

# Über Analoge und Derivate des Caprolactams

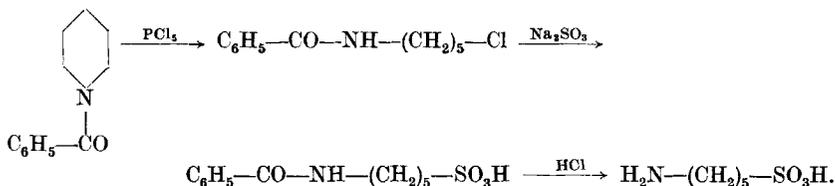
VON GÜNTER LOSSE UND KARL-HEINZ RICHTER

## Inhaltsübersicht

Es wird die Darstellung von mehreren Analogen und Derivaten der  $\epsilon$ -Aminocapronsäure und des Caprolactams wie  $\epsilon$ -Aminopentansulfonsäure, Thiocaprolactam und der MANNICH-Basen des Caprolactams sowie die Polymerisationsfähigkeit dieser Stoffe beschrieben.

Im Hinblick auf die wertvollen Kunststoffeigenschaften des Caprolactams haben wir die Darstellung und das chemische Verhalten einer Reihe verwandter Stoffe untersucht.

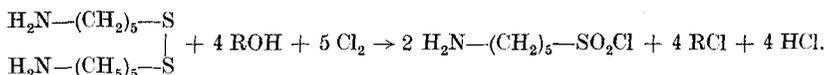
In naher struktureller Beziehung zur  $\epsilon$ -Aminocapronsäure steht ihr Sulfoanaloges, die  $\epsilon$ -Aminopentansulfonsäure. Wir erhielten diese Verbindung durch BRAUNschen Abbau aus N-Benzoylpiperidin über Benzoylaminochlorpentan<sup>1)</sup>.



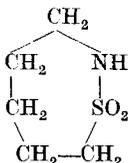
Die freie Säure erwies sich als äußerst reaktionsträge und ließ sich weder durch thermische Wasserabspaltung in Pentansultam oder Polysulfamide noch mit den üblichen Veresterungsmethoden — Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz, Erhitzen von Alkylhalogeniden mit dem Natrium- oder Silbersalz oder Umsetzung des Sulfochlorides mit Alkoholen bei Gegenwart von Triäthylamin oder mit Natriumalkoholat — in ihre Ester überführen. Da auch die üblichen Methoden zur Umwandlung der Sulfogruppe in die Sulfochloridgruppe scheiterten, wählten wir folgenden Weg zur Darstellung eines reaktionsfähigen Derivates dieser Säure:

<sup>1)</sup> P. RUMPF, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **204**, 592 (1937), ref. C. 1937 I, 3475; Bull. Soc. chim. France (5) **5**, 871 (1938), ref. C. 1939 II, 1269.

Benzoylaminochlorpentan wurde mit  $\text{Na}_2\text{S}_2$  zum Bis-(benzoylamino-pentan)-disulfid umgesetzt<sup>2)</sup> und dieses nach Abspaltung der Benzoylgruppe in methanolischer Lösung oxydativ zum  $\epsilon$ -Aminopentansulfochlorid chloriert<sup>4)</sup>:



Da Kondensationen von Sulfochloriden mit Aminen zu makromolekularen kettenförmigen Sulfamiden bereits gelungen sind<sup>5)</sup>, hofften wir, über das Aminopentansulfochlorid durch geeignete Methoden der Chlorwasserstoffabspaltung gleichfalls zu höheren Polysulfamiden oder aber zu dem Caprolactam-analogen Pentansultam zu gelangen:



Dazu wurden folgende Wege eingeschlagen.

