



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 295 369 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

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 D / 320 518 3	(22)	06. 10. 88	(44)	31. 10. 91
------	-----------------------	------	------------	------	------------

(71)	Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna – Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, O - 4200 Merseburg, DE
(72)	Fedtke, Manfred, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DE; Timpe, Hans-Joachim, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DE; Strehmel, Bernd, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE; Strehmel, Veronika, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE; Berger, Steffen, Dipl.-Chem., DE; Al Hakimi Gamil, YE; Nitsche, Klaus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., 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 substituierten Glycidylanilinen

(55) Syntheseverfahren; Prepolymere; Epoxidharze; substituierte Glycidylaniline; substituierte Aniline; Epichlorhydrin; Chlorhydrine; Dehydrohalogenierung; Lösungsmittel; Temperatur: Inertgas

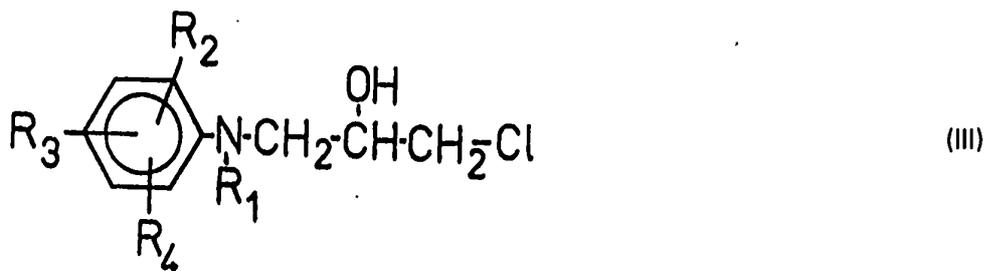
(57) Die Erfindung betrifft ein Syntheseverfahren zur Herstellung von substituierten Glycidylanilinen, die z. B. als Monomer, Comonomer oder Modifizierungsmittel bei Polymerreaktionen verwendet werden können. Erfindungsgemäß werden dabei alle Aminwasserstoffe des eingesetzten substituierten Anilins durch Epichlorhydrin in einem protischen Lösungsmittel bei leicht erhöhter Temperatur quantitativ umgesetzt, wobei die dabei entstandenen Chlorhydrine mit Alkali bevorzugt in der Kälte dehydrohalogeniert werden und so substituierte Glycidylaniline in relativ hoher Reinheit entstehen.

Patentansprüche:

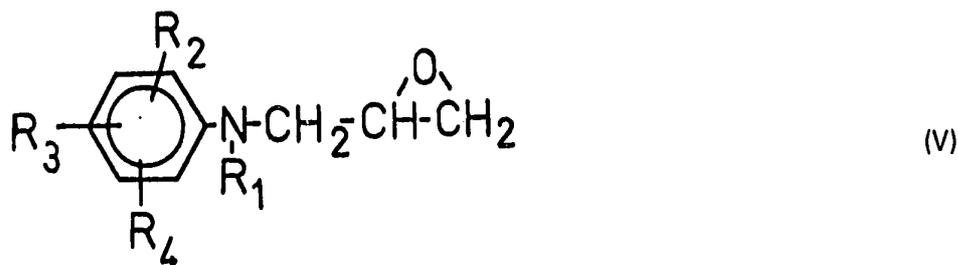
1. Verfahren zur Herstellung von substituierten Glycidylanilinen, **gekennzeichnet dadurch**, daß man substituierte Aniline umsetzt mit Epichlorhydrin, in einem protischen Lösungsmittel vorzugsweise unter Luftausschluß bei leicht erhöhter Temperatur, zu Chlorhydrinen und diese zu den entsprechenden Glycidylverbindungen in Eiskälte mit der wäßrigen Lösung einer Base dehydrohalogeniert und nach diesem Verfahren alle Aminwasserstoffe des Anilinderivats vollständig durch Glycidylgruppen substituiert werden und die in ausreichend hoher Reinheit erhaltenen Epoxide ohne weitere Reinigungsoperationen angewendet werden können.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man vorzugsweise substituierte Aniline der Formel I,



wobei der Aromat beliebige Substituenten R1, R2, R3, R4 enthalten kann, vorzugsweise aber können R2, R3, R4 bedeuten: H, Alkyl mit 1-6 C-Atomen, Aryl, Arylen, Aralkyl mit 1-6 C-Atomen im aliphatischen Teil und noch eventuell weitere Anilinstrukturen im aromatischen Teil, Alkylengruppen mit 1-6 C-Atomen, Estergruppen, wobei sich diese vorzugsweise 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 R1 entspricht 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, bedeutet, umgesetzt mit Epichlorhydrin, in einem protischen Lösungsmittel vorzugsweise unter Luftausschluß bei leicht erhöhter Temperatur, zu Verbindungen der Formel III,

