

G

A 22 d 16

3045

An die
Vereinigten Glasstoff
Fabriken - A.G.,
Teltow-Seehof/bei Berlin
Kantstr. 55.

Dr. Gien/Zd.
- F/St. -

Dr. Gr./Lr.
1433

11. August 1942.

Dicarbonsäuren.

Sie danken Ihnen für Ihre Schreiben von 24.6. und 5.8.1942 und teilen Ihnen mit, daß trotz der zur Zeit erschwerten Umstände unsere Arbeiten zur Herstellung brauchbarer Dicarbonsäuren unverändert fortgesetzt werden.

Sie hatten mit großem Interesse von Ihrem Bericht vom 24.6. Kenntnis genommen; mit Ihren Schlüssen aus der Untersuchung der aus 50%iger Salpetersäure umkristallisierten Säuregemische gehen wir nicht einig.

Der Unterschied zwischen Molekulargewicht und Äquivalentgewicht nimmt, wie Sie feststellen, in den höheren Fraktionen über das Verhältnis 1:2 zu.

Daraus geht hervor, daß in den höheren Fraktionen carboxyl-
führende Stoffe vertreten sind, sodaß statt der von Ihnen vermuteten Tri- oder Polycarbonsäuren andere Balliststoffe zu vermuten sind.

Bei der geradkettigen Konstitution der Ausgangs-Kohlenwasserstoffe erscheint und die Möglichkeit der Bildung von Tri- oder Polycarbonsäuren, die nur bei verzweigter Konstitution denkbar sind, wenig wahrscheinlich.

Aus der Untersuchung Ihrer einzelnen Kristallite und der daraus gewonnenen Dianinsalze gewinnen wir den Eindruck, daß sich durch die dargelegten Fraktionen Verunreinigungen

bemerkbar machen, deren Natur wir zur Zeit aufzuklären versuchen. Die ursprüngliche Annahme, daß es sich um ungesättigte Dicarbonsäuren handelt, scheint uns nicht mehr gerechtfertigt, da wir weder durch Hydrierung noch durch Ausführung von Jodzahlen die Anwesenheit von Doppelbindungen nachweisen konnten.

Über die Natur der einzelnen Bestandteile des Ihnen gelieferten Säuregemisches haben wir auf dem Wege über die getrennt destillierbaren Diäthylester nähere Anhaltspunkte gewonnen.

Die Destillation der Diäthylester und ihre Untersuchung ergab folgendes:

Fraktion 1:	104-110°C/13mm Hg	5,7%	V.Z. 659	theor. V.Z. d. Bernstein-	säureesters	644	
Fraktion 2:	110-125°C/13mm Hg	24,1%	" 627	" "	d. Glutar-	säure	596
Fraktion 3:	125-135°C/13mm Hg	9,6%	" 598	" "	d. Adipin-	säure	555
Fraktion 4:	135-145°C/13mm Hg	13,5%	" 585	" "	d. Pinelin-	säure	519
Fraktion 5:	145-165°C/13mm Hg	15,1%	" 597	" "	d. Kork-	säure	488
Fraktion 6:	165-175°C/13mm Hg	6,0%	" 606	" "	d. Acetain-	säure	460
Rückstand :		16,2%	" 582				

Daraus geht hervor, daß trotz der Verschiebung in der Siedelage der Ester das Molekulargewicht der Ester den niedrigen Dicarbonsäuren entspricht, sodaß diese in starkem Maße in dem gelieferten Säuregemisch vertreten sein müssen, eine Vermutung, die Ihren Beobachtungen durchaus entspricht.

Wir hoffen, Ihnen bald weitere Säuregemische liefern zu können, in denen das Mol.-Gewicht der Dicarbonsäuren im Mittel angestiegen ist. Wir haben in der Zwischenzeit wertvolle Aufschlüsse darüber gewonnen, was die Oxydation zu führen ist, um einen schwächeren Abbau der entstehenden Dicarbonsäuren zu erhalten.

Bis zur Ablieferung weiterer Proben geben wir Ihnen die Versicherung, daß auch von unserer Seite auf weitere Zusammenarbeit mit Ihnen großer Wert gelegt wird und wir uns bemühen, so schnell wie möglich zu einem brauchbaren Produkt zu gelangen.

J. Müller

An die
 Vereinigte Glanzstoff
 Fabriken - A.G.,
Teltow-Seehof/bei Berlin
 Kantstr. 55.

Dr. Gies/Zd.
 - F/St.-

Dr. Gr./Kr.
 1433

11. August 1942.

Dicarbonsäuren.

