

Alfred Rieche und Wolfgang Schön

Modellversuche zur Luftoxydation von Hochpolymeren, I

ϵ -Caprolactam-hydroperoxid

Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena und dem VEB Chemiefaserwerk „Wilhelm Pieck“, Schwarzta

(Eingegangen am 20. April 1966)

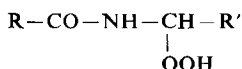
Beim Einleiten von Sauerstoff in geschmolzenes ϵ -Caprolactam (1) bei 95° unter Belichtung bildet sich in Mengen bis zu höchstens 1% ein Peroxid. Dieses konnte isoliert und als ϵ -Hydroperoxy- ϵ -caprolactam (2) identifiziert werden. Eine autokatalytische Beschleunigung der Oxydation wurde nicht beobachtet.

Das Hydroperoxid geht leicht in Adipinsäure-imid (3) über und liefert bei der Reduktion das Amid des Adipinsäure-halbaldehyds (4).

ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam (6) bildet, wenn auch viel langsamer, vermutlich über das entsprechende ϵ -Hydroperoxid 7, 5-Acetyl-valeriansäureamid (9).

Die Bildung des Caprolactam-hydroperoxids und seine Zersetzung kann als Modellfall für den Verlauf der Einwirkung von Luft und Licht auf Polyamide betrachtet werden.

Über die „Peroxygenierung“¹⁾ von *N*-Alkyl-carbonsäureamiden ist noch wenig bekannt. Lock und Sagar²⁾ erhielten aus *N*-Alkyl-carbonsäureamiden mit Sauerstoff *N*-Acyl-carbonsäureamide. Sharkey und Mochel³⁾ beobachteten eine Spaltung zwischen dem Stickstoff und der Alkylgruppe, die nach einem radikalischen Oxydationsmechanismus über α -Hydroperoxy-amide (s. Formel) verlaufen soll.



Eine peroxidische Stufe konnte nachgewiesen, aber nicht isoliert werden.

Von den genannten Autoren wurde also festgestellt, daß der Sauerstoffangriff am Alkylrest in α -Stellung zur Stickstoff-Funktion erfolgt. Danach konnte man erwarten, daß der Sauerstoff beim Caprolactam am ϵ -C-Atom angreift.

Peroxygenierungsversuche am geschmolzenen ϵ -Caprolactam (1) unter Messung der Sauerstoffaufnahme zeigten, daß erst oberhalb 90° eine Oxydation einsetzt, wobei Peroxid nachgewiesen werden kann. Dabei erwies sich, daß technisches 1 viel stabiler gegen Sauerstoff ist als ein mehrfach aus Benzol umkristallisiertes reines Präparat.

¹⁾ Übersicht: A. Rieche, E. Schmitz und M. Schulz, Z. Chem. 3, 443 (1963); Dissertat. W. Schön, Univ. Jena 1963.

²⁾ M. V. Lock und F. B. Sagar, Proc. chem. Soc. [London] 10, 358 (1960).

³⁾ W. H. Sharkey und W. E. Mochel, J. Amer. chem. Soc. 81, 3000 (1959).

Die technischen Produkte scheinen von der Fabrikation her die Oxydation hemmende basische Stickstoffverbindungen zu enthalten, zumal auch eine kleine Menge Alkali die Oxydation völlig inhibiert.

Die Aufnahme von O_2 erfolgt auch bei 95° im Dunkeln sehr langsam, deutlich aber bei Belichtung mit UV, Tageslicht oder einer Glühlampe. Eine Induktionsperiode ist dabei nicht zu beobachten. Mit steigender Sauerstoffaufnahme findet man eine zunehmende Peroxidreaktion gegen Jodwasserstoff. Papierchromatographisch⁴⁾ ließ sich zeigen, daß kein Wasserstoffperoxid oder Dialkylperoxid entsteht, wohl aber ein Hydroperoxid, was aus dem R_F -Wert zu schließen ist.

Eine autokatalytische Beschleunigung der O_2 -Aufnahme ist nicht zu beobachten. Vielmehr hört bei Erreichen eines Gehaltes von etwa 1% die Hydroperoxidbildung auf, was nach einer Oxydationszeit von etwa 48 Std. der Fall ist. Von diesem Zeitpunkt an zerfällt das gebildete Peroxid und die O_2 -Aufnahme wird gehemmt.

