehmer in vorzugsweise äquimolaren Mengen in Gegenwart mindestens einer solchen Menge Sulfondiamid, die der bei der Kondensation sich bildenden Wassermenge äquivalent ist, erhitzt. Dabei können Verdünnungsmittel für die Reaktionsteilnehmer Verwendung finden.

Unter den als Ausgangsstoffe für das vorliegende Verfahren geeigneten aktive Methyl- oder Methylengruppen führende Verbindungen seien z.B. genannt: Nitromethan, Essigsäure, Acetonitril, Aceton, Malonsäure, Acetessigsäureester, Cyanessigsäure, Crotonsäure,  $\alpha$ -Cyanocrotonsäure, Sorbinsäure,  $\alpha$ -Cyanosorbinsäure, Acetondicarbonsäure, Sulfoessigsäure, Nitroessigsäure, Phenylessigsäure, o-, m- und p-Nitrophenylessigsäure, Benzylcyanid, o-, m- und p-Tolunitril, o-, m- und p-Nitrotoluol, 2,4-Dinitrotoluol, Cyclohexanon, Chinolin, Chinolin, Lepidin, Methylphenylpyrazolon, 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin und 1-Methyl-2-

078t

methylen-1,2-dihydrobenzthiazol.

Als Aldehyde eignen sich z.B.: Benzaldehyd, o-, m- und p-Chlorbenzaldehyd, Anisaldehyd, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Resorcydaldehyd,  $\alpha$  und  $\beta$ -Naphthaldehyd, o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd, p-Aminobenzaldehyd, p-Diäthylaminobenzaldehyd, 2,2-Diphenylacrolein, 2,2-Dianisylacrolein, Furfurol, N-Phenyl-pyrrol-2-aldehyd, 1-Methyl-2-phenyl-indol-3-aldehyd und 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin- $\omega$ -aldehyd, als Ketone kommen z.B. in Betracht: Cyclohexanon, Acetophenon, p-Methoxy-acetophenon, p-Amino-acetophenon, Äthyl-phenylketon, 1-Methyl-2-phenyl-3-acetylundol und 1,3,3-Trimethyl-2-methylen- $\omega$ -acetylundolin.

Unter den anstelle von Sulfondiamid als Kondensationsmittel geeigneten Substitutionsprodukten des Sulfondiamids seien z.B. genannt: N-Methyl-, N-Dimethyl-, N,N'-Dimethyl-, N-Äthyl-, N-Äthyl-N-methyl-, N-Butyl-, N-Dibutyl-, N-Isohexyl-, N-Di-isoheptyl-, N-n-Dodecyl-, N-Cyclohexyl- und N-Dicyclohexylsulfondiamid, Pyrrolidyl-N-, Piperidyl-N- und Morpholyl-N-sulfamid, Phenyl-, N-(Chlorphenyl)- und N-(Oxyphenyl)-sulfondiamid.

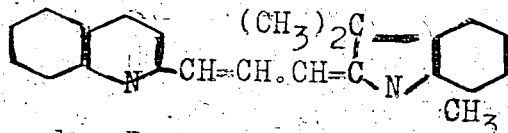
Als Verdünnungsmittel können für die Umsetzung z.B. Dioxan, Formamid, Acetamid, Äthylacetamid, Urethylan, Urethan und Methylcarbamidsäuremethylester verwendet werden.

Beispiel 1. 10,6 Gewichtsteile Benzaldehyd werden mit 11 Gewichtsteilen Cyanessigsäureäthylester vermischt; in die auf 140° erhitzte Mischung gibt man unter gutem Röhren 20 Gewichtsteile Sulfondiamid, worauf noch etwa 1/2 Stunde auf 150° erhitzt wird. Bald nach Zugabe des Diamids macht sich die Wasserabspaltung durch Aufschäumen des Reaktionsgemisches bemerkbar. Nach dem Erkalten wird das Gemisch mit Methanol extrahiert und der gebildete Benzylidencyanessigester durch Abdampfen des Methanols isoliert. Die Ausbeute beträgt etwa 18 Gewichtsteile.

