

Die BECKMANNsche Umlagerung von Oximen in flüssigem SO_2 als Lösungsmittel¹⁾

VON ARNDT STRIEGLER

Inhaltsübersicht

1. Es wird ein Verfahren zur BECKMANNschen Umlagerung von Cyclohexanonoxim mittels SO_2 als umlagernden Agens und flüssigem SO_2 als Lösungsmittel beschrieben. Die Umlagerung erfolgt bei -10°C . Verdampfendes SO_2 puffert die beträchtliche Wärmetönung des Prozesses.
2. Außer SO_2 ist auch Thionylchlorid ausgezeichnet als Umlagerungsmittel geeignet. Weniger befriedigend waren die Ergebnisse mit PCl_3 .
3. Wie Cyclohexanonoxim so sind auch andere Ketoxime dieser Umlagerung zugänglich. Sehr unvollständig verläuft die Umlagerung der Aldoxime.
4. Der Prozeß ist gegen Feuchtigkeit äußerst empfindlich, da Wasser SO_2 zu Schwefelsäure hydratisiert. H_2SO_4 lagert unter den gegebenen Bedingungen nicht um.
5. Durch Messung des verdampfenden SO_2 gelingt es, die Reaktionswärme zu bestimmen.
6. Der Reaktionsmechanismus der BECKMANNschen Umlagerung wird für den von uns untersuchten speziellen Fall präzisiert.
7. Das Verfahren ist für eine großtechnische kontinuierliche Durchführung geeignet.

A. Einleitung

Die BECKMANNsche Umlagerung des Cyclohexanonoxims ist auch heute noch das Kernstück des gesamten technischen Caprolactamprozesses. Sie erfolgt fast ausschließlich mittels Oleum. Zur Abführung der erheblichen freiwerdenden Reaktionswärme pumpt man das sogenannte umgelagerte Produkt, das ist ein Gemisch einer Caprolactam-Schwefelsäureverbindung und freier Schwefelsäure, unter äußerer Kühlung im Kreislauf, läßt kontinuierlich Oxim und Oleum im gewünschten Mengenverhältnis hinzulaufen, während gleichzeitig ein entsprechender Teil des umgelagerten Produktes zur Aufarbeitung abgezogen wird. Dieses Verfahren erfordert erhebliche Mengen an Oleum. Pro Mol Oxim braucht man fast 2 Mol SO_3 . Kein Wunder, daß man sich immer wieder Gedanken gemacht hat, um diesen Prozeß mit weniger Chemikalienaufwand zu er-

¹⁾ Die experimentellen Unterlagen zu dieser Arbeit stammen aus der Zeit Ende 1943 bis 1944. Sie wurden uns erst in den letzten Jahren wieder zugänglich.

reichen. Betrachtet man den gesamten technischen Caprolactamherstellungsprozeß, angefangen vom Phenol, dann fallen pro t Caprolactam etwa 5 t Ammoniumsulfat an. Davon gehen rund 40% auf Kosten der Umlagerung, der Rest auf die Hydroxylaminsulfatgewinnung und Oximierung.

Als wir uns 1943 mit dem Problem der Cyclohexanonoximumlagerung beschäftigten, ging es uns wie so vielen anderen, die diese Reaktion vor und nach uns bearbeitet haben.

Wir suchten, das Verfahren katalytisch zu gestalten. Erst wurden einige Hinweise aus der Literatur geprüft. Dann folgte die Untersuchung einer Anzahl von sauren Katalysatoren sowie metallischen Hydrierkontakten. Bestenfalls wurde aber immer nur Teilumsatz erzielt. Außerdem waren die Umlagerungsprodukte durch Spalt- und Verharzungsprodukte verunreinigt. Um ein Caprolactam von dem für die Polymerisation erforderlichen höchsten Reinheitsgrad zu erhalten, war jedesmal eine Nachumlagerung mit mehr als molaren Mengen an Schwefelsäure oder Oleum erforderlich. Damit war der Vorteil einer katalytischen Umlagerung hinfällig. Die Arbeiten zur katalytischen Umlagerung wurden nach dem Kriege in Leuna von W. DAWYDOFF²⁾ wieder aufgenommen, dem es gelang, mit Hilfe von Borsäure-Tonerde-Kontakten die Umlagerung bis zu 64%, in besonderen Fällen sogar bis 87%, vorwärts zu treiben. Dennoch blieb, abgesehen von den Nebenprodukten, immer noch ein Teil des Oxims unumgelagert. Eine Nachbehandlung mit Schwefelsäure oder Oleum war auch hier nicht zu umgehen.

Einen Ausweg aus dem Dilemma erhofften wir durch Verwendung von Phosphorsäure als Umlagerungsmittel. 1 Mol 100proz. Phosphorsäure wurde vorgelegt und Oxim eingetragen. Bei 130° begann die Umlagerung. Ohne weiteres Erhitzen stieg die Temperatur bis 178°. Nach Zugabe von 0,83 Mol Oxim fand keine Umlagerung mehr statt, so daß die Zugabe von Oxim abgebrochen werden mußte. Nunmehr sollte das gebildete Caprolactam aus dem Gemisch bei höherer Temperatur im Vakuum abdestilliert und die zurückbleibende Phosphorsäure erneut zur Umlagerung von Oxim eingesetzt werden. Das erwies sich jedoch als Trugschluß. Caprolactam bildet mit Phosphorsäure eine salzartige Verbindung, die auch bei Temperaturen um 190–200° im Vakuum keine Rückspaltung erleidet.

Ausgezeichnete Ergebnisse wurden mit Chlorsulfonsäure als Umlagerungsmittel erzielt³⁾. Ähnlich wie beim technischen Oleumprozeß

²⁾ W. DAWYDOFF, *Chemische Technik* 7, 647 (1955).

³⁾ D. B. P. 804568 v. 2. 10. 48. Erf. F. KORN u. A. STRIEGLER, Inh. Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh.

wurde umgelagertes Produkt vorgelegt und Chlorsulfonsäure sowie Oxim (zwar nicht kontinuierlich, sondern abwechselnd portionsweise) unter Rühren und Kühlen zugegeben. Die Umlagerungstemperatur wurde um 80° gehalten. Die Ausbeuten an Caprolactam erreichten bis zu 95%. Pro Mol Lactam waren nur 1,12 Mol Chlorsulfonsäure erforderlich. Allerdings muß hier besonders hervorgehoben werden, daß für diese Versuche trockenes Cyclohexanonoxim verwendet wurde. Der Prozeß läßt sich auch leicht kontinuierlich gestalten.

Eine Anzahl von Versuchen widmeten wir der thermischen Umlagerung des gut zugänglichen Cyclohexanonoximhydrochlorids in verschiedenen Lösungsmitteln, jedoch völlig ohne Erfolg. Es trat stets reichlich Verharzung auf.