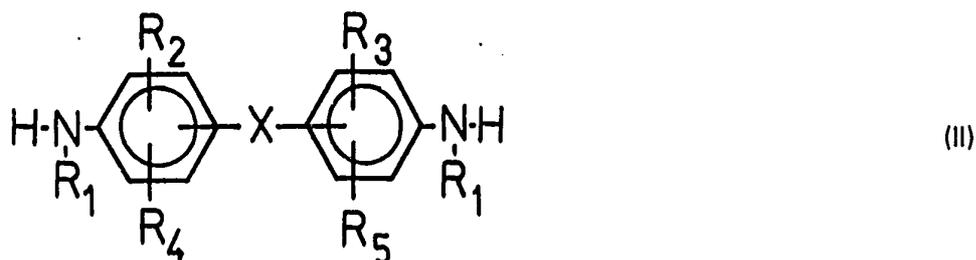


wobei R1, R2, R3, R4 die gleiche Bedeutung haben wie in Formel I und diese zu den entsprechenden Glycidylverbindungen der Formel V in Eiskälte mit der wäßrigen Lösung einer Base dehydrohalogeniert,

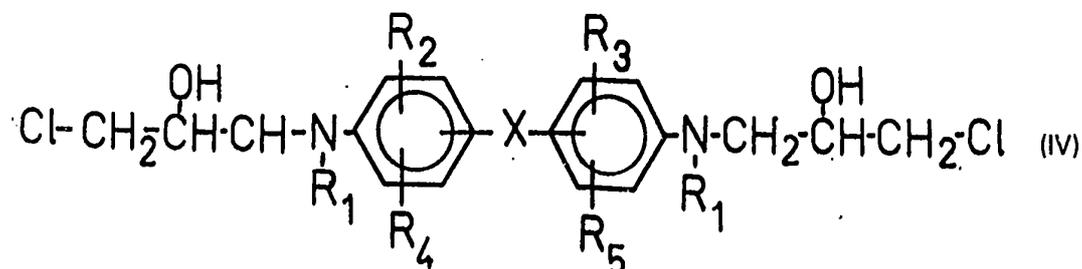


wobei R1, R2, R3, R4 die gleiche Bedeutung haben wie in Formel I und nach diesem Verfahren alle Aminwasserstoffe des Anilinderivats I durch Glycidylgruppen entsprechend Formel V substituiert werden.

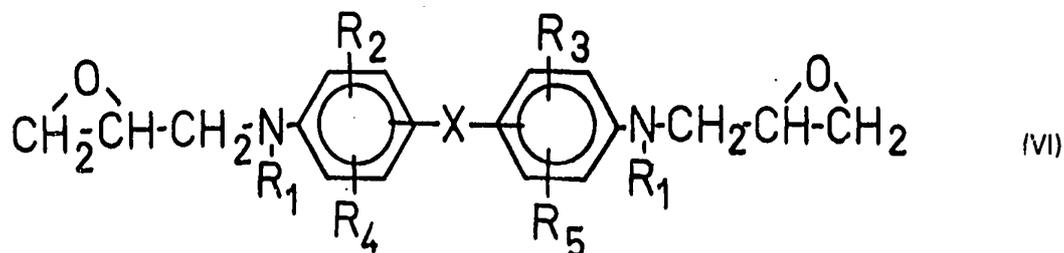
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß man substituierte Aniline der Formel II



wobei der Aromat einen oder mehrere aromatische Ringe enthalten kann und weiterhin auch beliebige Substituenten X, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ enthalten kann, vorzugsweise aber können R₂, R₃, R₄, R₅ bedeuten: H, Alkyl mit 1–6 C-Atomen, Aryl, Arylen, Aralkyl mit 1–6 C-Atomen im aliphatischen Teil und noch eventuell weitere Anilinstrukturen im aromatischen Teil, Alkylengruppen mit 1–6 C-Atomen, Estergruppen, wobei diese vorzugsweise sich 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, vorzugsweise kann X eine direkte Bindung, eine Alkylengruppierung mit 1–6 C-Atomen, eine oder mehrere Alkylarylenalkylgruppierungen mit 1–6 C-Atomen im Alkyl, eine oder mehrere Arylengruppierungen, Heteroatome, wie zum Beispiel O, S, SO, SO₂, bedeuten kann, wobei R₁ 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, bedeuten kann, umgesetzt mit Epichlorhydrin, in einem protischen Lösungsmittel vorzugsweise unter Luftausschluß bei leicht erhöhter Temperatur, zu Verbindungen der Formel IV,