Beispiel 2. 14 Gewichtsteile  $\alpha$ -Cyanocrotonsäure-butylester werden zusammen mit 25 Gewichtsteilen 2,2-Dianisylacrolein und 20 Gewichtsteilen Sulfondiamid 1/4 Stunde unter lebhaftem Röhren auf 150° erhitzt. Die Mischung färbt sich intensiv gelb. Das bei der Kondensation gebildete Wasser wird unter vermindertem Druck aus dem Gemisch abdestilliert. Nach dem Erkalten wird das gebildete 1,1-Dianisyl-6-cyan-6-carbäthoxy-hexatrien aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion mit Äthanol gewonnen. Die Ausbeute beträgt 25 Gewichtsteile.

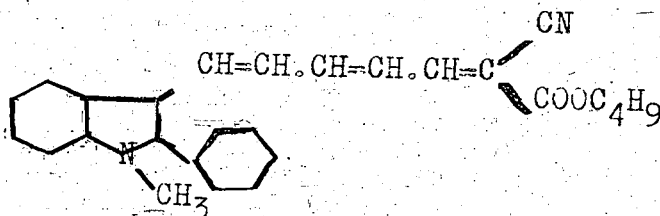
lässt  
tion  
von  
Be  
wi  
G

p-Chlor-  
yd, Resor-  
nzalde-  
Diphe-  
rol-  
rimethyl-  
etracht:  
-aceto-  
und



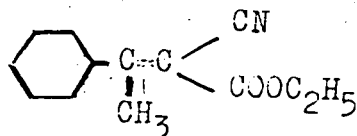
lässt sich aus dem Reaktionsgemisch nach Verdünnen mit Wasser, Extraktion mit Benzol und Einengen der benzolischen Lösung in einer Ausbeute von 24 Gewichtsteilen gewinnen.

Beispiel 7. 20 Gewichtsteile  $\alpha$ -Cyansorbinsäurebutylester und 20 Gewichtsteile 1-Methyl-2-phenylindol-3-aldehyd werden zusammen mit 25 Gewichtsteilen N-Dicyclohexylsulfondiamid 1/2 Stunde auf 140-150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich intensiv rotorange. Nach dem Erkalten wird es mit Benzol extrahiert. Aus der benzolischen Lösung kristallisiert nach Abdampfen der grössten Menge Lösungsmittel das Kondensationsprodukt der Konstitution:



in Form metallisch glänzender roter Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt etwa 30 Gewichtsteile.

Beispiel 8. 11 Gewichtsteile Acetophenon werden mit 11 Gewichtsteilen Cyanessigsäureäthylester und 16 Gewichtsteilen Piperidyl-N-sulfonamid eine Stunde auf 160-170° erhitzt. Nach dem Erkalten lassen sich aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck 7 Gewichtsteile des Kondensationsproduktes der Konstitution:

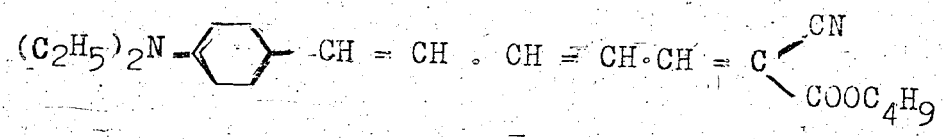


gewinnen.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus carbocyclischen oder heterocyclischen Aldehyden bzw. Ketonen und Verbindungen, die eine aktive Methyl- oder Methylengruppe führen, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation in Gegenwart von Sulfondiamid oder am Stickstoff substituierten Sulfondiamiden durchgeführt wird.

0790

Beispiel 3. 20 Gewichtsteile  $\alpha$ -Cyansorbinsäurebutylester und 17 Gewichtsteile Diäthylaminobenzaldehyd werden in 40 Gewichtsteilen Äthylacetamid gelöst. In die auf 130° erhitzte Lösung gibt man 30 Gewichtsteile Cyclohexyl-sulfondiamid und heizt die Mischung noch etwa 1/2 Stunde auf 130-140°. Allmählich scheidet sich aus der Lösung eine wässrige Phase ab, wobei sich das Gemisch tief schwarzrot färbt. Nach dem Erkalten wird die Mischung mit dem gleichen Volumen Äthanol verdünnt, worauf sich nach einigem Stehen der gebildete Farbstoff der Formel:



in Form stahlblau glänzender Kristallnadeln abscheidet. Die Ausbeute beträgt etwa 30 Gewichtsteile.