Zusatz von einem so „überoxydierten“ Ansatz zu frischem **1** macht dieses von vornherein inaktiv gegen Sauerstoffeinwirkung. Dieses deutet darauf hin, daß während der Oxydation ein Inhibitor entsteht. Dessen Wirkung kann durch Zusatz von $Co^{2\oplus}$ -Salz zwar überwunden werden, doch kommt es dann nicht zur Anreicherung von Peroxid.

Zusatz von $Co^{2\oplus}$ -Salz beschleunigt und vermehrt die Sauerstoffaufnahme bis zur 6–8fachen Menge, wobei eine Weiteroxydation bald gehemmt wird. Peroxid läßt sich dann nur in Spuren nachweisen. Auch Kaliumdichromat beschleunigt die Sauerstoffaufnahme erheblich, während $Cu^{2\oplus}$ -, $Mn^{2\oplus}$ -Salze und Alkali stark hemmen. Eine Hemmung tritt auch durch Diphenylamin, Hydrochinon, ϵ -Amino-capronsäure und überraschenderweise durch Dibenzoylperoxid ein.

Bei 150 und 175° verläuft die O_2 -Aufnahme wesentlich schneller, dabei wird aber nur wenig Peroxid nachgewiesen. Bei 175° erfolgt schon eine starke Zersetzung des Oxydats unter Dunkelfärbung und CO_2 -Abspaltung. Auch bei 175° wurde die inhibierende Wirkung von $Mn^{2\oplus}$ -Oleat beobachtet.

In Wasser und organischen Lösungsmitteln nimmt **1**, selbst unter UV-Bestrahlung, nur sehr wenig Sauerstoff auf. Hierdurch unterscheidet es sich von den meisten peroxygenierbaren organischen Verbindungen.

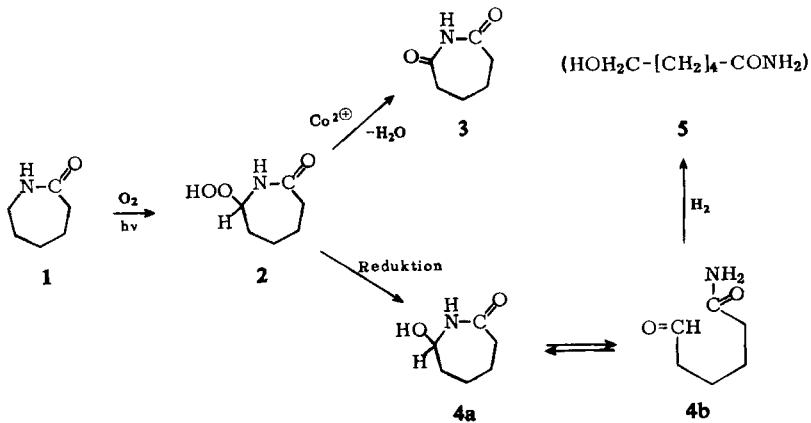
Die Isolierung des gesuchten ϵ -Caprolactam-hydroperoxids (**2**) machte außerordentliche Schwierigkeiten. Die verschiedensten Trennverfahren, auch das Zonenschmelzen, führten nicht zum Ziel. Nur durch Einsatz großer Mengen Caprolactam (ca. 40 kg in Ansätzen von je 3–4 kg) gelang die Isolierung des Peroxids. Hierbei war es am günstigsten, nur bis zu einem Peroxidgehalt von 0.5% zu oxydieren. Die Trennung von unumgesetztem Caprolactam und dem Hydroperoxid (**2**) beruht auf der verschiedenen Löslichkeit in Benzol und in Äther. Dabei darf Raumtemperatur beim Lösen wegen der Zersetzlichkeit von **2** in unreinen Lösungen nicht überschritten werden. Alle Lösungen müssen bei -10 bis -20° aufbewahrt werden.

Das Oxydat wurde bis zur Sättigung in Benzol aufgenommen und bei ca. -10° möglichst viel **1** kristallin abgeschieden, das aber immer etwas **2** enthält. Durch wiederholtes Einengen

⁴⁾ A. Rieche und M. Schulz, Angew. Chem. 70, 694 (1958).

i. Vak. und dauerndes Abscheiden von **1** konnte eine Anreicherung bis 5% Peroxidgehalt im Benzolrückstand erzielt werden. Mit viel Äther ließ sich jetzt **1** extrahieren und der Rückstand bis ca. 50% Peroxid anreichern. Mehrmaliges Umkristallisieren aus kaltem Äthanol erbrachte schließlich 4 g **2** (farblose Kristalle vom Schmp. 139° (Zers.)) aus 40 kg Caprolactam.