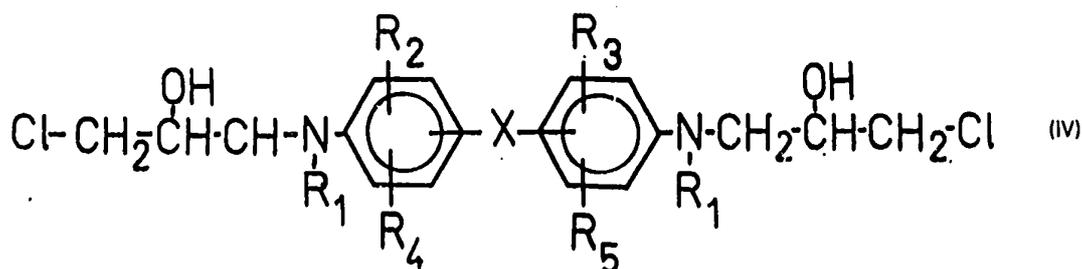
wobei X, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ die gleiche Bedeutung haben wie in Formel II und diese zu den entsprechenden Glycidylverbindungen der Formel VI in Eiskälte mit der wäßrigen Lösung einer Base dehydrohalogeniert,



wobei X, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ die gleiche Bedeutung haben wie in Formel II und nach diesem Verfahren alle Aminwasserstoffe des Anilinderivats der Formel II durch Glycidylgruppen entsprechend Formel VI substituiert werden.

Anwendungsgebiet

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



Diese Umsetzung erfolgt in der Siedehitze des Lösungsmittels. Die Dehydrohalogenierung erfolgte auch hier bei Temperaturen von 50–80°C (EP 2398045, EP 0090681).

Weiterhin ist bekannt, daß bei der Dehydrohalogenierung Katalysatoren eingesetzt werden können, wobei z. B. quaternäre Ammoniumsalze Verwendung finden (EP 0143075, EP 0076584, Journal of Applied Polymer Science 30 [1985] 2907). Die auf diese Weise erhaltenen Glycidylaniline werden in höheren Ausbeuten und besserer Qualität erhalten als Verbindungen, welche ohne Katalysator hergestellt wurden (EP 0143075). 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). Weiterhin ist in der Literatur beschrieben, daß Anilinderivate mit Epichlorhydrin in Wasser-Alkohol-Gemischen in der Siedehitze des Lösungsmittels umgesetzt werden. Die Dehydrohalogenierung mit Natriumhydroxid erfolgt bei ca. 10°C oder Raumtemperatur in Substanz.

Die hier erwähnten Syntheseverfahren haben folgende Nachteile:

- Bei der Verwendung von primären aromatischen Anilinen ist ein gewisser Anteil an Monoglycidylverbindungen im Reaktionsprodukt vorhanden. Die Anwesenheit von Monoglycidylverbindungen führt bei längerer Lagerzeit zu Verfärbungen des Produkts. Außerdem ist die Lagerzeit in Anwesenheit derartiger Verbindungen relativ kurz. Monoglycidylverbindungen sind insbesondere dann im Reaktionsprodukt, wenn die Reaktion in Toluol durchgeführt wird.
- Weitere Nebenprodukte, welche bei höheren Temperaturen gebildet werden, sind Derivate des Tetrahydrochinolins. Diese Substanzen tragen ebenfalls mit dazu bei, daß das Endprodukt stark gefärbt ist und kurze Lagerzeiten aufweist.
- Bei höheren Temperaturen werden bevorzugt höhermolekulare, oligomere Verbindungen gebildet. Die Anwesenheit von Oligomeren führt zu einer höheren Viskosität und einer kleineren Lagerstabilität des Endprodukts.
- 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 Endprodukts verschlechtern können. Auch andere Nebenreaktionen können durch Katalysatorspuren beschleunigt werden.
- Die Anwesenheit von Luftsauerstoff führt bei höheren Temperaturen zu einer Oxidation der Anilinderivate, was mit einer intensiven Verfärbung des Reaktionsgemisches verbunden ist.