Mit SO_2 bildet Oxim eine Additionsverbindung, die allerdings bereits bei Zimmertemperatur wieder SO_2 abgibt und selbst dabei zum Teil verharzt. Oxim im Autoklaven mit SO_2 auf 100° erhitzt, brachte uns gleichfalls nicht weiter. Etwa die Hälfte des eingebrachten Oxims wurde wiedergefunden, während die andere Hälfte in dunkles, harzartiges Produkt übergegangen war. Umlagerung zu Caprolactam war kaum erfolgt. Es sei hierbei erwähnt, daß auch Caprolactam mit SO_2 eine Additionsverbindung eingeht, die allerdings stabiler ist als die des Oxims. Sie zerfällt, im Trockenschrank auf 90° erhitzt, erst nach mehrstündigem Erhitzen vollständig, um Lactam zurückzubilden.

Der nächste Schritt war der Übergang zu SO_3 als Umlagerungsmittel. SO_3 reagiert derart heftig mit Cyclohexanonoxim, daß eine kontrollierte Umlagerung mit diesem Agens so ohne weiteres nicht zu beherrschen ist. Ein Teil des Oxims verharzte und verkohlte. Durch Verwendung von flüssigem SO_2 als Lösungsmittel und gleichzeitig als Wärmepuffer gelang es, die Reaktion ausgezeichnet unter Kontrolle zu bringen⁴⁾.

Das letztere Verfahren wird in einer speziellen Ausführungsform mit Oleum als Umlagerungsmittel großtechnisch ausgeübt⁵⁾.

Des weiteren wurde später der Firma Henkel & Co. ein Verfahren zur Umlagerung von Cyclohexanonoxim mittels SO_3 geschützt, das unter anderem auch SO_2 als Lösungsmittel beansprucht⁶⁾.

1950 wurde, angeregt durch unsere Arbeiten, die Umlagerung des Cyclohexanonoxims in flüssigem SO_2 als Lösungsmittel von F. RUNGE

4) D. B. P. 858397 v. 2. 4. 1944. Erf. A. STRIEGLER, Inh. Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh.

5) D. B. P. 834987 vom 25. 3. 50. Erf. J. NOWOTNY u. K. BAUER, Inh. Farnefabriken Bayer, Krefeld-Uerdingen.

6) E. P. 732899 v. 29. 6. 55. Inh. Henkel & Co., G.m.b.H., Düsseldorf.

und P. MAASS⁷⁾) wieder aufgegriffen. Leider beschränkten sich die Autoren auf wenige Versuche mit Thionylchlorid als Umlagerungsmittel. Bei 50–70% Thionylchlorid-Überschuß lagen die Lactamausbeuten bei nur 45%.

In der letzten Zeit haben sich besonders japanische Forscher⁹⁾ mit der BECKMANNschen Umlagerung in flüssigem SO₂ befaßt. Als Umlagerungsmittel untersuchten sie zunächst ebenfalls SO₃ und Thionylchlorid sowie einige Phosphorverbindungen (P₂O₅, POCl₃, PCl₃, PBr₃), allerdings bei Zimmertemperatur. Unsere Befunde wurden von ihnen größtenteils bestätigt. SO₃ und SOCl₂ ergaben ausgezeichnete Ausbeuten (>90%), während die Phosphorverbindungen weniger überzeugten (50–60%). Überraschend ist aber, daß auch elementares Brom und Jod befähigt sind, Cyclohexanonoxim, gelöst in flüssigem SO₂, zu Caprolactam umzulagern (Temperatur 20 °C). Bei einem Molverhältnis von Brom:Oxim = 1:1 erzielten die japanischen Autoren 64proz. Umlagerung zu Caprolactam. Chlor und Sulfurylchlorid erfordern zusätzlich katalytische Mengen von Brom. So verläuft die Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit 1 Mol Chlor bei Gegenwart von 0,02 Mol Brom mit 72proz. Ausbeute¹⁰⁾. In einer weiteren Arbeit¹¹⁾ untersuchten sie die umlagernde Wirkung verschiedener Salze (NaBr, KBr, AlCl₃, FeCl₃, SnCl₄, KNO₃, KNO₂), Halogenverbindungen wie PCl₅, S₂Cl₂ und SOCl₂ sowie der Elemente P, S, Fe. Mit allen diesen Verbindungen wurde zwar eine gewisse Isomerisierung erzielt, für einen technischen Umlagerungsprozeß von Cyclohexanonoxim kommt jedoch keine in Frage.

Im folgenden soll nun von unseren eigenen Erfahrungen berichtet werden, die wir anläßlich unserer Arbeiten auf dem Gebiete der Umlagerung von Oximen, insbesondere von Cyclohexanonoxim mittels SO₃ in flüssigem SO₂ sammeln konnten.

B. Experimentelle Untersuchungen zur BECKMANNschen Umlagerung von Oximen in flüssigem SO₂ als Lösungsmittel

1. Versuchsanordnung

Als Reaktionsgefäß diente ein 2-Liter-4-Halskolben, der mit eingeschlifftem Rührer, Thermometer, kalibriertem Tropftrichter mit Vakuummantel sowie Gasableitungsrohr

⁷⁾ Diss. P. MAASS, Untersuchungen über die BECKMANNsche Umlagerung des Cyclohexanonoxims, Halle-Wittenberg 1951.

⁸⁾ F. RUNGE u. P. MAASS, Chemische Technik **5**, 421 (1953).

⁹⁾ N. TOKURA, R. ASAMI u. R. TADA, Sci. Rep. Research Inst. Tohoku Univ. **8**, 149 (1956); Chem. Abstr. **51**, 4944 (1957).

¹⁰⁾ N. TOKURA, R. ASAMI u. R. TADA, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3135 (1957).

