



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 509 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27.10.1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 D 303/36  
C 07 D 301/27  
C 08 G 59/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 D / 325 008 3

(22) 12.01.89

(44) 27.02.92

- (71) Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna – Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, O - 4200 Merseburg, DE
- (72) Timpe, Hans-Joachim, Prof. Dr. sc. nat., DE; Fedtke, Manfred, Prof. Dr. sc. nat., DE; Strehmel, Bernd, Dr. rer. nat., DE; Strehmel, Veronika, Dr. rer. nat., DE; Al Hakimi, Gamil, YE; Berger, Steffen, Dipl.-Chem., DE; Dathe, Klaus, Dr. sc. nat., DE; Schillgalies, Jürgen, Dr. rer. nat., DE
- (73) Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna – Merseburg, O - 4200 Merseburg; Leuna-Werke AG, O - 4220 Leuna; Jenoptik Carl Zeiss JENA GmbH, O - 6900 Jena, DE

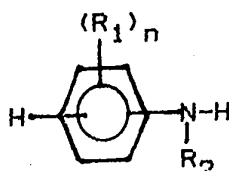
(54) Verfahren zur Herstellung von höherfunktionellen Glycidylanilinen

(55) Syntheseverfahren; Prepolymere; Epoxidharze; Glycidylanilinharze; substituierte Aniline; Epichlorhydrin; Aldehyde; substituierte Polyoxymethylderivate; Lösungsmittel; Temperatur; Inertgas; Kondensation

(57) Die Erfindung betrifft ein Syntheseverfahren zur Herstellung von höherfunktionellen Glycidylanilinharzen, die z. B. als Prepolymer oder Modifizierungsmittel bei Polymerreaktionen verwendet werden können. Erfindungsgemäß werden dabei alle Aminwasserstoffe des Anilinderivats durch Epichlorhydrin in einem protischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 35–50 °C unter Luftausschluß quantitativ umgesetzt, wobei die dabei entstandenen Chlorhydrine bevorzugt mit substituierten Polyoxymethylenen oder niedermolekularen Aldehyden im sauren Medium umgesetzt werden unter Bildung von höherfunktionellen Chlorhydrinen und diese mit Alkali in der Kälte dehydrohalogeniert werden und so höherfunktionelle Glycidylaniline mit geringem Chlorgehalt, einer guten Lagerstabilität und einer guten optischen Transparenz im sichtbaren Spektralbereich erhalten werden.

**Patentansprüche:**

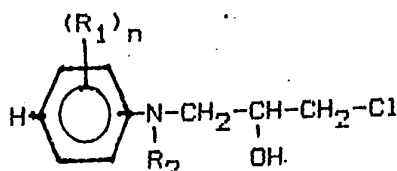
1. Verfahren zur Herstellung von höherfunktionellen Glycidylanilinen, **gekennzeichnet dadurch**, daß man substituierte Aniline umsetzt mit Epichlorhydrin in einem protischen Lösungsmittel unter Luftausschluß bei Temperaturen zwischen 35 und 50°C zu Chlorhydrinen, diese im sauren Medium reagieren läßt mit Polyoxymethylenen oder Aldehyden zu höherfunktionellen Chlorhydrinen, welche zu den entsprechenden höherfunktionellen Glycidylverbindungen in Eiskälte mit der wäßrigen Lösung einer ionischen, anorganischen, starken Base dehydrohalogeniert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man substituierte Aniline der Formel I,



I,

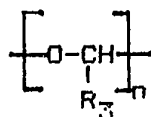
wobei  $R_1$  ein beliebiger Substituent ist, der gleich oder unterschiedlich sein kann und folgende Bedeutung haben kann:

H, Halogen, Alkyl mit 1-6 C-Atomen, Aryl, Arylen, Aralkyl mit 1-6 C-Atomen im aliphatischen Teil und noch eventuell weiteren Anilinstrukturen im aromatischen Teil, Alkylengruppen mit 1-6 C-Atomen, Estergruppen, wobei sich diese aus aliphatischen Resten mit 1-6 C-Atomen oder aus phenolischen Estern ableiten und der phenolische Teil auch weitere aromatische Aminstrukturen enthalten kann, Alkoxy mit 1-6 C-Atomen, Phenoxy, mit gegebenenfalls weiteren aromatischen Aminstrukturen im phenolischen Teil oder weitere primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, wobei  $n$  eine ganze Zahl von 0-4 bedeuten kann, wobei  $R_2$  entspricht vorzugsweise H, Alkyl mit 1-6 C-Atomen, Aralkyl mit 1-6 C-Atomen im aliphatischen Teil und einen oder mehreren aromatischen Ringen im aromatischen Teil; wobei diese noch weitere aromatische Aminstrukturen enthalten können, umsetzt mit Epichlorhydrin in einem protischen Lösungsmittel unter Luftausschluß bei Temperaturen von 35-50°C, zu Verbindungen der Formel II,



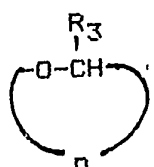
II,

wobei  $(R_1)_n$  und  $R_2$  die gleiche Bedeutung haben wie in Formel I, und diese im sauren Medium mit substituierten Polyoxymethylenen der Formel III bzw. IV oder Aldehyden der Formel V



