(19) DANMARK

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) **PATENTSKRIFT** (11) **168436 B1**

(21) Patentansøgning nr.: **3800/86** (51) Int.Cl.5 **C 07 D 263/04**

(22) Indleveringsdag: **08 aug 1986**

(41) Alm. tilgængelig: **13 feb 1987**

(45) Patentets meddelelse bkg. den: **28 mar 1994**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **12 aug 1985 US 765053**

(73) Patenthaver: ***AKZO N.V.; Velperweg 76; 6824 BM Arnhem, NL**

(72) Opfinder: **Dieter *Frank; US, Hee *Cho; US**

(74) Fuldmægtig: **Internationalt Patent-Bureau**

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af hydroxyalkylerede aminer via fremstilling af oxazolidiner ved alkoxylering af iminer

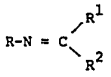
(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

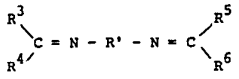
3800-86

Fremgangsmåde til fremstilling af oxazolidiner ved alkoxylering af iminer

N-substituerede mono- eller bis-oxazolidiner fremstilles ved omsætning af et alkylenoxid under alkoxyleringsbetingelser med en mono-imin med den almene formel

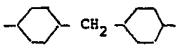


eller en bis-imin med den almene formel



hvor R er C_{1-22} alkyl, C_{2-22} alkenyl, C_{7-12} aralkyl, C_{8-12} aralkenyl, cyklopentyl, cyklohexyl eller fenyl, R^1 er C_{2-22} alkylen, C_{2-22} alkenylen, cyklohexylen, fenylen

eller en gruppe

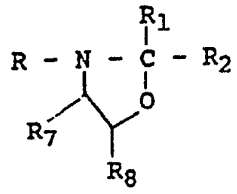


og R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 og R^6 er fenyl eller C_{1-5} alkyl.

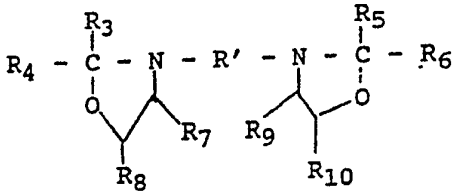
Oxazolidinet kan derefter spaltes med vand, fortrinsvis svagt syrnet, til frembringelse af en monoætoxyleret amin.

DK 168436 B1

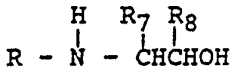
Den foreliggende opfindelse angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af en N-substitueret mono-oxazolidin med formlen



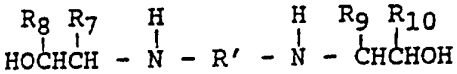
eller en N-substitueret bis-oxazolidin med formlen



der omdannes til den tilsvarende hydroxyalkylerede amin med formlen



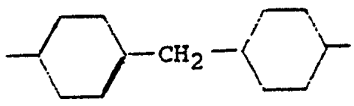
henholdsvis den tilsvarende hydroxyalkylerede amin med formlen



hvor i ovenstående formler

R er en ligekædet eller forgrenet alkylgruppe med 1-22 kulstofatomer eller en alkenylgruppe med 2-22 kulstofatomer;

R' er en lineær eller forgrenet alkylengruppe med 2-22 kulstofatomer, en alkenylengruppe med 2-22 kulstofatomer, en cyklohexylengruppe eller en gruppe med formlen

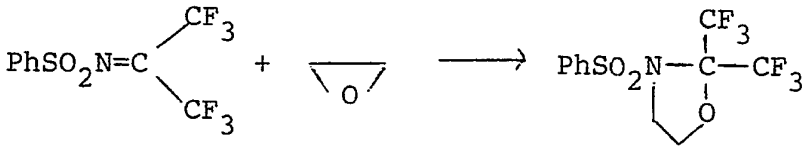


;

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 og R_6, der kan være ens eller forskellige, er udvalgt blandt ligekædede og forgrenede alkyl-

grupper med 1-5 kulstofatomer, og R_7, R_8, R_9 og R_{10}, der kan være ens eller forskellige, er udvalgt blandt hydrogen og ligekædede og forgrenede alkylgrupper med 1-5 kulstofatomer.

Fremgangsmåde til fremstilling af forbindelser som ligner de i nærværende reaktioner omhandlede oxazolidiner ud fra iminer og substituerede oxiraner er angivet i Chemical Abstracts, bind 98, 4493j, et sammendrag af en artikel i Izvestiya Akademii Nauk SSSR Seriya Kimicheskaya bind 8, side 1872-1876 (1982) med titlen "[2+3] Cycloadditions of Oxiranes and Thiiranes." Forfatterne, A.V. Fokin, A.F. Kolomiets, G.F. Illin og T.J. Fedyushina, oplyser, at oxiraner undergår cykloaddition med $RSO_2N{:}CR^1CF_3$ på den måde som fremgår af nedenstående eksempel:



Som det ses af produktets formel indbefatter substitueringen ved nitrogenatomet i oxazolidinet en $-SO_2-$ gruppe. Den nævnte reference viser at iminen af hexafluoracetone (intet substitueret $-SO_2-$ på nitrogenet) ikke vil reagere med ætylenoxid under milde betingelser.