Wir danken Ihnen für Ihre Schreiben vom 24.6. und 5.8.1942 und teilen Ihnen mit, daß trotz der zur Zeit erschwerten Umstände unsere Arbeiter zur Herstellung brauchbarer Dicarbonsäuren unverändert fortgesetzt werden.

Wir hatten mit großem Interesse von Ihrem Bericht vom 24.6. Kenntnis genommen; mit Ihren Schlüssen aus der Untersuchung der aus 50%iger Salpetersäure umkristallisierten Säuregemische gehen wir nicht einig. Der Unterschied zwischen Molekulargewicht und Äquivalentgewicht nimmt, wie Sie feststellen, in den höheren Fraktionen über das Verhältnis 1:2 zu.

Daraus geht hervor, daß in den höheren Fraktionen carboxylärmere Stoffe vertreten sind, sodaß statt der von Ihnen vermuteten Tri- oder Polycarbonsäuren andere Ballststoffe zu vermuten sind.

Bei der geradkettigen Konstitution der Ausgangs-Kohlendioxidwasserstoffe erscheint und die Möglichkeit der Bildung von Tri- oder Polycarbonsäuren, die nur bei verzweigter Konstitution denkbar sind, wenig wahrscheinlich.

Aus der Untersuchung Ihrer einzelnen Kristallite und der daraus gewonnenen Diaminsalze gewinnen wir den Eindruck, daß sich durch sämtliche dargestellten Fraktionen Verunreinigungen

bemerkbar machen, deren Natur wir zur Zeit aufzuklären versuchen. Die ursprüngliche Annahme, daß es sich um ungesättigte Dicarbonsäuren handelt, scheint uns nicht mehr gerechtfertigt, da wir weder durch Hydrierung noch durch Ausführung von Jodzahlen die Anwesenheit von Doppelbindungen nachweisen konnten.

Über die Natur der einzelnen Bestandteile des Ihnen gelieferten Säuregemisches haben wir auf dem Wege über die getrennt destillierbaren Diäthylester nähere Anhaltspunkte gewonnen.

Die Destillation der Diäthylester und ihre Untersuchung ergab folgendes:

Fraktion 1: 104-110°C/13mm Hg	5,7%	V.Z. 659	theor. V.Z. d. Bernstein-	
Fraktion 2: 110-125°C/13mm Hg	24,1%	" 627	säureesters	644
Fraktion 3: 125-135°C/13mm Hg	9,6%	" 598	d. Glutar-	
Fraktion 4: 135-145°C/13mm Hg	13,5%	" 585	säure	596
Fraktion 5: 145-165°C/13mm Hg	15,1%	" 597	d. Adipin-	
Fraktion 6: 165-175°C/13mm Hg	16,0%	" 606	säure	555
Rückstand :	16,2%	" 582	d. Pinelin-	
			säure	519
			d. Kork-	
			säure	488
			d. Acetain-	
			säure	460

Daraus geht hervor, daß trotz der Verschiebung in der Siedelage der Ester das Molekulargewicht der Ester den niedrigen Dicarbonsäuren entspricht, sodaß diese in starkem Maße in dem gelieferten Säuregemisch vertreten sein müssen, eine Vermutung, die Ihren Beobachtungen durchaus entspricht.

Wir hoffen, Ihnen bald weitere Säuregemische liefern zu können, in denen das Mol.-Gewicht der Dicarbonsäuren im Mittel angestiegen ist. Wir haben in der Zwischenzeit wertvolle Aufschlüsse darüber gewonnen, was die Oxydation zu führen ist, um einen schwächeren Abbau der entstehenden Dicarbonsäuren zu erhalten.

Bis zur Ablieferung weiterer Proben geben wir Ihnen die Versicherung, daß auch von unserer Seite auf weitere Zusammenarbeit mit Ihnen großer Wert gelegt wird und wir uns bemühen, so schnell wie möglich zu einem brauchbaren Produkt zu gelangen.

J. Müller

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.G.

Vertrags- für Vorkauf und Forschungs- Institut

Ihre Zeichen:

Ihre Nachricht vom:

Betreff:

Herrn Wellmann, Rheinpreußen

Stollwerk, Rheinpreußen
Posteingang 3049
- 8. AUG 1942
Tellow, Seehof 6, Berlin
Kontstraße 55
5. August 1942

Unsere Zeichen: F/ST 123

Wir nehmen höflichst Bezug auf unser Schreiben vom 24.6. und wären Ihnen sehr dankbar, wenn Sie uns Ihre Stellungnahme zu unserm Ver- suchsbericht zukommen lassen könnten, sowie die weiteren Produkte, die Sie uns in Aussicht gestellt hatten. Wir sind uns selbstver- ständlich voll und ganz darüber im Klaren, dass Sie in der heutigen Zeit und auf Grund der besonderen Umstände im Westen schon mehr als überbelastet sind. Wir legen jedoch schon in Anbetracht unserer Be- ziehungen zu Herrn Carp grossen Wert darauf, mit Ihnen in dieser Angelegenheit laufend in Fühlung zu bleiben.