1. Emulgierung wäßriger Natronlauge in toluolischen Lösungen des Aminopentansulfochlorides<sup>5)</sup>.
2. Einwirkung von Triäthylamin auf das Sulfochlorid in Methanol oder Dimethylformamid.
3. Einwirkung von Triäthylamin auf die Suspension des Sulfochlorides in absolutem Chloroform.
4. Erhitzen des Sulfochlorides in einem absolutem Gemisch von Chloroform und Triäthylamin, bzw. in reinem absoluten Triäthylamin auf  $200^\circ$  im Bombenrohr.
5. Thermische Chlorwasserstoffabspaltung in siedendem trockenem Benzol oder Toluol<sup>6)</sup>.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben:

<sup>2)</sup> Z. FÖLDI, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1700 (1929).

<sup>3)</sup> E. MILLER, F. S. CROSSLEY u. M. L. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2322 (1942).

<sup>4)</sup> W. DIRSCHERL u. F. W. WEINGARTEN, Liebigs Ann. Chem. **574**, 131 (1951); W. DIRSCHERL, F. W. WEINGARTEN u. K. OTTO, Liebigs Ann. Chem. **588**, 200 (1954); W. DIRSCHERL u. K. OTTO, Chem. Ber. **89**, 393 (1956).

<sup>5)</sup> E. P. 705427 vom 29. 8. 1951, ref. C. 1955, 256.

<sup>6)</sup> H. FEICHTINGER u. H. TUMMES, D.B.P. 932676 vom 15. 3. 53, ref. C. 1956, 5411.

1. Berechnete Werte für die einzelnen Polymerisationsstufen der  $\epsilon$ -Aminopentansulfonsäure

	monomer	dimer	trimer	Sultam bzw. polymer oder cycl. Oligomere
C	35,85	37,87	38,63	40,23
H	7,83	7,63	7,57	7,43
N	8,37	8,84	9,02	8,38
Molgew.	167,3	316,5	465,7	149,2*)
Schmp.	312—314°	—	—	—

\*) für Sultam

## 2. Gefundene Werte für die nach Methode 1 und 2 erhaltenen Produkte

	1	2	3	4
C	36,02	38,00	38,05	36,95
H	7,87	7,45	7,46	7,37
N	8,61	7,88	8,18	8,77
Schmp.	234—74°	245—88°	240—50°	254—61°

Die Produkte waren farblos, in Säuren, Laugen und Wasser löslich, in organischen Solventien unlöslich.

## 3. Gefundene Werte für die nach den Methoden 3 bis 5 gewonnenen Produkte

	1	2	3	4	5
C	40,74	40,75	39,31	40,71	39,03
H	7,60	7,38	8,07	8,26	7,53
N	8,17	8,67	9,53		8,62
Schmp.	177—91°	172—98°	188—96°	193—96°	190—98°
Gefundenes Molgew.**)	368	397	382	382	332

\*\*) Nach BECKMANN in Chloressigsäure.

Es handelte sich um gelbliche, lediglich in stark polaren Lösungsmitteln wie m-Kresol, Äthanolamin, Ameisensäure und Dimethylformamid lösliche Produkte.

Man ersieht aus diesen Werten, daß nach den Methoden 1 und 2, also bei Gegenwart von Wasser oder Wasserspuren bzw. Alkoholen, die Polykondensation auf der Stufe des linearen Di- oder Trimeren stehen bleibt. Der unscharfe Schmelzpunkt deutet auf das Vorliegen von Gemischen hin.

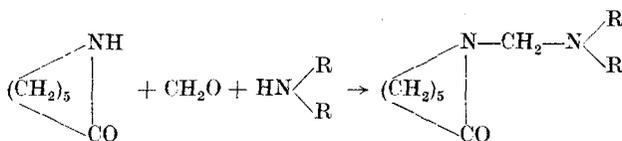
Die nach den anderen Methoden unter absoluten Bedingungen gewonnenen Produkte sind dagegen cyclische Verbindungen ohne freie Amino- und Sulfonsäuregruppe. Sie enthalten kaum monomeres Pentan-

sultam, sondern sind vorwiegend Gemische der di- und trimeren cyclischen Verbindungen.