US patentskrift nr. 3.743.626 til Emmons (Emmons I) angiver fremstilling af oxazolidin-mellemprodukter ved flere forskellige metoder. Ved en af disse metoder omsættes et Michael-additionsprodukt, som fx det der dannes ved omsætning af af en primær alkanolamin med en ester af α,β-ætylenisk umættet karboxylsyre, med en passende karbonylforbindelse til dannelse af et monofunktionelt oxazolidin med ester-funktionalitet. Ved en anden fremgangsmåde omsættes et aldehyd med ætanolamin til dannelse af en reaktionsblanding indeholdende oxazolidin. Oxazolidinet med ester-funktionalitet fremstilles som nævnt ovenfor transforestres derefter ved omsætning med en umættet polyol såsom en polyoxyalkylen-polyol fremstillet ved addition af

ætylenoxid til vand.

US patentskrift nr. 3.897.362 til McCoy beskriver fremstilling af alkoxylerede Schiffske baser. Først fremstilles der en monoætoxyleret Schiffsk base, fx ud fra aminoætanol og keton. Derefter omsættes ætylenoxid katalytisk med den Schiffske base til dannelse af et lineært polyætoxylat, dvs. at ætylenoxid adderes til hydroxylgruppen.

US patentskrift nr. 3.912.691 til Emmoms (Emmons II) angiver i spalte 6 linie 16-41 spaltning med vand (hydrolyse) af et oxazolidin til dannelse af en monoætoxyleret amin. Spormængder af fugtighed i atmosfæren er tilstrækkelige til at sætte denne hydrolyse igang. I Emmons II indgår Emmons I pr. reference ved beskrivelsen af fremstillingen af oxazolidinerne.

Anden kendt teknik angiver fremstilling af N-alkyl-monoætoxylerede aminer ved direkte addition af et N-alkylamin til ætylendioxid. Denne proces fører imidlertid til en omdannelse til det ønskede produkt på kun ca. 25%, mens 50% omdannes til en diætoxyleret amin og 25% forbliver som uomsat amin. Foruden disse lave udbytter opstår der et yderligere problem ved,at den resulterende blanding ikke let kan destilleres eller på anden måde adskilles i sine bestanddele.

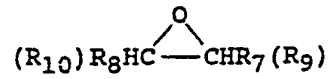
Yderligere en kendt fremgangsmåde består i at man blander en primær amin med klorhydrin til dannelse af et N-alkyl-monoætoxyleret ammoniumklorid, der derefter neutraliseres med natriumhydroxid til dannelse af den N-alkyl-monoætoxylerede amin. Den høje pris på klorhydrin gør denne fremgangsmåde i nogen grad uønskelig.

Langkædede N-alkyl-monoætoxylerede aminer kan også fremstilles ved at man sætter langkædede N-alkylaldehyder til en alkanolamin, men den høje pris på sådanne aldehyder gør en sådan proces kommerciel uøkonomisk.

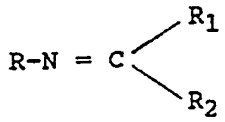
Det er hovedformålet med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af en hydroxyalkyleret amin via et N-substitueret mono- eller

bis-oxazolidin som mellemprodukt.

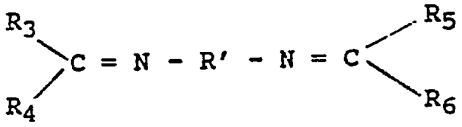
Dette opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, som er ejendommelig ved, at man ved en temperatur på 140-250°C og et tryk på 2,7 bar eller derover i 2-25 timer lader et alkylenoxid med den almene formel



i en støkiometrisk eller højere mængde reagere med en monoimin med den almene formel



henholdsvis en bisimin med den almene formel



i hvilke formler R, R' og R_{1-10} er som ovenfor defineret, hvorefter man spalter den således dannede oxazolidin ved reaktion med vand til opnåelse af den ønskede hydroxyalkylerede amin.

Forskellige udførelsesformer for opfindelsen angår enkeltheder om alkylgrupperne på imin- og alkylenoxidreaktanterne, alkoxyleringsbetingelser og udvinding af monoalkoxylerede aminer fra oxazolidin-mellemprodukterne.

Den generelle fremgangsmåde til fremstilling af de foreliggende N-substitituerede oxazolidiner kan beskrives på følgende måde. Først må der enten opnås en imin, eller den kan fx fremstilles ved at man omsætter en alifatisk amin med en keton og afdestillerer alle herved dannede flygtige stoffer. Derefter anbringes iminen i en reaktor og der tilsættes et alkylenoxid i støkiometrisk eller større mængde. Alkoxyleringen vil som nævnt finde sted ved en temperatur mellem 140 og 250°C, og den mest foretrukne alkoxyleringstemperatur er 200°C.

