

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

86. Jahrg. Nr. 8

S. 939 - 1048

154. Christoph Grundmann\*) und Walter Ruske: Über die Darstellung von  $\epsilon$ -Amino- $\gamma$ -keto-capronsäure aus Furfurol

[Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin]

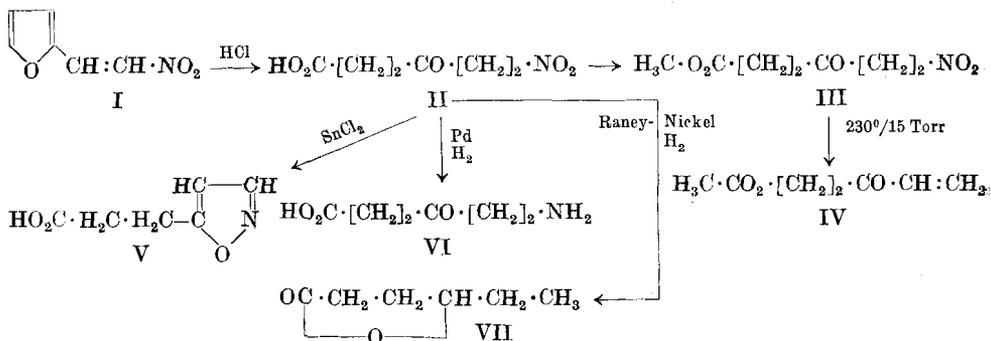
(Eingegangen am 11. Mai 1953)

Die Herstellung von  $\epsilon$ -Amino- $\gamma$ -keto-capronsäure aus Furfurol und Nitromethan über  $\alpha$ -Furyl-nitro-äthylen und  $\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -keto-capronsäure wird beschrieben.

Der Gedanke, Furfurol, das aus landwirtschaftlichen Abfallprodukten großtechnisch billig dargestellt werden kann, als Ausgangspunkt für die Darstellung von Superpolyamiden zu wählen, ist verhältnismäßig früh in der Technik aufgetaucht. Doch laufen die bisher beschriebenen Verfahren alle auf eine Überführung des Furfurols in aliphatische Diamine bzw. Dicarbonsäuren geeigneter Kettenlänge hinaus, die dann in Polykondensate vom Nylon-Typ oder in Polyurethane umgewandelt werden<sup>1)</sup>.

Wir haben uns bemüht, einen Weg zu finden, der über möglichst wenige Zwischenstufen vom Furfurol ausgehend zu einer für den Aufbau von Polyamiden geeigneten  $\omega$ -Amino-carbonsäure führen sollte.

Furfurol und Nitromethan, das neuerdings technisch leicht zugänglich geworden ist, kondensieren sich in Gegenwart von Alkalien zu 1- $[\alpha$ -Furyl]-2-nitro-äthylen (I)<sup>2, 3)</sup>.



\*) Anschrift: The Ohio State University Research Foundation, Columbus, Ohio, U.S.A.

<sup>1)</sup> Belg. Pat. 446130, C. 1943 II, 1419; It. Pat. 417381, C. A. 42, 7101d [1948]; It. Pat. 415752, C. A. 42, 7101a [1948]; It. Pat. 422763, C. A. 43, 4511g [1949]; It. Pat. 439947, C. A. 44, 5915a [1950]; It. Pat. 450909, 450910, C. A. 45, 7587hi [1951]; Dtsch. Hydrierwerk Rodleben VEB (W. Kaiser) D.P. (DDR) 554, C. 1952, 7091; H. H. Robertson Co. (F. G. Singleton) U.S.-Pat. 2436532, C. A. 42, 5048h [1948]; Y. Hachihama, M. Imoto u. Ch. Asawo, J. Soc. chem. Ind., Japan Suppl. binding 45, 406 [1942], C. A. 44, 8859h [1950]; G. Komppa, C. 1940 I, 695; R. Lukes u. F. Sorm, Collect. czechoslov. chem. Commun. 13, 585 [1948], C. A. 43, 3792b [1949]; Thüring. Zellwolle A.-G. u. Zellwolle und Kunstseide Ring GmbH., Franz. Pat. 885395, C. 1944 I, 1429; Dtsch. Hydrierwerk Rodleben VEB (W. Kaiser) D. P. (DDR) 585, C. 1952, 7091.

