

**272. Willi Ziegenbein<sup>\*)</sup>, Alfred Schäffler und Robert Kaufhold:  
Über einige am Kohlenstoff alkylierte  $\epsilon$ -Caprolactame (II. Mitteil.<sup>1)</sup>)**

[Aus den Laboratorien der Organischen Abteilung der Leuna-Werke,  
Leuna bei Merseburg]

(Eingegangen am 12. September 1955)

Die Darstellung von  $\gamma$ -Äthyl- und  $\beta,\delta$ -Dimethyl- $\epsilon$ -caprolactam, ausgehend vom *p*-Äthylphenol und 1.3.5-Xylenol der „Xylenol“-Fraktion des Braunkohlenteers, wird beschrieben. Durch Hydrolyse wurden  $\gamma$ -Äthyl- und  $\beta,\delta$ -Dimethyl- $\omega$ -amino-capronsäure erhalten. Ausgehend von synthetisch hergestellten Alkylphenolen ließen sich  $\gamma$ -Isopropyl-,  $\epsilon$ -Isopropyl-,  $\gamma$ -*tert.*-Butyl- und  $\gamma$ -Hexahydrobenzyl- $\epsilon$ -caprolactam gewinnen. Orientierend wird über Polymerisationsversuche mit den genannten alkylierten  $\epsilon$ -Caprolactamen berichtet.

In unserer vorhergehenden Mitteilung haben wir u. a. orientierend darüber berichtet, wie die Polymerisationsfähigkeit des  $\epsilon$ -Caprolactams durch Einführung einer Methylgruppe beeinflußt wird.

Die weiteren Untersuchungen sollten nun zeigen, wie sich die Neigung zur Polymerisation verändert, wenn die Kettenlänge des Substituenten zunimmt bzw. mehrere Alkylgruppen eingeführt werden.

Unsere Arbeiten beschäftigen sich zunächst mit  $\gamma$ -Äthyl- und  $\beta,\delta$ -Dimethyl- $\epsilon$ -caprolactam, da für diese beiden Lactame eine ausreichende Rohstoffbasis im Schwelteer mitteldeutscher Braunkohlen gegeben ist. Nach neueren von S. Preiß<sup>2)</sup> ausgeführten Untersuchungen zur Aufklärung der Inhaltsstoffe der sog. Xylenolfraktion (Siedebereich 200–226°), gewonnen aus den Schwelwässern und Leichtölen der Braunkohlenschwelung, wurde bewiesen, daß darin mindestens 20 % *p*-Äthylphenol und 5.7 % 3.5-Dimethyl-phenol neben *m*-Äthylphenol und anderen Xylenolen enthalten sind. Beide Phenole können aus der Xylenolfraktion in einfacher Weise mit hohem Reinheitsgrad gewonnen werden und lassen sich eindeutig in die entsprechenden *C*-alkylierten  $\epsilon$ -Caprolactame überführen, da auf Grund ihres symmetrischen Baues ein Auftreten von Stellungsisomeren ausscheidet.

Aus *p*-Äthylphenol und 1.3.5-Xylenol stellten wir uns über die entsprechenden alkylierten Cyclohexanole<sup>3, 4)</sup> bzw. Cyclohexanone<sup>3, 5)</sup> die Oxime her und

<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Chemische Werke Hüls A.G., Marl (Westf.).

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: A. Schäffler u. W. Ziegenbein, Chem. Ber. 88, 1374 [1955]. Wenn in unseren Mitteilungen die Bezeichnung „Polymerisation“ für das Entstehen von Poly- $\epsilon$ -caprolactamen beibehalten wird, so ist dies nicht als eine gegenteilige Auffassung unsererseits gegenüber der nach neueren Untersuchungen anderer Autoren als „Polykondensation“ anzusprechenden Polymerenbildung zu werten.

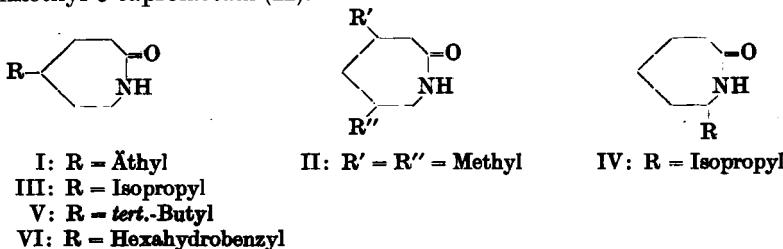
<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. [4] 2, 157, 172, 177 [1955]; s. a. A. Sille, J. prakt. Chem. [4] 2, 209 [1955].

<sup>3)</sup> J. v. Braun, L. Mannes u. M. Reuter, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1499 [1933].

<sup>4)</sup> E. Knoevenagel, Liebigs Ann. Chem. 297, 128, 160 [1897].

<sup>5)</sup> K. v. Auwers, R. Hinterseber u. W. Treppmann, Liebigs Ann. Chem. 410, 285 [1915].

daraus durch Beckmannsche Umlagerung das  $\gamma$ -Äthyl- $\varepsilon$ -caprolactam (I) und  $\beta,\delta$ -Dimethyl- $\varepsilon$ -caprolactam (II).



Durch Hydrolyse ließen sich daraus die entsprechenden alkylierten  $\omega$ -Amino-capronsäuren,  $\gamma$ -Äthyl- $\omega$ -amino-capronsäure und  $\beta,\delta$ -Dimethyl- $\omega$ -amino-capronsäure<sup>6)</sup>, gewinnen.

