

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 244 748 A1

4(51) C 07 C 93/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 285 037 0 (22) 23.12.85 (44) 15.04.87

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, 6900 Jena, August-Bebel-Straße 4, DD
(72) Klee, Joachim, Dr. rer. nat.; Hörhold, Hans-Heinrich, Prof. Dr. habil.; Ackermann, Iris; Hopf, Gert, Doz. Dr., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von N,N'-Dibenzyl-tetramethalen-(oxytetramethalen)-diaminen

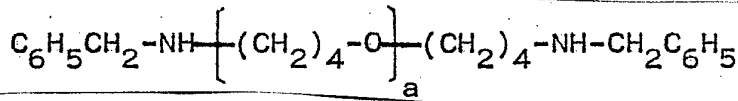
(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von N,N'-Dibenzyl-tetramethylen-(oxytetramethylen)-diaminen beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß α,ω -Dihalogen-tetramethylen-(oxytetramethylene) mit Benzylamin im Molverhältnis 1:2...1:20 zwischen 60–200 °C umgesetzt werden. Diese Amine sind u. a. zur Herstellung von Epoxid-Amin-Additionspolymeren, Polyurethanen und Polyamiden geeignet, die relativ niedrige Glasübergangstemperaturen, eine gute Haftung auf Metall-, Glas- und Keramikoberflächen auch bei Temperaturwechselbelastung und ein gutes Komplexierungsvermögen von Metallionen besitzen.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von N,N'-Dibenzyl-tetramethylen-(oxytetramethylen)-diaminen, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch Umsetzung von α,ω -Dihalogen-tetramethylen-(oxy = tetramethylenen) mit Benzylamin N,N'-Dibenzyl-tetramethylen-(oxytetramethylen)-diamine der allgemeinen Formel 1 erhalten werden



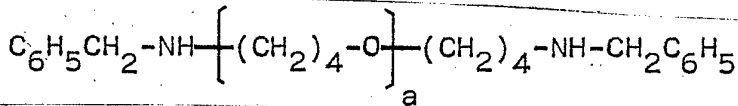
1

wobei $a = 1, 2, 3 \dots n$ ist.

2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß pro Mol Dihalogenverbindung 2 bis 20 Mol Benzylamin eingesetzt werden, vorzugsweise pro Mol Dihalogenverbindung 10 Mol Benzylamin.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung zwischen 60–200°C, vorzugsweise bei 180–190°C, erfolgt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung lösungsmittelfrei oder in einem Lösungsmittel, und gegebenenfalls unter Druck, und gegebenenfalls bei Zusatz von Katalysatoren erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N,N'-Dibenzyl-tetramethylen-(oxytetramethylen)-diaminen der allgemeinen Formel 1.



1

$a = 1, 2 \dots$

N,N'-Dibenzylalkyldiamine werden als polyadditions- und polykondensationsfähige Verbindungen mit zwei aktiven NH-Funktionen pro Molekül zur Herstellung von Epoxid-Amin-Additionspolymeren, Polyurethanen und Polyamiden verwendet. Als vorteilhaft erwies sich ein N,N'-Dibenzyl-diamin mit einer 3,6-Dioxaoctan-Gruppe, da hieraus Polymere mit relativ niedrigen Glasübergangstemperaturen und gutem Haftvermögen auf Metall-, Glas- und Keramikoberflächen hergestellt werden können. Auf Grund ihrer günstigen Eigenschaftskombination stellen diese Diamine wertvolle Komponenten für Spezialanwendungen in Elektrotechnik/Elektronik, Optik und Medizintechnik dar.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der kostengünstigen Herstellung von N,N'-Dibenzyl-diaminen mit einer flexibilisierenden Alkylenoxyalkylen-Zwischenkette.