III,

$(n > 2)$



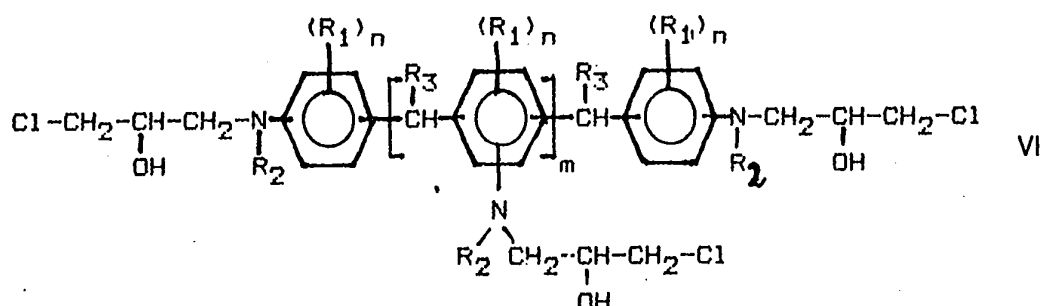
IV,

$(n > 2)$

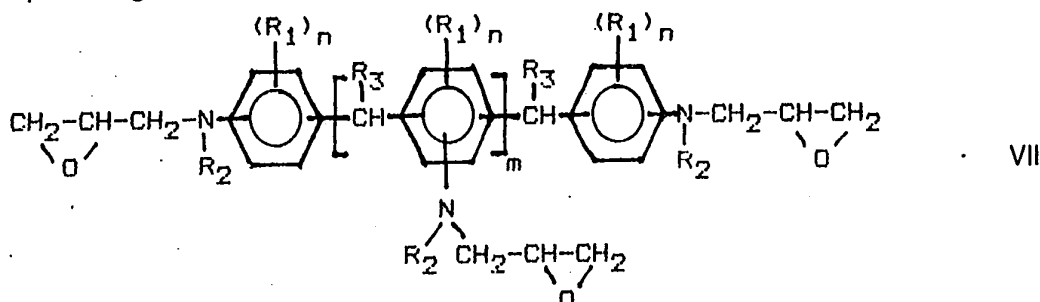
$R_3$ -CHO

V,

wobei  $R_3$  bevorzugt H,  $CH_3$  oder  $C_2H_5$  ist, umsetzt zu höherfunktionellen Verbindungen der Formel VI,



wobei  $R_2$  und  $(R_1)_n$  die gleiche Bedeutung haben wie in Formel I und  $R_3$  die gleiche Bedeutung wie in Formel III, IV bzw. V und  $m > 0$  ist, die in Eiskälte mit der wäßrigen Lösung einer Base dehydrohalogeniert werden zu Verbindungen der Formel VII,



wobei  $R_2$  und  $(R_1)_n$  die gleiche Bedeutung haben wie in Formel I und  $R_3$  die gleiche Bedeutung wie in Formel III, IV bzw. V und  $m > 0$  ist, und wobei nach diesem Verfahren höherfunktionelle Glycidylanilinharze mit einem geringen Chlorgehalt und einer guten optischen Transparenz im sichtbaren Spektralbereich erhalten werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß unter Luftausschluß ein Medium verstanden wird, welches mit einem sauerstofffreien Gas abgesättigt ist, wobei als Gase bevorzugt Argon oder Stickstoff verwendet werden können, oder ein Vakuum in der Apparatur existiert, welches kleiner als 2 Torr ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1-3, **gekennzeichnet dadurch**, daß Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure oder Essigsäure verwendet werden, um die Kondensation unter sauren Bedingungen ablaufen zu lassen.

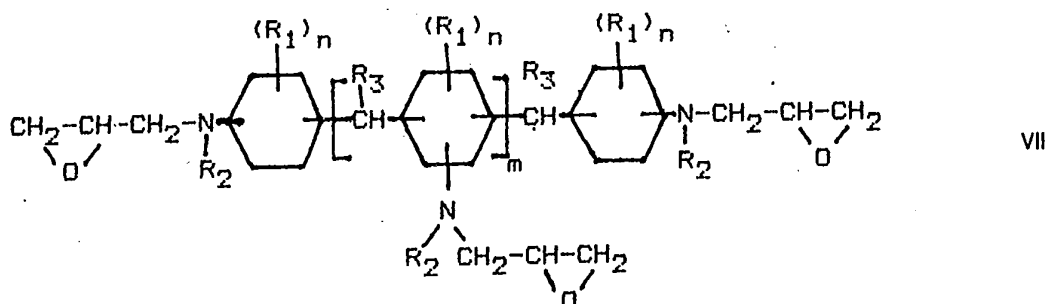
Hierzu 4 Seiten Formeln

#### Anwendungsgebiet

Temperaturbeständige Epoxidharze finden Anwendung als Umhüllungsmassen für mikroelektronische Bauelemente, als Klebmassen, als Basismaterial für verstärkte Epoxidharzwerkstoffe und als Systembestandteil photopolymerisierbarer Informationsaufzeichnungsmaterialien.

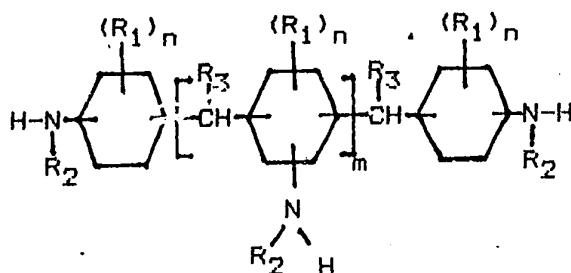
#### Charakteristik des Standes der Technik