Beim oxydativen Abbau von I mit Salpetersäure konnte Bernsteinsäure isoliert werden, und die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischem Milieu ergab  $\beta$ -Äthyl-adipinsäure, ein Beweis für die erwartete Struktur.

Aus  $\beta,\delta$ -Dimethyl- $\varepsilon$ -caprolactam (II) wurde mit Kaliumpermanganat entsprechend  $\alpha,\beta'$ -Dimethyl-adipinsäure erhalten.

Das  $\gamma$ -Äthyl- $\varepsilon$ -caprolactam (I) gibt unter den üblichen Bedingungen der  $\varepsilon$ -Caprolactam-Polymerisation ein transparentes Polymerisat. Bei den Untersuchungen zeigte es sich, daß die im Polymerisationsgleichgewicht mit dem Polymerisat stehenden monomeren und oligomeren Anteile wesentlich höher anteilig sind als bei den Gleichgewichtspolymerisaten des  $\varepsilon$ -Caprolactams<sup>7,8)</sup> und der verschiedenen isomeren Monomethyl- $\varepsilon$ -caprolactame.

Hingegen fanden wir, daß das  $\beta,\delta$ -Dimethyl- $\varepsilon$ -caprolactam (II) praktisch keine Neigung zur Polymerisation besitzt, während sowohl das  $\beta$ - und  $\delta$ - als auch die übrigen Monomethyl- $\varepsilon$ -caprolactame relativ leicht polymerisieren<sup>1)</sup>. Nach H. Staudinger und H. Schnell<sup>9a)</sup> läßt sich auch ein aus *l*-Menthon-oxim hergestelltes Methyl-isopropyl- $\varepsilon$ -caprolactam nicht in ein Polymeres überführen.

Die isomeren Methyl- $\varepsilon$ -caprolactame und das untersuchte  $\gamma$ -Äthyl- $\varepsilon$ -caprolactam bilden somit hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Polymerisation einen allmäßlichen Übergang vom  $\varepsilon$ -Caprolactam einerseits zu den mit längerkettigen Alkylgruppen substituierten  $\varepsilon$ -Caprolactamen andererseits, die offenbar überhaupt nicht mehr polymerisieren. So berichten St. Landa und J. Procházka<sup>9b)</sup>, daß  $\gamma$ -n-Propyl- $\varepsilon$ -caprolactam auch nach 70 stdg. Erhitzen unter Zusatz von Katalysatoren keine höhermolekularen Produkte liefert. Die gleiche Beobachtung konnten wir auch an den von uns hergestellten  $\gamma$ -Iso-

<sup>6)</sup> H. E. Ugnade u. A. D. McLaren, J. org. Chemistry 10, 29 [1945].

<sup>7)</sup> H. Hopff, A. Müller, F. Wenger, Die Polyamide, Springer-Verlag, 1954.  
 H. Klare, Technologie und Chemie der synthetischen Fasern aus Polyamiden, Verlag Technik, Berlin 1954.

<sup>8)</sup> Über die Isolierung und Identifizierung dieser Oligomeren siehe I. Rothe u. M. Rothe, Chem. Ber. 88, 284 [1955]; P. H. Hermans, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 72, 798 [1953]. <sup>9a)</sup> Makromolekulare Chem. 1, 44 [1947].

<sup>9b)</sup> Chem. Listy 37, 158 [1943]; C. A. 45 II, 552 [1951].

propyl- (III),  $\epsilon$ -Isopropyl- (IV),  $\gamma$ -tert.-Butyl- (V) und  $\gamma$ -Hexahydrobenzyl-substituierten (VI)  $\epsilon$ -Caprolactamen machen, die ebenfalls keinerlei Neigung zur Polymerisation zeigten\*).

Die zuletzt genannten  $\epsilon$ -Caprolactame stellten wir aus den entsprechenden Phenolen, die wiederum durch Kondensation von Phenol mit den betreffenden Alkoholen<sup>10, 11)</sup> in Gegenwart von Zinkchlorid erhalten wurden, her. Lediglich zur Gewinnung des *p*-Benzyl-phenols benutzten wir Benzylchlorid als Komponente.

Nach unseren Untersuchungen zeigt auch das aus  $\alpha$ -Tetralon erhältliche  $\delta, \epsilon$ -Benzo- $\delta, \epsilon$ -dihydro- $\epsilon$ -caprolactam<sup>12)</sup> keine Neigung zur Polymerisation.

Tafel 1. Physik.-chem. Daten über die Polymerisation der als polymerisierbar befundenen alkylierten  $\epsilon$ -Caprolactame. (Die Polymerisation in der Druckphase erfolgte im Einschmelzrohr in Gegenwart von 10% Wasser und 0.1% Phosphorsäure, die Nachpolymerisation bei Atmosphärendruck)

Polymeres aus	Druck- phase		Nachpoly- merisation		Extrakt- stoffgehalt im Gleich- gewichts- polymerisat %	rel. Lösungs- viscosität ( $\eta_{rel}$ ) des Poly- merisates (18°) <sup>1)</sup> **)	un- gefährer Schmelz- punkt °
	Anheizzeit (Stdn.) Polymer-Zeit (Stdn.) Block-Temp. °	Anheizzeit (Stdn.) Polymer-Zeit (Stdn.) Block-Temp. °					
$\epsilon$ -Caprolactam . . . . .	2 3 240	2 4 240			12	2.90	220
$\alpha$ -Methyl- $\epsilon$ -caprolactam .	6 250	8 250			13	2.25	190
$\beta$ -Methyl- $\epsilon$ -caprolactam .	6 250	8 250			27	1.90	145
$\gamma$ -Methyl- $\epsilon$ -caprolactam .	6 250	8 250			28	2.15	164
$\delta$ -Methyl- $\epsilon$ -caprolactam .	6 250	8 250			28	1.90	138
$\epsilon$ -Methyl- $\epsilon$ -caprolactam .	6 250	8 250			16	1.94	185
$\gamma$ -Äthyl- $\epsilon$ -caprolactam***)	2 3 240	2 4 240			67	1.43	80—85