<sup>2)</sup> B. Priebis, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 1362 [1885].

<sup>3)</sup> J. Thiele u. H. Landers, Liebigs Ann. Chem. 369, 300 [1909].

Bei dieser den Aldolkondensationen entsprechenden Reaktion erhält man zunächst das Alkalisalz des 1-[ $\alpha$ -Furyl]-2-nitro-äthanol, das dann beim Ansäuern nicht den freien Nitroalkohol, sondern unter spontaner Wasser-Abspaltung das entsprechende Olefin I liefert<sup>4</sup>). Der Nitroalkohol kann durch Anwendung eines milden Kondensationsmittels wie Kaliumcarbonat in verdünnter wäßriger Lösung dargestellt werden<sup>5</sup>). Unter den im Versuchsteil näher beschriebenen Bedingungen konnten wir mit Natriummethylat als Katalysator eine Ausbeute von 90% an Natriumsalz des *aci*-Nitro-furyl-äthanol und 85% an Furyl-nitro-äthylen erreichen, wobei sich allerdings das Arbeiten unter möglichstem Ausschluß von Spuren von Wasser als wesentlich erwiesen hat.

Sowohl Furyl-nitro-äthylen als auch der entsprechende Nitroalkohol sind der Marckwaldschen Umlagerung fähig; mit konz. Salzsäure entsteht daraus die  $\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -keto-capronsäure (II)<sup>3</sup>).

Während dabei die Ausbeuten an freier Säure gemäß den Literaturangaben nicht über 45% hinausgehen, kann man wesentlich bessere Ergebnisse erhalten, wenn man mit Chlorwasserstoff in Gegenwart eines höhermolekularen Alkohols, z. B. Butylalkohol, arbeitet, wie dies schon für die analoge Umlagerung der Furfuraerylsäure in  $\gamma$ -Keto-pimelinsäure beschrieben ist. Man erhält in diesem Falle natürlich den entsprechenden Ester der  $\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -keto-capronsäure. Die Ester sind auch im Vakuum nicht destillierbar; sie zersetzen sich bei der Destillation i. Vak. unter Abspaltung der Nitrogruppe als Salpetrige Säure und Bildung der Ester der Hexen-(5)-on-(4)-säure, die sich als Vinyl-Verbindungen leicht polymerisieren. Allein der Methyl ester der  $\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -keto-capronsäure (III) konnte im besten Hochvakuum nahezu unzerstört destilliert werden; unter 15 Torr wurde auch hier Hexen-(5)-on-(4)-säure-methylester (IV) erhalten, der bei katalytischer Hydrierung glatt 1 Mol. Wasserstoff aufnahm und in  $\gamma$ -Keto-capronsäure-methylester überging, aus dem durch Verseifung die freie Säure gewonnen und mit einem nach Angaben der Literatur dargestellten Präparat identifiziert wurde.

Die Reduktion der  $\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -keto-capronsäure (II) zur entsprechenden Amino-Verbindung haben bereits Thiele und Landers<sup>3</sup>) mit Zinn(II)-chlorid vergeblich versucht; sie erhielten dabei unter Ringschluß  $\beta$ -[Isoxazolyl-(5)]-propionsäure (V). Im Hinblick auf unser Ziel haben wir uns ausschließlich mit der katalytischen Hydrierung befaßt.

