

stalle von großer Reinheit abscheiden. Schmp. 79°, Ausb. 71% d. Th.; UV-Spektrum in Methanol: $\lambda_{\max} = 285 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1.26$.

Methyl-lactolid XIX: 600 mg 3.4.5-Trioxy-cycloheptanon (XII) werden 2 Stdn. mit 60 ccm 0.25-proz. methanol. Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Man neutralisiert durch Schütteln mit Silbercarbonat und dampft i. Vak. ein. Der ölige Rückstand liefert bei der Destillation i. Hochvak. eine bei 90–100°/0.006 Torr übergehende, farblose, relativ dünnflüssige Fraktion, die nicht mehr mutarotiert. Ausb. 270 mg (38% d. Th.); $[\alpha]_D^{20} : +15^\circ$ (Alkohol, $c = 0.86$).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ (188.2) Ber. C 57.43 H 8.57 OCH_3 32.9 Gef. C 57.97 H 8.42 OCH_3 30.5

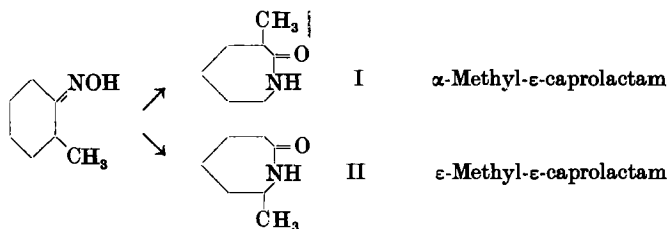
Dieses Produkt zeigt keinen Legal-Test und verbraucht kein Perjodat. Nach der Behandlung mit verd. Salzsäure stellt man einen positiven Legal-Test und einen Verbrauch von 1 Mol. Perjodsäure fest.

195. Alfred Schäffler und Willi Ziegenbein: Über einige am Kohlenstoff alkylierte ϵ -Caprolactame, I. Mitteil.: α -Methyl- ϵ -caprolactam

[Aus den Laboratorien der Organischen Abteilung der Leuna-Werke, Leuna bei Merseburg]
(Eingegangen am 27. Mai 1955)

Bei der Beckmannschen Umlagerung von 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxim entsteht, entgegen den bisherigen Angaben in der Literatur, neben ϵ -Methyl- auch α -Methyl- ϵ -caprolactam. Die Isolierung und Identifizierung des letzteren wird beschrieben. Orientierend wird der Einfluß der Methylgruppe auf die Polymerisation der fünf möglichen C-Methyl- ϵ -caprolactame und des β,δ -Dimethyl- ϵ -caprolactams untersucht.

Bei der Beckmannschen Umlagerung des 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxims sind theoretisch das α - und das ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam (I und II) zu erwarten.



O. Wallach¹), der erstmalig 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxim mit konz. Schwefelsäure umgelagert hat, beschreibt allerdings nur das ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam (II). J. G. Hildebrand und M. T. Bogert²) behaupten, daß aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxim unter der Einwirkung konz. Schwefelsäure nur das ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam entstehe. Auch H. E. Ungnade und A. D. McLaren³) berichten, daß bei der Beckmannschen Umlagerung von C-alkylierten Cyclopentan- bzw. Cyclohexanon-oximen nur jeweils dasjenige Lactam entsteht, dessen alkylsubstituiertes C-Atom der Iminogruppe benachbart ist, und beschreiben ebenfalls nur das ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam. Lediglich St. Landa und J. Procházka⁴) teilen mit, daß sie aus einem technischen Methylcyclohexanon, das neben der 1.2- auch noch die 1.3- und 1.4-Verbindung enthielt, durch Oximierung und

¹) Liebigs Ann. Chem. **346**, 249 [1906].

²) J. Amer. chem. Soc. **58**, 650 [1936].

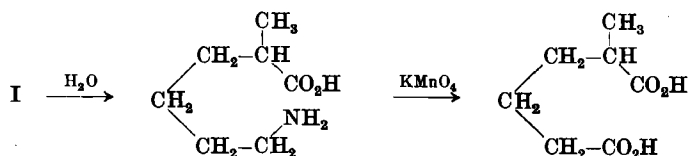
³) J. org. Chemistry **10**, 29 [1945].

⁴) Chem. Listy **37**, 158 [1943]; C. A. **45**, 552 [1951].

