



Präparat 8: ϵ -Caprolactam (Beckmann-Umlagerung)

Darstellung von ϵ -Caprolactam

Literatur: H. G. O. Becker et al., *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, 23. Auflage, **2009**, S. 682.

1. Cyclohexanonoxim

In einen 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter werden 1.5 mol Hydroxylaminhydrochlorid und 1.2 mol kristallisiertes Natriumacetat in 400 ml Wasser gelöst und auf 60°C erwärmt. Unter Rühren tropft man nun 1 mol Cyclohexanon ein, rührt dann noch eine halbe Stunde bei dieser Temperatur und lässt wieder auf Raumtemperatur abkühlen. Das Oxim wird durch dreimalige Etherextraktion aus der wässrigen Phase herausgelöst. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit gesättigter Natriumcarbonatlösung, einmal mit Wasser und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels wird ein farbloser Feststoff erhalten, der (nach Analytik) direkt weiter umgesetzt wird.

Ausbeute 70 %; Sdp._{1,6(12)} 104°C; Smp. 90°C.

2. ϵ -Caprolactam

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rührer und Rückflusskühler (stark exotherme Reaktion) werden 3.5 mol konz. Schwefelsäure auf 120°C erhitzt und portionsweise mit 1 mol Cyclohexanonoxim versetzt. Fällt die Temperatur unter 115°C muss die Temperatur durch Heizen zunächst wieder auf 120°C gebracht werden, bevor wieder Cyclohexanonoxim zugegeben werden darf. (Bei tieferer Temperatur tritt eine Reaktionsverzögerung ein, und beim anschließenden Erhitzen würde sich das nicht umgesetzte Oxim explosionsartig umlagern.)

Ist das Oxim vollständig zugegeben, erhitzt man noch 20 Minuten auf 125 bis 130°C und kühlt dann ab. Das kalte Reaktionsgemisch wird auf 0.5 kg zerstoßenes Eis gegossen und dann unter Köhlen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung mit konz. Ammoniaklösung neutralisiert (Kontrolle mit pH-Papier!). Die Temperatur der Lösung darf bei der Neutralisation nicht über 20°C steigen. Durch Ausschütteln mit Chloroform (viermal mit je 150 ml) extrahiert man das ϵ -Caprolactam. Die Chloroform-Lösung wird mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels wird aus Petrolether (60/90) umkristallisiert.

Ausgangsverbindung: Cyclohexanon.

Produkt: ϵ -Caprolactam; Ausbeute 80 %; Sdp._{1,6(12)} 140°C; Smp. 68°C (Petrolether 60-90).

Betriebsanweisung (nach § 14 GefStoffV (Gefahrstoffverordnung) vom 26.11.2010, geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 03.02.2015)

1. Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrenpiktogramme + Signalwort
Ammoniak-Lösung (25%)	290 314 335 400	273 280 301+330+331 304+340 305+351+338 309+310	   Gefahr
Calciumchlorid	319	305+351+338	 Achtung
ε-Caprolactam	302+332 315 319 335	261 305+351+338	 Achtung
Chloroform	302 315 319 331 336 351 361d 372	261 281 305+351+338	  Gefahr
Cyclohexanon	226 302+312+332 315 318	280 305+351+338	   Gefahr
Cyclohexanonoxim	302	–	 Achtung
Diethylether	224 302 336 EU019 EU066	210 261	  Gefahr
Ethanol	225	210 233 240 403+235	 Gefahr

Hydroxylaminhydrochlorid	290 302+312 315 317 319 351 373 410	273 280 305+351+338 501	 Gefahr
Natriumacetat	–	–	–
Natriumcarbonat	319	305+351+338	 Achtung
Natriumchlorid	–	–	–
Natriumsulfat	–	–	–
Schwefelsäure (96%)	290 314	280 301+330+331 305+351+338 309+310	 Gefahr
Petrolether (60/90)	225 304 315 336 361 373 411	210 261 273 281 301+310 331	 Gefahr

2. Gefahren für Mensch und Umwelt

eingesetzte Stoffe	Anmerkungen
Ammoniak-Lösung (25%)	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. Kann die Atemwege reizen. Sehr giftig für Wasser-organismen.
Calciumchlorid	Verursacht schwere Augenreizung.
ε-Caprolactam	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen. Verursacht Hautreizungen. Verursacht schwere Augenreizung. Kann die Atemwege reizen.
Chloroform	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. Verursacht Hautreizungen. Verursacht schwere Augenreizung. Giftig beim Einatmen. Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. Kann vermutlich Krebs erzeugen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen. Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
Cyclohexanon	Flüssigkeit und Dampf entzündbar. Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen. Verursacht Hautreizungen. Verursacht schwere Augenschäden.