Alkylenoxid tilsættes med en sådan hastighed at reaktoren holdes på et tryk over 2,7 bar og foretrukket mellem 2,7 og 3,5 bar, men initialtrykket forud for reaktionens begyn-

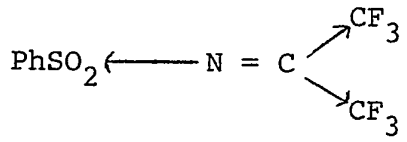
delse kan være noget lavere. Der kan bruges højere tryk for at fremskynde reaktionen, men de anses for risikable. I almindelighed vil alkoxyleringen tage mellem 2 og 24 timer, hvorved førstnævnte tid er typisk for en alkoxylering hvor trykket under alkoxyleringen holdes væsentlig over de foretrukne 2,7-3,5 bar. Når alkoxyleringen er fuldført kan reaktionsblandingen destilleredes og/eller inddampes til udvinding af et rent oxazolidin i mængder der typisk nærmer sig 78% af det teoretiske udbytte. Inddampningen udføres typisk under nedsat tryk, og destillation gennemføres sædvanligvis enten ved atmosfæretryk eller ved et nedsat tryk på mellem 0,26 mbar og 0,66 mbar.

Det rensede oxazolidin kan derefter spaltes med vand eller fortrinsvis surt vand til dannelse af en rå monoalkoxyleret amin. Typisk molforhold mellem vand og oxazolidin er fra ca. 1:1 til ca. 11:1. Et forhold på 1:1 er den teoretiske nedre grænse og vil være tilstrækkelig, omend reaktionen så går til fuldførelse meget langsomt. Den rå monoalkoxylerede amin destilleres derefter for at fjerne tilbageværende keton, amin, imin og vand ved temperaturer der egner sig for den givne særlige amin og ved nedsat tryk, typisk på under 1,33 mbar. Den monoalkoxylerede amin kan derefter fraskilles og tørres under vakuum og under omrøring ved ca. 80°C, og eventuelt kan der foretages et slutligt destillationstrin under vakuum ved passende temperatur og tryk på under 1,33 mbar. Vandet kan syrnes med en syre såsom saltsyre, eddikesyre, svovlsyre, forskellige Lewis-syrer såsom BF_3, $AlCl_3$ og andre organiske syrer såsom karboxylsyre eller sulfonsyre. Den mængde syrer som kan bruges er katalytisk, det vil sige op til ca. 1 ækvivalent syre pr. 10 ækvivalenter oxazolidin.

Den gruppe R, som er knyttet til nitrogenet i monoimin-reaktanten kan fortrinsvis være et af radikalerne dodecyl, ætyl, talgalkyl, kokosalkyl, oleylalkyl, metyl eller hydrogeneret talgalkyl. Særlige eksempler på egnede grupper R^1 - R^6 er metyl, ætyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl og isoamyl.

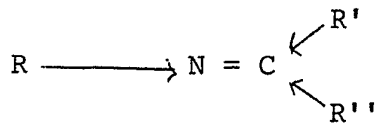
Alkyloxid-reaktanten er mest sandsynligt ætylenoxid, men kan også være propylenoxid eller et hvilket som helst substitueret alkylenoxid med evne til at reagere med imin-dobbeltbindingen til dannelse af et oxazolidin.

Gennemførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen er overraskende og uventet i betragtning af hvad der fremgår af ovennævnte artikel af Fokin et al. Af Fokin et al. artiklen fremgår det at der er behov for at substituenterne på en imin er elektron-tilbagetrækkende for at muliggøre reaktion med ætylenoxid. Sulfonyl- og halogenerede substituenter er elektrondeficienter og har dermed følgende skematiske virkning:



Faktisk angiver Fokin et al. at hvor strukturen savner sulfonylgruppen, som tilfældet er med iminen af hexafluoracetone, vil der ikke blive opnået en reaktion med ætylenoxid under milde betingelser. Fokin et al. definerer ikke hvad der menes med "milde betingelser", men selv om man antager at Fokin et al. mener, at iminen af hexafluoracetone kunne ætoxyleres ved forholdsvis kraftige betingelser, ville en sådan lære stadig omfatte et behov for mindst to elektrontilbagetrækkende substituenter, det vil sige de halogenerede grupper, og at reaktionen altid i det mindste i nogen grad ville fordre tilbagetrækning af elektroner fra iminets nitrogen-kulstof-dobbeltbinding. Den lære der kan uddrages af Fokin et al. ville følgelig få læseren til at antage at Fokin et al.-metoden aldrig kunne frembringe et N-substitueret oxazolidin ud fra en imin uden nogen elektrontilbagetrækkende substituent.