Es ist bekannt, daß man substituierte Glycidylaniline nach Formel VII



( $m \approx 0$ )

aus dem analogen Anilinderivat, vgl. Formel VIII

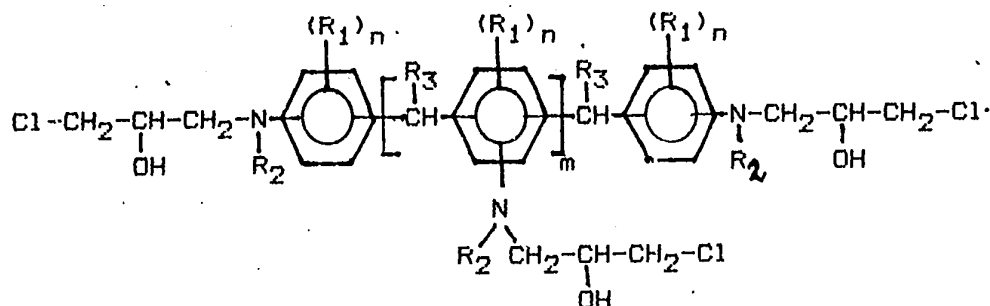


VIII

(m ≈ 0)

durch Umsetzung mit Epichlorhydrin bei erhöhter Temperatur erhalten werden können. Die Synthese wird dabei in aromatischen Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol durchgeführt. Die erforderliche Dehydrohalogenierung erfolgt ebenfalls bei höheren Temperaturen (Polym. Bull. 14 [1985] 123).

Andere Autoren setzen Anilinderivate mit Epichlorhydrin in Ethanol-Wasser-Gemischen zu Chlorhydrinen nach Formel VI um.



VI,

(m ≈ 0)

Diese Umsetzung erfolgt in der Siedehitze des Lösungsmittels.

Die Dehydrohalogenierung erfolgte auch hier bei Temperaturen von 50–80°C (EP 143075).

Weiterhin ist bekannt, daß bei der Dehydrohalogenierung Katalysatoren eingesetzt werden können, wobei z. B. quater-näre Ammoniumsalze Verwendung finden (EP 143075, EP 0076584, Journal of Applied Polymer Science 30 [1985] 2907).

Die auf diese Weise erhaltenen Glycidylaniline werden in höheren Ausbeuten erhalten, als solche, welche ohne Katalysator hergestellt wurden (EP 143075).

Andere Autoren synthetisieren substituierte Glycidylaniline, indem sie ein Anilinderivat mit Epichlorhydrin in Gegenwart eines Katalysators 24 h bei 70°C erhitzen und die Dehydrohalogenierung mit Natronlauge ebenfalls in Anwesenheit eines Katalysators bei Temperaturen von 10–15°C durchführen (EP 76584).

Es ist auch möglich, substituierte Glycidylaniline der Formel VII durch Kondensation des entsprechenden Chlorhydrinderivats, vgl. Formel II, mit Formaldehydlösung herzustellen, wobei bei erhöhter Temperatur dehydrohalogeniert wird (CS-PS 246327, EP 076584, GB-PS 2111977). Bei diesen Verfahren erfolgt die Umsetzung des Anilinderivates mit Epichlorhydrin in einem protischen Lösungsmittel bei Temperaturen von ca. 60–80°C. Die Reaktion des gebildeten Chlorhydrins mit Formaldehydlösung erfolgt in der Gegenwart saurer Katalysatoren. Die Dehydrohalogenierung des bei der Kondensation gebildeten Chlorhydrins (Formel VI) wird im wesentlichen bei höheren Temperaturen durchgeführt (50–80°C).

Die bisher bekannten Verfahren haben folgende Nachteile:

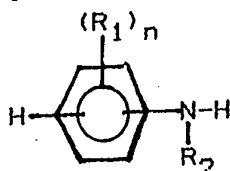
- Wird die Umsetzung eines Anilinderivates mit Epichlorhydrin in Toluol durchgeführt, so ist noch ein gewisser Anteil an Monoglycidylverbindungen im Reaktionsprodukt vorhanden. Diese Monoglycidylverbindungen führen zu Verfärbungen des Produkts und zur Verkürzung der Lagerstabilität.
- Bei höheren Temperaturen werden als weitere Nebenprodukte Derivate des Tetrahydrochinolins gebildet, welche ebenfalls mit zur Verfärbung des Endproduktes und zur Verkürzung der Lagerstabilität beitragen.
- Bei höheren Temperaturen werden bevorzugt höhermolekulare, oligomere Verbindungen, die sich aus der Epoxidgruppe ableiten, gebildet. Das trifft insbesondere für den Reaktionsschritt der Dehydrohalogenierung zu. Die Anwesenheit von Oligomeren führt zu einer Erhöhung der Viskosität und zu einer Verringerung der Lagerstabilität des Endproduktes.
- Wenn in Anwesenheit eines Katalysators gearbeitet wird, muß dieser nach Beendigung der Reaktion nahezu quantitativ entfernt werden, da bereits Spuren von diesem die Lagerzeit des Endproduktes verschlechtern können. Auch andere Nebenreaktionen können durch Katalysatorsuren beschleunigt werden.
- Die Anwesenheit von Luftsauerstoff führt bei höheren Temperaturen zu einer Oxidation der Anilinderivate, was mit einer intensiven Verfärbung des Reaktionsgemisches verbunden ist.
- Wird in Gegenwart von wäßriger Formaldehydlösung gearbeitet, muß dabei beachtet werden, daß vor der Synthese immer die aktuelle Konzentration an Formaldehyd ermittelt werden muß, da diese sich bei längerem Stehen verändert. Die bei längerer Lagerzeit entstandenen Produkte des Formaldehyds können sich nachteilig auf den Verlauf der Synthese auswirken. Des weiteren ist in wäßriger Formaldehydlösung ein großer Anteil an Wasser vorhanden (> 65%), welches sich bei der Synthese ebenfalls als störend erweisen kann, da es z. B. die Löslichkeit bestimmter Anilinderivate negativ beeinflusst.
- Wird mit Formalinlösung kondensiert, ist der Kondensationsgrad in der Regel nicht sehr hoch. Es werden in der Regel hauptsächlich Verbindungen nach Formel VII mit m ≈ 0 gebildet (CS 246327).
- Glycidylverbindungen, welche nach den bisher bekannten Verfahren synthetisiert wurden, haben eine intensive gelblich-bräunliche Färbung, was mit einer Verminderung der optischen Transparenz im sichtbaren Spektralbereich verbunden ist. Eine Anwendung für Photopolymersysteme wird somit oft beeinträchtigt, da der mitunter auch unmöglich.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, höherfunktionelle Glycidylaniline mit geringem Chlorgehalt, guter optischer Transparenz im sichtbaren Spektralbereich und ausreichender Lagerstabilität herzustellen.