Mit Raney-Nickel in wäßriger Lösung verlief die Hydrierung der freien Nitrosäure selbst unter Atmosphärendruck sehr schnell, allein das Reaktionsprodukt erwies sich als nicht einheitlich. Die gesuchte  $\epsilon$ -Amino- $\gamma$ -keto-capronsäure (VI) konnte daraus in Form ihres Hydrochlorids in nur 20-proz. Ausbeute isoliert werden; der Rest bestand aus Stoffen anscheinend polyamidartiger Struktur, aber von verhältnismäßig niederem Molekulargewicht. Auch in Methanol wurde kein besseres Ergebnis erzielt. Hydrierung unter energischeren Bedingungen (50 atü/100°) lieferte ausschließlich Kondensationsprodukte, während wir unter Bedingungen, von denen wir eine zusätzliche Reduktion der Keto-gruppe erwarteten, die also zur Bildung von  $\epsilon$ -Amino-capronsäure hätte führen müssen, ein unerwartetes Ergebnis erhielten. Bei 225–240°/100 atü bekamen wir ein stickstoff-freies Hydrierungsprodukt, das sich als  $\gamma$ -Caprolacton (VII) erwies und durch Oxydation mit Salpetersäure zu Bernsteinsäure identifiziert wurde. Dieser anomale Reaktionsverlauf dürfte seinen Grund in der von Mannich<sup>6</sup>) beobachteten Labilität von  $\beta$ -Amino-keto-Gruppierungen haben, besonders in Gegenwart von Alkali, von dem Spuren dem verwendeten Katalysator stets von der Darstellung her unvermeidlich anhaften. Da außerdem Alkali anscheinend die Bildung von – in dieser Stufe unerwünschten – Polykondensaten begünstigt, wandten wir uns der Hydrierung in saurem Medium zu.

<sup>4</sup>) L. Bouveault u. A. Wahl, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **135**, 41 [1902]; Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 521 [1903].

<sup>5</sup>) S. Kanao, C. **1928** I, 1655.

<sup>6</sup>) C. Mannich u. M. Bauroth, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1114 [1924].

Mit einem Palladiumkohle-Katalysator erhielten wir aus II in salzsaurer wäßriger Lösung das Hydrochlorid der  $\epsilon$ -Amino- $\gamma$ -keto-capronsäure (VI) in ausgezeichneter Ausbeute. Die Aminogruppe konnte durch das  $\alpha$ -Naphthylisocyanat, die Ketogruppe durch das Semicarbazid charakterisiert werden. Eine Benzoylierung nach Schotten-Baumann war infolge der Alkaliempfindlichkeit nicht möglich, ebenso konnte mit *p*-Nitro-phenylhydrazin kein Hydrazon erhalten werden in Analogie mit dem Verhalten ähnlicher von Mannich<sup>6)</sup> dargestellten Verbindungen.

Versuche, die  $\epsilon$ -Amino- $\gamma$ -keto-capronsäure in schwach alkalischer Lösung zur  $\epsilon$ -Amino- $\gamma$ -oxy-capronsäure bzw. ihrem Lacton mit Raney-Nickel zu hydrieren, haben nur zur Bildung von Polykondensaten mit unerfreulichen Eigenschaften geführt.

Die freie Amino-ketosäure VI läßt sich nach den üblichen Methoden zu einem Polyamid vom Perlon-Typ kondensieren, dessen genauere Untersuchung aus äußeren Gründen bisher noch nicht möglich war. Sollte sich dieses als technisch interessant erweisen, so wäre hiermit ein neuer Weg vom Furfurol in das Gebiet der Zwischenprodukte für synthetische Fasern gewiesen.

#### Beschreibung der Versuche<sup>7,8)</sup>

1-[ $\alpha$ -Furyl]-2-nitro-äthylene (I): Wir arbeiteten im wesentlichen nach der Vorschrift von Bouveault und Wahl<sup>4)</sup>, wobei die Qualität des verwendeten Methanols von wesentlichem Einfluß auf die Ausbeute ist, wie die folgende Tafel zeigt.