Es fand also weder eine Polykondensation des Aminopentansulfchlorides noch die Bildung des monomeren Pentansultams statt. Während Sultame mit 4,5 und 6 Ringgliedern relativ leicht darstellbar sind, ist die Bildungstendenz für Sultame von 7 Ringgliedern an aufwärts demnach äußerst gering. Darauf deuten auch die Versuche von W. DIRSCHERL und K. OTTO<sup>7)</sup> mit den entsprechenden Hexan- und Octanhomologen hin. Sie erhielten ebenfalls lediglich die dimeren bis tetrameren Sulfamide, jedoch kein Sultam oder Polyamid.

Da die Aminosulfonsäuren keine große Tendenz zur Polykondensation aufwiesen, wählten wir für die weiteren Untersuchungen Verbindungen, die sich direkt vom Caprolactam ableiten, nämlich seine MANNICH-Basen sowie das Thiocaprolactam.

Die MANNICH-Basen ließen sich ohne besondere Schwierigkeiten auf dem üblichen Wege mit Formaldehyd und sec. Aminen darstellen<sup>8)</sup>:



Dimethylaminomethyl-caprolactam konnte durch Destillation aus dem Reaktionsprodukt bequem isoliert werden. Die Abtrennung der Diäthylaminoverbindung bereitete dagegen Schwierigkeiten, da die Basen bei höheren Siedetemperaturen als 100° bereits zersetzlich sind.

Auf Grund dieser Unbeständigkeit waren die MANNICH-Basen des Caprolactams keinerlei Polymerisationsversuchen zugänglich.

Eine deutliche Polymerisationstendenz zeigte unter den geprüften Verbindungen lediglich das Thiocaprolactam, welches aus Caprolactam und Phosphorpentasulfid in wäßriger Lösung erhältlich ist<sup>9)10)</sup>. Bei Anwendung hochgereinigter Präparate und Zusatz von 1–5% Ameisensäure als Reaktionsauslöser erhielten wir durch 20stündiges Erhitzen auf 220–230° unter Stickstoff zunächst hochviskose, später härter werdende thermoplastische Produkte. Wie die viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung zeigte<sup>11)</sup>, liegen jedoch wesentlich geringere Polymerisationsgrade als beim Perlon vor.

<sup>7)</sup> W. DIRSCHERL u. K. OTTO, Chem. Ber. **89**, 2566 (1956).

<sup>8)</sup> H. HELLMANN, Angew. Chem. **69**, 463 (1957).

<sup>9)</sup> J. PROCHAZKA, Chem. Techn. **7**, 19 (1955)

<sup>10)</sup> W. V. WIRTH, A. P. 2688014 v. 31. 8. 54, ref. C. A. 1956, 1076.

<sup>11)</sup> Herrn Dipl.-Chem. BECKER, Inst. für Physikalische Chemie der Universität Halle, danken wir herzlich für die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen.

## Praktischer Teil

### 1. Benzoylpiperidin

170 g (2 Mol) Piperidin werden mit 120 g Ätznatron (3 Mol) in 800 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und unter kräftigem Rühren mit 305 g (2,2 Mol) Benzoylchlorid versetzt. Reaktionstemperatur 35–40°. Die ölige Schicht wird im Scheidetrichter abgetrennt, mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Anschließend destilliert man das Benzoylpiperidin i. Vak. Ausbeute: 350 g entspr. 93% d. Th. Sdp.<sub>4</sub> 139–143°.

### 2. Benzoylaminochlorpenta

189 g (1 Mol) Benzoylpiperidin und 208 g (1 Mol) Phosphorpentachlorid werden unter Rückfluß bei 125–130° zusammengeschmolzen und anschließend noch eine Viertelstunde am gelinden Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen gießt man das Reaktionsprodukt auf viel Eis, trennt die wäßrige Schicht ab und neutralisiert mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Umkristallisieren aus Äther/Ligroin Ausbeute 135 g entspr. 60% d. Th., Schmp. 66°.

