

kommen decke, entspricht nicht den Tatsachen: meine Patente geben Einzelheiten an, die in den entgegengehaltenen Anmeldungen auch nur andeutungsweise nicht enthalten sind, die aber die Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen erst möglich machen.

6. Die Angabe des Consortiums, daß ihm Patente erteilt worden sind, deren Veröffentlichung ihrer Kriegswichtigkeit wegen unterblieben sei, läßt sich jetzt selbstredend nicht nachprüfen. Es läßt sich auch nicht beurteilen, ob diese Patente tatsächlich von Bedeutung sind. Jedenfalls geht, da das Verbot der Auslegung erst während des Krieges erlassen worden ist, daraus hervor, daß es sich um Patente handelt, welche erst während des Krieges, also, nachdem meine wichtigsten Patente, die das Problem in vollem Umfange gelöst haben, bereits bekannt geworden waren, eingereicht worden sind.

Dipl.-Ing. Nathan Grünstein.

Erwiderung.

(Eingeg. 2./1. 1919)

Zur Austragung von Patentstreitigkeiten halten wir zwar eine Zeitschrift nicht für den passenden Ort, wir möchten aber dem Wunsche des Einsenders nach einer eingehenderen sachlichen Erörterung im folgenden dadurch entsprechen, daß wir die Ansprüche der in Frage stehenden Patentanmeldungen einander gegenüberstellen. Es wird dadurch auch weiteren Kreisen eine Beurteilung dieser ja nicht uninteressanten Entwicklung eines Verfahrens möglich. Es handelt sich zunächst um das Verhältnis der ersten Anmeldung von Grünstein Nr. 250 356 vom 16./2. 1910 zu den älteren Anmeldungen von Dr. A. Wunderlich W 27 177 vom 9./2. 1907 und W 29 233 vom 16./6. 1907.

Wunderlich W 27 177 und W 29 233:

Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen durch Einwirkung von Mercurialsalzen und wässriger Schwefelsäure, darin bestehend, daß man Acetylen auf Mercurialsalze bei Gegenwart von wässriger Schwefelsäure unterhalb ihrer Siedetemperatur zweckmäßig bei niedrigen Temperaturen einwirken läßt.

Abänderung des durch Anmeldung W 27 177 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen durch Einwirkung von Mercurialsalzen in Gegenwart von wässriger Schwefelsäure, darin bestehend, daß man an Stelle von Schwefelsäure hier andere anorganische sowie organische Säuren einwirken läßt.

Grünstein Nr. 250 356:

1. Verfahren zur Darstellung von Aldehyd und dessen Kondensations- und Polymerisationsprodukten aus Acetylen durch Behandeln mit einer Lösung von Quecksilbersalz in Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei niedriger Temperatur, am besten bei 15—25°, jedoch nicht über 50° vornimmt.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Schwefelsäure eine andere Säure zum Lösen des Quecksilbersalzes benutzt, mit der Maßgabe jedoch, daß man Acetylen bei niedriger Temperatur einleitet, die Einleitung zeitweise unterbricht oder vermindert, die Lösung auf hohe Temperatur bringt, dann wieder unter Abkühlung Acetylen einleitet und so abwechselnd weiter verfährt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man der Quecksilbersalzlösung ein indifferentes Salz zusetzt, das imstande ist, den Aldehyd auszusalzen, in welchem Falle bei dem Verfahren nach Anspruch 2 unter Umständen die abwechselnde Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur wegfallen kann.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Quecksilbersalzlösung in Gegenwart eines in der reagierenden Salzlösung unlöslichen, flüssigen Stoffes wirken läßt, der auf den entstehenden Aldehyd reichlich lösend wirkt und sich mit ihm aus der wässrigen Schicht anreichert.

Daß Grünstein auf dieses Verfahren ein Patent erteilt worden ist, hat er dem Umstände zu verdanken, daß infolge eines Verschens die Wunderlichen Anmeldungen verfallen sind, die Auslegung derselben aber patentrechtlich nicht als Vorveröffentlichung gilt. Die anderen Grünsteinschen Acetaldehydpatente sind Zusatzpatente zu der oben zitierten Hauptanmeldung, welche letztere durch das Arbeiten unterhalb 50° gekennzeichnet ist. In

dieser Weise wird aber wohl von keiner Seite technisch gearbeitet, da das Verfahren diskontinuierlich ist und außer mehreren anderen Nachteilen besonders auch den besitzt, daß es wegen der Materialschwierigkeit praktisch unmöglich ist, die große bei dem Prozesse frei werdende Wärmemenge durch Kühlung abzuführen. Es ist uns nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen, diese technische Schwierigkeit zu überwinden, und wir haben den Kern des Verfahrens zum Gegenstand folgender Patentanmeldung gemacht:

Consortium C. 22 203 vom 27./7. 1912 (ausgelegt am 27./2. 1913):

Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen durch Einleiten in Lösungen von Quecksilbersalzen, dadurch gekennzeichnet, daß dauernd ein Überschuß von Acetylen durch den Reaktionsapparat und einen Apparat zur Kondensation oder Absorption des im Acetylen enthaltenen Acetaldehyds geleitet und das vom Aldehyd befreite Acetylen in den Reaktionsapparat zurückgeführt wird.

Darauf hat Grünstein die folgenden Ansprüche angemeldet:

Grünstein G. 41 765 vom 18./5. 1914 (Priorität Schweden 19./5. 1913 und 26./8. 1913):

1. Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd und seinen Polymerisationsprodukten durch Behandeln von Quecksilbersalzlösungen mit Acetylen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionstemperatur unterhalb der Kochtemperatur hält und außer dem in Reaktion tretenden Acetylen dauernd einen Überschuß von Acetylen durch die Reaktionsflüssigkeit leitet.
2. Abänderung des Verfahrens nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Acetylen in dem Überschuß durch ein Gemisch von Acetylen und anderen Gasen ersetzt. Die Übereinstimmung dieser beiden Anmeldungen springt in die Augen.

Durch dieses Verfahren ist die Aldehydsynthese erst praktisch ausführbar geworden. Die Beschwerdeabteilung des deutschen Patentamtes hat sich, wie wir in unserem Eingesandt Angew. Chem. 31, I, 220 [1918] bereits hervorgehoben hatten, auf den Standpunkt gestellt, daß dieses Verfahren durch die Veröffentlichung von Erdmann und Köthner (Z. anorg. Chem. 1898, 56) vorweggenommen sei und hat uns und natürlich erst recht Herrn Dipl.-Ing. Grünstein unter Verwerfung auch der von dem letzteren vorgebrachten Gründe das Patent versagt. In dieser Veröffentlichung wird nämlich mitgeteilt, daß beim Durchleiten von Acetylen durch eine heiße schwefelsaure Quecksilbersalzlösung Spuren von Aldehyd nachweisbar werden. Ein wie weiter Schritt aber in Wirklichkeit von dieser Veröffentlichung bis zur Durchführung eines technischen Verfahrens lag, beweist am besten der Umstand, daß erst 9 Jahre nach Erscheinen dieser Publikation das Wunderliche Patent angemeldet worden ist, dem überdies noch die Bedeutung des Acetylennüberschusses unbekannt war, und daß erst nach weiteren 9 Jahren von uns die erste Fabrik in Betrieb genommen werden konnte.

Herr Dipl.-Ing. Grünstein hat sich, wie er unter 2. und 3. ausführt, dem Patentamt gegenüber auf den Standpunkt gestellt, daß die Anwendung des Acetylennüberschusses bereits in seinem Patent Nr. 267 260 vom 10./3. 1910 (das die Verdrängung der vom ersten Stadium des Prozesses an in der Apparatur vorhandenen Luft zum Gegenstande hat) enthalten sei, und daß ihm daher eine Priorität uns gegenüber zukomme. Der Wert dieses Argumentes erhellt am besten aus der Tatsache, daß die Beschwerdeabteilung auf dasselbe in ihrem Beschuß über die Versagung der Grünsteinschen Anmeldung G. 41 765 überhaupt nicht eingegangen ist. Die für die vorliegende Frage gänzlich belanglosen Erteilungsakten des Patentes 267 260 sind uns übrigens erst im November 1917 zugänglich gemacht worden, was wir mit Rücksicht auf die Ausführungen des Herrn Dipl.-Ing. Grünstein unter 3. hervorheben möchten.

Die Bemerkung, daß „Erfindungen im Ausland leicht umgangen werden können“, berührt bei Herrn Grünstein eigentlich, da derselbe auch in Schweden vergeblich versucht hat, auf die Arbeitsweise G. 41 765 ein Patent zu erhalten, wogegen uns dort das entsprechende Verfahren geschützt wurde.

Wir halten hiermit unsererseits den Streitfall für genügend geklärt.

Consortium für elektrochemische Industrie
G. m. b. H., München.

[Zu A. 88.]