\*) Octyl- und Hexyl- $\epsilon$ -caprolactam — wahrscheinlich vor allem  $\gamma$ -Isomere — die wir als kristallisierte Substanzen aus den entsprechenden Phenolen erhielten und deren Darstellung wegen der Unsicherheit der Konstitution und des evtl. Vorliegens von Isomeren-Gemischen nicht näher beschrieben sei, polymerisierten nach unseren Untersuchungen ebenfalls nicht.

<sup>10)</sup> A. Liebmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 1842 [1881]; **15**, 150 [1882].

<sup>11)</sup> L. v. Dobrzycki, J. prakt. Chem. [2] **36**, 390 [1887]; s. a. M. Senkowski, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2974 [1891].

<sup>12)</sup> G. Schroeter, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1308 [1930].

$$**) \eta_{rel} = \frac{t_1 \cdot \rho_1}{t_0 \cdot \rho_0} \approx \frac{t_1}{t_0}$$

$\eta_{rel}$  = rel. Lösungsviscosität

$t_1$  und  $t_0$  = Ausflußzeit der Lösung und des reinen Lösungsmittels

$\rho_1$  und  $\rho_0$  = Dichte der Lösung und des Lösungsmittels. Bei Lösungen geringer Konzentration wird  $\rho_1 \approx \rho_0$  (angewandt wurden 1 g Polymerisat in 100 ccm 94-proz. Schwefelsäure).

\*\*\*) Auch bei einer Polymerisationszeit von 26 Std. und darüber betrug der Extraktstoffgehalt 66—67%. Ebenso unterschied sich dabei auch die relative Lösungsviscosität praktisch nicht von der in der Tafel 1 angegebenen.

Die im Polymerisationsgleichgewicht mit dem Polymerisat stehenden monomeren und oligomeren Anteile (Extraktstoffgehalt) steigen in der Reihe  $\epsilon$ -Caprolactam, isomere Methyl- $\epsilon$ -caprolactame und  $\gamma$ -Äthyl- $\epsilon$ -caprolactam an. Bei den in Tafel 1 angegebenen Polymerisationsbedingungen erhält man z. B. vorstehende Werte.

Legt man den Extraktstoffgehalt im Gleichgewichtspolymerisat als Maß für die Polymerisationsfähigkeit zugrunde, so läßt sich folgendes zusammenfassen:

1. Durch Einführung einer Alkylgruppe in das  $\epsilon$ -Caprolactam nimmt die Polymerisationsfähigkeit ab.
2. Polymerisationsversuche mit den isomeren Methyl- $\epsilon$ -caprolactamen ergeben, daß die  $\alpha$ - und  $\epsilon$ -substituierten Lactame eine größere Polymerisationsfähigkeit besitzen als die  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -substituierten.
3. Mit steigender Kettenlänge der Alkylsubstituenten sinkt die Polymerisationsfähigkeit bis zum völligen Ausbleiben der Polymerisation.
4. Nach Einführung weiterer Alkylgruppen in das  $\epsilon$ -Caprolactam scheint keine Polymerisationsneigung mehr zu bestehen, wie das Beispiel des  $\beta,\delta$ -Dimethyl- $\epsilon$ -caprolactams und des Methyl-isopropyl- $\epsilon$ -caprolactams aus *l*-Menthon-oxim<sup>9a</sup>) zeigt. (In gleiche Richtung weist das Ergebnis, daß das  $\delta,\epsilon$ -Benzo- $\delta,\epsilon$ -dihydro- $\epsilon$ -caprolactam nicht in ein Polymeres übergeführt werden konnte.)

Wir danken der Werksleitung der Leuna-Werke für die Erlaubnis zur Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit.

#### Beschreibung der Versuche (mit O. Fritzsche u. H. G. Schmeil)

**1-Äthyl-cyclohexanol-(4):** Als Ausgangsprodukt dienten 5.5 kg *p*-Äthylphenol<sup>b)</sup> (Schmp. 45–46°, Sdp. 218°). Die Hydrierung erfolgte drucklos über einem auf Aluminiumoxyd aufgetragenen technischen Nickel-Kontakt unter folgenden Bedingungen:

Temperatur im Kontakttraum: 130–140°      Durchsatz: 50 ccm/Stde.

Verdampfertemperatur:      270°      Wasserstoff: 330 l/Stde.

Das anfallende Hydrierungsprodukt wurde über eine 1 m lange Raschigringkolonne destilliert. Sdp. 193–196°;  $d_4^{20}$  0.9052;  $n_D^{\text{D}}$  1.4604. Ausb. 80% d. Theorie.