Tafel. Einfluß des Methanols auf die Ergebnisse der Kondensation von Furfurol und Nitromethan

Methanol	Ausbeuten in % d. Th.	
	Furyl- <i>aci</i> -nitro-äthanol-natrium	Furyl-nitro-äthylene (I), rein
Handelsware .....	31.9, 26.4	17.5, 11.4
Über wasserfreiem CuSO <sub>4</sub> getrocknet .....	54.1	42.2
Über wasserfreiem CuSO <sub>4</sub> getrocknet und über Natrium destilliert .	68.2	62.2
Über Calciumcarbid und Natrium destilliert .....	86.9, 90.3, 91.5	81.0, 84.8, 86.7

Hiernach scheint es, daß wasserhaltiges Methanol für die Kondensation nicht günstig ist; die besten Ergebnisse werden mit einem möglichst wasserfreien Methanol erzielt.

100 g frisch dest. Furfurol und 60 g Nitromethan werden in 200 ccm Methanol gelöst, das sich in einem 2-l-Kolben in einer Kältemischung befindet. In kleinen Anteilen gibt man dazu die Lösung von 24 g Natrium in 250 ccm Methanol und nach 5 Min. 350 ccm absol. Äther. Man saugt ab, wäscht mit Äther nach und trocknet an der Luft. Das Salz wird anteilmäßig in der gerade notwendigen Menge Wasser gelöst und die Lösung unter Rühren in ein eiskaltes Gemisch von 1 Tl. konz. Salzsäure und 3 Tln. Wasser eingegossen, wobei das Furyl-nitro-äthylene als gelber Kristallbrei ausfällt, der nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser für die weitere Verarbeitung rein genug ist.

<sup>7)</sup> Weitere Einzelheiten vergl. W. Ruske, Dipl.-Arbeit, Humboldt-Universität, Berlin, 1952.

<sup>8)</sup> Alle Schmelzpunkte korrigiert.

$\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -keto-capronsäure (II): 40 g rohes Furyl-nitro-äthylen (I) werden mit 800 ccm konz. Salzsäure in einem weithalsigen 2-l-Rundkolben 10–15 Min. zum Sieden erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wird nach dem Erkalten von kohligen Nebenprodukten abfiltriert, mit Natriumchlorid gesättigt und mit Äther in einem kontinuierlich arbeitenden Extraktor erschöpfend ausgezogen. Der Ätherextrakt hinterläßt nach Abdestillieren des Lösungsmittels die rohe Nitrosäure als eine dunkelrotbraune Kristallmasse, die nach dem Erkalten scharf abgepreßt und so von der Hauptmenge der anhaftenden Öle befreit wird; Ausb. 50–65% d.Theorie. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Chloroform erhält man die  $\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -keto-capronsäure (II) völlig rein in weißen Nadelchen vom Schmp. 91–92° in einer Ausbeute von 40–45% d.Theorie. Leitet man durch eine unter Rückfluß siedende Lösung von Furyl-nitro-äthylen in der 10fachen Menge *n*-Butanol 4–5 Stdn. einen lebhaften Strom trockenen Chlorwasserstoffs, so erhält man bei der Aufarbeitung in üblicher Weise den Butylester von II als ein dickes, bräunliches, auch i. Hochvak. nicht unzersetzt destillierbares Öl in einer Ausbeute von 75–85% d.Theorie. Den Ester verseift man durch Wasserdampfdestillation mit 2 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bis kein Butanol mehr übergeht und isoliert aus dem Blaseninhalt die Säure II wie oben beschrieben. Die Ausbeute der so erhaltenen Reinsäure beträgt auf Furyl-nitro-äthylen berechnet 70–75% d.Theorie.