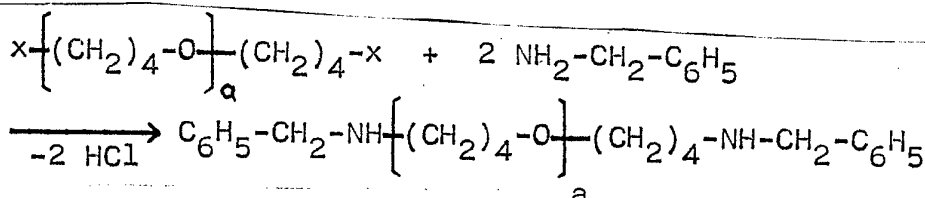
Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren zur Herstellung von N,N'-Dibenzyl-tetramethylen-(oxytetramethylen)-diaminen sind bisher in der Literatur unbekannt.

In dem DDR-Patent DD 141 677 von Hörhold und Mitarb. wurde die Herstellung des analogen N,N'-Dibenzyl-3,6-dioxaoctandiamin-1,8 einschließlich der Additionspolymerisation mit Bisphenol-A-diglycidylether DGEBA vorgeschlagen. Im Zusammenhang mit komplexchemischen Untersuchungen sind Synthesen dieses Diamins in J. prakt. Chem. **322** (1980) 445 und in Tetrahedron Lett. **48** (1977) 4249 beschrieben worden. Die Herstellung dieses N,N'-Dibenzyl-diamins ist jedoch nicht Gegenstand dieser Erfindung. Die generelle Synthesemethode für disekundäre Diamine über die Alkylierung primärer Monoamine wird in der Literatur (Houben-Weyl Bd. XI/1, S. 24 ff.) zumeist als problematisch angesehen, da hierbei immer Amingemische entstehen und sekundäre Amine auf Grund ihrer Nucleophilie nur in geringen Ausbeuten gebildet werden. In diesem Zusammenhang erfolgt die Darstellung sekundärer Amine häufig über Moleküle mit Schutzgruppen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung wurde dadurch gelöst, daß α,ω -Dihalogen-tetramethylen-(oxytetramethylene) mit Benzylamin direkt umgesetzt werden und auf diesem Weg N,N'-Dibenzyl-tetra-methylen-(oxytetramethylen)-diamine **1** in hohen Ausbeuten erhalten wurden.



1

x bedeutet dabei Halogen (Cl, Br, J)

a = 1, 2, 3...n

Von wesentlichem Vorteil für das erfindungsgemäße Verfahren ist, daß die entsprechenden α,ω -Dihalogen-tetramethylen-(oxytetramethylene) als Ausgangskomponenten durch saure Spaltung von THF technisch verfügbar sind. Die erfindungsgemäßen Diamine sind dadurch wesentlich kostengünstiger herzustellen, als das bisher für spannungsfreie Epoxid-Amin-Polyaddukte verwendete N,N'-Dibenzyl-3,6-dioxaoctandiamin-1,8.

Die Aminalkylierungsreaktion wird zwischen 60–200°C unter Verwendung von 2 bis 20 Mol Benzylamin gegebenenfalls in einem Lösungsmittel durchgeführt. Vorteilhaft erfolgt die Synthese durch Umsetzung in siedendem Benzylamin (184°C) unter Verwendung eines 5fachen Überschusses an Benzylamin und ohne Lösungsmittel. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmasse wird mit Basen, vorteilhaft mit 25- bis 40%iger wäßriger Kalilauge, geschüttelt, das Amingemisch abgetrennt, über fester KOH getrocknet und anschließend, nach dem Abdestillieren des überschüssigen Benzylamins im Vakuum, fraktioniert.

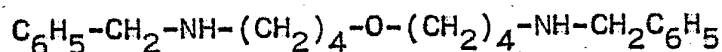
Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden N,N'-Dibenzyltetramethylen(oxytetramethylen)-diamine aus technisch leicht zugänglichen α,ω -Dihalogenverbindungen hergestellt. Die erfindungsgemäßen Amine können zur Synthese von Epoxid-Amin-Additionspolymeren verwendet werden. Diese Polymeren weisen gegenüber bekannten Polymeren aus N,N'-Dibenzylalkyldiaminen niedrigere Glasübergangstemperaturen, eine bessere Flexibilisierung und ein besseres Haftungsvermögen auf Glas-, Metall- und Keramikoberflächen auch bei Temperaturbelastungen auf.