**1-Äthyl-cyclohexanon-(4):** Zu der Lösung von 240 g Kaliumdichromat in 1200 ccm Wasser und 210 g konz. Schwefelsäure wurden auf einmal 150 g des erhaltenen Hydrierungsproduktes unter starkem Rühren und Kühlen gegeben. Die obere Schicht wurde nach beendeter Reaktion abgetrennt und die wäßrige, untere mehrmals mit Äthylenchlorid extrahiert. Nach Vereinigung der oberen Schicht mit dem Äthylenchlorid-Extrakt, Waschen mit Wasser und Abtreiben des Lösungsmittels wurde das rohe 1-Äthyl-cyclohexanon-(4) unter verminderter Druck destilliert. Sdp.<sub>18</sub> 80–85°; Sdp.<sub>760</sub> 192–194°;  $d_4^{20}$  0.913;  $n_D^{\text{D}}$  1.4531. Ausb. 70–75% d. Theorie.

**1-Äthyl-cyclohexanon-(4)-oxim:** 150 g 1-Äthyl-cyclohexanon-(4) wurden unter Rühren in eine Lösung von 100 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 1 l Wasser eingetropft, die freiwerdende Salzsäure mit 30-proz. Ammoniakwasser neutralisiert und anschließend die Lösung kurze Zeit auf 80–90° erwärmt. Nach dem Abkühlen schied sich das Oxim als rotbraune, dickflüssige Schicht über der wäßrigen Lösung ab. Die obere Schicht wurde abgetrennt und die wäßrige mehrmals mit Methylenchlorid oder Benzol extrahiert. Nach Vereinigen der Oximschicht mit dem Extrakt wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgetrieben. Das rohe Oxim destill-

lierte bei 13 Torr zwischen 125–130° (Sdp.<sub>10</sub> 120–124°) als farblose bis schwach gelbliche, dicke Flüssigkeit und erstarrte bei –25°;  $d_4^{20}$  0.982;  $n_D^{20}$  1.4889. Ausb. 92% d. Theorie.

$\gamma$ -Äthyl- $\epsilon$ -caprolactam (I): 19 g 1-Äthyl-cyclohexanon-(4)-oxim wurden unter Röhren in 30 g konz. Schwefelsäure eingetropft und die Temperatur nicht über 125° gesteigert. Nach Abkühlen auf 90° fügte man weitere 150 g Oxim gleichzeitig mit 195 g 25-proz. Oleum langsam zu. Die Umlagerung war nach 45–60 Min. beendet. Anschließend wurde noch kurzfristig auf 130° erwärmt.

Das Reaktionsgemisch ließ man unter Röhren und Kühlen bei 20–30° in 15-proz. Ammoniakwasser eintropfen bis ein  $p_H$  von 7–8 erreicht war. Danach trennte man die braune, ölige Lactamschicht ab und extrahierte die wäßrige Lösung wiederholt mit Methylchlorid. Nach Vereinigen der Lactamschicht mit dem Extrakt und Waschen mit Wasser trieb man das Lösungsmittel ab und destillierte den Rückstand anschließend bei 15 Torr, wobei das rohe  $\gamma$ -Äthyl- $\epsilon$ -caprolactam zwischen 160–165° überging und in der Vorlage zu farblosen Nadeln erstarrte, die zwischen 50–55° noch unscharf schmolzen. Ausb. 90% d. Theorie. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan, Äther oder Ligroin, worin das Lactam schwer löslich ist, ergab einen Schmp. von 56–57°.

$C_8H_{15}ON$  (141.1) Ber. C 68.04 H 10.71 N 9.92

Gef. C 67.66 H 10.64 N 10.00 Mol.-Gew. 137 (kryoskop. in Phenol)

Oxydativer Abbau mit Salpetersäure: 20 g I wurden unter Röhren vorsichtig zu 80 ccm auf 90–100° erwärmt, konz. Salpetersäure gegeben und einige Kristalle Natriumnitrit zugefügt. Nach beendeter Reaktion wurde kurze Zeit auf 110° erwärmt und anschließend unter verminderter Druck (6 Torr) destilliert.

1. bis 80° Salpetersäure	3. 160–180° 9 g (Hauptmenge 160–165°)
2. 80–160° 6 g	Rückstand 2 g

Die 2. Fraktion bestand vorwiegend aus einer Substanz, aus der sich nach Aufbewahren in Eisschrank Kristalle abschieden, die nach Trocknen auf Ton bei 118–120° schmolzen (Säurezahl ber. 1120, gef. 1132). Ein Misch-Schmp. mit authentischem Bernsteinsäure-anhydrid ergab keine Depression. Die 3. Fraktion war kristallin. Schmp. 182–184°. Ein Misch-Schmp. mit Bernsteinsäure zeigte keine Erniedrigung. Der Rückstand bestand zum größten Teil aus Bernsteinsäure.

Oxydation von I mit Kaliumpermanganat.  $\beta$ -Äthyl-adipinsäure: 30 g I wurden mit 70 ccm Salzsäure (1:1) ca. 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die Lösung soweit eingeengt, bis sich keine Salzsäure mehr verflüchtigte. Anschließend stellte man durch Zugabe von verd. Natronlauge auf ein  $p_H$  von etwa 10 ein. Unter Röhren und Kühlen wurden sodann bei 20–25° tropfenweise 60 g Kaliumpermanganat in 600 ccm Wasser zugegeben. Nach 15 Stunden saugte man vom Mangandioxydhydrat ab und engte die klare, gelbliche Lösung auf  $1/4$  des Volumens ein. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure wurde mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels verblieben 20 g eines gelbbraunen, dickflüssigen Öles. Die fraktionierte Destillation bei 5 Torr ergab:

1. 180–195° 6 g	2. 195–220° 8 g	Rückstand 2 g
-----------------	-----------------	---------------

Die 1. Fraktion stellte ein dünnflüssiges, gelbliches Öl dar, das beim Unterkühlen und längerem Aufbewahren bei 5° nicht kristallisierte. Die 2. Fraktion erstarrte nach kurzer Zeit zu farblosen, seifigen Kristallen, die – auf Ton getrocknet – noch unscharf bei 51–55° schmolzen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther-Ligroin schmolz die Säure (6 g) bei 58–59°. Säurezahl: 638, ber.: für Äthyladipinsäure 644.