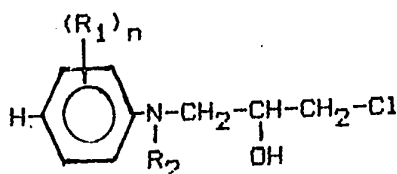
**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von höherfunktionellen Glycidylanilinen zu entwickeln, wobei die Reinheit der Produkte für viele Anwendungszwecke ausreichend ist, da diese sich auszeichnen durch einen geringen Chlorgehalt, eine gute optische Transparenz im sichtbaren Spektralbereich und ausreichende Lagerstabilität. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man substituierte Aniline der Formel I,



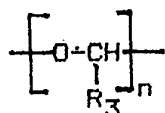
I,

wobei  $R_1$  ein beliebiger Substituent ist, der gleich oder unterschiedlich sein kann und folgende Bedeutung haben kann: H, Halogen, Alkyl mit 1-6 C-Atomen, Aryl, Arylen, Aralkyl mit 1-6 C-Atomen im aliphatischen Teil und noch eventuell weiteren Anilinstrukturen im aromatischen Teil, Alkylengruppen mit 1-6 C-Atomen, Estergruppen, wobei sich diese aus aliphatischen Resten mit 1-6 C-Atomen oder aus phenolischen Estern ableiten und der phenolische Teil auch weitere aromatische Aminstrukturen enthalten kann, Alkoxy mit 1-6 C-Atomen, Phenoxy, mit gegebenenfalls weiteren aromatischen Aminstrukturen im phenolischen Teil oder weitere primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, wobei  $n$  eine ganze Zahl von 0-4 bedeuten kann, wobei  $R_2$  entspricht vorzugsweise H, Alkyl mit 1-6 C-Atomen, Arylalkyl mit 1-6 C-Atomen im aliphatischen Teil und einen oder mehreren aromatischen Ringen im aromatischen Teil, wobei diese noch weitere aromatische Aminstrukturen enthalten können, umgesetzt mit Epichlorhydrin in einem protischen Lösungsmittel unter Luftausschluß bei Temperaturen von 35-50°C, zu Verbindungen der Formel II,

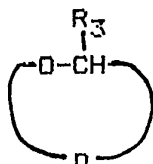


II,

wobei  $(R_1)_n$  und  $R_2$  die gleiche Bedeutung haben wie in Formel I, und diese im sauren Medium mit substituierten Polyoxymethylenen der Formel III bzw. IV oder Aldehyden der Formel V

 $(n > 2)$ 

III,

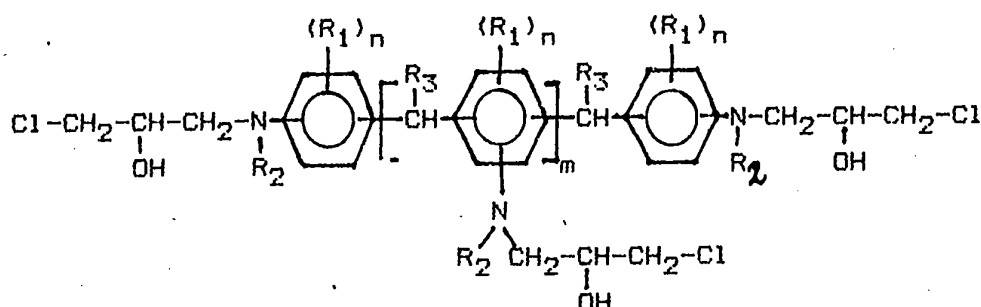
 $(n > 2)$ 

IV),

 $R_3\text{-CHO}$ 

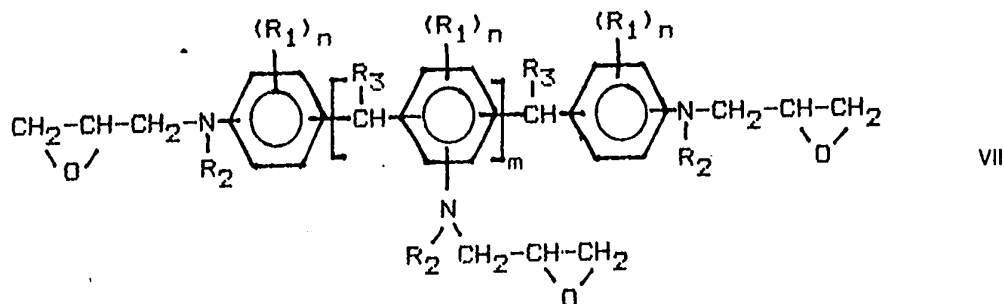
V,

wobei  $R_3$  bevorzugt H,  $\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$  ist, umgesetzt zu höherfunktionellen Verbindungen der Formel VI,



VI

wobei  $R_2$  und  $(R_1)_n$  die gleiche Bedeutung haben wie in Formel I und  $R_3$  die gleiche Bedeutung wie in Formel III, IV bzw. V und  $m > 0$  ist, die in Eiskälte mit der wäßrigen Lösung einer Base dehydrohalogeniert werden zu Verbindungen der Formel VII,



wobei  $R_2$  und  $(R_1)_n$  die gleiche Bedeutung haben wie in Formel I und  $R_3$  die gleiche Bedeutung wie in Formel III, IV bzw. V und  $m > 0$  ist, und wobei nach diesem Verfahren höherfunktionelle Glycidylanilinharze mit einem geringen Chlorgehalt und einer guten optischen Transparenz im sichtbaren Spektralbereich erhalten werden.

