

115. Alfred Schäffler und Willi Ziegenbein: Zur Kenntnis der Nebenprodukte der technisch durchgeführten Beckmannschen Umlagerung von Cyclohexanonoxim (I. Mitteil.)

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

(Eingegangen am 21. Februar 1955)

Durch ein geeignetes Anreicherungsverfahren gelang es, aus dem bei der technisch durchgeführten Umlagerung von Cyclohexanonoxim erhaltenen ϵ -Caprolactam einen Extrakt zu gewinnen, daraus Cyclohexanon, Anilin und Oktahydrophenazin zu isolieren und Phenylisonitril darin nachzuweisen. Die Bildungsmöglichkeiten werden diskutiert.

Schon O. Wallach¹⁾, der als erster die Beckmannsche Umlagerung cycloaliphatischer Oxime studierte, erwähnt, daß dem bei der Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit konzentrierter Schwefelsäure anfallenden ϵ -Caprolactam ein intensiv narkotischer Geruch anhaftet, den er auf die Anwesenheit sehr kleiner Mengen flüchtiger Basen zurückführt. Über die chemische Natur dieser in geringfügigen Mengen vorhandenen Nebenprodukte ist bisher nichts bekannt geworden. Da bei der Herstellung vollsynthetischer Fasern auf Basis ϵ -Caprolactam selbst Spurenverbindungen unerwünscht sind, weil sie den Polymerisationsvorgang in unkontrollierbarer Weise beeinflussen können, waren wir an deren Aufklärung interessiert.

Mittels eines geeigneten Anreicherungsverfahrens, bei dem Trichloräthylen als Extraktionsmittel verwendet wurde, gelang es, einige dieser Spurenverbindungen soweit anzureichern, daß eine Identifizierung möglich war.

Zunächst ließ sich aus dem stark nach Isonitril riechenden Extrakt Cyclohexanon isolieren, das entweder aus dem zur Umlagerung eingesetzten Cyclohexanonoxim stammt oder durch Rückspaltung während des Umlagerungsprozesses entsteht. Ferner konnten Anilin und Oktahydrophenazin eindeutig isoliert und identifiziert werden.

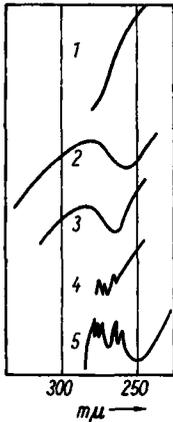
Um einen Anhaltspunkt über die Größenordnung vorliegender Nebenprodukte zu geben, sei erwähnt, daß wir im rohen ϵ -Caprolactam etwa 10^{-1} % Cyclohexanon, 10^{-3} % Anilin und 10^{-4} % Oktahydrophenazin auffanden. Jedoch kann, wie wir feststellten, das Verhältnis der anfallenden Mengen von Cyclohexanon, Anilin und Oktahydrophenazin stark schwanken.

Anilin enthielt auch das zur Polymerisation verwendete, durch Destillation unter Zusatz von Alkalien gereinigte ϵ -Caprolactam, wie wir auf chemischem und physikalischem Wege an Hand der UV-Absorptionsspektren feststellten²⁾.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **812**, 176 [1900].

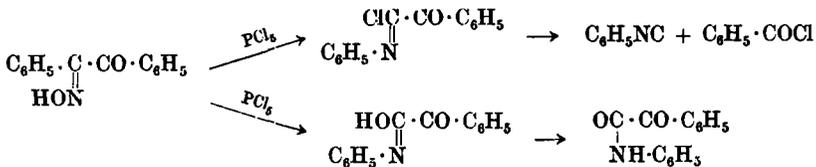
²⁾ Neben der Isolierung in Substanz wurde zur Bestimmung des Anilins die in der Literatur zuletzt von F. Micheel und I. Schierholt (Chem. Ber. **85**, 1089 [1952]) beschriebene Farbreaktion mit Chlorkalk herangezogen. Die genannte Farbreaktion verfeinerten A. Schäffler und H. Thieme (unveröffentlicht) soweit, daß damit noch 10^{-4} % Anilin im ϵ -Caprolactam nachgewiesen werden können. Unter den üblichen UV-absorptionsspektroskopischen Bedingungen lassen sich derart geringe Anilinkonzentrationen im ϵ -Caprolactam nicht mehr erfassen.