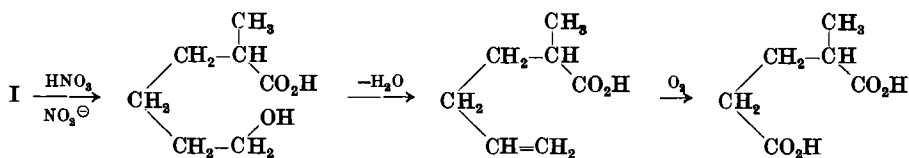
Umlagerung ein Gemisch von α -, β -, γ -, δ - und ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam erhalten. Eine Trennung der Isomeren scheinen die Autoren jedoch nicht vorgenommen zu haben, da Angaben über das noch nicht beschriebene α -Methyl- ϵ -caprolactam fehlen.

Wir haben uns mit der Herstellung der verschiedenen Methyl- ϵ -caprolactame beschäftigt, um das Verhalten *C*-alkylierter Lactame bei der Polymerisation zu untersuchen. Hierbei stellten wir immer wieder fest, daß bei der Umlagerung von 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxim mit Oleum ein Lactam vom Schmp. 56–58° anfiel. Auch nach wiederholter Vakuumdestillation konnte kein Anstieg des Schmelzpunktes beobachtet werden. Erst beim Umkristallisieren aus Ligroin erhielten wir eine Kristallfraktion mit dem für ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam angegebenen Schmp. 90–91°^{1,2,3}), allerdings nur mit einer Ausbeute von 30 %, bezogen auf eingesetztes Oxim. Da die Beckmannsche Umlagerung im allgemeinen fast hundertprozentig verläuft, lag die Vermutung nahe, daß bei der Umlagerung von 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxim, entgegen den bisherigen Angaben^{2,3}), doch beide theoretisch möglichen Lactame entstehen.

Alle Versuche, das vermutete α -Isomere durch fraktionierte Kristallisation zu isolieren, blieben erfolglos. Dagegen gelang die Trennung beider Isomeren auf Grund der verschiedenen Verseifungsgeschwindigkeiten. Das α -Methyl- ϵ -caprolactam (I) fällt aus Ligroin in langen, weißen Nadeln an und schmilzt bei 97–98°. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßriger alkalischer Lösung erhält man α -Methyl-adipinsäure,

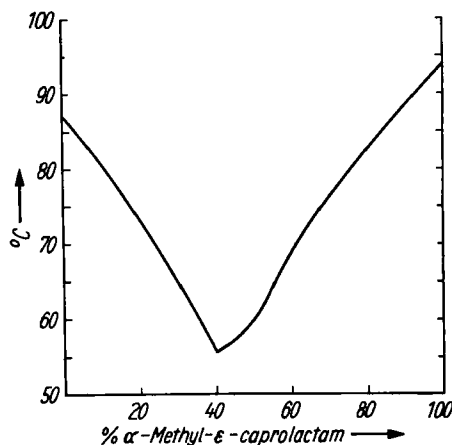


bei der Oxydation mit Salpetersäure α -Methyl-glutarsäure,



womit die Konstitution bewiesen ist. Das ϵ -Isomere gibt unter den gleichen Oxydationsbedingungen Adipin- bzw. Glutarsäure.

Nach der in Abbild. 1 wiedergegebenen Erstarrungskurve für Mischungen beider Methyl- ϵ -caprolactame stimmt die eutektische Temperatur mit der Erstarrungstemperatur des bei der Beckmannschen Umlagerung von 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxim anfallenden Methyl- ϵ -caprolactam-Gemisches überein. Das bedeutet, daß beide Isomere etwa im Verhältnis 1:1.5 entstehen, die Bildung von ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam also begünstigt ist.



Abbild. 1. Erstarrungskurve von Gemischen aus α - und ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam

Um feststellen zu können, welchen Einfluß die Stellung der CH_3 -Gruppe auf die Polymerisation ausübt, haben wir durch Umlagerung von 1-Methylcyclohexanon-(3 bzw. 4)-oxim auch die übrigen, bereits bekannten Methyl- ϵ -caprolactame hergestellt. Alle fünf, den gleichen Polymerisationsbedingungen unterworfen, ergeben Polymere, die sich vom Poly- ϵ -caprolactam schon äußerlich dadurch unterscheiden, daß sie nicht opak, sondern transparent sind. Ferner lassen die wesentlich niedrigeren Werte der relativen Lösungsviscositäten, die in der Tafel für die verschiedenen Polymerisate angegeben sind, erkennen, daß durch die Einführung der Methylgruppe in das Molekül des ϵ -Caprolactams der Polymerisationsprozeß beeinträchtigt wird, was übrigens auch G. A. Abramow⁵⁾ festgestellt hat.