I modsætning til Fokin et al. fordres der ifølge den foreliggende opfindelse, at imin-reaktanten har alle tre substituenter omfattende elektrondonerende grupper, således at den har følgende skematiske effekt (der for enkelthedens skyld er vist for en mono-imin):

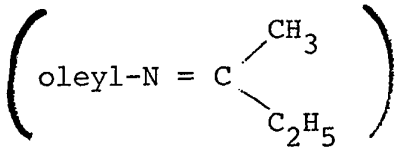


Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er der en elektronrig dobbeltbinding som reagerer med alkylenoxidet, hvilket er fuldstændigt uventet i betragtning af den lære der fremgår af Fokin et al., nemlig at der behøves en elektrondificient dobbeltbinding.

Hvad yderligere angår det foran nævnte patent til McCoy vil ætylenoxidet, når det reagerer med den Schiffske base som vist i dette skrift, addere sig til hydroxylgruppen til dannelse af et polyætoxylat. I modsætning dertil adderes ætylenoxidet ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse til imin-dobbeltbindingen.

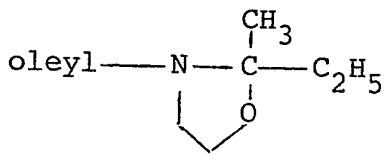
De følgende eksempler belyser nærmere foretrukne udførelsesformer for fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Eksempel 1

800 g (2,5 grammol) N-oleyl- ($C_{18}H_{35}$)-metylætyl-ketimin  anbragtes i en 2-liter autoklav som derefter rensedes med fem successive portioner nitrogen, idet reaktoren blev ventileret til i nærheden af atmosfæretryk efter hver portion nitrogen. Indholdet opvarmedes til 200°C og reaktortrykket på det tidspunkt var ca. 0,69 bar. Der tilsattes ca. 3,0 grammol ætylenoxid (overskud på 20%) med en sådan hastighed at reaktortrykket holdtes mellem 2,7 og 3,5 bar. Ved afslutningen af femten timer var reaktionen forløbet til fuldførelse som det fremgik af næsten fuldstændig forbrug af ætylenoxidet og af næsten total reduktion af imin-absorptionsbåndet (1670 cm^{-1}) fra den kurve der fremkom ved infrarød analyse af reaktionsblandingen. Blandingen inddampedes under ned-

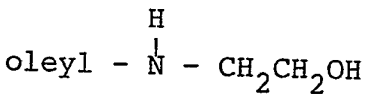
sat tryk og der fremkom 923 g af det rå oxazolidin i form af en brunlig væske.

570 g af denne væske destilleredes og en første fraktion på 17 g fjernedes ved 180°C og 0,26 mbar og kasseredes. De 435 g som fjernedes ved 185° og 0,26 mbar og ved 205°C og 0,66 mbar var en lysegul væske bestående af i det væsentlige rent N-oleyl-oxazolidin med formlen

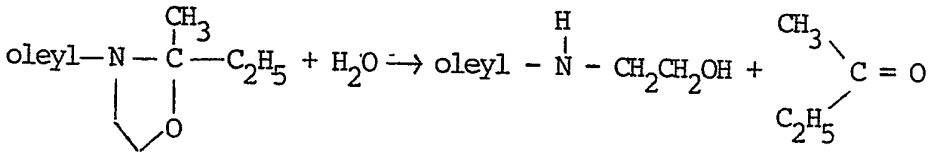


Udbyttet var 78% regnet på den anvendte mængde N-oleylimin. Et typisk oleylamin som kan bruges ved fremstilling af de foreliggende iminer vil indeholde ca. 95% af den primære amin ($C_{18}H_{35}NH_2$) og 5% sekundær amin.

415 g (1,16 grammol) af dette N-oleyl-oxazolidin og 209 g (11,6 grammol) vand opvarmedes under omrøring i en kolbe forsynet med destillationskondenser. Destillationen forløb over de næste fem timer hvor kolbens temperatur holdtes omkring 110-130°C, og destillatet indeholdt ca. 90 ml af et øvre lag af metylætylketon og et nedre lag med et ubestemt rumfang og indeholdende vand. Der dannedes



som størknede ved henstående. Produktet var dannet i henhold til følgende reaktion:



Eksempel 2

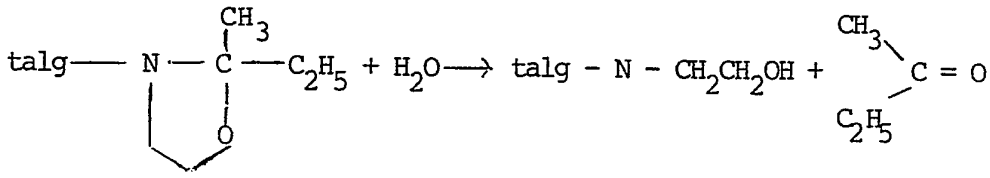
552 g (1,75 grammol) N-talg-metylætylketimin ($talg\text{-}N = C(CH_3)(C_2H_5)$) anbragtes i en 2-liter autoklav som var blevet renset med fem successive portioner nitrogen, idet reaktoren ventileredes til i nærheden af atmosfæretryk efter hver portion. Indholdet opvarmedes til 200°C og reaktortrykket på dette tidspunkt var ca. 0,69 bar. Der tilsattes ca. 2,1 grammol ætylenoxid (overskud 20%) med en sådan hastighed,at reaktorens tryk holdtes mellem 2,7 og 3,5 bar. Efter 15 timers forløb var reaktionen gået til fuldførelse som det fremgik af den næsten fuldstændige optagelse af ætylenoxid og ved den næsten fuldstændige reduktion af imin-absorptionsbåndet (1670 cm^{-1}) for den kurve der fremkom ved infrarød analyse af reaktionsblandingen. Blandingen inddampedes under nedsat tryk og gav 603 g af det rå N-talg-oxazolidin i form af en brun væske.

Alt dette rå N-talg-oxazolidin og 315 g (17,5 grammol) vand opvarmedes under omrøring i en kolbe forsynet med destillationskondenser. Destillationen forløb gennem de næste fem timer mens kolbens temperatur holdtes på omkring 100-130°C og destillatet indeholdt i hovedsagen metylætylketon.

Produktet i destillationskolben fraskiltes og tørredes under vakuum ved ca. 80°C under omrøring. Derefter destilleredes det under vakuum (120-200°C ved 0,4 mbar) til frembringelse af 272 g (61% af det teoretiske udbytte) N-talg-monoætoxyleret amin:

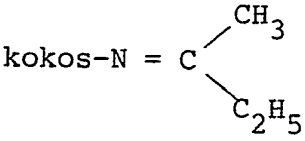
$$talg - \overset{H}{\underset{|}{N}} - CH_2CH_2OH$$

der størknede og fik en tonet hvid farve ved henstående. Produktet var opstået i henhold til følgende reaktion:



Eksempel 3

903,17 g (3,75 grammol) N-kokos-metylætylketimin

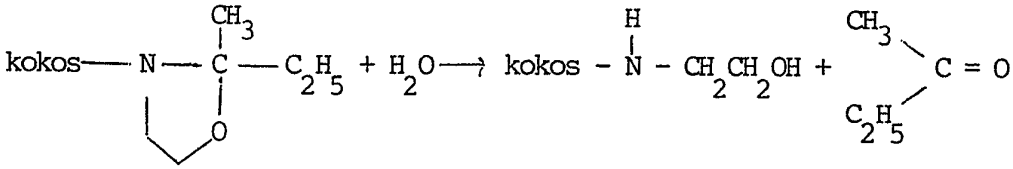


anbragtes i en 2-liters stor autoklav der var blevet renset med fem på hinanden følgende poritoner nitrogen under ventilering af reaktoren til i nærheden af atomosfæretryk efter hver portion. Indholdet opvarmedes til 200°C og på dette tidspunkt var reaktortrykket ca. 0,69 bar. Der tilsattes ca. 4,3 grammol ætylenoxid (20% overskud) med en sådan hastighed at reaktorens tryk holdtes mellem 2,7 og 3,5 bar. Efter 24 timer var reaktionen gået til fuldførelse som det fremgik af det næsten fuldstændige forbrug af ætylenoxidet ved den næsten totale reduktion af imin-absorptionsbåndet (1670 cm^{-1}) fra den kurve der fremkom ved infrarød analyse af reaktionsblandingen. Blandingen inddampedes under nedsat tryk til frembringelse af 1082 g af det rå N-kokos-oxazolidin i form af en brunlig væske. Vakuumdestillation (180-205°C ved 0,66 mbar) af det rå produkt gav i det væsentlige rent N-kokos-oxazolidin i en mængde svarende til 78% af den teoretisk mulige.

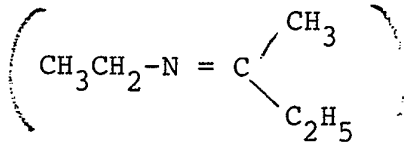
538 g (1,83 gram) af dette N-kokos-oxazolidin og 329 g (18,3 grammol) vand opvarmedes under omrøring i en kolbe forsynet med en destillationskondenser. Destillationen forløb i løbet af de næste fem timer mens kolbens temperatur holdtes på omkring 110-130°C, og det dannede destillat var metylætylketon.