Abbild. 1 zeigt die Absorption des reinen ϵ -Caprolactams (Kurve 1), die des Anilins (Kurve 2) und die eines zur Polymerisation verwendeten, etwa $5 \cdot 10^{-3} \%$ Anilin enthaltenden ϵ -Caprolactams (Kurve 3). Gelegentlich enthält ein solches Lactam außer Anilin noch andere absorbierende Spurenverbindungen (Kurve 4). Vergleichend ist das Absorptionsspektrum von Phenylisocyanid (Kurve 5) ebenfalls mit angegeben.



Abbild. 1. UV-Absorptionsspektren*). 1: ϵ -Caprolactam (in Wasser). 2: Anilin (in Äther). 3: Techn. Caprolactam, etwa $5 \cdot 10^{-3} \%$ Anilin enthaltend (in Wasser). 4: Mitunter aufgefundene Absorption des techn. Caprolactams (in Wasser). 5: Phenylisocyanid (in Äther)

β -Benzilmonoxim und beim β -Benzoinoxim. So erhielten E. Beckmann und A. Köster⁵⁾ bei der Umlagerung von β -Benzilmonoxim mit Phosphorpentachlorid Benzoylameisensäureanilid, Benzoylchlorid und Phenylisocyanid:



A. Werner und A. Piguet⁶⁾ beobachteten die Phenylisocyanidbildung bei der Umlagerung von β -Benzilmonoxim mit Benzolsulfonsäurechlorid in alkalischer Lösung.

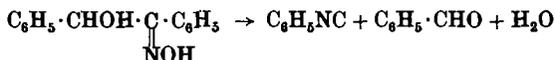
*) Die UV-Absorptionsspektren wurden mit einem Zeiß-Spektrographen, Modell für Chemiker, mittels Wasserstofflampe aufgenommen. Die kurvenmäßige Darstellung in Abbild. 1 und 2 gibt in der Ordinate übereinander aufgetragene, dem $\log \epsilon$ konturenmäßig entsprechende Maßstäbe wieder.

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3352 [1892].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 322, 351 [1902]; s.a. E. C. Horning, V. L. Stromberg u. H. A. Lloyd, J. Amer. chem. Soc. 74, 5153 [1952]; G. Schroeter, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1308 [1930]. ⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 274, 15 [1893].

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 4295 [1904].

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β -Benzoinoxim haben A. Werner und T. Detschew⁷⁾ ebenfalls Phenylisocyanid neben Benzaldehyd erhalten. Sie formulieren den Reaktionsverlauf folgendermaßen:



Eine Bildung von Phenylisocyanid aus Cyclohexanonoxim durch irgendeine Nebenreaktion ist kaum anzunehmen. Wenn man dagegen bedenkt, daß ein Phenol der Braunkohlenschwefelung letzten Endes die Ausgangsbasis des hier untersuchten ϵ -Caprolactams ist, so wäre es immerhin möglich, daß dieses Phenol Verbindungen vom Typus



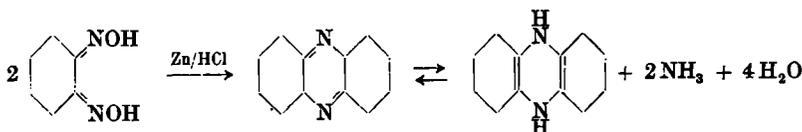
worin mindestens R' ein Arylrest sein muß, in geringer Menge enthält. Sie könnten bei der Schwelung aus dem Lignin abgespalten werden, das bekanntlich aus substituierten Benzolkernen aufgebaut ist. Für die mit dem Benzolkern verbundenen Seitenketten werden u. a. folgende erwogen:



Derartig aufgebaute Verbindungen könnten in analoger Weise wie Benzoin Oxime bilden und bei der nachfolgenden Umlagerung mit Oleum Isonitrile geben, die im Verlauf des nachgeschalteten Raffinationsprozesses teilweise oder vollständig in Anilin bzw. Toluidin umgewandelt werden.

Hingegen ist das Oktahydrophenazin, das bisher nur aus dem rohen ϵ -Caprolactam isoliert werden konnte, sicherlich als Nebenprodukt der Beckmannschen Umlagerung aus Cyclohexanonoxim gebildet worden.

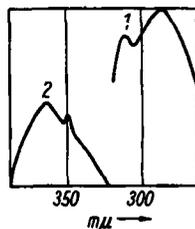
Zunächst waren wir der Meinung, daß es sich bei der isolierten Verbindung um das Dekahydrophenazin handeln könnte, dessen vermutliche Bildung O. Wallach⁸⁾ bei der Reduktion des Cyclohexandion-(1.2)-dioxims auf Grund der Elementaranalyse annahm, ohne jedoch einen exakten Beweis zu führen:



Wir stellten uns nun nach den Angaben von O. Wallach diese Substanz her und fanden, daß sie mit unserer Verbindung identisch war (Abbild. 2).