Schmelzpunkte und rel. Lösungsviscositäten der isomeren Poly-methyl- ϵ -caprolactame*) im Vergleich zum Poly- ϵ -caprolactam

Substanz	Schmp. °	rel. Lösungsviscosität $\eta_{\text{rel.}}$ der Polymeren
ϵ -Caprolactam	69.2	2.90
α -Methyl- ϵ -caprolactam	97–98	2.25
β -Methyl- ϵ -caprolactam	100–101	1.90
γ -Methyl- ϵ -caprolactam	45–46	2.15
δ -Methyl- ϵ -caprolactam	58–59	1.90
ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam	91–92	1.94
α -Methyl- ϵ -amino-capronsäure	228–230	
ϵ -Methyl- ϵ -amino-capronsäure	210–211	

Darüber hinaus zeigen diese Versuche, daß auch die Stellung der Methylgruppe einen gewissen Einfluß auf die Polymerisation ausübt.

⁵⁾ Leicht-Industrie (russ.) 9, Nr. 4, 22 [1949].

*) Die Polymerisation erfolgte im Einschmelzrohr bei 250° in Gegenwart von 10% Wasser und 0.1% Phosphorsäure über die Dauer von 14 Stunden.

Durch die Einführung einer weiteren Methylgruppe wird die Polymerisation anscheinend überhaupt verhindert. Jedenfalls zeigte das β,δ -Dimethyl- ϵ -caprolactam, das wir in bekannter Weise aus 3,5-Dimethyl-phenol erhielten, unter den hier angewandten Polymerisationsbedingungen keine Neigung, in ein entsprechendes Polymeres überzugehen.

Beschreibung der Versuche

(mit Dieter Schulze)

1. Herstellung der Methyl-cyclohexanone: *o*-Kresol, Schmp. 31° , *m*-Kresol, Schmp. 11.3° , und *p*-Kresol, Schmp. 36° , wurden mit einem Nickel-Kontakt zu den entsprechenden Methylcyclohexanolen hydriert und diese mit einem Zink-Kontakt dehydriert bzw. durch Überleiten über einen Silber-Kontakt oxydiert.

1-Methyl-cyclo-
hexanon-(2):

Sdp. $163-164^{\circ}$
 d_4^{20} 0.926

1-Methyl-cyclo-
hexanon-(3):

168°
0.915

1-Methyl-cyclo-
hexanon-(4):

$170-171^{\circ}$
0.916

2. Die Herstellung der Methyl- ϵ -caprolactame erfolgte nach O. Wallach¹⁾.

3. Trennung des α -vom ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam: 3000 g des aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxim erhaltenen Methyllactamgemisches vom Schmp. $56-58^{\circ}$ werden in 2800 ccm 30-proz. Natronlauge und 4800 ccm Wasser gelöst, 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers vom Extrakt verbleiben 180 g Rückstand, woraus nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin 101 g α -Methyl- ϵ -caprolactam in farblosen Nadeln vom Schmp. $97-98^{\circ}$ erhalten werden.

$C_7H_{13}ON$ (127.1) Ber. C 66.17 H 10.22 N 11.02 Gef. C 66.40 H 10.21 N 10.90

4. Oxydation von α -Methyl- ϵ -caprolactam

a) mit Kaliumpermanganat: 20 g α -Methyl- ϵ -caprolactam werden mit 32 ccm 15-proz. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit Wasser verdünnt und anschließend mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Bei 30° gibt man 550 g 5-proz. Kaliumpermanganatlösung tropfenweise zu, erwärmt auf 50° , filtriert von ausgefallenem Mangandioxydhydrat ab und dampft das Filtrat zur Trockne. Der erhaltene Rückstand, in Salzsäure aufgenommen und mit Methylenchlorid extrahiert, ergibt als Extrakt 5.0 g eines braunen Öles, das bei längerem Stehenlassen im Eisschrank teilweise kristallisiert. Durch Aufstreichen auf Ton läßt sich die kristallisierte Verbindung von den schmierigen Begleitstoffen trennen. Wir erhielten auf diese Weise 1 g einer Säure vom Schmp. 57° , die nach dem Umkristallisieren aus Benzol die gleichen Daten wie α -Methyl-adipinsäure aufwies (Schmp. $57.5-61.5^{\circ}$ ⁶⁾):

$C_7H_{12}O_4$ (160.1) Ber. C 52.6 H 7.5 Säurez. 700 Gef. C 52.8 H 7.8 Säurez. 690

b) mit konz. Salpetersäure: In 120 ccm auf 100° erwärmte konz. Salpetersäure werden 25 g α -Methyl- ϵ -caprolactam und einige Körnchen Natriumnitrit eingetragen. Nach Beendigung der Entwicklung nitroser Gase wird die überschüss. Salpetersäure abdestilliert und der verbleibende Rückstand i. Vak. destilliert.