Elementaranalyse und jodometrische Peroxidbestimmung lieferten auf **2** genau stimmende Werte. Das Peroxid ist relativ beständig und bei Raumtemperatur lange Zeit unersetzt haltbar. Das reine Produkt ist auch in Lösung recht stabil, Zusatz von Schwermetall-Ionen, besonders $\text{Co}^{2\oplus}$ -Salze, führt dagegen zu rascher Zersetzung.



Beim Erhitzen oder Behandeln mit $\text{Co}^{2\oplus}$ -Salz geht **2** unter Wasserabspaltung in Adipinsäure-imid (**3**) über. Die Reaktion ist analog der Zersetzung sekundärer Alkylhydroperoxide zu Carbonylverbindungen. **3** ist dementsprechend das Hauptprodukt der Oxydation von **1** unter Zusatz von $\text{Co}^{2\oplus}$ -Salz. Der aufgenommene Sauerstoff findet sich fast vollständig im Adipinsäure-imid wieder. Nur sehr kleine Mengen Ameisensäure, Valeriansäure und eines nicht identifizierten Gemisches hochsiedender Säuren wurden gefunden.

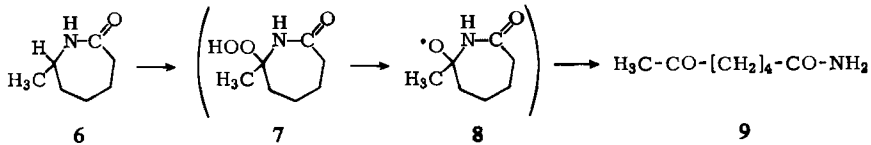
Aus den mit Jodwasserstoff reduzierten Lösungen von **2** konnte Adipinsäureamid-halbaldehyd (**4**) als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert werden.

Bei der Mikrohydrierung von **2** in Eisessig mit Platinoxid wurden 2 Mol H_2 /Mol **2** verbraucht. Die Hydrierung geht also über die Aldehydstufe **4** hinaus, führt aber nicht zu ϵ -Caprolactam. Es könnte ϵ -Hydroxy-capronsäureamid (**5**) aus **4** entstanden sein.

Die Isolierung von **2** beweist, daß die Peroxygenierung von Caprolactam dem allgemeinen RH-Schema¹⁾ folgt. Auch für andere stickstoffhaltige Verbindungen wurde dessen Gültigkeit schon erkannt. Obwohl die Beschleunigung der Reaktion durch Licht und $\text{Co}^{2\oplus}$ -Salze sowie ihre Inhibierung durch bestimmte Stoffe auf eine Radikalreaktion hinweisen, fehlen einige Kriterien für das Vorliegen einer Kettenreaktion, wie die autokatalytische Beschleunigung durch Bildung oder Zusatz von **2** oder von Benzoylperoxid, die keine Steigerung der Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme bewirken. Aus **2** scheinen keine als Kettenträger wirkende Radikale zu entstehen, da sich direkt inaktives **3** bildet.

Ein dem Caprolactam ähnliches Verhalten gegenüber Sauerstoff zeigte *N-p*-Tolyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin⁵⁾; keine deutliche Induktionsperiode, keine Autokatalyse und keine Beschleunigung durch Zusatz des entstehenden Peroxids, dagegen Beschleunigung der O₂-Aufnahme durch Co²⁺-Salz.

ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam (6) nimmt bei 95° wesentlich langsamer Sauerstoff auf als 1. Dies deckt sich mit dem Befund von Sharkey und Mochel³⁾, wonach in *N*-Alkyl-



carbonsäureamiden eine Methylgruppe in der dem Stickstoff benachbarten Methylengruppe hemmend wirkt. Der Peroxidgehalt in oxydiertem 6 war so gering, daß eine Isolierung nicht möglich war. Das sich vermutlich zunächst bildende ϵ -Hydroperoxid 7 liefert beim radikalischen Zerfall, wahrscheinlich über das Alkoxyradikal 8, 5-Acetylvaleriansäureamid (9). Auch hier kann die O₂-Aufnahme durch Co²⁺-Salz sehr beschleunigt und vermehrt werden, wobei ebenfalls 9 als Hauptprodukt entsteht.