¹¹⁾ R. TADA u. N. TOKURA, Bull. chem. Soc. Japan **31**, 387 (1958); Chem. Abstr. **53**, 5127 (1959).

versehen war. Sowohl das Umlagerungsmittel als auch das Cyclohexanonoxim kamen, in flüssigem SO_2 gelöst, zur Reaktion. Zum Teil wurden die Versuche so durchgeführt, daß das umlagernde Agens, in SO_2 gelöst, vorgelegt und das Oxim, gleichfalls in SO_2 gelöst, zutropft wurde. Vielfach wurde aber umgekehrt verfahren, nämlich Oxim vorgelegt und Umlagerungsmittel zutropft. Sofort beim Eintropfen der Oximlösung setzte heftige Reaktion ein und eine der Wärmeentwicklung äquivalente Menge SO_2 verdampfte. Auf diese Weise gelang es, die Temperatur etwa am Siedepunkt des SO_2 (-10°) zu halten. Für Versuche bei Temperaturen unter -10° wurden das Reaktionsgefäß sowie der Tropftrichter mit einem Kältegemisch von Methanol-Kohlensäure gekühlt. Nachdem das gesamte Oxim bzw. Umlagerungsmittel zutropft war, wurde Wasser zugegeben, wodurch das SO_2 zum Teil verdampfte, der Rest SO_2 wurde auf dem Wasserbade abgetrieben, zuletzt im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Es blieb eine wäßrige Lösung von Lactam. Nach Zusatz von überschüssiger Base (50proz. Natronlauge oder 20proz. wäßrigem Ammoniak) wurde durch mehrmaliges Ausschütteln oder im Perforator mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Um sicher zu sein, daß wir das gebildete Lactam bei der Extraktion auch möglichst quantitativ erfaßten, wurde neutral bis schwach alkalisch eingestellt und bei Handausschüttelung 7mal mit je 100 ml Chloroform ausgeschüttelt, während die Extraktion im Perforator so lange fortgesetzt wurde, bis kein Extrakt mehr anfiel.

Nach Abtreiben des Lösungsmittels, der Rest wiederum im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, gelangte das Rohlactam zur Destillation im Vakuum der Ölpumpe. Die Qualität des erhaltenen Lactams wurde nach dem Erstarrungspunkt beurteilt. Gelegentlich wurde auch der Oximgehalt ermittelt. Die Extraktion und Destillation ist selbstverständlich mit gewissen Verlusten verbunden. Die in den folgenden Tafeln angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die durch Destillation ausgebrachte Menge Lactam. Der Destillationsrückstand war größtenteils noch Lactam, das nicht erfaßt wurde.

2. Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit SO_3 , gelöst in SO_2

Da die Umlagerung des Cyclohexanonoxims von größtem technischen Interesse war und auch heute noch ist, widmeten wir diesem Prozeß unsere ganz besondere Aufmerksamkeit. In weit über 200 Versuchen wurden alle Parameter des Prozesses sehr eingehend untersucht. Im folgenden sollen nur einige typische Versuche an Hand von Tabellen wiedergegeben werden.

a) SO_3 -Vorlage bei der Umlagerung

Zunächst wurde bei den Umlagerungsversuchen so verfahren, daß das SO_3 im SO_2 gelöst vorgelegt und Oxim, gleichfalls in SO_2 gelöst, hinzugetropft wurde. Es zeigte sich sehr bald, daß der Feuchtigkeitsgehalt des Oxims auf das Ergebnis der Umlagerung von besonderer Bedeutung war. Durch Wasser wurde das SO_3 zum Teil zu H_2SO_4 umgesetzt und die Umlagerung war unvollständig. Schwefelsäure selbst ist unter den gegebenen Bedingungen unwirksam. Um den Einfluß von Feuchtigkeit und Verunreinigungen zu eliminieren, wurde das technische Cyclohexanonoxim vorher aus Cyclohexan umkristallisiert. Darüber hinaus wurde SO_2 im 50proz. Überschuß angewandt.

Da die Ausbeuten an Caprolactam verhältnismäßig stark streuten, versuchten wir zunächst, die günstigsten Reaktionsbedingungen herauszufinden. Es wurden die verschiedensten Faktoren, die irgendwie Einfluß auf den Umlagerungsprozeß haben konnten, untersucht:

1. Die Temperatur bei der Umlagerung,
2. SO_2 -Menge zur Auflösung des vorgelegten SO_3 ,
3. SO_2 -Menge zur Lösung des Oxims,

4. Einfluß der Feuchtigkeit im Oxim,
5. die Menge der Wasserzugabe bei der Zersetzung der Lactam-SO₃-Verbindung,
6. Laugeüberschuß bei der Extraktion,
7. Zahl der erforderlichen Ausschüttelungen zur vollständigen Extraktion.

Eine präzise Abhängigkeit der Ausbeuten von den genannten Faktoren konnte nicht immer festgestellt werden, wie beispielsweise aus Tab. 1 hervorgeht:

Tabelle 1

Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit SO₃ gelöst in SO₂
 120 g SO₃ = 1,5 Mol in 400 ml SO₂ gelöst, vorgelegt; 113 g Oxim (umkrist.) = 1 Mol, in
 400 ml SO₂ gelöst, zugetropft. Neutralisation mit 50proz. NaOH

Versuch Nr.	Temperatur b. Umlagerung		Wasserzugabe			Aufarbeitung d. Lactams			
			Menge ml	Temperatur		Destillat- menge g	Ep °C	Dest.- Rück- stand g	Aus- beute %
	von	bis		von	bis				
1	-60	-60	35	-7	- 2	103	63	3,5	91
2	-60	-60	35	-7	+10	98	64	3,1	87
3	-60	-60	35	-7	+35	102	61,5	2,1	90
4	-40	-40	35	-7	- 8	100	67,5	2,4	89
5	-45	-45	35	-7	+25	103	62	2,5	91
6	- 8	- 7	35	-7	- 7	93	68	1,9	82
7	- 7	- 5	35	-7	- 7	94	64	7,7	83
8	- 7	- 6	100	-5	+23	103	62	3,1	91
9	- 7	- 5	100	-5	- 2	100	65,5	4,1	89
10	- 7	- 6	200	-5	+22	94	64	3,7	83
11	- 7	- 7	200	-5	+12	93	66	2,7	82
1,37 Mol SO ₃ vorgelegt									
12	- 8	- 3	100	-3	- 1	102	68	2,1	90
13	- 8	- 4	100	-8	+ 2	105	68	1,1	93

Hier wurden die Faktoren Umlagerungstemperatur und Wasserzusatz variiert.

Bei -60° erfolgte die Umlagerung ebensogut wie beim Siedepunkt des SO₂.

Um einmal die vollständige Hydrolyse der Lactam-SO₃-Verbindung zu gewährleisten und andererseits aber die Extraktion des Lactams nicht zu sehr zu erschweren, hielten wir eine Wassermenge von 100 ml pro Ansatz zur Hydrolyse der Lactam-Schwefelsäureverbindung für ausreichend.

Zur laufenden Abführung der Reaktionswärme mittels verdampfendem SO₂ genügten für beide Reaktanden, Oxim und SO₃, je 400 ml SO₂ als Lösungsmittel. Feuchtigkeit im Oxim bewirkt einen deutlichen Abfall der Ausbeute.

b) Oximvorlage bei der Umlagerung

Trotz der vielen Varianten konnte das Verfahren in der eben beschriebenen Form nicht befriedigen. Die Höhe der Ausbeuten genügten nicht, und noch weniger befriedigte uns die große Streubreite in den Ausbeuten. Daher verfahren wir umgekehrt. Oxim, in SO₂

gelöst, wurde vorgelegt und SO₃, ebenfalls in SO₂ gelöst, zugetropft. Überraschenderweise erzielten wir nach dieser Methode viel bessere Ausbeuten. Dieses Verfahren erschien uns so interessant, daß wir uns etwas eingehender damit beschäftigten.