### 3. Aminopentansulfonsäure

22,6 g (0,1 Mol) Benzoylaminochlorpenta werden mit 25,2 g (0,1 Mol) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> · 7 H<sub>2</sub>O in 40 cm<sup>3</sup> Wasser 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen dampft man i. Vak. zur Trockne ein und kocht zur Verseifung mit 120 cm<sup>3</sup> 20proz. Salzsäure 10 Stunden am Rückfluß. Nach dem Erkalten wird von der ausgeschiedenen Benzoesäure abfiltriert, i. Vak. zur Trockne eingedampft und zur Entfernung des Natriumchlorids mit konz. Salzsäure aufgenommen. Der nach dem Eindampfen verbleibende Rückstand wird aus Wasser/Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 9,7 g entspr. 60% d. Th., Schmp. 312–314°.

C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S (167,2) ber.: C 35,88; H 7,83; N 8,37;  
gef.: C 35,94; H 7,64; N 8,20.

### 4. Bis-(benzoylaminochlorpenta)-disulfid

113 g (0,5 Mol) Benzoylaminochlorpenta werden in der Wärme in 125 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol gelöst und dazu unter Rühren die heiße Lösung von 90 g (0,38 Mol) Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O und 12 g Schwefel innerhalb einer <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunde tropfenweise hinzugefügt. Anschließend wird noch 3–4 Stunden auf dem Wasserbad unter Rühren weiter erhitzt. Der beim Abkühlen ausfallende Niederschlag wird aus Alkohol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute: 86 g entspr. 78% d. Th., Schmp. 129–130°.

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (444,7) ber.: C 64,82; H 7,26; N 6,27;  
gef.: C 65,25; H 7,46; N 6,26.

### 5. Bis-(aminopenta)-disulfid-hydrochlorid

20 g der Benzoylverbindung werden mit 150 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure im Bombenrohr 4 Stunden auf 140–150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Benzoesäure abfiltriert, i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und mit Aktivkohle gekocht. Nach dem Filtrieren fällt man mit Äther aus. Ausbeute: 12,2 g entspr. 88% d. Th. Schmp. 235–238°.

C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (309,4) ber.: C 38,82; H 8,47; N 9,06;  
gef.: C 38,67; H 8,58; N 8,78.

### 6. Aminopentansulfochlorid-hydrochlorid

31 g (0,1 Mol) Bis-(aminopentan)-disulfid-hydrochlorid werden in 90 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit 90 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff versetzt und 5 Stunden unter Eiskochsalz-kühlung mit gasförmigem Chlor chloriert. Anschließend entfernt man den Chlorüberschuß durch Einblasen von Luft. Der Niederschlag wird sofort abfiltriert und mit viel abs. Chloroform in der Kälte gewaschen. Ausbeute: 31 g entspr. 70% d. Th. Schmp. 108° nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>SCl<sub>2</sub> (222,1) ber.: C 27,04; H 5,90; N 6,31;  
gef.: C 27,64; H 6,15; N 6,27.

### 7. Versuche zur Darstellung des Pentansultams bzw. von Polyaminopentansulfosäuren

a) 4,4 g (0,02 Mol) Aminopentansulfochlorid-hydrochlorid wurden in 100 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und unter Rühren und Kühlen tropfenweise mit 5,5 cm<sup>3</sup> (0,04 Mol) Triäthylamin versetzt. Der ausfallende weiße Niederschlag wurde abgesaugt und aus abs. Ameisensäure unter Zusatz von Methanol oder Äther umkristallisiert. Ausbeute: 3,0 g, Schmp. 245 bis 288°.