Unter Luftausschluß wird ein Medium verstanden, welches mit einem sauerstofffreien Gas abgesättigt ist, wobei als Gase bevorzugt Argon oder Stickstoff verwendet werden können, oder ein Vakuum in der Apparatur existiert, welches kleiner als 2 Torr ist.

Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure oder Essigsäure werden verwendet, um die Kondensation unter sauren Bedingungen ablaufen zu lassen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß höherfunktionelle Glycidylaniline synthetisiert werden können, indem das Reaktionsprodukt aus Epichlorhydrin und Anilin bevorzugt unter Inertgas (vgl. Formel II) mit einem Polyoxymethylen-derivat (vgl. Formel III bzw. IV) oder einem Aldehyd (vgl. Formel V) in saurem Medium zu höherfunktionellen Chlorhydrinverbindungen (vgl. Formel VI) kondensiert werden kann, die in Gegenwart einer Base in Eiskälte zu den entsprechenden Glycidylverbindungen (vgl. Formel VII) dehydrohalogeniert werden. Diese Epoxidverbindungen haben einen geringen Chlorgehalt und eine relativ niedrige Viskosität. Nach diesem Verfahren werden Epoxidverbindungen mit einer durchschnittlichen zahlenmittleren Molmasse bevorzugt zwischen 350 und 1000 g/mol erhalten. Durch die spezifische Reaktionsführung werden einerseits höherfunktionelle Präpolymere gebildet, andererseits entsteht bei der Synthese je nach Wahl der Konzentration des Polyoxymethylens oder des Aldehyds ein bestimmter Anteil an Glycidylanilinderivaten niedriger Funktionalität, welche nicht durch Alkylengruppen verknüpft worden sind. Diese niederfunktionellen Glycidylanilinderivate führen zur Herabsetzung der Viskosität des Präpolymers. Das hat den Vorteil, daß die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte technologisch besser verarbeitbar sind und auf den Zusatz von Verdünnern verzichtet werden kann.

Positiv erwies sich auch, daß die Umsetzung eines Anilinderivates (Formel I) mit Epichlorhydrin zu den entsprechenden Chlorhydrinderivaten (Formel II) unter Luftausschluß bei Temperaturen zwischen 35 und 50°C nahezu quantitativ abläuft. Hervorzuheben ist auch, daß die Dehydrohalogenierung in Eiskälte Glycidylverbindungen liefert, welche einen geringen Anteil an Nebenprodukten erhalten und somit solche Parameter wie z. B. Lagerstabilität und Werkstoffeigenschaften verbessert werden. Wird die Dehydrohalogenierung bereits bei Raumtemperatur durchgeführt, so ist der Anteil an Nebenprodukten (Tetrahydrochinoline, Oligomere) bedeutend höher. Außerdem wurde gefunden, daß das Arbeiten unter Inertgas zu wenig gefärbten Produkten führt, da die Oxidation der Amine durch Sauerstoff vermieden wird.

Auf einen Katalysator (vgl. EP 143075) kann verzichtet werden, da die Reaktion auch ohne diesen vollständig abläuft. Durch die Phasentrennung nach der Dehydrohalogenierung in der Kälte bleiben etliche polare Verunreinigungen in der wäßrigen Phase, wodurch sich die Reinheit der Glycidyl-derivate in der organischen Phase erhöht.

Die nach diesem Verfahren synthetisierten Epoxidpräpolymere zeichnen sich durch hohe Reinheit, gute Lagerstabilität, helle Farbe, bzw. gute optische Transparenz im sichtbaren Spektralbereich, geringen Chlorgehalt und sehr gute Verarbeitungseigenschaften bei hoher Funktionalität aus.

Handelsübliche Harze, wie z. B. MY 720 (CIBA-Geigy), besitzen eine intensivere Färbung im sichtbaren Spektralbereich, haben schlechtere Verarbeitungseigenschaften (z. B. extrem hohe Viskosität) und schlechtere Lagerstabilitäten.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

In einem 1-l-Kolben werden unter Argon 1,48 mol Anilin und 380 ml Ethanol vermischt. Dazu werden 3,08 mol Epichlorhydrin tropfenweise gegeben. Das Gemisch wird für 6 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend werden dazu 170,2 g konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Dieses Gemisch wurde bis 70°C aufgeheizt, und innerhalb von 30 min wurden 22,2 g Paraformaldehyd langsam hinzugegeben. Es wurde 6 Stunden bei 60°C nachgerührt und anschließend auf 0°C abgekühlt. Ist diese Temperatur erreicht, tropft man der Reaktionslösung 5,04 mol 50%ige Natronlauge langsam zu. Es wird noch nach beendeter Zugabe 2 Stunden nachgerührt. Bei der Reaktion entstehen 2 Phasen, wobei die obere (organische Phase) in 2,5 l Wasser gegossen wird. Anschließend werden dazu ca. 250 ml Toluol gegeben und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch 3 mal mit je 100 ml Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die wäßrige Phase frei von Chloridionen ist. Danach wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und überschüssiges Toluol wird anschließend im Vakuum (< 18 Torr) bei maximal 40°C entfernt.