Beispiel 4. Zu einer Lösung von 14 Gewichtsteilen m-Nitrotoluol und 17 Gewichtsteilen p-Diäthylaminobenzaldehyd in 40 Gewichtsteilen Äthylacetamid, die auf 150° erhitzt wird, gibt man 30 Gewichtsteile Sulfondiamid. Nach längerem Erhitzen beginnt das Reaktionsgemisch sich gelb zu färben, wobei das sich bildende Reaktionswasser zusammen mit Reaktionsprodukten aus der Lösung ausgeschieden wird. Nach 2-3stündigem Erhitzen lässt man das Gemisch erkalten. Man extrahiert dann mit verdünnter Salzsäure. Aus der salzsäuren Lösung lässt sich nach dem Ausfällen mit Natronlauge und Abtrennen des nicht umgesetzten Aldehyds das gebildete 3-Nitro-4'-diäthylaminostilben in einer Ausbeute von etwa 8 Gewichtsteilen gewinnen.

Beispiel 5. Wie in Beispiel 4 beschrieben kondensiert man 14 Gewichtsteile p-Nitrotoluol mit 14 Gewichtsteilen Anisaldehyd in Gegenwart von 20 Gewichtsteilen Sulfondiamid.

Das Reaktionsgemisch wird zur Entfernung von Nitrotoluol und Anisaldehyd unter vermindertem Druck destilliert. Aus dem Destillationsrückstand erhält man durch Extraktion mit Äthanol 9 Gewichtsteile 4-Nitro-4'-methoxystilben.

Beispiel 6. 14 Gewichtsteile Chinoldin werden zusammen mit 20 Gewichtsteilen 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin-2-aldehyd in 50 Gewichtsteilen Äthylacetamid gelöst. Nach Zugabe von 25 Gewichtsteilen Sulfondiamid wird das Gemisch auf 150-160° erhitzt. Nach kurzer Zeit färbt es sich intensiv gelbbraun. Die Kondensation ist nach 1/4 Stunde beendet. Das Gemisch wird nach dem Erkalten mit Äthanol verdünnt.

079



# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt. Z.  
Einger.

Frankfurt a. Main

B.A.G. Target

3414 30/4.17

Dr. W/F. 1345

Krefeld-Uerdingen, den 14. Mai 1943

## Verfahren zur Herstellung von Kohlensäureestern.

Es ist bekannt, gemischte Kohlensäureester, die sich von Phenolen und aliphatischen Alkoholen ableiten, durch Umsetzung von Phenolen mit Chlorameisensäureestern aliphatischer Alkohole in Gegenwart indifferenten organischer Lösungsmittel, wie Diäthyläther oder Benzol unter Zusatz von Chlorwasserstoff bindenden Mitteln, wie z. B. Alkalien, herzustellen.

Es wurde nun gefunden, dass man gemischte Kohlensäureester von Phenolen in technisch einfacher Weise und bemerkenswert guter Ausbeute erhält, wenn man die Umsetzung von Chlorameisensäureestern aliphatischer oder fettaromatischer Alkohole mit Phenolen in Gegenwart von Chlorwasserstoff bindenden Mitteln, wie z. B. Alkalihydroxyd oder -carbonat, Erdalkalihydroxyd oder -carbonat und Pyridin in wässriger Lösung oder Suspension durchführt, sodass sich also die Anwendung organischer Lösungsmittel bei dieser Umsetzung erübrigt. Dabei tritt trotz der leichten Verseifbarkeit der Chlorameisensäureester durch wässrige Lösungen oder Suspensionen der vorerwähnten Art überraschenderweise eine Verseifung des Chlorameisensäureesters in nennenswertem Umfang nicht ein.