Berechnet für Sultam oder Polyamid

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S (149,2) C 40,23; H 7,43; N 9,38;

gefunden (vgl. Tab 2) C 38,00; H 7,45; N 7,88.

b) 4,4 g (0,02 Mol) Aminopentansulfochlorid-hydrochlorid wurden in 50 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid gelöst und wie bei a) weiterbehandelt. Ausbeute: 2,8 g, Schmp. 240–250°.

Berechnet für Sultam oder Polyamid

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S (149,2) C 40,23; H 7,43; N 9,38;

gefunden (vgl. Tab. 2) C 38,05; H 7,46; N 8,18.

c) 4,4 g (0,02 Mol) Aminopentansulfochlorid-hydrochlorid wurden in 200 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 15 cm<sup>3</sup> Triäthylamin in 200 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid unter Kühlung versetzt. Der ausfallende Niederschlag wurde wie oben weiterbehandelt. Ausbeute: 2,7 g. Schmp. 254–261°.

Berechnet für Sultam oder Polyamid

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S (149,2) C 40,23; H 7,43; N 9,38;

gefunden (vgl. Tab. 2) C 36,95; H 7,37; N 8,77.

d) 4,4 g (0,02 Mol) Aminopentansulfochlorid-hydrochlorid wurden in 25 cm<sup>3</sup> abs. Chloroform suspendiert, tropfenweise 25 cm<sup>3</sup> Triäthylamin unter Rühren zugesetzt und noch 1/2 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Der ausfallende Niederschlag wurde aus Dimethylformamid unter Zusatz von Chloroform umkristallisiert. Ausbeute: 1,9 g Schmp. 172–178°.

Berechnet für Sultam oder Polyamid

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S (149,2) C 40,23; H 7,43; N 9,38;

gefunden (vgl. Tab. 3) C 40,75; H 7,38; N 8,67.

### 8. Dimethylaminomethyl-caprolactam

113 g (1,0 Mol) Caprolactam werden mit 100 cm<sup>3</sup> Äthanol, 110 cm<sup>3</sup> 30proz. Formalin (entspr. 1,1 Mol) und 180 cm<sup>3</sup> 25proz. Dimethylamin-Lösung versetzt und auf dem Wasserbad bis zur Homogenität erwärmt. Danach wird auf dem Wasserbade i. Vak. Wasser und Alkohol abdestilliert und der ölige Rückstand fraktioniert destilliert, wobei man die Fraktion von 97–102° bei 4 mm auffängt. Beim Einstellen des Destillates in Eis erfolgt allmählich Erstarrung. Ausbeute 57 g entspr. 34% d. Th., Schmp. 30–35°.

$C_9H_{18}N_2O$  (170,25) ber.: C 63,50; H 10,66; N 16,45;  
gef.: C 63,10; H 10,77; N 16,04.

### 9. Thiocaprolactam

a) 50 g Caprolactam werden mit 250 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> und 0,5 g P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 13 Stunden im Autoklaven auf 220–230° erhitzt. Der nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs verbleibende Rückstand wird mit heißem Benzol extrahiert. Aus der benzolischen Lösung kristallisiert das Thiocaprolactam aus, welches aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausbeute 15 g entspr. 26% d. Th., Schmp. 104–105°.

b) 113 g Caprolactam werden mit 12,6 cm<sup>3</sup> Wasser auf 60° erhitzt und unter allmählicher Temperatursteigerung innerhalb von 1½ Stunden mit 71 g P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> unter Rühren versetzt. Man hält die Temperatur dabei so, daß gerade noch keine Kristallisation eintritt. Die Schmelze wird in einem Überschuß von auf 80–90° erwärmtem Wasser eingegossen. Beim Kühlen und Aussalzen fällt körniges Thiocaprolactam aus. Nach dem Waschen, Filtrieren und Trocknen kann aus Benzol, Toluol oder Äthanol umkristallisiert werden. Ausbeute 106 g, entspr. 82% d. Th., Schmp. 106–107°.

*Halle, Institut für organische Chemie der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1960.