Nach W. Keil und G. Schiller<sup>18)</sup> schmilzt die  $\beta$ -Äthyl-adipinsäure bei 61–62°.

1,3-Dimethyl-cyclohexanol-(5): 5.0 kg 1,3,5-Xylenol<sup>12)</sup> (Schmp. 87.5°) wurden, wie beim 1-Äthyl-cyclohexanol-(4) beschrieben, unter folgenden Versuchsbedingungen hydriert:

Hydrierungstemperatur: 150–155°	Durchsatz: 125 ccm/Stde.
Verdampfertemperatur: 190–195°	Wasserstoff: 1155 l/Stde.

<sup>18)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 282, 135 [1947]; G. Weitzel, ebenda 285, 67 [1950]; s. a. J. G. T. Brown, J. D. Rose u. J. L. Simonsen, J. chem. Soc. [London] 1944, 101.

Das rohe 1,3-Dimethyl-cyclohexanol-(5) fiel als farbloses, dünnflüssiges Öl von mentholartigem Geruch an. Sdp. 185–188°;  $d_4^{20}$  0.896;  $n_D^{20}$  1.4541. Beim Unterkühlen erstarrte das Hydrierungsprodukt größtenteils zu nadelförmigen Kristallen. Der Rest bildete ein dickes Öl, das anscheinend ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomeren darstellte. Die abgesaugten und aus Petroläther umkristallisierten Kristalle schmolzen bei 36–38°. (Eine exakte Trennung der Isomeren wurde nicht vorgenommen.)

**1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(5):** Die Oxydation und Aufarbeitung erfolgte wie beim 1-Äthyl-cyclohexanon-(4); Sdp. 181–183°;  $d_4^{20}$  0.8930;  $n_D^{20}$  1.4446. Das Keton stellte eine farblose, dünnflüssige und mentholartig riechende Flüssigkeit dar. Ausb. 83 bis 85% d. Theorie.

**1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-oxim:** Die Herstellung und Aufarbeitung des Oxims erfolgte wie beim 1-Äthyl-cyclohexanon-(4)-oxim. Das Oxim destillierte bei 13 Torr zwischen 118–120° und erstarrte in der Vorlage zu ölichen, gelblichen Kristallen, die, aus verd. Äthanol mehrmals umkristallisiert, bei 72–73° schmolzen. Aus 200 g 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(5) wurden 215 g Oxim erhalten, entspr. 95% d. Theorie.

**$\beta,\delta$ -Dimethyl- $\epsilon$ -caprolactam (II):** 50 g eben geschmolzenes 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-oxim ließ man unter Röhren in 80 g auf 120–130° erwärmt, konz. Schwefelsäure eintropfen. Nach dem Abkühlen auf 90° wurden zwischen 90–110° weitere 400 g flüssiges Oxim gleichzeitig mit 520 g 25-proz. Oleum zugegeben. Nach Beendigung der Umlagerung erwärmt man noch kurzfristig auf 130–140° und ließ abkühlen. Zur Neutralisation des Reaktionsproduktes ließ man das sirupartige Reaktionsgemisch unter Röhren und Eiskühlung in die etwa berechnete Menge 15-proz. Ammoniakwassers einfießen, wobei sich eine braune, krist. Masse abschied, die abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Ausb. 80% d. Theorie. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Toluol unter Zusatz von Aktivkohle wurde reines  $\beta,\delta$ -Dimethyl- $\epsilon$ -caprolactam erhalten. Schmp. 129°.

$C_8H_{15}ON$  (141.1) Ber. C 68.04 H 10.71 N 9.92

Gef. C 68.22 H 10.76 N 9.69 Mol.-Gew. 142 (kryoskop. in Phenol)

Oxydativer Abbau von II mit Kaliumpermanganat,  $\alpha,\beta'$ -Dimethyl-adipinsäure: 60 g II wurden mit 70 ccm Salzsäure (1:1) 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend auf etwa die Hälfte des Volumens eingegengt und mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht ( $p_H \approx 10$ ). Unter Röhren und Kühlen wurden 120 g Kaliumpermanganat in 1200 ccm Wasser tropfenweise zugegeben. Nach längrem Stehenlassen saugte man vom Mangandioxyhydrat ab, engte die klare, gelbliche Lösung zur Hälfte ein, säuerte mit verd. Salzsäure an und extrahierte mit Äther. Nach Trocknen des Ätherextraktes über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 30 g eines gelben, dickflüssigen Öles. Dieses wurde, nachdem auch nach mehrtagigem Aufbewahren bei 5° keine Kristallisation zu beobachten war, bei 6 Torr fraktioniert destilliert:

1.	115–173°	4 g	Säurezahl	415
2.	173–190°	6 g	"	409
3.	190–210°	13 g	"	565

Die vereinigte 1. und 2. Fraktion wurde mit 30 ccm Äthanol und 2 ccm konz. Schwefelsäure während 4 Stdn. unter Rückfluß im Sieden gehalten. Anschließend wurde bei 8 Torr destilliert. Der Ester ging zwischen 119–122° als farblose Flüssigkeit (8 g) über.  $d_4^{20}$  0.9889; Esterzahl für Dimethyladipinsäure-diäthylester: Ber. 487, gef. 479.