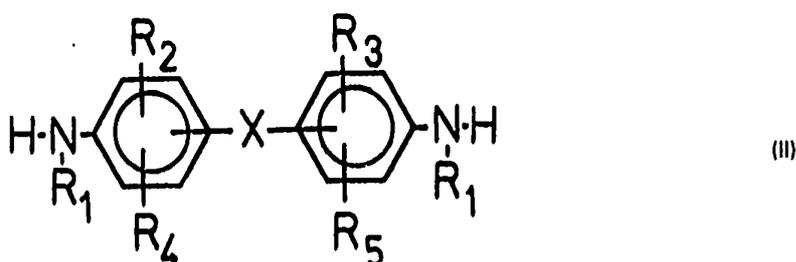
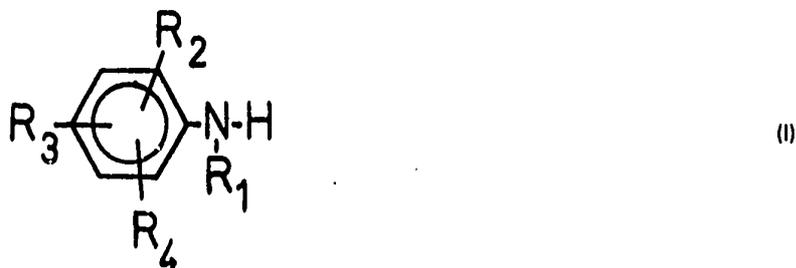
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, substituierte Glycidylaniline auf einfache Art und Weise in relativ hoher Reinheit herzustellen.

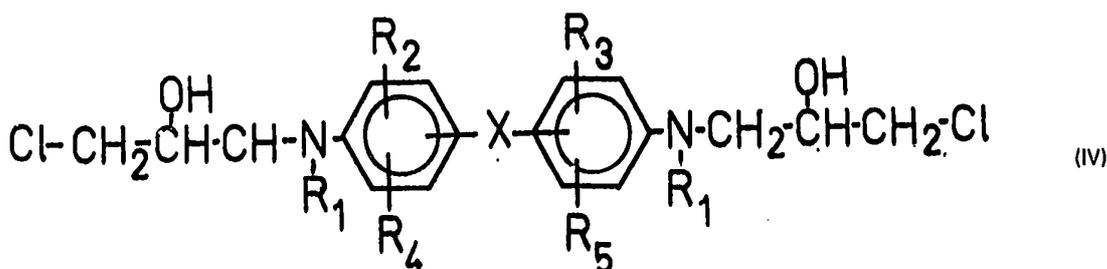
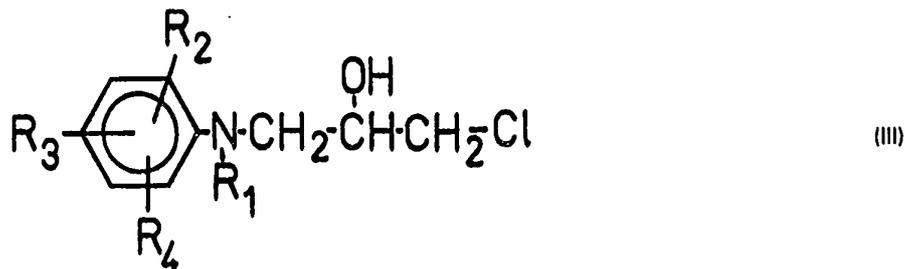
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von substituierten Glycidylanilinen in relativ hoher Reinheit zu entwickeln.