Heil Hitler!
Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.G.
Institut Seehof

J.C. Funcke
(J.C. Funcke)

An
Steinkohlenbergwerk
Rheinpreußen
H o m b e r g (Niederrhein)

STEINKOHLBERGWERK
RHEINPREUSSEN
Posteingang
8. AUG 1942

Fernsprecher:
Berlin 73 4402 u. 2739

Telegramme:
Glanzstein Tellow

Bahnstation:
Tellow

8.8/1433

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.G.

Centrale für Patentsachen und Forschungs-Institut

Fernsprecher:
Berlin 73 4402 u. 2739

Telegramme:
Glanzpatent Teltow

An

Steinkohlenbergwerk Rheinpreußen
Treibstoffwerk

H o m b e r g (Niederrhein)

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Zeichen

Dr. Gies/Zd.

9. Juni 1942

Betreff: Dikarbonsäuren für vollsynth. Fasern.

Nach Empfang der beiden von Ihnen hergestellten Dikarbonsäuregemische I und II haben wir daraus mit Hexamethylendiamin Salze hergestellt und Polykondensate gewonnen. Über die Ergebnisse der Versuche möchten wir Ihnen kurz berichten.

Die beiden Säuregemische hatten folgende Konstanten:

	I	II
Fließpunkt F.P.	115 - 148/150°	105/140°
Säurezahl	752	699
Äquivalentgewicht	74.6	80.3
unlöslich in Äthanol	2.8 %	3.35 %
Glührückstand	2.3 %	2.7 %

Aus den rohen Säuren wurden in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Hexamethylendiamin Salze hergestellt. Die Säure I lieferte nur 60 % gut kristallisiertes Salz (F. 183/185°), während aus dem restlichen schmierigen Produkt nur noch 20 % Salz (F. 148/163°) gewonnen werden konnten. Das im Stickstoffstrom und unter Vakuum erhaltene Polykondensat ist ein dunkelbraunes Produkt, das nur ganz kurze, textil nicht brauchbare Fäden liefert.

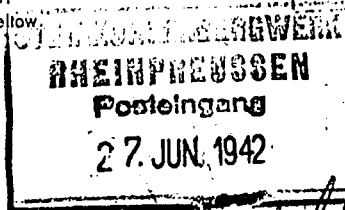
Auch aus der Säure II wurden nur 51 % Salz (F. 169/172°) und 25 % Salz (F. 140/150°) erhalten, von denen das erste ein braunes Polykondensat ergab mit längeren, verstreckbaren, aber textil nicht brauchbaren Fäden.

Bei einem zweiten Ansatz zur Salzherstellung in Methanol wurden aus der Säure I wiederum nur insgesamt 76 % Salze in 3 Kristallfraktionen gewonnen, von denen die erste einen Fließpunkt von 193/196° aufwies und in einer Menge von 43 % angefallen war. Der Stickstoffgehalt dieses Salzes mit 11.84 % und sein F.P. deuten auf bernsteinsäures Hexamethylendiamin (11.96 % N, F. 196/197°) hin. Der Mischschmelzpunkt beider Salze mit 194/195° bestätigt das. Die anderen Kristallfraktionen wurden immer schmieriger mit F.P. von 187/190° und

3050



27 JUN 1942



H. Gies
F. Gies
Teltow, Teltow-Seehof 6, Berlin
Kanisstraße 55

27.6.42/1181

171/183°. Aus der restlichen Mutterlauge konnte nur ein öliges Produkt erhalten werden, das eine Säure enthielt deren F.P. 99/110° war.

Die erste Kristallfraktion (F. 193/196°) wurde unter Druck polykondensiert, ergab aber trotz einer Nachkondensation bei 280° nur ein bei 200° sehr dünnflüssiges, allmählich wachsartig erstarrendes Polykondensat, das überhaupt nicht fadenziehend war.

Die Salzherstellung aus der Säure II in Methanol verlief ähnlich wie bei Säure I, es konnten 76 % Salze in mehreren Kristallfraktionen mit F.P. von 194-148° herab erhalten werden.