J. v. Braun und W. Haense<sup>14)</sup> gaben für den auf anderem Wege erhaltenen  $\alpha,\beta'$ -Dimethyl-adipinsäure-diäthylester Sdp.<sub>14</sub> 131–132° und  $d_4^{18}$  0.9900 an.

Aus der 3. Fraktion wurden mit 31 g Phosphorpentachlorid 11.5 g des Säurechlorids erhalten. Sdp.<sub>8</sub> 115–120°;  $d_4^{20}$  1.1700. Ber. Cl 33.60, gef. Cl 33.39. Lit.<sup>14)</sup>:  $\alpha,\beta'$ -Dimethyl-adipinsäure-dichlorid Sdp.<sub>14</sub> 127–131° und  $d_4^{15}$  1.1730.

$\gamma$ -Äthyl- $\omega$ -amino-capronsäure: Die Aminosäure erhielten wir durch Verseifen von 30 g  $\gamma$ -Äthyl- $\epsilon$ -caprolactam (I) (Schmp. 56–57°) mit 24 ccm konz. Schwefel-

<sup>14)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2007 [1926].

säure in 60 ccm Wasser. Die Mischung wurde solange unter Rückfluß gekocht, bis die Lösung klar erschien (1–2 Stdn.). Danach wurde mit Ammoniakwasser bis  $p_{\text{H}}$  7–8 neutralisiert und zur Fällung des Ammoniumsulfates 700–800 ccm Methanol hinzugegeben. Nach Absaugen des Salzes wurde das klare Filtrat mit Barytwasser behandelt, bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht und mit Kohlendioxyd gesättigt. Nach Aufkochen wurde filtriert und das Filtrat eingeengt. Im Eisschrank kristallisierte die  $\gamma$ -Äthyl- $\omega$ -amino-capronsäure erst nach mehreren Tagen aus. Die farblosen, i. Vak. getrockneten Kristalle schmolzen bei 161–162°. Ausb. ca. 17 g (50% d. Th.).

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$  (159.2) Ber. C 60.34 H 10.76 N 8.80

Gef. C 60.25 H 10.71 N 8.79 Mol.-Gew. 147 (kryoskop. in Phenol)

$\beta,\delta$ -Dimethyl- $\omega$ -amino-capronsäure: Die schon von H. E. Ugnade und A. D. McLaren<sup>4)</sup> beschriebene Aminosäure erhielten wir auf gleichem Wege wie die  $\gamma$ -Äthyl- $\omega$ -amino-capronsäure. Ausb. 53% d. Theorie. Die Säure kristallisierte mit einem Mol. Wasser; Schmp. 162–163°.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (177.2) Ber. N 7.90 Gef. N 7.99

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$  (159.2) Ber. N 8.80 Gef. N 8.68

*o*- und *p*-Isopropylphenol: 900 g Phenol, 550 g Isopropylalkohol und 2000 g Zinkchlorid wurden unter Rühren zur Reaktion gebracht, die bei 155° einsetzte und sich allmählich bis ca. 170° steigerte. Nach Abkühlen wurde das Zinkchlorid mit 2 l Wasser und 200 ccm konz. Salzsäure entfernt, das erhaltene Reaktionsprodukt mit Calciumchlorid getrocknet und roh destilliert (Endtemp. 240°; Rückstand 250 g).

1-Isopropyl-cyclohexanol-(2) und -(4): Die Hydrierung erfolgte mittels eines techn. Nickel-Kontaktes bei 180° und ca. 130 at während 6 Stdn. in einem Autoklaven. Zum Einsatz kamen 900 g des unter obigen Bedingungen erhaltenen Gemisches aus *o*- und *p*-Isopropylphenol. Das Gemisch wurde roh in einen Vorlauf (bis 75°/6 Torr, 90 g), Hauptlauf (75–88°/6 Torr, 500 g) und einen Nachlauf (88–100°/6 Torr, 260 g) getrennt.

1-Isopropyl-cyclohexanon-(2) und -(4): Der nach der Hydrierung erhaltene Hauptlauf zwischen 75–88° wurde mittels einer Lösung von 580 g Kaliumdichromat, 400 g konz. Schwefelsäure und 3000 g Wasser oxydiert. Nach Waschen mit verd. Natronlauge und Wasser konnte das Isopropyl-cyclohexanon-Gemisch durch fraktionierte Destillation (10 Torr) in die Isomeren aufgetrennt werden:

bis 78° Cyclohexanon und wenig Isopropylcyclohexanon

78–82° 130 g fast reines 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2)

82–100° 180 g 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2) und -(4)

100–109° 215 g vorwiegend Di-isopropyl-cyclohexanon, gelblich, stark minzig riechend.

Aus der Fraktion 82–100° wurden bei 215–220°/760 Torr 123 g 1-Isopropyl-cyclohexanon-(4) gewonnen.

(Daß die Fraktion von 78–82° fast reines 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2) darstellte, ergab der oxydative Abbau mit Permanganat zu Adipinsäure.)

1-Isopropyl-cyclohexanon-(4)-oxim: 123 g 1-Isopropyl-cyclohexanon-(4), 90 g Hydroxylamin-hydrochlorid, 110 g Natriumhydrogencarbonat und 30 g Wasser lieferten 85 g Oxim, Sdp., 124°. Ausb. 61% d. Theorie. Das Oxim war zähflüssig und erstarrte beim Abkühlen ohne zu kristallisieren.