Beschreibung der Versuche

ϵ -Hydroperoxy- ϵ -caprolactam (2): Insgesamt ca. 40 kg technisches *ϵ -Caprolactam (1)* wurden nacheinander, in Teilmengen von je 3–4 kg auf Bechergläser verteilt, bei 95° ca. 48 Stdn. unter Durchleiten von Sauerstoff und UV-Bestrahlung (Quarzbrenner) peroxygeniert. Das gesamte anfallende peroxygenierte 1, mit einem durchschnittlichen Hydroperoxidgehalt (jodometrische Titration) von ca. 0.5%, wurde portionsweise in Benzol bei Raumtemperatur bis zur Sättigung gelöst. Dabei lösten sich in je 600 ccm Benzol ca. 240 g peroxygeniertes Lactam. Die einzelnen Lösungen brachte man bei –10° zur Kristallisation. Es kristallisierte 1 mit einem Peroxidgehalt aus, der geringer war als der des Ausgangslactams. Die gesammelten, filtrierten und mit 2 angereicherten Mutterlaugen, die bei –10° aufbewahrt wurden, engte man portionsweise i. Vak. unter Rühren bei Raumtemperatur ein und filtrierte erneut. Die wieder gesammelten Mutterlaugen wurden wie oben behandelt. Die vierten Mutterlaugen (ca. 5% 2) wurden i. Vak. zur Trockne eingedampft und die gesammelten Kristallisate bei Raumtemperatur einmal mit soviel Äther behandelt, daß sich das kristalline hydroperoxidarme Lactam löst und ein in Äther schwerlöslicher voluminöser Rückstand (ca. 50% 2) verbleibt. Dazu sind insgesamt ca. 4–5 kg Äther notwendig. Nach Dekantieren der äther. Lösungen wurde der gesamte gelbgraue Rückstand zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Man löste bei Raumtemperatur und kühlte auf –10° ab. Das zweite farblose Kristallisat, 4 g 2 mit Schmp. 139° (Zers.), entspricht einer Ausb. von 2%, bez. auf den Peroxidgehalt von oxydiertem 1 (ca. 200 g 2 in 40 kg Lactam).

C₆H₁₁NO₃ (145.6) Ber. C 49.64 H 7.64 N 9.65 Gef. C 49.95 H 7.64 N 9.42

Akt. Sauerstoff 99.4% (jodometr.)

Papierchromatographische Bestimmung von 2: Bestimmung nach Rieche und Schulz⁴⁾ auf teilacetyliertem Papier nach der aufsteigenden Methode. Laufmittel: Essigester/Dioxan/

⁵⁾ s. z. B. A. Rieche, E. Höft und H. Schultze, Chem. Ber. 97, 195 (1964).

Wasser (2.0:4.5:4.6). Nachweis von **2** durch Besprühen mit *p*-Amino-dimethylanilinhydrochlorid-Lösung. Bei 3 Stdn. Laufzeit R_F -Wert 0.7 (H_2O_2 parallel R_F 0.88). Sichtbarmachung von **2** ist auch mit Kaliumjodid in Essigsäure möglich.

Adipinsäure-imid (3)

a) Aus *ε*-Hydroperoxy-*ε*-caprolactam (**2**): 0.3 g **2** wurden mit 5 ccm Benzol und einigen Körnchen $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 3 Stdn. auf Siedetemp. erhitzt. Nach der Filtration wurden 5 ccm Petroläther zugesetzt. Bei ca. -10° kristallisierte **3** in farblosen Nadelchen aus. Aus Benzol/Petroläther 0.04 g (15%), Schmp. $97-98^\circ$ (Lit. ⁶⁾; 98°).

b) Aus *ε*-Caprolactam (**1**): 3 kg geschmolzenes **1** und 7 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ wurden 40 Stdn. bei 95° unter Bestrahlung mit einer 200-Watt-Lampe mit *Sauerstoff* behandelt (Gehalt 6–7% **3**). Die Schmelze wurde mit 600 ccm Äthanol versetzt. In ca. 12 Stdn. schieden sich große Kristalle von reinem **1** aus. Nach Filtration und Abkühlung auf $3-5^\circ$ kristallisierte gelbliches **1**. Die Mutterlauge wurde i. Vak. etwas eingengt und erneut auf $3-5^\circ$ abgekühlt. Die Kristalle sollen jetzt **3** angereichert enthalten (Probe: ca. 1 g in wenig Wasser gelöst mit gleicher Menge konz. Ammoniak versetzt. Bei Anwesenheit von genügend **3** dicker Niederschlag von Adipinsäuremonoamid). Wenn die Probe negativ ausfällt, muß man obige Operationen wiederholen, bis das Kristallinat genügend **3** enthält. Mit **3** angereicherte Kristallisate wurden bei Raumtemp. in Äther aufgenommen, die Lösung auf 3° gekühlt und die gelben Kristalle aus Benzol/Petroläther (1:1) umkristallisiert. Ausb. 7.5% des in **1** vorkommenden **3**, Schmp. $97-99^\circ$.