Der  $\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -keto-capronsäure-methylester (III) wurde aus der Säure II mit Diazomethan in äther. Lösung dargestellt. Sdp.<sub>0,045</sub> 130–131°; gelbes, dickliches Öl von schwachem Geruch.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N (189.1) Ber. N 7.41 Gef. N 7.55

Hexen-(5)-on-(4)-säure-methylester (IV): Bei dem Versuch, 8 g rohen Methylester III bei 15 Torr zu destillieren, beginnt bei einer Badtemperatur von 230° eine leicht bewegliche Flüssigkeit überzugehen, während gleichzeitig gelblich-braune Dämpfe auftreten. Bei nochmaligem Fraktionieren siedet das Destillat (IV) bei 102–103°/16 Torr bzw. 92–93°/11 Torr; Ausb. 54% d.Theorie.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (142.1) Ber. C 59.12 H 7.09 Gef. C 59.45 H 6.50

Nach etwa 45-tägigem Stehen in einer zugeschmolzenen Ampulle hatte sich der Ester IV zu einem sehr viscosen, farblosen Öl polymerisiert, das in Aceton restlos löslich war. Aus dieser Lösung konnten mit Methanol verschiedene Fraktionen des Polymeren als weiße fadenziehende Massen von gummiartiger Elastizität gefällt werden, die sich nach einigen Tagen an der Luft in ein klares, sprödes, gelbliches Harz verwandelten. Dieses Harz gibt wie die Polyvinyl-acetate und -äther eine positive Storch-Morawski-Reaktion<sup>9)</sup>.

$\gamma$ -Keto-capronsäure-methylester: 2.2 g IV wurden in 30 ccm Aceton mit 0.5 g 10-proz. Palladium-Kohle<sup>10)</sup> hydriert, wobei in 35 Min. 94% der ber. Menge Wasserstoff aufgenommen wurden. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 1.7 g  $\gamma$ -Keto-capronsäure-methylester vom Sdp.<sub>18</sub> 106–107° erhalten.

$\gamma$ -Keto-capronsäure: 1.7 g des vorstehenden Esters wurden mit einer Lösung von 0.6 g Natriumhydroxyd in 5 ccm Wasser bei Zimmertemperatur 1 Stde. geschüttelt, anschließend 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, mit konz. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die übliche Aufarbeitung des Ätherextraktes liefert ein schwach gelbliches Öl, das über Diphosphorpentoxyd im Vakuumexsiccator zu einer blättrigen Kristallmasse vom Schmp. 36–37° (Lit. 36–37°) erstarrt und mit  $\gamma$ -Keto-capronsäure identifiziert wurde.

$\epsilon$ -Amino- $\gamma$ -keto-capronsäure-hydrochlorid (VI·HCl): 5 g  $\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -keto-capronsäure (II) werden in 100 ccm *n* HCl mit 2.5 g 10-proz. Palladium-Kohle-Katalysator<sup>10)</sup> unter Atmosphärendruck hydriert. In 6 Stdn. werden 1975 ccm Wasserstoff bei 15°/772.5 Torr, entspr. 97.3% d.Th., aufgenommen. Nach Absaugen des Katalysators wird das wasserhelle Filtrat i.Vak. eingedampft, wobei das Hydrochlorid der  $\epsilon$ -Amino- $\gamma$ -keto-capronsäure (VI) als weiße hygroskopische Kristallmasse zurückbleibt; Ausb.

<sup>9)</sup> W. Schaefer, Einführung in das Kunststoffgebiet, Akadem. Verlagsgesellsch. Leipzig 1951, S. 461.

<sup>10)</sup> Dargestellt nach E. Ott u. R. Schroeter, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 633 [1927].

5 g (96.4% d.Th.). Zur Reinigung kann man aus absol. Alkohol mit Äther fällen, wobei sich der zunächst milchig trübe Niederschlag beim Stehen in Eis in kurze, weiße Nadelchen vom Schmp. 111–113° (nach Erweichen ab etwa 90°) verwandelt.