1-Isopropyl-cyclohexanon-(2)-oxim: 145 g 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2), 108 g Hydroxylamin-hydrochlorid, 130 g Natriumhydrogencarbonat und 30 g Wasser ergaben 93 g Oxim. Sdp.<sub>14</sub>, 129°; Ausb. 58% d. Theorie.

$\gamma$ -Isopropyl- $\epsilon$ -caprolactam (III): 85 g 1-Isopropyl-cyclohexanon-(4)-oxim wurden mit 425 g konz. Schwefelsäure umgelagert, das Reaktionsgemisch mit 720 ccm etwa 20-proz. Ammoniakwasser neutralisiert und wie üblich aufgearbeitet. Das umgelagerte Produkt destillierte größtenteils zwischen 120–124°/2.5 Torr. Das flüssige Lactam, leicht gelblich gefärbt, kristallisierte erst nach 3 Wochen. Schmp. 84°. Ausb. 61 g (72% d. Th.).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$  (155.1) Ber. C 69.63 H 11.04 N 9.02 Gef. C 69.79 H 10.74 N 9.13

$\varepsilon$ -Isopropyl- $\varepsilon$ -caprolactam (IV): 93 g 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2)-oxim wurden mit 450 g konz. Schwefelsäure umgelagert, das Reaktionsgemisch sodann mit 780 ccm etwa 20-proz. Ammoniakwasser neutralisiert und aufgearbeitet. Das umgelagerte Produkt destillierte bei 143°/7 Torr und kristallisierte nach einiger Zeit. Nach Abpressen und wiederholtem Umkristallisieren aus Cyclohexan resultierte ein konstanter Schmelzpunkt von 91°.

$C_9H_{11}ON$  (155.1) Ber. C 69.63 H 11.04 N 9.02 Gef. C 69.35 H 10.92 N 9.15

p-tert.-Butyl-phenol: 940 g Phenol, 740 g Isobutylalkohol und 2450 g Zinkchlorid wurden unter raschem Erhitzen zur Kondensation gebracht. Bei 175° setzte die Reaktion ein und wurde durch Außenkühlung gemäßigt. Das Reaktionsgemisch färbte sich allmählich dunkel, und nach 45–50 Min. war die Reaktion beendet. Das auf 60° gebrachte Reaktionsgemisch wurde mit 700 ccm Wasser und 100 ccm konz. Salzsäure behandelt, wobei sich das Zinkchlorid löste und die wässrige Schicht abgetrennt werden konnte. Nach Trocknen des überstehenden Öles mit Natriumsulfat wurde fraktioniert destilliert:

bis 220° 350 g Phenol und o-tert.-Butyl-phenol

220–250° 800 g p-tert.-Butyl-phenol

Rückstand ca. 500 g.

Eine nochmalige Fraktionierung des Hauptlaufes bei 7 Torr ergab zwischen 100 bis 110° 625 g (42% d. Th.) p-tert.-Butyl-phenol, Schmp. 96–97°.

1-tert.-Butyl-cyclohexanol-(4): Die Hydrierung erfolgte in diesem Falle drucklos. Seines relativ hohen Schmelzpunktes wegen wurde eine Lösung von 900 g p-tert.-Butyl-phenol in 300 ccm Cyclohexan benutzt. Die Hydrierung erfolgte unter den folgenden Bedingungen über einen techn. Nickel-Kontakt:

Temperatur im Kontakttraum: 155–165° Durchsatz: 25 ccm/Stde.

Verdampfertemperatur: 250° Kontaktmenge: 40 ccm

Wasserstoff: 250 l/Stde.

In der Vorlage sammelten sich 729 g Reaktionsprodukt. Die Destillation des Vorlageinhaltens ergab:

50–115° 475 ccm Wasser, Cyclohexan und tert.-Butyl-cyclohexan

115–125° 150 g 1-tert.-Butyl-cyclohexanol-(4)

125–130° 75 ccm

Die Ausbeute an reinem, krist. 1-tert.-Butyl-cyclohexanol-(4) betrug 130 g, entspr. nur 15% d. Th.; Schmp. 76–77°.

1-tert.-Butyl-cyclohexanon-(4): 122 g 1-tert.-Butyl-cyclohexanol-(4), 140 g Kaliumdichromat und 230 g konz. Schwefelsäure in 1500 g Wasser ergaben nach Trennung der Schichten und Trocknen des Reaktionsproduktes 86 g, entspr. 72% d. Th. an 1-tert.-Butyl-cyclohexanon-(4). Sdp., 84–85°, Schmp. 49–50°.

1-tert.-Butyl-cyclohexanon-(4)-oxim: 65 g 1-tert.-Butyl-cyclohexanon-(4), 44 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 150 ccm 15-proz. Ammoniakwasser lieferten bei Zimmertemperatur 71 g, entspr. 98% d. Th. des rohen Oxioms. Nach Umkristallisieren aus wässrigem Methanol Schmp. 133°.

$\gamma$ -tert.-Butyl- $\varepsilon$ -caprolactam (V): 71 g 1-tert.-Butyl-cyclohexanon-(4)-oxim wurden unter Rühren vorsichtig in 710 g auf 80° erwärmt konz. Schwefelsäure gebracht. Bei 100° begann die Umlagerung. Die Temperatur stieg bis 120°. Nach Abkühlen wurde mit 1100 ccm 24-proz. Ammoniakwasser neutralisiert und wie üblich aufgearbeitet. Die Ausb. betrug 58 g, entspr. 82% d. Theorie. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol und Wasser und Behandeln mit Silicagel war die Substanz rein weiß und schmolz bei 156–157°; Sdp., 140–141°. Nadeln oder Blättchen aus Alkohol. V ist schwer löslich in heißem Wasser.