Cyclohexanonoxim	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
Diethylether	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar. Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. Kann explosionsfähige Peroxide bilden. Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
Ethanol	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Verursacht schwere Augenreizung.
Hydroxylaminhydrochlorid	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Hautkontakt. Verursacht Hautreizungen. Kann allergische Hautreaktionen verursachen. Verursacht schwere Augenreizung. Kann vermutlich Krebs erzeugen. Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition. Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
Natriumacetat	–
Natriumcarbonat	Verursacht schwere Augenreizung.
Natriumchlorid	–
Natriumsulfat	–
Petrolether (60/90)	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. Verursacht Hautreizungen. Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen. Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition durch Einatmen. Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
Schwefelsäure (96%)	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

3. Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln

eingesetzte Stoffe	Anmerkungen
Ammoniak-Lösung (25%)	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen. BEI EINATMEN: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, in der sie leicht atmet. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. BEI Exposition und Unwohlsein: Sofort GIFT-INFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
Calciumchlorid	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
ε-Caprolactam	Einatmen von Staub vermeiden. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

Chloroform	Einatmen von Dampf vermeiden. Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. GIFT-INFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
Cyclohexanon	Schutzhandschuhe/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
Cyclohexanonoxim	–
Diethylether	Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. Einatmen von Dampf vermeiden. Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
Ethanol	Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen. Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
Hydroxylaminhydrochlorid	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Schutzhandschuhe/Schutzkleidung tragen. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. Inhalt/Behälter einer anerkannten Abfallentsorgungsanlage zuführen.
Natriumacetat	–
Natriumcarbonat	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
Natriumchlorid	–
Natriumsulfat	–
Petrolether (60/90)	Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. Einatmen von Dampf vermeiden. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden. BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
Schwefelsäure (96%)	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. BEI Exposition und Unwohlsein: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

4. Verhalten im Gefahrfall

Verschüttetes Chloroform, Cyclohexanon, Ethanol und verschütteter Diethylether und Petrolether vorsichtig mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen (Schutzhandschuhe!) und im vorgesehenen Behälter entsorgen. Dabei sollte Einatmung vermieden werden. Zündquellen sind fernzuhalten. Im Brandfall Pulver- oder Kohlendioxidlöscher verwenden.

Verschüttetes Cyclohexanonoxim und ϵ -Caprolactam mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen und im vorgesehenen Behälter entsorgen.

Verschüttetes Hydroxylaminhydrochlorid mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen und im vorgesehenen Behälter entsorgen.

Verschüttete Schwefelsäure (96%) vorsichtig (!) mit Wasser verdünnen, mit Natriumcarbonat-Lösung neutralisieren und anschließend mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen und im vorgesehenen Behälter entsorgen (Schutzhandschuhe!).

Verschüttetes Calciumchlorid, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Natriumchlorid und Natriumsulfat mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen und im vorgesehenen Behälter entsorgen.

Nach dem Verschütten von Substanzen ist die Laboraufsicht/der Assistent zu benachrichtigen!

5. Erste Hilfe-Maßnahmen

Ammoniak-Lösung (25%)

Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Wenn vorhanden, mit polyethylenglykol 400 abtupfen. Arzt konsultieren.

Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Augenarzt hinzuziehen.

Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren.

Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.

Chloroform

Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren.

Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Augenarzt hinzuziehen.

Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Keine Neutralisationsversuche.

Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.

Calciumchlorid

Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren.

Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen.

Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren.

Nach Inhalation: Frischluft. Ggf. Arzt konsultieren.

ϵ -Caprolactam

Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren.

Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Augenarzt hinzuziehen.

Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren.

Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.

Cyclohexanon

Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren.

Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen.

Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren.

Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.

Cyclohexanonoxim
Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.
Diethylether
Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.
Hydroxylaminhydrochlorid
Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.
Natriumacetat
Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.
Natriumcarbonat
Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.
Natriumchlorid
Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen. Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Nach Inhalation: Frischluft.
Natriumsulfat
Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen. Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Nach Inhalation: Frischluft.
Petrolether (60/90)
Nach Hautkontakt: Kontaminierte Kleidung sofort entfernen. Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt hinzuziehen.

Schwefelsäure (96%)

Nach Hautkontakt: Mit reichlich Wasser waschen. Kontaminierte Kleidung sofort entfernen. Wenn vorhanden, mit Polyethylenglykol 400 abtupfen. Sofort Arzt hinzuziehen.

Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen.

Nach Verschlucken: Wasser trinken lassen (maximal 2 Trinkgläser), Erbrechen vermeiden (Perforationsgefahr). Arzt sofort hinzuziehen. Keine Neutralisationsversuche.

Nach Inhalation: Frischluft. Arzt hinzuziehen.

6. Entsorgung

Alle halogenhaltigen, organischen Lösungen (nur organische Halogenide, z.B. Chloroform, Brombenzol; keine anorganischen Salze, wie z.B. NaCl, KI, CaCl₂) werden in den Behälter für **Lösemittel und Lösemittelgemische halogenhaltig** gegeben.

Alle halogenfreien, organischen Lösungen werden in den Behälter für **Lösemittel und Lösemittelgemische halogenfrei** gegeben.

Alle wässrigen Lösungen (pH-Wert sollte zwischen 6 und 8 liegen) werden in den Behälter für **Sonstige Konzentrate schwermetallhaltig, organisch** gegeben. Dies gilt auch für wässrige Lösungen bzw. Phasen, die in Kontakt mit organischen Halogeniden waren!

Aufsaug- und Filterpapiermaterial, Lappen, Wischtücher und Schutzkleidung die mit Gefahrstoffen verunreinigt sind, werden in den Behälter für **Chemisch verunreinigte Betriebsmittel, Aufsaug- und Filtermaterialien** gegeben.