Wenn man zu Oxim SO₃, beide Reaktanden in SO₂ gelöst, allmählich hinzufügt, dann erfolgt bei jedem Tropfen ein Aufsieden des SO₂. Nachdem aber etwas über 1 Mol SO₃ zugetropft ist, setzt plötzlich eine spontane Reaktion ein, die innerhalb weniger Minuten abgeklungen ist.

Zur Sicherung einer vollständigen Umlagerung wurde dann gewöhnlich noch etwas SO₃ im Überschuß zugegeben. Bei der Aufarbeitung derartiger Ansätze erhielten wir recht erfreuliche Lactamausbeuten. Auch in dieser Versuchsreihe untersuchten wir verschiedene Einflüsse.

α) Einfluß des SO₃-Überschusses

In Tab. 2 ist an einigen Beispielen der Einfluß des SO₃-Überschusses verdeutlicht.

Tabelle 2

Einfluß des SO₃-Überschusses bei der Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit SO₃, gelöst in SO₂

113 g Oxim (umkrist.), in 600 ml SO₂ gelöst, vorgelegt; x g SO₃, in 300 ml SO₂ gelöst, zugetropft. Neutralisation mit 25proz. NH₃-Wasser. Extraktion erfolgte im Perforator

Versuch	SO ₃ -Menge		Lactam-Ausbeute				Bemerkungen
	ins-gesamt Mol	Eintritt d. Reaktion bei Mol	g	Ep °C	Destil.- Rück- stand g	%	
1	1,75	1,12	108	67,5	0,7	96	
2	1,75	1,12	105	67,5	3,0	93	
3	1,50	1,12	106	68	3,9	94	
4	1,50	1,12	109	68	0,4	97	
5	1,25	1,11	107	68	2,0	95	
6	1,25	1,11	108	67	1,7	96	
7	1,19	1,15	108	67,5	1,7	96	
8	1,19	1,15	106	67	2,0	94	
9	1,12	—	91	fl.	3,2	81	Lactam enthielt 52% Oxim
10	1,12	—	83	fl.	4,8	73	Lactam enthielt 53% Oxim
11	1,09	—	73	57	2,0	65	Lactam enthielt 11,9% Oxim

Zur Erzielung einer vollständigen Umlagerung sind etwa 19% SO₃ im Überschuß erforderlich. Ein größerer Überschuß (bis 75%) schadet zwar nicht, ist aber unwirtschaftlich (Versuche 1 bis 8). Bricht man dagegen die SO₃-Zugabe vor Eintritt der Hauptreaktion ab, dann ist die Umlagerung unvollständig (Versuche 9, 10 und 11). Das Produkt enthält z. B. noch mehr als die Hälfte unverändertes Oxim.

Tabelle 3

Einfluß der Feuchtigkeit bei der Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit SO_3 , gelöst in SO_2
 113 g Oxim (= 1 Mol) in $600 \text{ cm}^3 \text{ SO}_2$ gelöst, vorgelegt; 120 g SO_3 (= 1,5 Mol) gelöst in $300 \text{ cm}^3 \text{ SO}_2$ zugetropt. Neutralisation mit 25proz. NH_3 -Wasser, Extraktion im Perforator

Lfd. Nr.	Qualität des Oxims	H ₂ O-Zusatz bzw. H ₂ O-Gehalt des Oxims %	SO ₃ -Menge		Lactam-Ausbeute			
			ins-ges. Mol	Eintritt der Reaktion bei Mol	g	Ep °C	Destill-Rückstand g	%
1	umkristallisiert	0	1,5	1,12	106	68	3,9	94
2	umkristallisiert	4,0	1,5	1,34	97	67,5	1,9	86
3	rohes techn. Oxim im Exsikkator getrocknet + H ₂ O-Zusatz	4,0	1,5	1,32	101	67,5	2,0	89
4	rohes techn. Oxim im Exsikkator getrocknet + H ₂ O-Zusatz	4,0	1,5	1,33	96	67	2,5	85
5	rohes, techn. Oxim im Exsikkator getrocknet	0	1,25	1,17	105	67,5	2,0	93
6	rohes, techn. Oxim im Exsikkator getrocknet	0	1,25	1,14	106	67,5	2,1	94
7	rohes techn. Oxim, mit Wasser gewaschen	7,2	1,5	1,47	92	68	0,6	81
8	rohes techn. Oxim, mit Wasser gewaschen	7,2	1,5	1,43	97	68	1,1	86
9	rohes techn. Oxim	5,8	1,5	1,40	96	68	1,1	85
10	rohes techn. Oxim	5,8	1,5	1,43	96	64	2,1	85
11	rohes techn. Oxim	3,5	1,5	1,25	99	65	2,7	88
12	rohes techn. Oxim	3,5	1,5	1,25	100	66	1,0	89
13	rohes techn. Oxim	2,8	1,5	1,25	100	66	1,0	89
14	rohes techn. Oxim	2,8	1,5	1,15	98	65,5	1,8	87
15	rohes techn. Oxim	1,8	1,5	1,25	100	67	2,0	89
16	rohes techn. Oxim	1,8	1,5	1,25	97	67	3,5	86
17	rohes techn. Oxim, Schmelze kurz mit Luft getrocknet	1,6	1,5	1,19	106	68	0,3	94
18	rohes techn. Oxim, Schmelze kurz mit Luft getrocknet	1,6	1,5	1,19	109	68	0,7	97

Tab. 3 (Fortsetzung)

Lfd. Nr.	Qualität des Oxims	H ₂ O-Zusatz bzw. H ₂ O-Gehalt des Oxims %	SO ₃ -Menge		Lactam-Ausbeute			
			ins-ges. Mol	Eintritt der Reaktion bei Mol	g	Ep °C	Destil.- Rück- stand g	%
19	rohes techn. Oxim, mit H ₂ O-Dampf verblasen	4,0	1,5	1,30	101	68	1,4	89
20	rohes techn. Oxim, mit H ₂ O-Dampf verblasen	4,0	1,5	1,30	97	67	1,6	86
21	rohes Oxim, luft- trocken von Kalt- oximierung	1,6	1,5	1,12	107	67,5	2,1	95
22	rohes Oxim, luft- trocken von Kalt- oximierung	1,6	1,5	1,12	109	68	1,1	97
23	rohes techn. Oxim m. CH ₃ Clentwäs- sert	0	1,25	1,06	107	68	2,7	95
24	rohes techn. Oxim m. CH ₃ Clentwäs- sert	0	1,25	1,11	106	68	1,8	94
25	Oxim umkrist.	5% Anol	1,5	1,23	108	68	1,2	96
26	Oxim umkrist.	5% Anol	1,5	1,25	108	68	1,7	96
27	Oxim umkrist.	5% Anon	1,5	1,22	105	65,5	1,4	93
28	Oxim umkrist.	5% Anon	1,5	1,14	105	66	1,0	93