Für die Herstellung der gemischten Chlorameisensäureester nach dem vorliegenden Verfahren können z. B. die Chlorameisensäureester des Methanols, Äthanols, Butanols, i-Hexyl-, i-Heptyl-, n-Dodecyl-, n-Octadecyl- und Benzylalkohols, die Bis- und Polychlorameisensäureester mehrwertiger Alkohole, z. B. des Äthylenglykols, 1,4-Butylenglykols und Glycerins Verwendung finden.

Diese Chlorameisensäureester können z. B. mit Phenol, Kresol, Xylenol, Chlorphenol, Brenzkatechin, Äthylbrenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon kondensiert werden.

Die Umsetzung tritt in der Regel bereits bei Raumtemperatur ein und kann gegebenenfalls durch Erhitzen gefördert werden.

Die Kondensationsprodukte können z. B. als Zwischenprodukte zur Herstellung von Arzneimitteln Verwendung finden.

0792

Beispiel 5 275 Gewichtsteile eines Eis, braunkohlenschwefelwässern  
erhältlichen Gemisches, das neben etwa 30% Brenzkatechin etwa 70% Alkyl-  
brenzkatechin enthält, werden <sup>in</sup> 1200 Gewichtsteilen einer 20%igen Natron-  
lauge gelöst. In diese Lösung trägt man bei 5-10° unter Rühren und  
Eiskühlung 1100 Gewichtsteile des in Beispiel 3 angewandten Chloramei-  
sensäure-isoheptylestere ein. Das Reaktionsgemisch wird nach beendetem  
Eintragen noch 6 Stunden bei Zimmertemperatur gut verrührt. Die abge-  
schiedene Ölschicht wird mit Wasser gewaschen und unter vermindertem  
Druck destilliert. Das Gemisch der isomeren Di-isoheptylcarbonate des  
Brenzkatechins bzw. seiner Homologen siedet bei 2 mm Quecksilberdruck  
von 202-230°. Die Ausbeute beträgt 665 Gewichtsteile.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von gemischten Kohlen-  
säureestern aus Phenolen und Chlorameisensäureestern aliphatischer  
oder fettaromatischer Alkohole in Gegenwart Chlorwasserstoff bindender  
Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in wässriger Lösung  
bzw. Dispersion vorgenommen wird.

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Abt. Z. 7.75.207 12/12/125 Frankfurt a. Main BAG Target  
Einger. 21.5.43 3414 30/4.17

Dr. W./F. 1346

Krefeld-Uerdingen, den 29. Mai 1943

## Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen des Sulfondiamids.

Es wurde gefunden, dass Sulfondiamid (Diamid der Schwefelsäure) oder N-substituierte Sulfondiamide, die mindestens noch ein substituierbares Wasserstoffatom am Stickstoff aufweisen, durch Einwirkung von acylierenden Mitteln, wie z.B. Säurechloriden oder -anhydriden in glatter Weise in Acylabkömmlinge des Sulfondiamids übergeführt werden können.

Ausser Sulfondiamid können z.B. N-Methyl-, N-Dimethyl-, N,N'-Dimethyl-, N-Äthyl-, N-Äthyl-N-methyl-, N-Butyl-, N-Dibutyl-, N-Isohexyl-, N-Di-isohexyl-, N-n-Dodecyl-, N-Cyclohexyl- und N-Dicyclohexylsulfondiamid, Pyrrolidyl-N-, Piperidyl-N- und Morpholyl-N-sulfamid, N-Phenyl-, N-(Chlorphenyl)- und N-(Oxyphenyl)-sulfondiamid nach dem vorliegenden Verfahren acyliert werden.

Als acylierende Mittel eignen sich z.B. Säurechloride, wie Acetylchlorid, Propionylchlorid, Butyrylchlorid, Stearylchlorid, Malonylchlorid, Benzoylchlorid, o-, m- oder p-Chlorbenzoylchlorid, o-, m- oder p-Nitrobenzoylchlorid, Zimtsäurechlorid, Hexahydrobenzoesäurechlorid, Nikotinsäurechlorid, Methansulfochlorid, Toluolsulfochlorid, oder Säureanhydride, wie Essigsäure-, Propionsäure-, Buttersäure-, Stearinsäure-, Bernsteinsäure- und Benzoessäureanhydrid.

