

Wolfgang Schön und Alfred Rieche

## Notiz über ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von $\epsilon$ -Caprolactam-hydroperoxid

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

(Eingegangen am 26. Juni 1967)

Vor einiger Zeit isolierten wir<sup>1)</sup>  $\epsilon$ -Caprolactam-hydroperoxid aus 48 Stdn. lang mit Sauerstoff bei 95° unter UV-Belichtung behandelten  $\epsilon$ -Caprolactam-Schmelzen und klärten seine Konstitution auf. Die Ausbeute war sehr gering und die Isolierung sehr aufwendig. Sie bestand in einem schwierigen Extraktions-Prozeß mittels kaltem Benzol, wobei nach Auskristallisieren von  $\epsilon$ -Caprolactam sich das Peroxid in den Mutterlaugen anreicherte. Aus insgesamt 40 kg technischem  $\epsilon$ -Caprolactam konnten nur 4 g reines Peroxid vom Schmp. 139° (Zers.) isoliert werden = 2% des Gebildeten.

Da das  $\epsilon$ -Caprolactam-hydroperoxid der Initiator für Veränderungen von  $\epsilon$ -Caprolactam bei dessen Herstellung und Reinigung und für Störungen bei der Polykondensation und beim Verspinnen ist, bestand großes Interesse für eine verbesserte Herstellung und die Gewinnung größerer Mengen der Verbindung.

Dies ist durch Auffindung des folgenden Verfahrens gelungen: Während bei einer Peroxygenierungstemperatur von 110° beim  $\epsilon$ -Caprolactam ohne Zusätze Bildung und Zersetzung des Peroxids etwa mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen, so daß es nicht zur Anreicherung von Peroxid kommt, wird durch Zusatz kleiner Mengen von  $ZnCl_2$  die Bildung des Peroxids so beschleunigt, daß auch bei 110–115° schnell Peroxidgehalte bis 3% erreicht werden.

Folgende Tabelle veranschaulicht die beschleunigende Wirkung von  $ZnCl_2$ .

Einwirkung von  $O_2$  auf  $\epsilon$ -Caprolactam bei 110°

nach Stdn.	1	1.5	2.0	2.5	3	3.5
$\epsilon$ -Caprolactam reinst	1	1.2	2	2.4	3	3.5*)
$\epsilon$ -Caprolactam mit 0.3% $ZnCl_2$	4	13	23	32	35	38*)

\*) ccm 0.01 n  $Na_2S_2O_3$ /1 g Caprolactam (1 ccm 0.01 n  $Na_2S_2O_3$  entspricht 0.72 mg  $\epsilon$ -Caprolactam-hydroperoxid).

Bis zu 2 Stdn. langer Einwirkung ist die Schmelze farblos, dann beginnt Vergilbung. Ab 3.5 Stdn. sinkt der Peroxidgehalt ziemlich rasch ab und die Sauerstoffaufnahme hört auf. Dabei tritt starke Braunfärbung auf. Der Zusatz von  $ZnCl_2$  übt keine stabilisierende Wirkung auf das Peroxid aus, sondern beschleunigt seine Bildung, indem das  $\epsilon$ -Caprolactam, vielleicht durch Komplexbildung, reaktionsfähiger gegen Sauerstoff wird. Ab 2.5 Stdn. Einwirkung von Sauerstoff tritt Umwandlung des Peroxids in Adipinsäure-imid ein. Durch Titration des bei der Verseifung der oxydierten Substanzproben mittels Alkali entstehenden Ammoniaks mit 0.01 n HCl kann aus der Differenz zwischen Peroxidwert und der dem Peroxidgehalt entsprechenden errechneten Ammoniakmenge und der Gesamtmenge Ammoniak die vorhandene Adipinsäure-imid-Menge geschätzt werden. Diese wächst mit steigender Reaktionszeit zunächst langsam, ab etwa 3 Stdn. durch Umwandlung des Peroxids schnell. Die dabei

1) A. Rieche und W. Schön, Chem. Ber. 99, 3238 (1966).

auftretende Braunfärbung ist auf thermische Zersetzung des Adipinsäure-imids zurückzuführen<sup>2)</sup>. Das  $\epsilon$ -Caprolactam-hydroperoxid läßt sich ohne UV-Lichtbestrahlung mit 0.3%  $\text{ZnCl}_2$ -Zusatz bei 110° bis auf 2.5–3% anreichern. Versuche bei 140–150° ergaben zwar eine schnellere Peroxidbildung aber auch eine rasche Zersetzung.

### Beschreibung der Versuche

*$\epsilon$ -Hydroperoxy- $\epsilon$ -caprolactam:* Eine Schmelze von 1 kg technischem  $\epsilon$ -Caprolactam wird nach Zusatz von 3 g  $\text{ZnCl}_2$  bei 110–115° durch eine Fritte unter gleichzeitigem Rühren mit Sauerstoff begast. Nach 2½–3 Stdn. ist ein maximaler Hydroperoxidgehalt von 2.5–3% erreicht, was durch jodometrische Titration von entnommenen Proben (ca. 0.5 g) kontrolliert werden kann. Die erstarrte peroxygenierte Lactamschmelze wird nach Mörsern und Pulverisieren zweckmäßig in einer Schlagwerkmaschine mit 420 ccm Essigester 15 Min. lang intensiv gerührt. Es wird abgesaugt und nochmals auf gleiche Weise mit 350 ccm Essigester behandelt. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. auf ein Viertel ihres Volumens eingengt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden etwa 10 Min. lang mit ca. 1 l Äther durchgerührt, abgesaugt und in 100 ccm Äthanol evtl. unter leichtem Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen der Lösung kristallisieren 5 g Hydroperoxid aus (ca. 20%, bez. auf den Hydroperoxidgehalt des Lactams), das nochmals aus Äthanol umkristallisiert wird.

*Jodometrische Titration:* Ca. 0.5 g peroxygeniertes  $\epsilon$ -Caprolactam werden mit 10 ccm Wasser, 1 ccm Eisessig und einer Spatelspitze Kaliumjodid versetzt und nach 15 Min. Rühren (Magnetrührer) mit 0.01 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert.

*Anreicherung von Peroxid durch Destillation:* 50 g peroxygeniertes  $\epsilon$ -Caprolactam (Peroxidwert 22 ccm 0.01 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/1$  g = 2%) werden bei wenigstens 1–2 Torr 40 Min. lang bei einer Badtemperatur von 110° destilliert. Dabei erhält man 40 g Destillat (Peroxidwert 1.7 ccm 0.01 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/1$  g). Der Rückstand (10 g; Peroxidwert 75 ccm 0.01 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/1$  g) wird mit Äther versetzt und weiter nach obiger Vorschrift aufgearbeitet. Die Destillation muß schnell durchgeführt werden; dauert sie länger als 40 Min., findet Zerfall des Hydroperoxids und Gelbfärbung statt. Diese Methode der Anreicherung ist besonders für kleine Mengen geeignet.

<sup>2)</sup> S. dazu: A. Rieche und W. Schön, Kunststoffe 37, 51 (1967).

[287/67]

---

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1967 — Printed in Germany.  
Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe, Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.  
Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstr. Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher Sammelnummer 3635  
Fernschreiber 46 5516 vchwh d — Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.  
Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. und Bad Homburg v. d. H.