β) Einfluß der Feuchtigkeit

Wie bereits erwähnt, ist der Prozeß der BECKMANNschen Umlagerung von Oximen mit SO₃ oder Oleum sehr feuchtigkeitsempfindlich. Technisches Cyclohexanonoxim wird bei seiner Herstellung von einer konzentrierten Ammonsulfatlösung kontinuierlich als Schmelze abgetrennt. Es enthält daher noch etwa 4—5% Feuchtigkeit. Dieser Wassergehalt verursacht bei der technischen Durchführung der Umlagerung von Cyclohexanonoxim einen erhöhten Oleumverbrauch, weshalb bereits ein Verfahren zum Trocknen derartigen Oxims angegeben wurde¹²⁾. Versuche, die den Einfluß der Feuchtigkeit bei der Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit SO₃, gelöst in SO₂, besonders gut demonstrieren, sind in der Tab. 3 zusammengestellt.

Ein sauberes aus Cyclohexan umkristallisiertes Oxim gab bei der Umlagerung 94% Lactam (Versuch 1). Sobald man aber 4% H₂O zur SO₂-Lösung des gleichen Oxims hinzufügte, fiel die Ausbeute auf 86% ab und die spontane Umlagerungsreaktion, die ohne Wasser bei 12% SO₃-Überschuß einsetzte, kam erst bei 34% (Versuch 2) zur Wirkung.

¹²⁾ W. P. 13174 v. 2. 5. 57. Erf. G. MEIER u. A. STRIEGLER.

Rohes technisches Oxim mit 4% Wassergehalt ergab Lactamausbeuten von 85–89% (Versuche 3 und 4). Man braucht dieses gleiche technische Produkt nur im Exsikkator zu trocknen und erhält nach Umlagerung 93–94% Lactam (Versuche 5 und 6).

In den folgenden Versuchen 7–20 wurde rohes technisches Oxim mit verschiedenem Wassergehalt der Umlagerung unterworfen. Trotz beträchtlicher Streuungen ist der Gang des Ausbeuteabfalls mit zunehmendem Wassergehalt noch deutlich zu erkennen.

Um eventuell vorhandene, nicht flüchtige Substanzen aus technischem Oxim zu entfernen, wurde kurz mit Wasserdampf verblasen. Das so behandelte Oxim enthielt 4% Wasser. Die Ausbeuten an Lactam aus diesem Produkt (Versuche 19 und 20) entsprachen erwartungsgemäß denen aus Rohoxim mit 4% Wassergehalt (Versuche 3 und 4).

Ein kurzzeitig in der Schmelze mit Luft verblasenes Oxim mit nur noch 1,6% Feuchtigkeit gab ausgezeichnete Ausbeuten von 94–97% (Versuche 17 und 18). Das gleiche Ergebnis brachte ein Oxim, das durch Oximieren bei Zimmertemperatur erhalten wurde und als lufttrockenes Produkt mit 1,6% Wassergehalt zum Einsatz kam (Versuche 21 und 22).

Am Schluß der Tab. 3 sind noch einige Umlagerungen von reinem, umkristallisierten Cyclohexanonoxim unter Zusatz von jeweils 5% Cyclohexanol oder Cyclohexanon aufgeführt (Versuche 27–30). Der Einfluß dieser eventuell im Rohoxim vorhandenen Begleitstoffe auf die Umlagerung ist bedeutend geringer als der des Wassers, denn die erhaltenen Ausbeuten von 93–96% können durchaus als gut bezeichnet werden.

Um vollständige Umlagerung von trockenem Oxim zu erzielen, sind im günstigsten Fall immer noch 6–12% SO_3 im Überschuß anzuwenden. Offenbar ist dieser Überschuß erforderlich, um die bei der Umlagerung, trotz Verwendung von trockenem Oxim, stets noch vorhandene Feuchtigkeit zu binden, wie sie z. B. mit dem SO_2 und aus der Atmosphäre eingeschleppt wird.

3. Umlagerung von Cyclohexanonoxim durch andere umlagernde Agenzien

Es lag auf der Hand, den Prozeß auch auf andere umlagernde Agenzien auszuweiten. Allerdings wurden die Versuche in dieser Richtung nur am Rande behandelt und nicht so intensiv betrieben wie die Umlagerungen mit SO_3 . Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tab. 4 zu finden.

Mit Thionylchlorid wurde bereits mit 1 Mol fast vollständige Umlagerung erzielt. Weniger als 1 Mol führt zu ungenügend umgelagerten Produkten. Phosphortrichlorid erwies sich als ungeeignet, da selbst bei 20% Überschuß nur etwa die Hälfte des Oxims umlagert wurde. Weder Acetylchlorid noch Essigsäureanhydrid vermögen unter den gegebenen Bedingungen Cyclohexanonoxim umzulagern. Es bildete sich offenbar das Oximacetat, wie aus der Molekulargewichtsbestimmung des erhaltenen Produktes (Mol.-Gew. gef. 154, Th. f. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3 = 155$) geschlossen werden kann.

Versuche mit Zinkchlorid verliefen erfolglos, ebenso mit P_2O_5 .

4. Umlagerung anderer Oxime mit SO_3 , gelöst in SO_2

Zur Abrundung der Versuchsergebnisse wurden noch einige andere Oxime der Umlagerung mit SO_3 , gelöst in flüssigem SO_2 , unterworfen (Tab. 5).