Die Umsetzung kann durch Zusatz von säurebindenden Mitteln, wie Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Natriumcarbonat, Triäthylamin und <sup>Piperidin</sup> Piperidin, gefördert werden. Falls die Löslichkeitsverhältnisse der Reaktionsteilnehmer es ermöglichen, kann die Umsetzung unter Anwendung eines inerten Lösungsmittels in homogener Phase durchgeführt werden. Als derartige Lösungsmittel können z.B. Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Stearinsäure, Äther, wie Diäthyläther, Dibutyläther und Dioxan, sowie Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon und Cyclohexanon Anwendung finden.

Die acylierten Sulfondiamide können z.B. als Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen oder Arzneimitteln dienen.

Nach d  
wicht  
lisi  
ist  
An  
B

Beispiel 1. Zu einer auf 70° erhitzten Lösung von 48 Gewichtsteilen Sulfondiamid in 102 Gewichtsteilen Eisessig gibt man im Laufe von 30 Minuten 102 Gewichtsteile Essigsäureanhydrid. Dann rührt man bei dieser Temperatur noch etwa 3 Stunden. Der beim ~~Abdestillieren~~ <sup>Abdestillieren</sup> des Reaktionsgemisches ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so 70 Gewichtsteile Reaktionsprodukt in Form langer farbloser Nadeln, die bei 153-154° unter Zersetzung schmelzen. Auf Grund der Analyse ist das Acylierungsprodukt als Diacetylsulfondiamid anzusprechen.

Analyse:

Berechnet für $C_4H_8O_4N_2S$ (180):	C=26,7%	H=4,4%	N=15,5%
Gefunden:	C=27,1%	H=4,4%	N=15,6%

Beispiel 2. Eine Lösung von 96 Gewichtsteilen Sulfondiamid und 300 Gewichtsteilen Buttersäure wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit 320 Gewichtsteilen Buttersäureanhydrid umgesetzt. Das Reaktionsprodukt (210 Gew.T.) kristallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 155-156° unter Zersetzung schmelzen. Auf Grund der Analyse ist das Produkt als Butyrylsulfondiamid anzusprechen.

Analyse:

Berechnet für $C_8H_{16}O_4N_2S$ (236):	C=40,6%	H=6,8%	N=11,8%	S=13,6%
Gefunden:	C=41,1%	H=6,8%	N=12,2%	S=13,7%

Beispiel 3. Eine Mischung von 48 Gewichtsteilen Sulfondiamid und 54 Gewichtsteilen Buttersäurechlorid wird 40 Minuten bei 80-100° gerührt. Dabei tritt heftige Chlorwasserstoffentwicklung ein. Das anfallende Reaktionsprodukt (75 Gew.T.) kristallisiert aus Wasser in langen Nadeln, die bei 143-144° unter Zersetzung schmelzen. Das Produkt ist auf Grund der Analyse als Monobutyrylsulfondiamid anzusprechen.

Analyse:

Berechnet für $C_4H_{10}O_3N_2S$ (166):	C=28,9%	H=6,0%	N=16,9%
Gefunden:	C=29,1%	H=6,1%	N=17,2%

Beispiel 4. Eine Lösung von 48 Gewichtsteilen Sulfondiamid, und 70 Gewichtsteilen Benzoylchlorid in 150 Gewichtsteilen Dioxan wird zwei Stunden unter langsamem Durchleiten eines Stickstoffstromes auf 85-100° erwärmt. Dabei tritt heftige Chlorwasserstoffabspaltung ein.

079t

Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Dioxans erhält man 84 Gewichtsteile eines kristallinen Niederschlages, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 161-162° schmilzt. Auf Grund der Analyse ist das Reaktionsprodukt als Monobenzoylsulfondiamid anzusprechen.