Der Beweis, daß beide Verbindungen Polyhydrophenazine darstellen, konnte durch Selen-Dehydrierung zum Phenazin erbracht werden.

Die wiederholt bestimmten Analysenwerte beider Substanzen entsprachen jedoch viel besser dem Oktahydro- als dem Dekahydrophenazin**), wodurch



Abbild. 2. UV-Absorptionsspektren (in Äthanol)*).

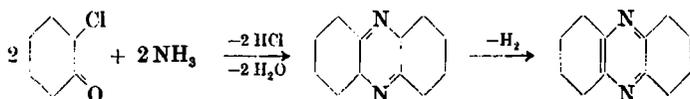
1: Oktahydrophenazin.
2: Phenazin

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 69 [1905].

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. **487**, 177 [1924].

**) Der Unterschied der berechneten Analysenwerte beträgt für Wasserstoff rund 1% und für Kohlenstoff 0.8%, so daß ein Entscheid auf Grund der gefundenen Analysenwerte vorgenommen werden kann.

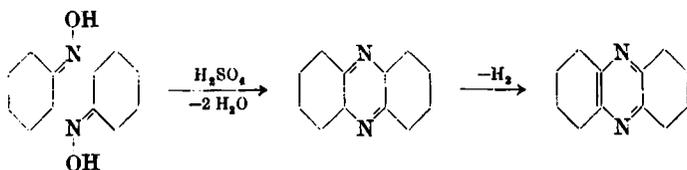
unsere Vermutung, daß die nach O. Wallach synthetisierte Verbindung vielleicht schon während des Aufarbeitens unter Dehydrierung in das erstere übergeht, gestützt wurde. Die leichte Dehydrierbarkeit des Dekahydrophenazins zum Oktahydrophenazin ist zu erwarten und kann nach O. Wallach⁹⁾ schon mittels Kaliumhexacyanoferrats(III) oder Wasserstoffperoxyds erfolgen. Bei der Oxydation mit letzterem blieb jedenfalls das von uns nach dem genannten Autor erhaltene Produkt unverändert, was in Übereinstimmung mit den analytischen Werten auf das Vorliegen des Oktahydrophenazins hinweist. Nach M. M. Godchot verliert das Dekahydrophenazin spontan 2 Atome Wasserstoff und geht in das Oktahydrophenazin¹⁰⁾ über, wie der Autor bei der Reaktion zwischen α -Chlor-cyclohexanon und Ammoniak feststellen konnte:



Es scheint uns daher fraglich zu sein, ob bei O. Wallach wirklich das Dekahydrophenazin vorlag.

Nach unseren Untersuchungen handelt es sich sowohl bei dem aus dem Dioxim des Cyclohexandions-(1.2) synthetisierten als auch bei dem aus rohem ϵ -Caprolactam isolierten Produkt um Oktahydrophenazin.

Während man die Bildungsweise des Dekahydrophenazins aus dem Dioxim des Cyclohexandions-(1.2) wie oben zu formulieren hätte, muß man die Bildung der gleichen Verbindung aus Cyclohexanonoxim unter den Bedingungen der Beckmannschen Umlagerung auf eine Dehydratisierungsreaktion des Oleums zurückführen, der eine Oxydation zum Oktahydrophenazin nachgeschaltet ist:



In einer nächsten Mitteilung soll über die sulfurierten Nebenprodukte der technisch durchgeführten Beckmannschen Umlagerung von Cyclohexanonoxim berichtet werden.

Hrn. Dir. Dr. D. Sundhoff sei an dieser Stelle für das stets erwiesene Interesse und Hrn. Prof. Dr. W. Treibs für die Durchsicht der Arbeit gedankt.

Die Halbmikroanalysen wurden im analytischen und die UV-Absorptionsspektren im physikalischen Laboratorium der Leuna-Werke durchgeführt. Für die Ausführung der Mikroanalysen danken wir Hrn. R. Martin vom mikroanalytischen Laboratorium der Universität Leipzig.

⁹⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1927, 243.

¹⁰⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 180, 445 [1925].