$C_6H_{11}O_3N \cdot HCl$  (181.6) Ber. C 39.65 H 6.66 N 7.72 Gef. C 39.61 H 6.76 N 7.87

Das  $\epsilon$ -Amino- $\gamma$ -keto-capronsäure-semicarbazon bildet sich, wenn die konz. wäbr. Lösung des Hydrochlorids der Aminosäure VI mit Semicarbazid und Natriumacetat auf dem Wasserbad 5 Stdn. erhitzt wird. Nach Zugabe von Methanol und Abkühlen fällt es als weißer Niederschlag aus, der aus Wasser umkristallisiert ein feinkristallines Pulver vom Schmp. 247° bildet.

$C_7H_{14}O_3N_4$  (202.2) Ber. N 27.73 Gef. N 27.50

$\epsilon$ -[ $\alpha$ -Naphthyl-ureido]- $\gamma$ -keto-capronsäure: Das Hydrochlorid der Aminosäure VI wird in wenig Wasser gelöst, 2 *n* NaOH bis zur schwach alkalischen Reaktion zugegeben und mit einem Überschuß von  $\alpha$ -Naphthyl-isocyanat 5 Min. kräftig geschüttelt. Nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. wird vom unlöslichen Dinaphthylharnstoff abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Naphthylureidosäure abscheidet. Nach dem Umlösen aus Wasser liegt ein feines Kristallpulver vom Schmp. 148.5–149° vor.

$C_{17}H_{18}O_3N_2$  (298.3) Ber. N 9.39 Gef. N 9.22

$\gamma$ -Caprolacton (VII): 10 g  $\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -keto-capronsäure (II) wurden in 250 ccm Wasser mit aus 10 g Legierung frisch dargestelltem Raney-Nickel unter 100 atü Wasserstoff 6 Stdn. bei 225–240° in einem Schüttelautoklaven hydriert. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren vom Katalysator wurde das Filtrat zur Entfernung gebildeter Nickelsalze in der Siedehitze mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die nach Abtrennung der Sulfide wasserklare Lösung wurde i.Vak. eingedampft und der Rückstand aus einem Luftbad, das bis auf 220° geheizt wurde, i.Vak. destilliert, wobei unter erheblicher Zersetzung neben Wasser eine gelbliche Flüssigkeit überging, die bei erneuter Destillation bei 121–124°/40 Torr siedete und sich als  $\gamma$ -Caprolacton VII erwies; Ausb. 2.2 g (33.7% d.Th.).

$C_6H_{10}O_2$  (114.1) Ber. C 63.11 H 8.84 Gef. C 62.65 H 9.38

Die Oxydation des Lactons mit verd. heißer Salpetersäure lieferte Bernsteinsäure, die durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde.

## 155. Horst Korsching: Notiz über die elektrochemische Synthese von 1.20-Dibrom-eikosan

[Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen]

(Eingegangen am 8. Juni 1953)

Die Anwendbarkeit der Kolbeschen Elektrosynthese zur Darstellung von langkettigen  $\omega, \omega'$ -Dihalogen-Kohlenwasserstoffen wird am Beispiel des Dibrom-eikosans gezeigt.

Im Laufe von Untersuchungen über Trennungen von Stoffgemischen durch Thermodiffusion im flüssigen Zustand<sup>1)</sup> wurde 1.20-Dibrom-eikosan benötigt.

Für die Darstellung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit endständigen Halogenatomen gibt es bereits mehrere Verfahren<sup>2, 3, 4, 5)</sup>. Jedoch setzen diese, wenn man an längeren Ketten interessiert ist, entweder den Besitz einer höheren Dicarbonsäure oder eines kürzeren Dihalogenids voraus. Es

<sup>1)</sup> H. Korsching, Z. Naturforsch. 7b, 187 [1952].

<sup>2)</sup> P. Chuit u. J. Hausser, Helv. chim. Acta 12, 850 [1929].

<sup>3)</sup> J. v. Braun, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3210 [1904], 70, 973 [1937].

<sup>4)</sup> K. Ziegler u. H. Weber, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1275 [1937].

<sup>5)</sup> A. Lüttringhaus u. D. Schade, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1565 [1941].