Da aus den rohen Säuregemischen so keine Salze gewonnen werden konnten, die zu fadenziehenden, textil brauchbaren Polykondensaten geführt hätten, wurden die noch vorhandenen Säuregemische vereinigt und aus 50 %iger Salpetersäure umkristallisiert. Es wurden erhalten:

	Ausbeute	F.P.	Äquivalentgew.	Molgew.	Verhältnis
	1. 69 %	107/156	76.4	152.8	1 : 2.0
	2. 7 %	117/150	76.6	175.3	1 : 2.3
aus Waschwasser	9 %	96/150	80.4.. ca.	200	1 : 2.5
aus Mutterlauge	9 %	schmierig	90.6	-	

Von den Kristallisaten ließen sich die Molgewichte nach Rast mit Kampfer gut bestimmen. Während die erste Fraktion einwandfrei aus Dikarbonsäuren besteht, müssen die nächsten Fraktionen gewisse Mengen Tri- oder Polykarbonsäuren enthalten. Nur aus der ersten Dikarbonsäurefraktion wurde mit Hexamethylendiamin das entsprechende Salz hergestellt, wobei wiederum drei Kristallisate in insgesamt aber fast quantitativer Ausbeute erhalten wurden.

Das erste (F 169/173°) und dritte (F. 105/145°) Kristallisat wurden im Stickstoffstrom und unter Vakuum kondensiert. Das erste Kristallisat ergab ein rotbraunes, an der Oberfläche zerfließliches Polykondensat, das klebrige und hygroskopische Fäden liefert. Aus dem dritten Kristallisat konnte ein dunkelschwarzbraunes Produkt als Polykondensat erhalten werden, das zwar lange verstretchbare Fäden liefert, die aber bald schrumpfen.

Als wesentliches Endergebnis ist demnach festzustellen, daß aus keinem der Salze ein Polykondensat mit guten fadenziehenden Eigenschaften hergestellt werden konnte. Die Gründe dafür liegen einmal darin, daß in den Dikarbonsäuregemischen vor allem die Dikarbonsäuren enthalten sind, die keine kristallisierten Hexamethylendiaminsalze ergeben, und in den kristallisierten Salzen die Säuren vorherrschen, die wie das bernsteinsäure Hexamethylendiamin keine guten

3052

fadenziehenden Polykondensate liefern. Da erst von der Adipinsäure an aufwärts solche Polykondensate erhalten werden, wäre anzustreben, solche Dikarbonsäuren aus den Paraffinoxydationsprodukten zu isolieren, die 6 oder mehr C-Atome enthalten und auch diese in möglichst großer Reinheit zu gewinnen. An größeren Mengen Versuchsmaterial wäre auch zu prüfen, ob tatsächlich Tri- oder andere Polykarbonsäuren darin vorhanden sind, da diese zu Vernetzungen Anlaß geben und keine linearen Polykondensate zu erwarten sind.

Über einen Teil der Versuche haben wir bereits mit Ihrem Herrn Dr. Grimme bei seinem Besuch in Seehof am 23. April ds. Js. gesprochen. Es wurde damals erörtert, ob in den Säuregemischen auch ungesättigte Säuren enthalten sind, was nach unseren Bestimmungen der Bromzahlen zu vermuten ist. Vielleicht haben Sie inzwischen schon Gelegenheit gehabt, die Säuren zu hydrieren und sind in der Lage, uns auch hiervon eine Probe zu übersenden.

Heil Hitler!

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.G.
INSTITUT SEEHOF

i. V.

Dr. Witte

i. V. Dr. Witte

Dr. Gieseler

i. A. Dr. Gieseler

N.S.

Aus vorstehendem Versuchsbericht, der infolge Abwesenheit des Institutsleiters längere Zeit liegen blieb, ersehen Sie, dass wir uns eingehend um die Verarbeitung der rohen Dikarbonsäuregemische bemüht haben. Wir versprechen uns erst einen Erfolg, wenn wir Dikarbonsäuren erhalten, die wirklich 6 und mehr C-Atome haben, und knüpfen hieran die Bitte, uns doch einige grössere Proben solchen Materials zuzusenden. Auch als Ester sind die Säuren für uns brauchbar wenn sie bei der Reinigung vielleicht in solcher Form anfallen sollten.

Zugleich gestatten wir uns bei dieser Gelegenheit anzufragen, ob wir in absehbarer Zeit mit einigen grösseren Proben von Kohlenwasserstoffen (Oktan, Dekan), chlorierten Kohlenwasserstoffen und Monokarbonsäuren, wie es mit Herrn Dr. Grimme besprochen worden ist, rechnen können.

den 24. Juni 1942