Analyse:

Berechnet für  $C_7H_8O_3N_2S$  (200): C=42,0% H=4,0% N=14,0%

Gefunden: C=42,2% H=4,1% N=14,3%

Beispiel 5. Ein Gemisch von 51 Gewichtsteilen Monobutylsulfondiamid, hergestellt nach Beispiel 1 des Patentes ... (Patentanmeldung I. 73 658 IVc/12 o) und 59 Gewichtsteilen p-Chlorbenzoylchlorid wird eine Stunde auf 105-110° erhitzt. Nach beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wird der ausfallende Niederschlag mit Äther gewaschen und getrocknet. Man erhält so 90 Gewichtsteile eines Produktes, das aus 50%igem Alkohol in langen bei 183-184° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Auf Grund der Analyse ist das Produkt als Butyl-p-chlorbenzoylsulfondiamid anzusprechen.

Analyse:

Berechnet für  $C_{11}H_{15}O_3N_2SCl$  (290,5): C=45,5% H=5,2% N=9,6% Cl=12,2%

Gefunden: C=46,0% H=5,3% N=9,7% Cl=12,6%

Beispiel 6. Ein Gemisch von 45 Gewichtsteilen Monocyclohexylsulfondiamid, hergestellt nach Beispiel 3 des Patentes ... (Patentanmeldung I. 73 658 IVc/12 o) und 35 Gewichtsteilen Benzoylchlorid wird wie in Beispiel 5 beschrieben zur Umsetzung gebracht. Das Reaktionsprodukt schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 187-188°. Nach der Analyse ist das Produkt als Monocyclohexylbenzoylsulfondiamid anzusprechen.

Analyse:

Berechnet für  $C_{13}H_{17}O_3N_2S$  (281): C=55,3% H=6,4% N=9,9%

Gefunden: C=55,7% H=6,7% N=10,2%

Beispiel 7. Eine Mischung von 40 Gewichtsteilen Piperidylsulfondiamid, hergestellt nach Beispiel 5 des Patentes ... (Patentanmeldung I. 73 658 IVc/12 o) und 35 Gewichtsteilen Benzoylchlorid wird wie in Beispiel 5 beschrieben zur Umsetzung gebracht. Das Reaktionsprodukt

079t

(65 Gew.T.) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 146-147°. Auf Grund der Analyse ist das Produkt als Piperidylbenzoylsulfondiamid anzusprechen.

Analyse:

Berechnet für  $C_{12}H_{16}O_3N_2S$  (268): C=53,7%    H=6,0%    N=10,5%

Gefunden: C=53,6%    H=6,1%    N=10,0%

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen des Sulfondiamids, dadurch gekennzeichnet, dass Sulfondiamid oder ein N-substituiertes Sulfondiamid, das mindestens noch ein substituierbares Wasserstoffatom am Stickstoff aufweist, mit einem acylierenden Mittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und/oder eines säurebindenden Stoffes, umgesetzt wird.

079

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt a. Main

Dr. W/F. 1337

Krefeld-Uerdingen, den 13. April 1943

Akt. Z. 24 835 IVc/392

BAG Target

Einger. 15. 4. 43

3414 30/4.17

## Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Polykondensationsprodukte.

Es ist bekannt, die durch Umsetzung von Carbamidsäureäthylester mit metallischem Natrium erhaltene Natriumverbindung mit Chlorkohlensäureäthylester zur monomolekularen Ammoniakdi- und -tricarbonsäureestern zu kondensieren.

Es wurde nun gefunden, dass man wertvolle stickstoffhaltige Polykondensationsprodukte erhält, wenn man die Alkalimetallverbindungen von Carbamidsäureestern mit organischen Verbindungen umsetzt, die mindestens 2 reaktionsfähige Halogenatome enthalten.