Beschreibung der Versuche

(mit Dieter Schulze)

1. Isolierung von Anilin und Oktahydrophenazin: 300000 kg des als braunes Öl bei der Neutralisation des schwefelsauren Umlagerungsproduktes von Cyclohexanonoxim mit Ammoniakwasser anfallenden, rohen ϵ -Caprolactams wurden mit Trichloräthylen extrahiert, dem Extrakt durch Waschen mit Wasser das ϵ -Caprolactam möglichst weitgehend entzogen, das Trichloräthylen abdestilliert und der Rückstand nochmals mit Wasser gewaschen. 190 kg des stark nach Isonitril riechenden Rückstandes wurden mit 200 l 8-proz. Salzsäure unter Rückfluß behandelt, die salzsaure wäßrige Schicht von der cyclohexanonhaltigen Trichloräthylenschicht abgetrennt und bis auf etwa 2 l eingengt. Das mit 30-proz. Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzte Konzentrat wurde ausgeäthert, der Ätherextrakt wiederholt mit 15-proz. Salzsäure ausgeschüttelt und die mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzten, vereinigten Auszüge mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der Ätherlösung über Kaliumhydroxyd und Abdampfen des Äthers verblieben 520 g einer gelbbraunen Flüssigkeit, die bei der Destillation folgende Fraktionen lieferte:

1.	41–186°	34 g	Vorlauf
2.	186–206°	368 g	wasserhelle Flüssigkeit
3.	Rückstand	110 g	feste, schwarze Masse

Anilin: Nach Rektifikation der 2. Fraktion ging die Hauptmenge bei 183–185° über. Benzoylverbindung: Schmp. 164°. Die Mischprobe mit Benzanilid zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

$C_{13}H_{11}ON$ (197.1) Ber. C 79.16 H 5.62 N 7.10 Gef. C 79.25 H 5.76 N 7.26

Oktahydrophenazin: 35 g des Destillationsrückstandes wurden in Methanol gelöst, mit Carboraffin gereinigt und nach Entfernen des Methanols bei 11 Torr über Kaliumhydroxyd destilliert.

1.	85–135°	2.0 g	helle Flüssigkeit
2.	135–170°	23.0 g	feste, weiße Masse

Die zweite Fraktion ließ sich aus Normalbenzin umkristallisieren, und nach mehrmaligem Wiederholen dieser Reinigungsoperation fiel die Substanz, Oktahydrophenazin, in weißen, bei 110–111° schmelzenden Blättchen an.

$C_{12}H_{16}N_2$ (188.2) Ber. C 76.55 H 8.57 N 14.88

Gef. C 76.31 H 8.56 N 14.93 Mol.-Gew. 180 (ebulliosk. in Benzol)

Das nach O. Wallach⁸⁾ aus dem Dioxim des Cyclohexandions-(1.2) erhaltene, mehrmals aus Ligroin umkristallisierte Polyhydrophenazin stellte weiße Blättchen dar, die bei 112–113° schmolzen, während Wallach 108–109° angibt.

für Dekahydrophenazin $C_{12}H_{18}N_2$ Ber. C 75.74 H 9.54 N 14.72

Gef. C 76.39 H 8.60 N 14.92

für Oktahydrophenazin $C_{12}H_{16}N_2$ Ber. C 76.55 H 8.57 N 14.88

Der Misch-Schmelzpunkt mit der aus rohem ϵ -Caprolactam isolierten Substanz war ohne Depression. Die UV-Absorptionsspektren beider Verbindungen in Äthanol stimmten überein, λ_{max} 314 und 288 μ (Abbild. 2).

Hydrochlorid: Die Hydrochloride beider Substanzen konnten durch Auflösen in verd. Salzsäure, Einengen der Lösung und Umkristallisieren des Eindampfrückstandes aus Äthanol dargestellt werden. Schmp. 160–162°. Die Mischprobe ergab keine Erniedrigung.

Pikrat: Durch Versetzen methanolischer Lösungen der beiden Substanzen mit methanolischer Pikrinsäurelösung und Umkristallisieren aus Methanol erhielt man das Derivat in gelben Nadeln vom Schmp. 162–163° (Zers.); die Mischprobe zeigte keine Depression.