$C_{10}H_{19}ON$  (169.2) Ber. C 70.96 H 11.32 N 8.28 Gef. C 70.91 H 11.40 N 8.44

p-Benzyl-phenol: 550 g Phenol, 700 g Benzylchlorid und Spuren Zinkchlorid, wurden gelinde erwärmt, bis die Reaktion in Gang kam, die im weiteren Verlauf durch Kühlung gemäßigt werden mußte. Das Reaktionsgemisch färbte sich rotbraun. Nach

$\frac{1}{2}$  Stde. war die Umsetzung beendet. Die fraktionierte Destillation ergab 390 g (41% d. Th.) des bei 154–157°/4 Torr übergehenden *p*-Benzyl-phenols.

1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanol-(4): Die Hydrierung des *p*-Benzyl-phenols erfolgte bei 175° und max. 115 at im Autoklaven. Nach 4 Stdn. war die Hydrierung beendet. Eingesetzt wurden 390 g *p*-Benzyl-phenol und 42 g eines technischen Nickel-Katalysators. Die fraktionierte Destillation des Produktes lieferte 316 g (78% d. Th.) des bei 136–137°/5 Torr destillierenden 1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanols-(4). Die Substanz ist eine dickflüssige, wasserklare Flüssigkeit mit angenehmem, blumigem Geruch;  $n_D^{20}$  1.5178;  $d_4^{20}$  0.992.

1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanon-(4): 215 g 1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanol-(4), 240 g Natrium dichromat, 108 ccm konz. Schwefelsäure und 1200 ccm Wasser ergaben unter den üblichen Bedingungen nach fraktionierter Destillation 137 g (64% d. Th.) des bei 128–129°/5 Torr siedenden 1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanons-(4). Die Substanz stellt eine leichtbewegliche Flüssigkeit dar;  $d_4^{20}$  0.974;  $n_D^{20}$  1.5020.

1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanon-(4)-oxim: 125 g 1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanon-(4), 70 g Hydroxylamin-hydrochlorid, 85 g Natriumhydrogen-carbonat und 50 ccm Wasser wurden  $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf dem Wasserbad unter Röhren erhitzt, wobei eine zähe, rosafarbene Masse erhalten wurde. Zur leichteren Abtrennung der wäßr. Phase nahm man mit etwas Äther auf. Nach Trennen und Trocknen mit Natriumsulfat erfolgte die Destillation bei 1.5–2 Torr, wobei 93 g des Oxims als Hauptfraktion zwischen 130–140° anfielen. Ausb. 93 g, entspr. 68% d. Theorie. Nach Rektifikation dieser Fraktion wurden 82 g bei 133°/2 Torr erhalten. Das Oxim kristallisierte nach einiger Zeit, und nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin fiel es in Nadeln an, die bei 127° schmolzen.

$\gamma$ -Hexahydrobenzyl- $\epsilon$ -caprolactam (VI): 75 g 1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanon-(4)-oxim und 215 g konz. Schwefelsäure wurden auf etwa 115° erwärmt. Eine auffallende Reaktion konnte nicht festgestellt werden, so daß die Temperatur allmählich auf 140° gesteigert und 1 Stde. gehalten wurde. Bei der Neutralisation des Reaktionsgemisches mit 480 ccm 15-proz. Ammoniakwasser sammelte sich das Lactam als zähe, braune Masse über der wäßrigen Phase an. Nach Trennung der Schichten wurde die alkohol. Lösung des rohen Lactams 36 Stdn. mit 100 g Tierkohle im leichten Sieden belassen. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels blieb jedoch nur ein zähes Produkt zurück, das nach einiger Zeit hart und spröde wurde. Schließlich gelang es, die Substanz aus wäßrigem Methanol umzukristallisieren, wobei es in Form von Blättchen erschien. Sdp., 196° (Zers.); Schmp. 115.0–115.5°.

$C_{13}H_{23}ON$  (209.3) Ber. C 74.59 H 11.08 N 6.69 Gef. C 74.72 H 11.11 N 6.66

Polymerisationsversuche: Alle erhaltenen, durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigten substituierten  $\epsilon$ -Caprolactame wurden im Einschlußrohr unter Stickstoff auf ihre Polymerisationsfähigkeit untersucht. Als Initiatoren kamen zuerst Wasser und Phosphorsäure zur Anwendung. Diejenigen substituierten  $\epsilon$ -Caprolactame, die auf diese Weise nicht polymerisierten, wurden Polymerisationsversuchen mit anderen Initiatoren unterworfen, z. B. Bortrichlorid, Caprolactam-natrium, Antimonpentachlorid und adipinsaurem Hexamethylendiamin oder  $\omega$ -Amino-capronsäure. Die Versuchszeiten erstreckten sich maximal bis zu 70 Stunden. Als Versuchstemperatur wurde in der Regel 240° gewählt. In einigen Fällen kamen auch Temperaturen bis zu 360° zur Anwendung. Der Nachweis der Polymerisation geschah im allgemeinen durch Ermittlung der rel. Lösungsviscosität in 94-proz. Schwefelsäure<sup>1)</sup>.

Bestimmung des Extraktstoffgehaltes: 5 g fein zerkleinertes und gut getrocknetes Polymerisat wurden mit 500 ccm dest. Wasser 3 Stdn. unter Rückfluß behandelt, abfiltriert und das extrahierte Produkt nach sorgfältigem Trocknen bei 100–105° zurückgewogen.