Sowohl Diäthylketonoxim als auch Cyclopentanoxim werden mit guten Ausbeuten durch SO_3 bei -10° umgelagert. n-Butyraldoxim verhält sich dagegen völlig anders. Als Ergebnis der Umlagerung wurde in sehr schlechter Ausbeute (34–35%) ein Produkt erhalten, das noch größtenteils aus n-Butyraldoxim bestand. Gerade bei diesem Versuch wird eine Beobachtung, die wir bei allen unseren Umlagerungsversuchen mit SO_3 in SO_2

Tabelle 4

 Umlagerungen von Cyclohexanonoxim mit verschiedenen Umlagerungsmitteln in flüssigem SO₂

 Umlagerungsmittel, in 400 ml SO₂ gelöst, vorgelegt. 113 g Cyclohexanonoxim (= 1 Mol), in 400 cm³ SO₂ gelöst, zugetropft

	Umlagerungsmittel	Lactamausbeuten					
		Mole	g	Ep °C	Dest.- Rück- stand g	Ausbeute an Lactam + Oxim %	Oximgehalt im Dest. %
1	SOCl ₂	0,96	96	61,5	9,5	85	6,8
2	SOCl ₂	1,0	109	63,0	0,9	96	2,4
3	SOCl ₂	0,5	104	fl.	0,8	92	40,5
4	PCl ₃	1,2	80	fl.	16,9	71	37,8
5	PCl ₃	0,4	88	fl.	9,4	78	27,1
6	CH ₃ COCl	1,2	91	86	3,3	81	94,4
7	(CH ₃ CO) ₂ O	1,2	120	teils fl.	6,6	78	wasserunlöslich 84,0 Mol.-Gew. gef. 154 89,1
8	ZnCl ₂	1,1	73	86	1,1	64	89,1

Tabelle 5

 Umlagerung verschiedener Oxime mit SO₂ in flüss. SO₂

 SO₂, gelöst in 400 ml SO₂, vorgelegt. 1 Mol Oxim, in 400 ml SO₂ gelöst, zugetropft

	Oxim	Ausbeute an Säureamid					
		SO ₂ Mol	g	Ep °C	Dest.- Rück- stand g	Ausbeute an Amid + Oxim %	Oxim- gehalt %
1	Diäthylketon-oxim (Kp. ₂₆ 82—84°)	1,5	78	fl.	2,0	77	—
2	Diäthylketon-oxim (Kp. ₂₆ 82—84°)	1,5	89	fl.	0,7	88	—
3	Cyclopentanon-oxim, umkrist.	1,5	94	36,5	1,0	95	1,7
4	Cyclopentanon-oxim, umkrist.	1,5	93	37,0	0,7	94	2,8
5	n-Butyraldoxim Kp. ₂₀ 62°	1,25	28	—	6,3	35	58,9
6	n-Butyraldoxim Kp. ₂₀ 62°	1,25	27	—	5,9	34	54,4

machen mußten, besonders offensichtlich, nämlich die, daß unvollständige Umlagerung schlechte Materialbilanz zur Folge hatte.

Theoretisch sollte man auch nach unvollständiger Umlagerung, abgesehen von den unvermeidlichen Aufarbeitungsverlusten, ebensoviel Produkt (Lactam und Oxim) erhalten, wie Oxim in die Reaktion eingegangen ist. Offenbar bilden sich im Falle unvollständiger Umlagerung in erhöhtem Maße chloroformunlösliche Sulfonate.

5. Versuche zur Bestimmung der Wärmetönung der Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit SO_3

Die Wärmetönung des Prozesses der Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit SO_3 in flüssigem SO_2 sollte direkt proportional dem dabei verdampfenden SO_2 sein. Zur Bestimmung der Reaktionswärme wurde bei einigen Versuchen die SO_2 -Verdampfung mit einer Gasuhr verfolgt. Um möglichst den Einfluß der Außentemperatur auszuschalten, waren sowohl das Reaktionsgefäß als auch der kalibrierte Tropftrichter mit evakuiertem Mantel versehen. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in der Tabelle 6 zusammengefaßt.

Man kann deutlich 4 Reaktionsabschnitte erkennen:

- I. Eintropfen von SO_3 bis zum Eintritt der Spontanreaktion.
- II. Spontanreaktion ohne weitere SO_3 -Zugabe.
- III. Zugabe des restlichen SO_3 .
- IV. Hydrolyse des Lactamesters und Hydratation des überschüssigen SO_3 .

Die Wärmeentwicklung in Abschnitt I und II war bei Parallelversuchen recht unterschiedlich. Dagegen unterscheiden sich die Summen von I + II nur wenig: 62,8 kcal/Mol waren es im Versuch Tab. 4. In einem Parallelversuch wurden 63,5 kcal/Mol ermittelt.

An einer großtechnischen Umlagerungsapparatur wurde die Wärmetönung der Umlagerung von technischem Cyclohexanonoxim mit 4,5% Feuchtigkeitsgehalt mit dem 1,3fachen Gewicht an 26proz. Oleum zu 62,8 kcal/Mol bestimmt.¹³⁾

Die Übereinstimmung mit unseren Werten ist recht gut.

Neben der Bildung des Schwefelsäurehalbesters des Cyclohexanonoxims beim Zutropfen des SO_3 (Abschnitt I) erfolgt offenbar schon teilweise Umlagerung desselben zum Lactamhalbester. Daher können nach unserer Methode die Wärmetönungen der Esterbildung und der eigentlichen Umlagerung nicht getrennt bestimmt werden.

Im Abschnitt II wird die spontane Umlagerung des restlichen Oximesters gemessen.

Die Wärmeentwicklung im Abschnitt III, also bei Zugabe der restlichen SO_3 -Menge mit 0,1 kcal, ist unbedeutend. Es kann sich hierbei nur um Lösungs- und Verdünnungswärmen handeln.

Zieht man von der oben ermittelten Wärmetönung des Abschnitts I und II die reine Umlagerungswärme des Cyclohexanonoxims, wie sie nach F. RUNGE und P. MAASS⁷⁾ 8) aus der Differenz der Verbrennungswärmen von Oxim und Lactam zu 32,1 kcal/Mol bestimmt wurde, ab, dann bleibt die beachtliche Wärmetönung von rund 31 kcal/Mol, die offenbar vorwiegend auf die Bildung des Oximhalbesters aus Oxim + SO_3 zurückgeführt werden muß.

Die Wärmemenge, die im Abschnitt IV auftritt, ist ebenfalls sehr komplexer Natur. Wieviel davon auf Kosten der Hydrolyse des Lactamhalbesters geht, wieviel bei der Hydratation von freiem SO_3 zu H_2SO_4 ¹⁴⁾ entwickelt wird und wieviel die Verdünnungs-

¹³⁾ Diese Angaben verdanke ich Herrn Dr. G. MEIER, Leuna.

¹⁴⁾ J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1943, S. 1075.

wärme der H₂SO₄ ausmacht¹⁶⁾, läßt sich aus den obigen Versuchsergebnissen nicht ermitteln, zumal der Prozeß auch nicht 100proz. stöchiometrisch abläuft.

Im allgemeinen scheinen die Verbindungen von Amidinen mit Säureresten sehr lockere Verbindungen zu sein. Derartige Feststellungen machten jedenfalls P. MAASS⁷⁾ beim Picryllactam und H. MEERWEIN¹⁷⁾ bei der Borfluoridverbindung des Benzanilids.