Adipinsäure-diamid: Durch Versetzen von **3** mit wenig wäbr. Ammoniak, Schmp. 227° (Lit. ⁷⁾; 220°).

Adipinsäure-monoamid: 1.3 g **3** wurden mit 5 ccm Wasser 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das nach dem Abkühlen auskristallisierte Produkt wurde aus Wasser (Aktivkohle) umkristallisiert, Schmp. $160-162^\circ$ (Lit. ⁸⁾; $161-162^\circ$).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von Adipinsäureamid-halbaldehyd (4) ⁹⁾: 0.08 g **2** wurden in 2 ccm 2*n* KOH ohne Erwärmung gelöst und die Lösung sofort mit 1 g Kaliumjodid in 5 ccm 2*n* H_2SO_4 versetzt. Nach einigen Min. wurde das ausgeschiedene Jod mit 0.1*n* Thiosulfatlösung beseitigt. Nach dem Austitrieren gab man die Lösung unter Eiskühlung zu einer Lösung von 0.1 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 50 ccm 6*n* HCl und stufte die Säure durch sofortige Zugabe innerhalb 1 Min. von 30 ccm konz. Ammoniak ab. Dabei wurde gekühlt und intensiv umgeschüttelt. Ausb. 0.14 g Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 152° (Methanol/Wasser).

$C_{12}H_{15}N_5O_5$ (309.3) Ber. C 46.50 H 4.85 N 22.65 Gef. C 47.27 H 5.14 N 22.05

Oxydation von ε-Methyl-ε-caprolactam (6): Das eingesetzte **6** wurde aus Benzin ($120-130^\circ$) umkristallisiert; Schmp. $88-91^\circ$ (Lit. ¹⁰⁾; $91-92^\circ$).

Beim Einleiten von *Sauerstoff* für 48 Stdn. bei 95° unter Belichten mit einer 200-Watt-Lampe trat Peroxidbildung auf (vermutlich **7**, jodometrisch nachgewiesen).

5-Acetyl-valeriansäureamid (9) aus 6: 500 g geschmolzenes **6** und 2.3 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ wurden bei 95° ca. 250 Stdn. unter Belichtung mit einer 200-Watt-Glühlampe mit *Sauerstoff*

⁶⁾ H. K. Hall und A. K. Schneider, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6409 (1958).

⁷⁾ L. Henry, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **100**, 943 (1885).

⁸⁾ H. C. Godt jr. und J. F. Quinn, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1461 (1956), C. **1956**, 14334.

⁹⁾ Methode von E. Schmitz ausgearbeitet.

¹⁰⁾ A. Schäffler und W. Ziegenbein, Chem. Ber. **88**, 1374 (1955).

behandelt. Das abgekühlte und erstarrte Oxydat (ca. 12% Gehalt an **6**) wurde zerrieben, in Äther aufgenommen und der abfiltrierte kristalline Rückstand mehrmals mit ca. 2000 ccm Benzin (120–130°) bei 60° extrahiert. Dunkelbraune Kristalle, aus Benzol 14.5 g (24% des Gehaltes an **6**). Aus Benzol/Petroläther Schmp. 80°.

$C_7H_{13}NO_2$ (143.2) Ber. C 58.70 H 9.10 N 9.80 Gef. C 59.00 H 9.41 N 9.52

Titration des durch alkalische Verseifung von **6** erhaltenen Ammoniaks: 97.4%.

Jodoformreaktion und Bildung von Adipinsäure: 3.5 g **6** wurden in 100 ccm Wasser aufgenommen, ein Überschuß von Jod zugefügt und tropfenweise Kalilauge zugegeben, bis Jodoform ausfiel. Der Prozeß wurde mehrmals mit dem Filtrat wiederholt, bis kein Jodoform mehr ausfiel. Das Filtrat wurde dann mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Natronlauge behandelt, bis kein Ammoniak mehr entwich. Nach Ansäuern und Extraktion mit Äther wurden 0.8 g (22%) Adipinsäure erhalten, Schmp. 151–152°.

[168/66]