Ausbeute: 85%

Chlorgehalt: 0,15%

Epoxidäquivalent: 118

zahlenmittlere Molmasse: 720 g/mol

Farbe: schwach gelblich

#### Beispiel 2

In einem 1-l Kolben werden unter Stickstoff 1,48 mol Anilin und 380 ml Ethanol vermischt. Dazu werden 3,08 mol Epichlorhydrin tropfenweise gegeben. Das Gemisch wird für 6 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend werden dazu 170,2 g konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Dieses Gemisch wurde bis 70°C aufgeheizt, und innerhalb von 30 min wurden 30 g Paraformaldehyd langsam hinzugegeben. Es wurde 6 Stunden bei 60°C nachgerührt und anschließend auf 0°C abgekühlt. Ist diese Temperatur erreicht, setzt man der Reaktionslösung 5,04 mol 50%ige Natronlauge langsam zu. Es wird noch nach beendeter Zugabe 2 Stunden nachgerührt. Bei der Reaktion entstehen 2 Phasen, wobei die obere (organische Phase) in 2,5 l Wasser gegossen wird. Anschließend werden dazu ca. 250 ml Toluol gegeben und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch 5 mal mit je 100 ml Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden solange in destilliertem Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase frei von Chloridionen ist. Danach wird mit einer Mischung aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aluminiumoxid getrocknet, und überschüssiges Toluol wird anschließend im Vakuum (18 Torr) bei maximal 40°C entfernt.

Ausbeute: 85%  
Chlorgehalt: 0,16%  
Epoxidäquivalent: 122  
zahlenmittlere Molmasse: 1050 g/mol  
Farbe: schwach gelblich-grün

#### Beispiel 3

In einem 1-l-Kolben werden unter Argon 1,48 mol o-Toluidin und 380 ml Ethanol vermischt. Dazu werden 3,08 mol Epichlorhydrin tropfenweise gegeben. Das Gemisch wird für 6 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend werden dazu 170,2 g konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Dieses Gemisch wurde bis 70°C aufgeheizt, und innerhalb von 30 min wurden 22,2 g Paraformaldehyd langsam hinzugegeben. Es wurde 4 Stunden bei 60°C nachgerührt und anschließend auf 0°C abgekühlt. Ist diese Temperatur erreicht, setzt man der Reaktionslösung 5,04 mol 50%ige Natronlauge langsam zu. Es wird noch nach beendeter Zugabe 2 Stunden nachgerührt. Bei der Reaktion entstehen 2 Phasen, wobei die obere (organische Phase) in 2,5 l Wasser gegossen wird. Anschließend werden dazu ca. 250 ml Toluol gegeben und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch 3 mal mit je 100 ml Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase frei von Chloridionen ist. Danach wird mit einer Mischung aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aluminiumoxid getrocknet und überschüssiges Toluol wird anschließend im Vakuum (< 18 Torr) bei maximal 40°C entfernt.

Ausbeute: 80%  
Chlorgehalt: 0,1%  
Epoxidäquivalent: 128  
zahlenmittlere Molmasse: 442 g/mol  
Farbe: gelblich

#### Beispiel 4

In einem 1-l-Kolben werden unter Inertgas 1,48 mol Anilin und 380 ml Ethanol vermischt. Dazu werden 3,08 mol Epichlorhydrin tropfenweise gegeben. Das Gemisch wird für 6 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend werden dazu 170,2 g konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Dieses Gemisch wurde bis 70°C aufgeheizt, und innerhalb von 30 min wurden 1,74 mol Paraldehyd langsam hinzugegeben. Es wurde 6 Stunden bei 60°C nachgerührt und anschließend auf 0°C abgekühlt. Ist diese Temperatur erreicht, setzt man der Reaktionslösung 5,04 mol 50%ige Natronlauge langsam zu. Es wird noch nach beendeter Zugabe 2 Stunden nachgerührt. Bei der Reaktion entstehen 2 Phasen, wobei die obere (organische Phase) in 2,5 l Wasser gegossen wird. Anschließend werden dazu ca. 250 ml Toluol gegeben und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch 3 mal mit je 100 ml Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase frei von Chloridionen ist. Danach wird mit einer Mischung aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aluminiumoxid getrocknet, und überschüssiges Toluol wird anschließend im Vakuum (< 18 Torr) bei maximal 40°C entfernt.

Ausbeute: 70%  
Chlorgehalt: 0,17%  
Epoxidäquivalent: 119  
zahlenmittlere Molmasse: 480 g/mol  
Farbe: gelb

#### Beispiel 5

In einem 1-l Kolben werden unter Inertgas 1,48 mol Anilin und 380 ml Ethanol vermischt. Dazu werden 3,08 mol Epichlorhydrin tropfenweise gegeben. Das Gemisch wird für 6 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend werden dazu 1,48 mol konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Dieses Gemisch wurde bis 70°C aufgeheizt, und innerhalb von 30 min wurden 0,74 mol Propionaldehyd langsam hinzugegeben. Es wurde 6 Stunden bei 60°C nachgerührt und anschließend auf 0°C abgekühlt. Ist diese Temperatur erreicht, setzt man der Reaktionslösung 6,5 mol 50%ige Natronlauge langsam zu. Es wird noch nach beendeter Zugabe 2 Stunden nachgerührt. Bei der Reaktion entstehen 2 Phasen, wobei die obere (organische Phase) in 2,5 l Wasser gegossen wird. Anschließend werden dazu ca. 250 ml Toluol gegeben und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch 3 mal mit je 100 ml Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase frei von Chloridionen ist. Danach wird mit einer Mischung aus

wasserfreiem Natriumsulfat und Aluminiumoxid getrocknet und überschüssiges Toluol wird anschließend im Vakuum (< 18 Torr) bei maximal 40°C entfernt.