Wir sind uns jedoch darüber im klaren, daß die hier angewandte Methode zur Bestimmung von Wärmetönungen noch manche Unsicherheiten enthält:

1. Die verwendete Gasuhr war keinesfalls ein Präzisionsinstrument,

2. die kurzzeitige, stoßartige Gasentwicklung bei der Spontanreaktion wirkt sich sicherlich ungünstig auf die Genauigkeit der Gasmessung aus,

3. für die Umrechnung des in der Gasuhr gemessenen Gasvolumens mußte eine mittlere Temperatur in der Gasuhr angesetzt werden. Wie aus der Tab. 4 hervorgeht, war die Temperatur des Gases am Ein- und Ausgang der Gasuhr

¹⁶⁾ J. D'ANS u. C. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin 1943, S. 1065

¹⁶⁾ B. P. NIKOLSKI, Handbuch des Chemikers Bd. III. S. 375, Berlin 1957.

¹⁷⁾ H. MEERWEIN, Angew. Chem. 67, 380 (1955).

Tabelle 6

Bestimmung der Umlagerungswärme von Cyclohexanonoxim mit SO₂
 Barometerstand: 756 mm, mittl. Temperatur in der Gasuhr: 28 °C. Ansatz: 113 g (= 1 Mol) Cyclohexanonoxim, gelöst in 800 ml SO₂
 wurden vorgelegt. 100 g (= 1,25 Mol) SO₂ gelöst in 400 ml SO₂, wurden zutropft. Verdampfungswärme des SO₂ bei -10°: 5,96 kcal/Mol¹⁵⁾

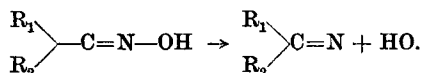
Reaktionsabschnitte	Zeit nach Stoppuhr	Temperatur °C		Zählerstand der Gasuhr	SO ₂ Ltr.	Liter SO ₂ 0 °C 760 mm	Mole SO ₂	kcal
		im Reaktor	Gasuhr Eing. Ausg.					
I	0'0"	-8	29	435852	165	149	6,65	39,5
	17'30"	-8	24	436017				
II	17'30"	-8	24	436017	97	88	3,92	23,3
	45'30"	-7	28	436114				
III	45'30"	-7	28	436114	4	36	0,16	0,1
	46'15"	-7	28	436118				
IV	46'15"	-7	28	436118	90	82	3,62	21,5
	61'50"	-8	27	436208				

verschieden. Wir haben willkürlich die Ausgangstemperatur unseren Rechnungen zugrunde gelegt.

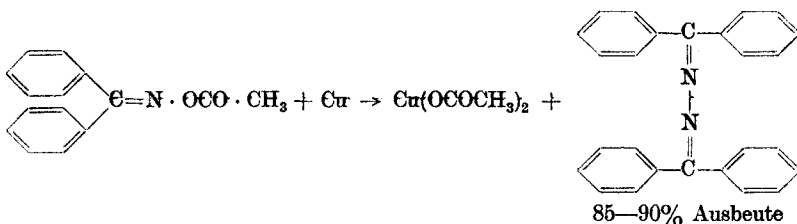
4. Die SO_2 -Entwicklung beim Blindversuch ist zwar gering, wurde aber bei unseren Versuchen nicht berücksichtigt.

C. Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus der BECKMANNschen Umlagerung des Cyclohexanonoxims

Allein durch Wärmeeinwirkung können aliphatische Ketoxime nicht zu den entsprechenden Säureamiden umgelagert werden. Das haben auch unsere vielen katalytischen Versuche bewiesen. Vielmehr unterliegen die Oxime nach THEILACKER¹⁸⁾ bei thermischer Behandlung einem homolytischen Radikalmechanismus:



Besonders übersichtlich verläuft dieser Zerfall beim Benzophenonoximacetat, und zwar in Gegenwart von Cu-Pulver bei 120°. In übersichtlicher Reaktion wird das Acetylradikal durch Cu-Pulver abgefangen, während zwei Iminradikale sich zu einem Diimid stabilisieren:



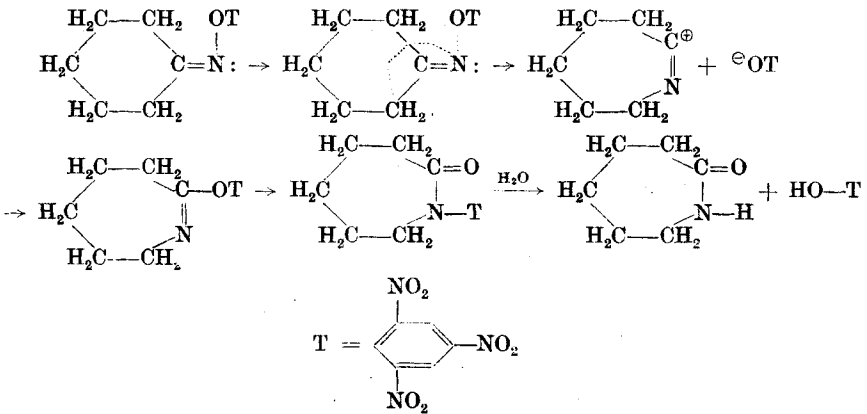
BECKMANNsche Umlagerung erfolgt erst dann, wenn die NO-Bindung des Oxims genügend stark polarisiert ist. Das erreicht man z. B. durch Veresterung der Oxime mit starken Säuren. A. W. CHAPMANN¹⁹⁾ sowie F. RUNGE und P. MAASS⁷⁾⁸⁾ stellten die Pikryläther von Oximen her, die dann durch einfache thermische Behandlung in Lösungsmitteln zu Säureamidäthern umgelagert wurden. Der Umlagerungsprozeß selbst verläuft als Reaktion I. Ordnung nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus ab²⁰⁾, wobei allerdings CHAPMANN eine Dissoziation in freie Ionen ablehnt. Am Beispiel des Cyclohexanonoximpikryläthers ergibt sich folgende Formulierung²⁰⁾, die sinngemäß auch auf den Cyclohexanonoxim-Schwefel-

¹⁸⁾ W. THEILACKER, Vortrag am 17. 10. 58 in Leuna.

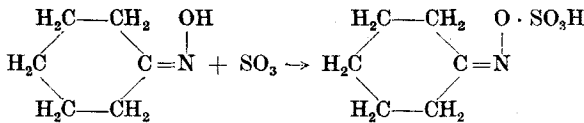
¹⁹⁾ A. W. CHAPMANN u. F. A. FIDLER, J. Chem. Soc. London **1936**, 448.

²⁰⁾ R. HUISGEN, J. UGI, M. T. ASAMIE u. J. WITTE, Liebigs Ann. **602**, 127 (1957).