2. Phenazin: 4 g Oktahydrophenazin wurden mit 12 g Selen-Staub vermischt und 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß auf 380–400° erhitzt, das Reaktionsprodukt sodann mit siedendem Methanol extrahiert und der Extrakt mit 1 g Carboraffin in der Kälte behandelt. Aus dem auf 3 ccm eingengten und auf –50° abgekühlten Filtrat schieden sich 100 mg einer gelben, amorphen Substanz ab, die unter 15 Torr bei 120° durch Sublimation gereinigt wurde. Gelbe Nadeln vom Schmp. 171–172°. Der Misch-Schmelzpunkt

mit authentischem Phenazin war ohne Depression, ebenso der der Pikrate, Schmp. 187.5–189° (Zers.). Das UV-Absorptionsspektrum in Äthanol entspricht dem des Phenazins (Abbild. 2).

$C_{12}H_8N_2$ (180.1) Ber. C 79.98 H 4.48 N 15.54 Gef. C 79.99 H 4.69 N 15.35

3. Anilin aus technischem ϵ -Caprolactam: 40 kg ϵ -Caprolactam, wie es technisch durch Vakuumdestillation unter Zusatz von Natronlauge aus dem durch Extraktion vorgereinigten rohen ϵ -Caprolactam gewonnen und zur Polymerisation verwendet wird (Schmp. 69.2°), wurden in 70 l 25-proz. Natronlauge 2 Stdn. am Sieden gehalten. Das Wasserdampfdestillat wurde in vorgelegter n HCl aufgefangen, bis zur Trockne eingedampft, der braune feste 66 g betragende Rückstand erneut mit Wasserdampf verblasen und die beschriebene Operation wiederholt. Das eingeengte, bis zur alkalischen Reaktion versetzte Destillat wurde ausgeäthert, der Extrakt über Alkali getrocknet, mit Chlorwasserstoff behandelt und das ausgefallene Hydrochlorid in die Benzoylverbindung übergeführt, die bei 164° schmolz und mit Benzanilid keine Schmelzpunktserniedrigung ergab.

4. *o*-Toluidin: 6 kg des aus kristallisiertem *o*-Kresol über das 1-Methyl-cyclohexanon-(2) durch Beckmannsche Umlagerung hergestellten ϵ -Methyl- ϵ -caprolactams¹¹⁾ wurden mit Wasserdampf verblasen. Der stark nach Isonitril riechende, durch Extraktion des bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzten Destillates mittels Äthers erhaltene Auszug wurde mit verd. Salzsäure behandelt, der saure, wäßrige Extrakt bis zur alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt und erneut ausgeäthert. Nach dem Trocknen der äther. Lösung über Kaliumhydroxyd ließen sich mit Chlorwasserstoff 100 mg eines Hydrochlorids fällen; Schmp. 214.5–215.5°. Der Misch-Schmelzpunkt mit authent. *o*-Toluidin-hydrochlorid war ohne Depression. Ebenso zeigte die aus Methanol umkristallisierte Benzoylverbindung der Substanz mit dem definierten Benzoylderivat des Toluidins keine Schmelzpunktserniedrigung; Schmp. 144.5–145.0°.

116. Reinhold Metze: Über 1.2.4-Triazine, II. Mitteil.¹⁾: Die Synthese di- und trialkyl-substituierter und alkylaryl-substituierter 1.2.4-Triazine

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

(Eingegangen am 7. März 1955)

Bei der Umsetzung von Mono-acylhydrazonen aliphatischer und gemischt aliphatisch-aromatischer 1.2-Diketone mit Ammoniak in absolut alkoholischer Lösung unter Druck entstehen di- und tri-substituierte 1.2.4-Triazine.

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde berichtet, daß der Versuch, aus Diacetylmonohydranon und Formamid das 5.6-Dimethyl-1.2.4-triazin herzustellen, mißlang. Eine präparative Variante der Methode, aus einem 1.2-Diketon, Hydrazin, Ammoniak und Ameisensäure den Triazinring aufzubauen, führte jedoch auch beim 5.6-Dimethyl-1.2.4-triazin zum Ziele. Bei der Darstellung der 5.6-diaryl-substituierten Triazine wurde die Ameisensäure, die das C-Atom 3 des Triazinringes liefert, verbunden mit Ammoniak, als Formamid eingesetzt. Das Verfahren wurde dahingehend abgewandelt, daß die Ameisensäure, nicht an Ammoniak sondern an Hydrazin gebunden, als Formhydrazid zur Reaktion gebracht wurde. Aus Diacetyl und Formhydrazid konnte das noch nicht beschriebene Diacetyl-mono-formylhydranon hergestellt werden, das bei

¹¹⁾ O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 846, 250 [1906].

¹⁾ J. Mitteil.: R. Metze, Chem. Ber. 87, 1540 [1954].