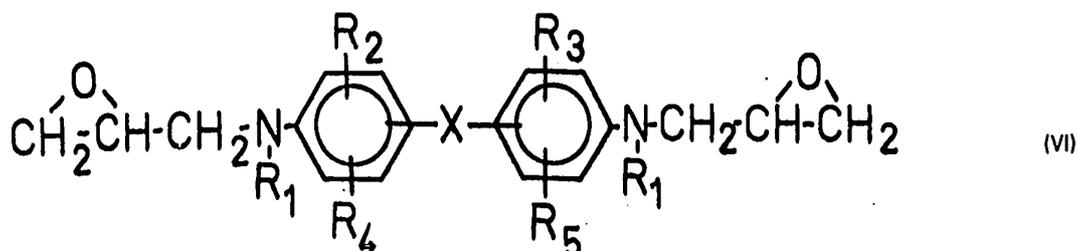
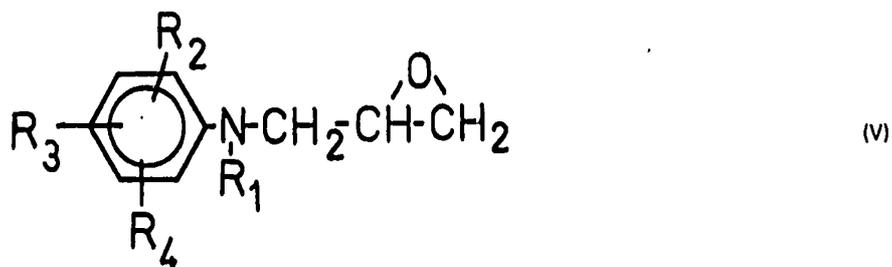
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man substituierte Aniline der Formel I oder II,



wobei der Aromat in Formel I oder II einen oder mehrere aromatische Ringe enthalten kann und weiterhin auch beliebige Substituenten X, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ enthalten kann, vorzugsweise aber können R₂, R₃, R₄, R₅ bedeuten: H, Alkyl mit 1-6 C-Atomen, Aryl, Arylen, Aralkyl mit 1-6 C-Atomen, Estergruppen, wobei diese sich vorzugsweise 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, vorzugsweise kann X eine direkte Bindung, eine Alkylengruppierung mit 1-6 C-Atomen, eine oder mehrere Alkylarylenalkylgruppierungen mit 1-6 C-Atomen im Alkyl, eine oder mehrere Arylengruppierungen, Heteroatome, wie zum Beispiel O, S, SO, SO₂, bedeuten, wobei R₁ 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, bedeuten kann, umgesetzt mit Epichlorhydrin, in einem protischen Lösungsmittel vorzugsweise unter Luftausschluß bei leicht erhöhter Temperatur zu Verbindungen der Formel III bzw. IV,



worin X, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ die gleiche Bedeutung haben wie in den Formeln I und II und diese zu den entsprechenden Glycidylverbindungen der Formel V bzw. VI in Eiskälte mit der wäßrigen Lösung einer Base dehydrohalogeniert,



wobei X, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ die gleiche Bedeutung haben wie in den Formeln I und II und nach diesem Verfahren alle Aminwasserstoffe des Anilinderivats nach Formel I bzw. II vollständig durch Glycidylgruppen entsprechend Formel V bzw. VI substituiert werden und die erhaltenen Epoxide nach Formel V bzw. VI in ausreichend hoher Reinheit vorliegen. Aus dem E 143075 ist bekannt, daß substituierte Glycidylaniline synthetisiert werden können, indem substituierte Anilinderivate nach Formel I oder II in Anwesenheit eines Katalysatorsalzes bei 60-90°C mit Epichlorhydrin umgesetzt werden und anschließend bei 70°C mit Natronlauge eine Dehydrohalogenierung erfolgt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Umsetzung von Epichlorhydrin mit aromatischen Aminen nach Formel I bzw. II zu Verbindungen nach Formel III bzw. IV unter Inertgas in einem protischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 35–50°C nahezu quantitativ abläuft und somit der Anteil Monoglycidylverbindungen sehr klein ist und daß die Dehydrohalogenierung mit Natronlauge in Eiskälte ohne wesentliche Bildung von Nebenprodukten abläuft. Die gewünschten Glycidylverbindungen der Formel V bzw. VI sind bereits als Rohprodukt für viele Anwendungszwecke rein genug. Durch die milden Reaktionsbedingungen wird die Bildung von oligomeren Verunreinigungen offenbar zurückgedrängt, da dieser Prozeß bekanntlich bevorzugt bei höheren Temperaturen abläuft.

Außerdem wurde gefunden, daß das Arbeiten unter Inertgas mit dazu beiträgt, daß die entstandenen Rohprodukte bei einer Schichtdicke von 2 mm nahezu farblos sind.

Auf einen Katalysator kann verzichtet werden, da die Reaktion auch ohne diesen vollständig abläuft.

Durch die Phasentrennung bei der Dehydrohalogenierung in der Kälte bleiben zahlreiche polare Verunreinigungen in der wäßrigen Phase. Durch diesen Effekt wird die Reinheit des gewünschten Glycidylderivats nach Formel V bzw. VI in der organischen Phase erhöht.