1. Fraktion Sdp.₂ $70-140^{\circ}$, 2 g

2. Fraktion Sdp.₂ $140-165^{\circ}$, 7 g

Frakt. 1 ist eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, die im Eisschrank teilweise kristallin erstarrt; sie besteht in der Hauptsache aus Oxalsäure.

Frakt. 2, eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, kristallisiert im Eisschrank ebenfalls teilweise. Durch Aufstreichen auf Ton lassen sich die nichtkristallisierenden Begleitstoffe

⁶⁾ Beilstein, Hauptwerk, Bd. II, S. 672.

abtrennen, und es bleiben 1.5 g einer farblosen krist. Substanz vom Schmp. 75–76° mit den Daten der α -Methyl-glutarsäure (Schmp. 77–80°⁷⁾):

$C_6H_{10}O_4$ (146.1) Ber. C 49.33 H 6.85 Säurez. 768 Gef. C 49.56 H 7.06 Säurez. 783

5. Herstellung der Aminosäuren: 5 g des jeweiligen Methyl- ϵ -caprolactams werden in 10 ccm Wasser gelöst, 4 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt und 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion eingeleitet, das gebildete Ammoniumsulfat durch Zugabe von 150 ccm Methanol ausgefällt und abgenutscht. Nach Abtreiben des Methanols aus dem Filtrat setzt man Bariumhydroxydlösung zu und kocht bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs. Dann wird Kohlendioxyd eingeleitet, kurz aufgeköcht, filtriert und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand, meist kristallin erstarrend, wird aus Propanol umkristallisiert.

α -Methyl- ϵ -amino-capronsäure, Schmp. 228–230°.

$C_7H_{15}O_2N$ (145.1) Ber. N 9.65 Gef. N 9.64

ϵ -Methyl- ϵ -amino-capronsäure, Schmp. 210–211°.

$C_7H_{15}O_2N$ (145.1) Ber. N 9.65 Gef. N 9.60

Der Misch-Schmelzpunkt beider Aminosäuren ist erniedrigt.

6. Polymerisation der Methyl- ϵ -caprolactame: Die Polymerisation von je 27 g des jeweiligen Methyl- ϵ -caprolactams mit 2.7 g Wasser und 0.3 g Phosphorsäure erfolgte in zugeschmolzenen Glasröhren in einem elektrisch beheizten Aluminiumblock. Zum Vergleich wurden 27 g ϵ -Caprolactam unter denselben Bedingungen polymerisiert. Der Block wurde 6 Stdn. auf 250° geheizt, die Röhre nach dem Erkalten geöffnet und weitere 8 Stdn. bei 250° unter normalem Druck in sauerstofffreier Atmosphäre nachbehandelt.

8. Bestimmung der relativen Lösungsviscosität der erhaltenen Polymerisate: Für die Beurteilung des Polymerisationsgrades benutzten wir die relative Lösungsviscosität

$$\eta_{\text{rel.}} = \frac{t_1 \cdot \rho_1}{t_0 \cdot \rho_0} \approx \frac{t_1}{t_0}$$

Dabei bedeuten t_1 und ρ_1 die Ausflußzeit bzw. Dichte der Lösung, t_0 und ρ_0 die Ausflußzeit bzw. Dichte des reinen Lösungsmittels.

Die Bestimmung von $\eta_{\text{rel.}}$ erfolgte an mono- bzw. oligomeren-freien Polymerisaten, die nach folgender Arbeitsvorschrift erhalten wurden: 5 g des jeweiligen Polymerisates, das vorher zerkleinert werden muß, werden mit 500 ccm dest. Wasser 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, abfiltriert und 20–24 Stdn. bei 100–105° getrocknet.

Zur Bestimmung der Lösungsviscosität wird 1 g des getrockneten monomeren-freien Polymerisats in 100 ccm 94-proz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung durch eine Jenaer Fritte G2 filtriert und mit dem Filtrat in einem Viscosimeter nach Ubbelohde $\eta_{\text{rel.}}$ bei 18° bestimmt.

⁷⁾ Beilstein, Bd. II, S. 656, 278, 580.