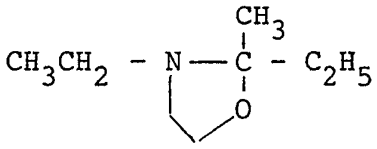
Produktet i destillationskolben fraskiltes og tørredes under vakuum ved ca. 80°C. Der dannede 439 g brunlig væske bestående af N-kokos-monoætyleret amin med formlen:

produktet var dannet i henhold til følgende reaktion:



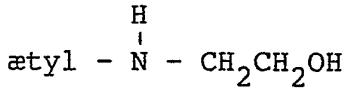
Eksempel 4

116 g (1,16 grammol) N-ætylmethylætylketimin () anbragtes i en 2 liter stor autoklav der var blevet renset med tre successive portioner nitrogen, idet reaktoren ventileredes til i nærheden af atmosfæretryk efter hver portion. Indholdet opvarmedes til 160°C. Der sattes en ækvimolær mængde (1,16 grammol) ætylenoxid til reaktoren og trykket deri oversteg nu 13,78 bar. Reaktionen mellem ætylenoxidet og ketiminen begyndte imidlertid ikke før temperaturen var blevet hævet til 180°C. Der tilsattes noget yderligere ætylenoxid hvorved reaktionsblandingens temperatur gik ned. Efter fem timers forløb var reaktionen gået til fuldførelse som det fremgik af det fuldstændige forbrug af ætylenoxidet. Blandingen destilleredes ved atmosfæretryk og frembragte 93 g farveløs væske bestående af i det væsentlige rent N-ætyloxazolidin:

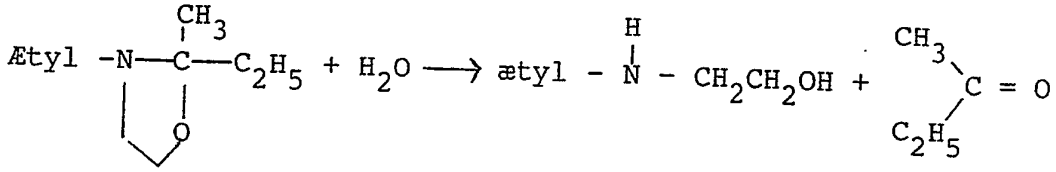


71,5 g (0,5 grammol) af dette N-ætyloxazolidin, 27 g (1,5 grammol) vand og én dråbe koncentreret saltsyre opvarmedes under omrøring i en kolbe forsynet med destillationskondenser. Der dannedes to lag som forenede sig til ét ved opvarmning til 50°C. Destillationen forløb gennem det påfølgende flere timer mens hovedtemperaturen holdtes på 166,5-167,5°C, og der opsamledes 42 g af destillatet.

Produktet i destillationskolben fraskiltes og rørredes under vakuum i en roterende evaporator. Der dannedes 39 g N-ætyl-monoætoxyleret amin:



produktet var opstået i henhold til følgende reaktion:

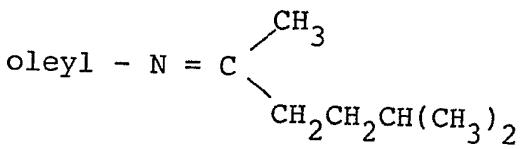


Eksempel 5

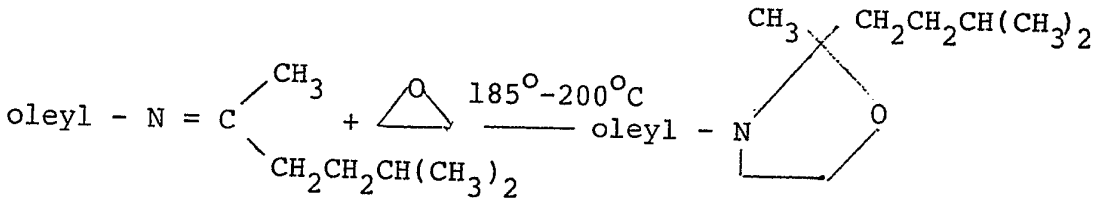
Der fremstilledes en imin ved sammenblanding af 2200 ml (ca. 1750 g) "Armeen"® O alifatisk amin og 1273 ml (1,5 ækvivalenter) metylisoamylketon i en fem liter stor, firehalset rundbundet kolbe. "Armeen"® O alifatisk amin er Akzo Chemie America's varemærke for oleylamin ($C_{18}H_{35}NH_2$) bestående af ca. 95,0% primær amin og 5,0% sekundær amin. Kolben havde en varmekappe og havde i toppen en 60 cm Vigreaux-kolonne med en opvarmet kappe, vandfælde og kondenser. Blandingen af amin og keton opvarmedes indtil azeotropen var udviklet i fælden. Da 25 ml vand akkumuleret i kolben, var kolbens indhold på 110°C og vandfjernelse begyndtes.