Ausbeute: 80%  
Chlorgehalt: 0,16%  
Epoxidäquivalent: 132  
zahlenmittlere Molmasse: 496g/mol  
Farbe: gelb

#### Beispiel 6

In einem 1-l-Kolben werden unter einem Druck von 1,5 Torr 1,48 mol Anilin und 380 ml Ethanol vermischt. Dazu werden 3,08 mol Epichlorhydrin tropfenweise gegeben. Das Gemisch wird für 6 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend werden dazu 0,74 mol konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Dieses Gemisch wurde bis 70°C aufgeheizt, und innerhalb von 30 min wurden 0,74 mol Propionaldehyd langsam hinzugegeben. Es wurde 6 Stunden bei 60°C nachgerührt und anschließend auf 0°C abgekühlt. Ist diese Temperatur erreicht, setzt man der Reaktionslösung 6,5 mol 50%ige Natronlauge langsam zu. Es wird noch nach beendeter Zugabe 2 Stunden nachgerührt. Bei der Reaktion entstehen 2 Phasen. Die Apparatur wird belüftet, wobei anschließend die obere (organische Phase) in 2,5 l Wasser gegossen wird. Anschließend werden dazu ca. 250 ml Toluol gegeben und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch 3 mal mit je 100 ml Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase frei von Chloridionen ist. Danach wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und überschüssiges Toluol wird anschließend im Vakuum (< 18 Torr) bei maximal 40°C entfernt.

Ausbeute: 82%  
Chlorgehalt: 0,14%  
Epoxidäquivalent: 133  
zahlenmittlere Molmasse: 478g/mol  
Farbe: gelblich

#### Beispiel 7

In einem 1-l-Kolben werden unter Argon 1,48 mol 2,6-Dimethylaminobenzol und 380 ml Ethanol vermischt. Dazu werden 3,08 mol Epichlorhydrin tropfenweise gegeben. Das Gemisch wird für 9 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend werden dazu 1,48 mol konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Dieses Gemisch wurde bis 75°C aufgeheizt, und innerhalb von 30 min wurden 22,2 g Paraformaldehyd langsam hinzugegeben. Es wurde 8 Stunden bei 60°C nachgerührt und anschließend auf 0°C abgekühlt. Ist diese Temperatur erreicht, setzt man der Reaktionslösung 5,04 mol 50%ige Natronlauge langsam zu. Es wird noch nach beendeter Zugabe 2 Stunden nachgerührt. Bei der Reaktion entstehen 2 Phasen, wobei die obere (organische Phase) in 2,5 l Wasser gegossen wird. Anschließend werden dazu ca. 250 ml Toluol gegeben und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch 3 mal mit je 100 ml Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase frei von Chloridionen ist. Danach wird mit einer Mischung aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aluminiumoxid getrocknet, und überschüssiges Toluol wird anschließend im Vakuum (< 18 Torr) bei maximal 40°C entfernt.

Ausbeute: 85%  
Chlorgehalt: 0,15%  
Epoxidäquivalent: 140  
zahlenmittlere Molmasse: 500g/mol  
Farbe: schwach gelblich

#### Beispiel 8

In einem 1-l-Kolben werden unter Inertgas 1,48 mol 2,3,5,6-Tetramethylaminobenzol und 380 ml Ethanol vermischt. Dazu werden 3,08 mol Epichlorhydrin tropfenweise gegeben. Das Gemisch wird für 12 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend werden dazu 1,48 mol konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Dieses Gemisch wurde bis 75°C aufgeheizt, und innerhalb von 30 min wurden 22,2 g Paraformaldehyd langsam hinzugegeben. Es wurde 12 Stunden bei 65°C nachgerührt und anschließend auf 0°C abgekühlt. Ist diese Temperatur erreicht, setzt man der Reaktionslösung 5,04 mol 50%ige Natronlauge langsam zu. Es wird noch nach beendeter Zugabe 2 Stunden nachgerührt. Bei der Reaktion entstehen 2 Phasen, wobei die obere (organische Phase) in 2,5 l Wasser gegossen wird. Anschließend werden dazu ca. 250 ml Toluol gegeben und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch 5 mal mit je 100 ml Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase frei von Chloridionen ist. Danach wird mit einer Mischung aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aluminiumoxid getrocknet und überschüssiges Toluol wird anschließend im Vakuum (< 18 Torr) bei maximal 40°C entfernt.

Ausbeute: 85%  
Chlorgehalt: 0,12%  
Epoxidäquivalent: 172  
zahlenmittlere Molmasse: 422g/mol  
Farbe: schwach gelblich

#### Beispiel 9

In einem 1-l-Kolben werden unter Argon 1,48 mol N-Ethylanilin und 190 ml Ethanol vermischt. Dazu werden 1,54 mol Epichlorhydrin tropfenweise gegeben. Das Gemisch wird für 5 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend werden dazu 1,74 mol konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Dieses Gemisch wurde bis 65°C aufgeheizt, und innerhalb von 30 min sind 22,2 g Paraformaldehyd langsam hinzugegeben worden. Es wurde 6 Stunden bei 50°C nachgerührt und anschließend auf 0°C abgekühlt. Ist diese Temperatur erreicht, setzt man der Reaktionslösung 4,0 mol 50%ige Natronlauge langsam zu. Es wird noch nach beendeter Zugabe 2 Stunden nachgerührt. Bei der Reaktion entstehen 2 Phasen, wobei die obere (organische Phase) in 2,5 l

Wasser gegossen wird. Anschließend werden dazu ca. 250 ml Toluol gegeben und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch 3 mal mit je 100 ml Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase frei von Chloridionen ist. Danach wird mit einer Mischung aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aluminiumoxid getrocknet, und überschüssiges Toluol wird anschließend im Vakuum ( $< 18$  Torr) bei maximal  $40^{\circ}\text{C}$  entfernt.

