

(Durchschnittswerte im Dauerversuch siehe Tabelle 1; Optimalwerte: CO-Umsatz von 90–95 % und NH₃-Umsatz von 70–80 % bei einer Raumgeschwindigkeit von 350–370 NI/h für 1 l Kontakt sowie 11 atm.).

Tabelle 1. Daten zur Aminsynthese. (Frischgas in Vol-%: 53,8 % CO; 20,6 % H₂O; 0,9 % NH₃; 23,7 % Ar; bei 11 atm; Katalysator: 100 g Fe + 0,2 g Cu + 0,6 g K₂CO₃).

gemittelt über (Std.)	54	56	120
Temp. (°C)	219–226	226–235	251
Durchsatz (NI/h für 1 l Kontakt)	48	45	58
CO-Umsatz (Vol-%)	80	80	73
NH ₃ -Umsatz (Vol-%)	31	35	23

Das Syntheseprodukt besteht aus primären unverzweigten Monoaminen mit ausschließlich endständiger Aminogruppe sowie aus gesättigten und ungesättigten, überwiegend unverzweigten Kohlenwasserstoffen (Molverh. Amine:Kohlenwas-

serstoffen $\approx 1:5$). In Nebenreaktionen können sich weiter Alkohole und Carbonsäuren bilden.

Sekundäre Amine sind höchstens in sehr kleinen Mengen vorhanden. Die Ausbeute an primären unverzweigten Aminen betrug 10–15 g pro 1 Nm³ umgesetztes CO oder 4,2 g pro 1 g umgesetztes NH₃. Nachgewiesen wurden die Homologen Methylamin bis Dodecylamin. Steigender K₂CO₃-Gehalt (von 0,2 bis 0,6 %) des Katalysators steigert die Aminbildung (von ca. 18 auf 28 %).

Die Reaktion war von 0,6. Ordnung, bezogen auf NH₃. Die bevorzugte Bildung endständiger primärer Amine scheint darauf hinzuweisen, daß die ersten Reaktionsschritte einem Schema von Anderson^[3] folgen und NH₃, das an diesem dem Kontakt der NH₃-Synthese ähnlichen Katalysator chemisorbiert ist, unter Abbruch des Wachstums der C-Kette und H₂O-Austritt angelagert wird.

Eingegangen am 21. Juli 1966 [Z 306]

Tabelle 2. Amingehalt von fünf Fraktionen bei einer auf niedrigmolekulare Amine gerichteten Betriebsweise.

Fraktion Nr.	mittlere Kettenlänge (C-Atome)	Gew.-Anteil (%) an Aminen bezogen auf Gesamtprodukt	Gew.-Anteil (%) an Aminen insgesamt
1	3	7,5	41,0
2	5	2,1	11,4
3	9	2,3	12,7
4	20	4,3	24,2
5	40	2,0	10,7
	Gesamt	18,2	100

[*] Promotorgehalt ≤ 1 Gew.-% (K₂CO₃ + Cu); hergestellt durch Fällung.

[1] F. Fischer u. H. Tropsch, Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 10, 422 (1932); W. Rottig, DBP 904891 (1954), Ruhrchemie Aktienges.; A. N. Baschkirow et al., Doklady Akad. Nauk SSSR 109, 744 (1956).

[2] H. Kölbel u. F. Engelhardt, Brennstoff-Chem. 32, 150 (1951); Erdöl u. Kohle 5, 1 (1952); H. Kölbel, J. Kuschel u. H. Hammer, Liebigs Ann. Chem. 632, 8 (1960); H. Kölbel u. K. K. Bhattacharyya, ibid. 618, 67 (1958); H. Kölbel, W. H. E. Müller u. H. Hammer, Makromolekulare Chem. 70, 1 (1964).

[3] H. Kölbel, G. Patzschke u. H. Hammer, Brennstoff-Chem. 47, 4 (1966).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

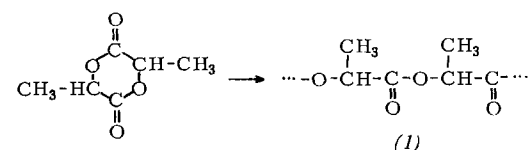
Methoden und Probleme beim Studium optisch aktiver Polymerer

R. C. Schulz, Mainz

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 23. Juni 1966

Zur Herstellung optisch aktiver Polymerer wurden asymmetrische Monomere mit radikalischen oder ionischen Katalysatoren polymerisiert (z.B. Acryl- und Methacrylsäureester des Menthols oder Borneols, N-Vinylurethane des Menthols, N-substituierte Acrylsäure- α -phenyläthylamide, N-Vinylharnstoffderivate von α -Aminosäureestern), oder es wurden durch polymeranaloge Umsetzungen in optisch inaktive Polymere asymmetrische Substituenten eingeführt.

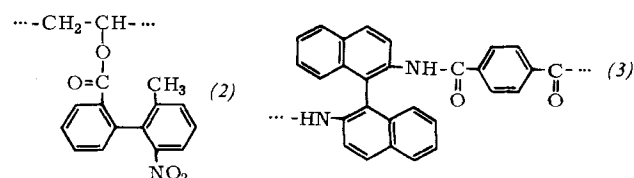
Bei der ringöffnenden Polymerisation von L-Lactid entstehen hochmolekulare, kristalline Polyester (1) mit Erweichungspunkten von etwa 170 °C. Da hierbei die Konfiguration aller asymmetrischen C-Atome erhalten bleibt und



gleich ist, handelt es sich um vollständig isotaktische Polymere. Die Rotationsdispersion und der Circular dichroismus wurden in mehreren Lösungsmitteln gemessen. Aus dem Cotton-Effekt, der nur beim Poly-L-lactid auftritt, wird auf eine Sekundärstruktur geschlossen. Die Rotationsdispersion läßt sich sowohl mit der modifizierten zweitermigen Drude-Gleichung als auch mit der Moffitt-Yang-Gleichung beschreiben. Die Konstanten sind ähnlich wie bei den helix-förmigen Pro-

teinen und Poly-L-aminosäuren, allerdings sind die Vorzeichen entgegengesetzt.

Alle bisher bekannten optisch aktiven Polymeren enthalten asymmetrische C-Atome. Durch Umsetzung von (+)-2'-Methyl-6'-nitrobiphenyl-2-carbonsäurechlorid mit Polyvinylalkohol wurde erstmals ein Polymeres (2) erhalten, dessen optische Aktivität durch Atropisomerie verursacht ist. In diesem Polymeren treten die gleichen Cotton-Effekte auf wie in den niedermolekularen Modellverbindungen.



Die Drehwerte des Polymeren entsprechen genau dem analytisch ermittelten Gehalt an atropisomeren Seitengruppen. Aus den Messungen der Rotationsdispersion und des Circular dichroismus ist zu schließen: es bestehen keine optischen Wechselwirkungen zwischen den Seitengruppen dieses Polymeren; die Polymerstruktur selbst hat keinen Einfluß auf den Drehwert; die Makromoleküle liegen in Lösung statistisch geknäuel vor.

Die Racemisierung der atropisomeren Modellverbindungen verläuft nach der 1. Ordnung; das Polymere racemisiert erheblich langsamer und nicht nach der 1. Ordnung.

Polymere (3) mit atropisomeren Gruppen in der Hauptkette wurden durch Grenzflächen-Polykondensation aus (+)-2,2'-Naphthidin und Terephthalsäuredichlorid gewonnen.

[VB 16]