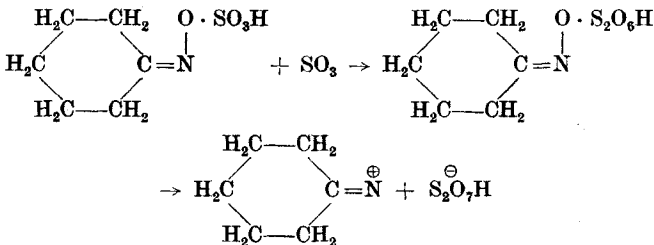
säurehalbester übertragen werden kann:



Die Umlagerung des Cyclohexanonoxims mit SO₃ in flüssigem Schwefeldioxyd bringt jedoch einige Besonderheiten mit sich. Auch hier müssen wir zunächst die Bildung eines Schwefelsäurehalbesters annehmen:



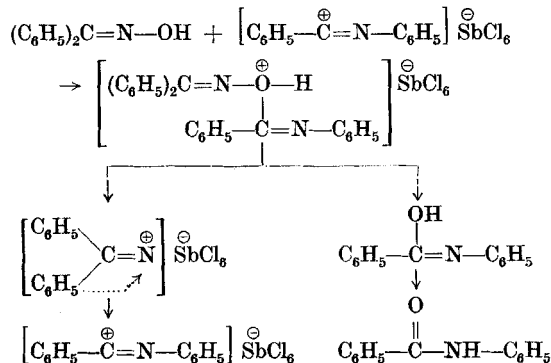
Er bildet sich sofort beim Eintropfen von SO₃ in die Oximlösung. Das starke Aufsieden des SO₂ beweist, daß auch die Esterbildung mit erheblicher Wärmetönung verbunden ist. Bei der Temperatur des siedenden SO₂ ist an und für sich der Halbester noch völlig stabil. Umlagerung erfolgt erst nach Zugabe von etwas mehr als 1 Mol SO₃. Offenbar wird sie durch die Bildung eines sehr leicht ionisierbaren Pyroschwefelsäurehalbesters eingeleitet:



Der Pyrosulfatrest belastet die NO-Bindung im Oxim derart stark, daß sofort Dissoziation in Ionen erfolgt. Das Pyrosulfat tauscht sich dann mit einem Sulfation eines noch nicht umgelagerten Oxims aus und auch dieses verfällt sofort der Dissoziation und Umlagerung. Auf diese Weise wird in kurzer Zeit der gesamte Oximhalbester durch katalytische Mengen von SO₃ umgelagert. Nach dieser eben angestellten Überlegung dürfte die Umlagerung erst dann einsetzen, wenn das gesamte Oxim verestert ist. In der Praxis verläuft die Reaktion allerdings etwas anders. Beim Eintropfen der SO₃-Lösung in die

Oximlösung treten an der Eintropfstelle vorübergehend SO_3 -Überkonzentrationen auf, die genügen, um örtlich Pyroesterbildung zu begünstigen. Somit erklärt sich nun auch die Tatsache, daß die Wärmeentwicklung der Veresterung und der eigentlichen Umlagerung nicht getrennt erfaßt werden konnten. In Übereinstimmung damit stehen die Versuche, wo vor Eintritt der Spontanreaktion die SO_3 -Zugabe abgebrochen wurde. Bei Aufarbeitung solcher Ansätze ergab sich nämlich, daß das Oxim zum Teil schon umgelagert war (Tab. 2, Versuche 9, 10 und 11). Weiterhin muß aus den Versuchen entnommen werden, daß der SO_4H -Rest nach der Umlagerung am Lactam haften bleibt. Wäre dem nicht so, dann müßte weniger als 1 Mol SO_3 zur Umlagerung von Oxim ausreichen. Andererseits aber muß das Pyro- SO_3 am Lactam sehr leicht zum Oximhalbesther übertragbar sein. Säße es fest gebunden am Lactam, dann müßten 2 Mole SO_3 zur Umlagerung von 1 Mol Oxim erforderlich sein.

H. MEERWEIN¹⁷⁾ beschreibt eine Umlagerungsreaktion von Oximen mit Hilfe starker Komplexbildner wie BF_3 und SbCl_5 . Diese Verbindungen vermögen sogar in katalytischen Mengen (2 Mol-%) Benzophenonoxim zu Benzanilid umzulagern, wobei als eigentliches umlagerndes Agens das N-Phenyl-benzonitriliumhexachloroantimonat fungieren soll:



N-Phenyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat lagert sich, wenn es einmal gebildet worden ist, an Benzophenonoxim in Form eines Oxoniumsalzes an. Dieses zerfällt in Benzanilid + Nitroniumion. Letzteres ist unbeständig und lagert sich um ins Nitriliumion, welches, als Hexachloroantimoniat stabilisiert, ein neues Oximmolekül umzulagern vermag.

Auf dem Papier ließe sich ein ähnlicher Umlagerungsmechanismus auch mit Caprolactampyrosulfat konstruieren. Doch sprechen unsere Versuchsergebnisse dagegen. Bisher ist es uns jedenfalls nicht gelungen, Cyclohexanonoxim mit katalytischen Mengen von SO_3 umzulagern.

D. Technische Durchführung des Umlagerungsprozesses von Cyclohexanonoxim mit SO_3 in flüssigem SO_2

Das geschilderte Verfahren zur BECKMANNschen Umlagerung von Cyclohexanonoxim mittels SO_3 in flüssiges SO_2 ist ausgezeichnet ge-

eignet für eine kontinuierliche Durchführung. Besonders wirtschaftlich dürfte sich der Prozeß dort gestalten, wo eine Kontaktschwefelsäurefabrik vorhanden ist.

Trockenes Oxim und SO₃, beide Reaktionsteilnehmer in SO₂ gelöst, werden kontinuierlich einem geschlossenen Rührreaktor zudosiert. Mit der Menge des verdampfenden SO₂ kann der Prozeß kontrolliert, vielleicht sogar geregelt werden. Die SO₃-Zufuhr wird so gesteuert, daß die SO₂-Verdampfung/Mol SO₃ ein Maximum erreicht. Der Stand im Reaktor wird z. B. durch eine Schwimmervorrichtung konstant gehalten, indem fortlaufend eine dem Zulauf äquivalente Menge Umsetzungsprodukt in einen 2. Rührreaktor abläuft. Dort vollzieht sich die Hydrolyse des Lactamesters durch kontinuierliche Zudosierung von Kondensatwasser. Zur völligen Entfernung des restlichen SO₂ gelangt das Produkt in eine Austreibekolonne, die bei etwa 40° betrieben wird. Die weitere Aufarbeitung der Lactam-Schwefelsäure-Lösung durch Neutralisation, Extraktion und Destillation erfolgt nach bekannten Verfahren. Das während des Prozesses verdampfende SO₂ wird wieder verflüssigt und im Kreislauf gefahren.

Leuna, VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1961.