Ausbeute: 85%

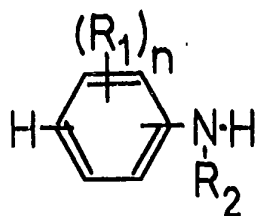
Chlorgehalt: 0,15%

Epoxidäquivalent: 190

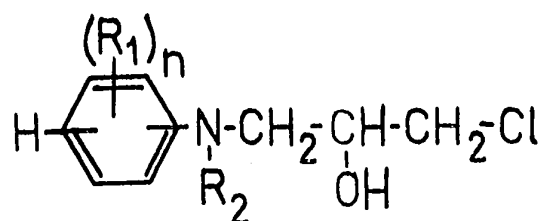
zahlenmittlere Molmasse: 612 g/mol

Farbe: schwach gelblich

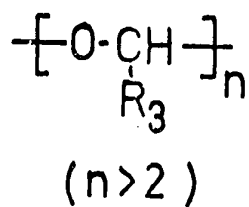
- 9 -



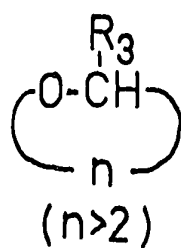
I



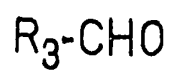
II



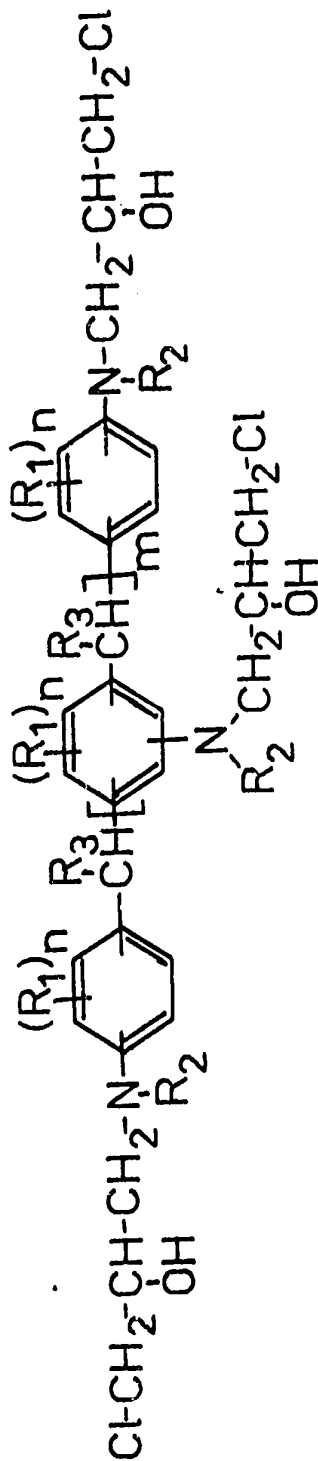
III



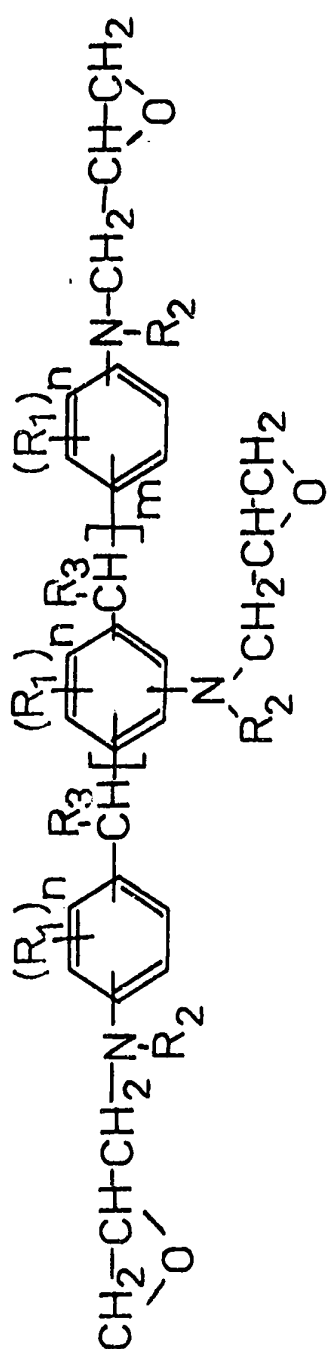
IV



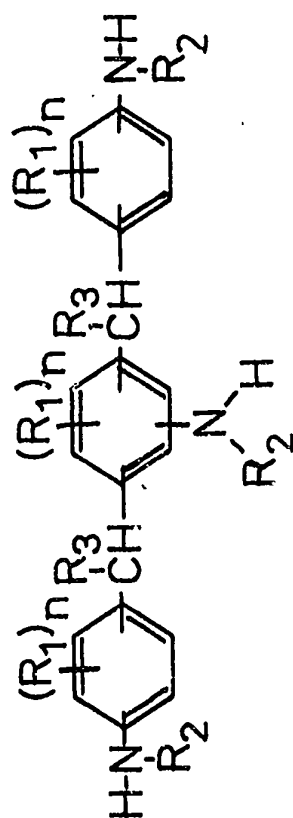
V



VI



VII



VIII