Destillationen fortsattes i 6 timer og ved slutningen af det tidsrum var kolbens temperatur 155°C. For at forhindre kraftig stødkogning under destillationen blev der tilsat 200 ml benzen og yderligere 39 ml vand blev udtaget fra systemet mens det var under nitrogenatmosfære. Derefter

fjernedes yderligere flygtige stoffer, først og fremmest benzen, vand og keton, fra systemet under vakuum. Det tilbageværende produkt var N-oleylmetylisoamylketimin:



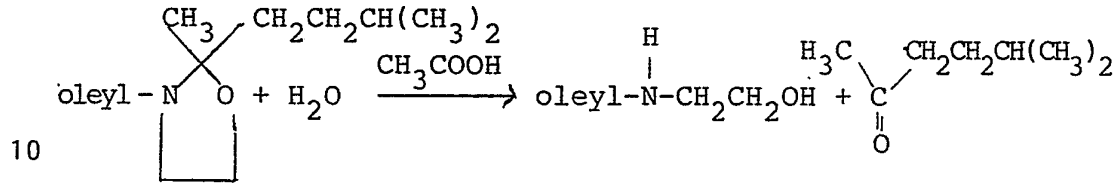
Alle de 2540 g af dette produkt i kolben og de ca. 10% uomsat keton deri anbragtes i en 7,5 liter stor reaktor. Systemet rensedes og blev derefter sat under tryk med nitrogen til de nødvendige 0,55-0,69 bar ved den foretrukne reaktionstemperatur på 185-200°C. Derpå blev ætylenoxid indført efter behov i overensstemmelse med standard ætoxyleringsprocesser. Reaktionen fortsættes over tre,otte-timers dagskifter mens ætylenoxidet og varmetilførslen til reaktoren standsedes mellem skifterne. Efter en samlet reaktionstid på ca. 24 timer var reaktionen i det væsentlige fuldført i og med der ikke viste sig noget imin-bånd ved infrarød analyse af en prøve af reaktorindholdet. Det dannede produkt var 3-oleyl-2-metyl-2-isoamyloxazolidin i henhold til reaktionen:



Dette oxazolidin spaltedes med surt vand ved tilsætning af ca. 1 liter af oxazolidinet til en to liter stor trehalset rundbundet kolbe med et termometer og et U-rør tilknyttet som destillationshoved. Systemet opvarmedes og der sattes 450 ml vand og 2 ml iseddikesyre dertil. Den keton der var tilbage i oxazolidinet og vandet fjernedes så hurtigt som nødvendigt til opretholdelse af jævn tilbagesvaling. Reaktionen fortsattes indtil der konstateredes næsten fravær af kulstof-oxygen-dobbelbindingen (hvilket viser fravær af keton i kraft af fjernelse deraf med kondensatet) i det infrarøde skema for en prøve af kolbens

indhold. NMR-analyse viste tilstedeværelse af små mængder oxazolidin, primær amin og keton, men der konstateredes ikke nogen imin.

Den oleyl-ætoxylerede amin var dannet i henhold til reaktionen:



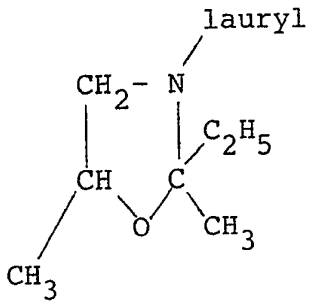
oleylætoxyleret amin

alle de dannede 617,6 g af råproduktet anbragtes i en 2 liter stor destillationskolbe med en destillationskolonne (20 cm Vigreaux) og en kondenser. Systemet opvarmedes og anbragtes under et vakuum på under 1,33 mbar, og forløbet indeholdt noget keton, amin, imin og vand. 295 g Af produktet, en gullig væske af hvilken en prøve ved IR-analyse kun viste spor af karbonylbindingen, afdestilleredes fra kolonnen ved ca. 200°C og 0,66 mbar. Kolbens rest på ca. 400 ml destilleredes yderligere til frembringelse af yderligere 75,1 g produkt som fjernedes ved 228°C og 8,2 mbar. Den monoætoxylerede amin størkede ved henståen ved stuetemperatur.

Eksempel 6

2,5-dimetyl-2-ætyl-3-lauryloxazolidin

65 g N-lauryl-2-butanimin anbragtes i 450 ml stor autoklav som derefter skylledes fire gange med nitrogen. Efter opvarmning til 200°C nedsattes trykket til 0,34 bar hvorpå der tilsattes propylenoxid til 3,4-4,1 bar. Efter 20 timer var tilsætningen af propylenoxid til iminen fuldført som det fremgik af fravær af IR-imin-absorptionsbåndet. Vakuumdestillation af produktblandingen gav 34 g (42%) 2,5-dimetyl-2-ætyl-3-lauryloxazolidin med formlen

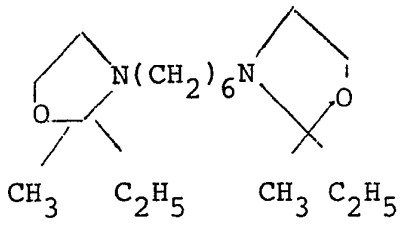


N-(2-hydroxypropyl)-laurylamin

En blanding af 10 g 2,5-dimetyl-2-ætyl-3-lauryloxazolidin og 20 g vand opvarmedes under tilbagesvaling i 6 timer. Efter opdampning af flygtige komponenter og tørring vandtes der N-(2-hydroxypropyl)-laurylamin i kvantitativt udbytte.