Vergleich der Glasübergangstemperaturen T_g von DGEBA-Diamin-Additionspolymeren

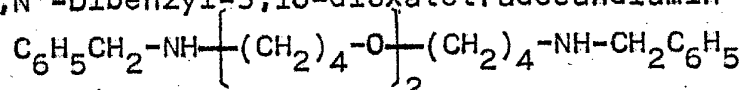
Diamin	$T_g/^\circ\text{C}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	51
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-NH-}\left[(\text{CH}_2)_4\text{-O}\right]_2\text{-(CH}_2)_4\text{-NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-NH-}(\text{CH}_2)_4\text{-O-}(\text{CH}_2)_4\text{-NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	21

Insbesondere kommen zur Herstellung durch das erfindungsgemäße Verfahren folgende Diamine in Betracht:

N,N'-Dibenzyl-5-oxanonandiamin-1,9



N,N'-Dibenzyl-5,10-dioxatetradecandiamin-1,14



Beispiel 1

49,1 g (0,18 mol) 1,14-Dichlor-5,10-dioxatetradecan (Kp. 137–8°C/0,2 Torr) und 388 g (3,62 mol) Benzylamin werden in einem 1-l-Kolben mit Rückflußkühler 2 Stunden am Rückfluß (184°C) gekocht. Nach dem Abkühlen des Reaktionsansatzes wird mit 25%iger wäßriger KOH geschüttelt, die Aminphase abgetrennt und über fester KOH getrocknet.

Anschließend destilliert man überschüssiges Benzylamin ab und fraktioniert den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Durch Destillation wird das N,N'-Dibenzyl-5,10-dioxatetradecandiamin-1,14 als schwach gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 60 g (80,3% d. Th.)

Kp. 235–238°C/0,5 Torr

$\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$ 412,5

Ber.
Gef.

C 75,68
C 75,82

H 9,77
H 9,78

N 6,79
N 6,70

Das durch Additionspolymerisation von gleichmolaren Mengen dieses Diamins mit Bisphenol-A-diglycidylether erhaltene Polymer weist eine Molmasse von $M_n = 9800$ und eine Glastemperatur von $T_g = 9^\circ\text{C}$ auf. Die Grenzviskosität dieses Polymeren beträgt $[\eta]_{\text{THF}}^{20^\circ\text{C}} = 0,5940 \text{ dl/g}$.

Beispiel 2

99,6 g (0,50 mol) 1,9-Dichlor-5-oxanonan (Kp. 122–3°C/10 Torr) und 535,8 g (5,00 mol) Benzylamin werden zusammen 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wird die abgekühlte Reaktionsmischung mit 40%iger wäßriger KOH geschüttelt, das Amingemisch abgetrennt und über fester KOH getrocknet. Anschließend destilliert man das Benzylamin ab und fraktioniert das zurückgebliebene Amin im Ölpumpenvakuum. Es wird nach der Destillation schwach gelblich gefärbtes N,N'-Dibenzyl-5-oxa=nonandiamin-1,9 erhalten.

Ausbeute: 140 g (82,2% d. Th.)

Kp. 192–195°C/0,2 Torr

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}$ 340,5

Ber.
Gef.

C 77,60
C 77,59

H 9,47
H 9,61

N 8,23
N 8,11

Durch Additionspolymerisation von gleichmolaren Mengen dieses Diamins mit Bisphenol-A-diglycidylether wird ein Additionspolymer mit einer Molmasse von $\bar{M}_n = 9500$ und einer Glasübergangstemperatur von $T_g = 21^\circ\text{C}$ erhalten. Die Grenzviskosität für dieses Polymer beträgt $[\eta]_{\text{THF}}^{20^\circ\text{C}} = 0,7021 \text{ dl/g}$.