Die so erhaltenen Epoxidharzvorkondensate nach Formel V bzw. VI haben gegenüber denen, die nach herkömmlichen Verfahren hergestellt werden den Vorteil, daß das Produkt reiner und damit die Farbe heller und die Lagerstabilität größer sind. Die Produktausbeute ist in einigen Fällen auch höher, da unter schonenderen Bedingungen gearbeitet wurde.

Epoxidharzvorkondensate, welche nach diesem Verfahren hergestellt werden, können ohne weitere Reinigung für viele polymerspezifische Reaktionen sofort eingesetzt werden, da ihre Reinheit ausreichend ist.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 1-l-Kolben werden unter Inertgas (Argon) 3,1 mol Epichlorhydrin bei einer Temperatur von 50°C zu einem Gemisch von 1,4 mol Anilin und 380 ml abs. Ethanol tropfenweise gegeben. Das Gemisch wird nach beendeter Zugabe noch 6 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Anschließend wird der Alkohol im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 40–50°C abdestilliert. Der Rückstand wird bis 0°C in einem Eis-Kochsalz-Bad abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb einer Stunde 2,8 mol einer 45%igen Natronlauge so zugetropft, daß die Temperatur im Kolben 2°C nicht übersteigt. Es wird noch 2 Stunden nachgerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 500 ml Wasser gegeben und mehrmals mit einer 5%igen Kochsalzlösung gewaschen. Nach diesem Vorgang wird noch dreimal mit destilliertem Wasser nachgewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Eine Destillat im Ölpumpenvakuum ergab 80% Ausbeute an Produkt, welches farblos war.

Siedetemperatur im Vakuum (0,5 Torr): $K_{p,0,5} = 145^{\circ}\text{C}$

Epoxidgehalt > 99,5%

Chlorgehalt < 0,2%

Wird an Stelle von Inertgas unter verminderten Druck gearbeitet, $p = 12$ Torr, so erhält man ebenfalls 80% Ausbeute an Reaktionsprodukt.

Epoxidgehalt > 99,5%

Chlorgehalt < 0,2%

Wird statt Anilin p-Toluidin verwendet, so beträgt die Ausbeute des Produktes 85%.

$K_{p,0,5} = 165^{\circ}\text{C}$

Epoxidgehalt > 99,5%

Chlorgehalt < 0,2%

Werden statt 1,4 mol Anilin 2,8 mol N-Ethylanilin verwendet, so wird das entsprechende Produkt mit 95% Ausbeute erhalten.

Epoxidgehalt > 99,5%

Chlorgehalt < 0,2%

Beispiel 2

In einem 1-l-Kolben werden 380 ml absoluter Ethanol und 0,7 mol 4,4'-Diaminodiphenylmethan unter Inertgasatmosphäre vorgelegt. Während der Reaktion wird ein Argonstrom durch die Lösung geleitet. Das Gemisch wird auf 50°C erwärmt, und bei dieser Temperatur werden 3,1 mol Epichlorhydrin langsam zugetropft, so daß die Temperatur 50°C nicht übersteigt. Es wird noch 6 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Anschließend wird auf 0°C abgekühlt und innerhalb von 2 Stunden 2,8 mol einer 45%igen Natronlauge so zugetropft, daß die Temperatur 2°C im Kolben nicht übersteigt. Es wird nach beendeter Zugabe noch 2 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Es bilden sich zwei Phasen, wobei die obere, die organische, weiter aufgearbeitet wird. Dazu wird diese in 2 l Wasser gegossen. Dieses Gemisch wird mit Toluol ausgeschüttelt, dreimal mit einer 2,5%igen Kochsalzlösung gewaschen und anschließend solange mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt, bis die wäßrige Phase frei von Chloridionen ist. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, und das überschüssige Toluol wird im Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält ein schwach gelbes, viskoses Öl mit einer Ausbeute von 90%.

C 70,5 % (ber. 71,09%)

H 7,1 % (ber. 7,1 %)

N 6,43 % (ber. 6,63 %)

Wird anstelle von 4,4'-Diaminodiphenylmethan 2,2(4,4'-Diaminodiphenyl)-propan eingesetzt so wird eine Ausbeute an Produkt von 80% erhalten.

Wird anstelle von 4,4'-Diaminodiphenylmethan N,N-Dibenzyl-4,4'-diaminodiphenylmethan eingesetzt, so wird eine Ausbeute an Produkt von 80% erhalten.