Unter den als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polykondensationsprodukte geeigneten organischen Verbindungen mit mindestens 2 reaktionsfähigen Halogenatomen seien z.B. genannt: die Bis- und Polychlorkohlensäureester von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. die Bischlorkohlensäureester des Äthylenglykols, Butylenglykols, Hexamethylenglykols und 2-Methyl-hexamethylenglykols, die Trichlorkohlensäureester des 1,2,4-Butantriols und 1,3,5-Hexantriols, die Chloride von mehrbasischen Carbonsäuren, wie z.B. Phosgen, Oxalylchlorid, Bernsteinsäuredichlorid, Adipinsäuredichlorid und Sebazinsäuredichlorid, die Bischlormethyläther von Glykolen, wie z.B. von Butylenglykol, Hexamethylenglykol, Dekamethylenglykol usw.

Als Carbamidsäureester können in Form ihrer Alkalimetallverbindungen z.B. Verwendung finden: der Carbamidsäureester des Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl- und Hexylalkohols, sowie die Biscarbamidsäureester des Äthylen-, Butylen- und Hexamethylenglykols.

Die Kondensation wird vorzugsweise so durchgeführt, dass die Alkalimetallverbindungen der Carbamidsäureester in einem inerten Lösungsmittel aufgeschlämmt werden. In diese Aufschlämmlung lässt man unter kräftigem Rühren die Halogenverbindung, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel gelöst, einlaufen. Dabei trägt man dafür Sorge, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches möglichst unter 100° bleibt. Als inerte Lösungsmittel kommen für diesen Zweck z.B. in Frage: aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Hexan, Heptan und Octan, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol, Toluol und Xylol, Alkyläther, wie z.B.

079t

Diäthyläther, Diisopropyläther, Diäthyläthylenglykoläther, cyclische Äther, wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan usw.

Die erhaltenen Polykondensationsprodukte sind hochviskose Öle bis gummiartige feste Massen. Die letzteren können z.B. für die Herstellung von Überzügen auf Werkstoffen der verschiedensten Art, wie Metallen und Holz, Verwendung finden. Die hochviskosen Öle eignen sich z.B. als Imprägniermittel für Textilien.

Beispiel 1. Zu einer Aufschlammung von 110 Gewichtsteilen Natriumurethan in 700 Gewichtsteilen Diäthyläther lässt man 130 Gewichtsteile Äthylenglykolschlorkohlensäureester unter kräftigem Rühren derart zulaufen, dass das Reaktionsgemisch im ständigen Sieden bleibt. Anschliessend wird die Mischung noch etwa 1-Stunde zum Sieden erhitzt. Hierauf trennt man das Natriumsalz von der Ätherlösung ab. Es wird durch mehrfaches kräftiges Auswaschen mit heissem Wasser hydrolysiert und vom Kochsalz befreit. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck erhält man ein farbloses, gummiartig plastisches Kondensationsprodukt, das in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und unschmelzbar ist. Aus der Ätherlösung lässt sich noch ein weiterer Anteil Kondensationsprodukt in Form eines hochviskosen farblosen äther- und benzollöslichen Öles gewinnen.

Beispiel 2. 110 Gewichtsteile Natriumurethan werden wie in Beispiel 1 beschrieben mit 150 Gewichtsteilen 1,4-Butylenglykolschlorkohlensäureester umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch lässt sich durch Auswaschen des Niederschlags mit heissem Wasser ein gummiartig plastisches Kondensationsprodukt durch Einengen der ätherischen Lösung, ausserdem noch ein hochviskoses öliges Produkt isolieren.

Verwendet man anstelle von Natriumurethan die Natriumverbindung des Carbonsäurebutylesters, so erhält man Kondensationsprodukte, die in aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Benzol oder Toluol löslich sind.

Beispiel 3. 90 Gewichtsteile der Natriumverbindung des Carbonsäuremethylesters werden mit 400 Gewichtsteilen Benzol angekühlt und unter lebhaftem Rühren mit 160 Gewichtsteilen Äthyl-1,2-hexandiol-dichlorkohlensäureester versetzt, wobei

das reaktionsge  
das Gemisch no  
doppelten Vol  
zollische Lösl  
geengt. Nach  
chlorkohlen  
densations

Beispiel

than in

Führen

Reaktio

etwa 1

benzo

hint

sun

ses

li

s-

d

0795