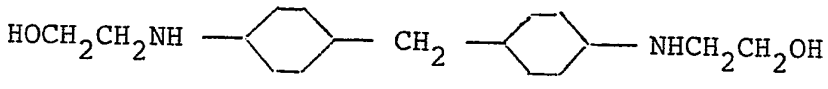
Eksempel 7

Ved at følge den fremgangsmåde der er udviklet for monoaminer fremstilledes der et bis-imin fra 144 g 1,6-hexandiamin og 192 g 2-butanon med 100 ml toluen som azeotropt middel. Efter fjernelse af flygtige komponenter under vakuum omsattes bis-iminen med ætylenoxid ved 195-205°C og 3,4 bar ætylenoxid. Efter 7 timers reaktionstid var C=N strækningsbåndet fraværende i reaktionsproduktets infrarøde spektrum. Dette produkt fjernedes fra autoklaven og underkastedes derefter kolbe-til-kolbe destillation ved 180°C under højvakuum i 5 timer til frembringelse af 141,7 g destillat og 79,9 g bundrest. NMR-analyse af destillatet viste at det overvejende indholdt det ønskede bis-oxazolidin:



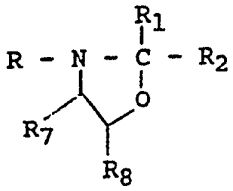
Eksempel 8

Ud fra 819 g 4,4'-metylenbis-(cyklohexylamin) og 750 ml 2-butanon under anvendelse af 150 ml benzen som azeotropt middel fremstilledes der en bis-imin i i det væsentlige kvantitativt udbytte. Heraf blev 675 g underkastet ætoxyleringsbetingelser (195-205°C, ætylenoxid til 3,4 bar). Efter at iminen var blevet konsumeret, som det fremgik af IR-analyse, var der vundet 815 g af en viskøs ravfarvet væske overvejende indeholdende det ønskede bis-oxazolidin. Bis-oxazolidinet hydrolyseredes under anvendelse af overskud af vand og en katalytisk mængde HCl. Kontinuerlig og fuldstændig fjernelse af 2-butanon gav den ønskede bis-monoætoxylerede diamin:

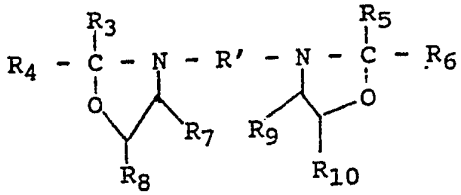


P A T E N T K R A V

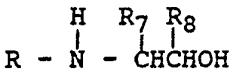
1. Fremgangsmåde til fremstilling af en hydroxyalkyleret amin via fremstilling af en N-substitueret mono-oxazolidin med formlen



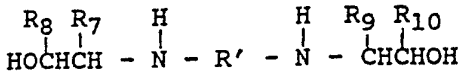
eller en N-substitueret bis-oxazolidin med formlen



der omdannes til den tilsvarende hydroxyalkylerede amin med formlen



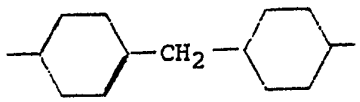
henholdsvis den tilsvarende hydroxyalkylerede amin med formlen



hvor i ovenstående formler

R er en ligekædet eller forgrenet alkylgruppe med 1-22 kulstofatomer eller en alkenylgruppe med 2-22 kulstofatomer;

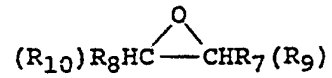
R' er en lineær eller forgrenet alkylengruppe med 2-22 kulstofatomer, en alkenylengruppe med 2-22 kulstofatomer, en cyklohexylengruppe eller en gruppe med formlen



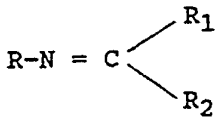
;

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 og R_6, der kan være ens eller forskellige, er udvalgt blandt ligekædede og forgrenede alkyl-

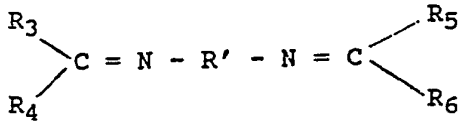
grupper med 1-5 kulstofatomer, og R_7, R_8, R_9 og R_{10}, der kan være ens eller forskellige, er udvalgt blandt hydrogen og ligekædede og forgrenede alkylgrupper med 1-5 kulstofatomer, k e n d e t e g n e t ved, at man ved en temperatur på 140-250°C og et tryk på 2,7 bar eller derover i 2-25 timer lader et alkylenoxid med den almene formel



i en støkiometrisk eller højere mængde reagere med en monoimin med den almene formel



henholdsvis en bisimin med den almene formel



i hvilke formler R, R' og R_{1-10} er som ovenfor defineret, hvorefter man spalter den således dannede oxazolidin ved reaktion med vand til opnåelse af den ønskede hydroxyalkylerede amin.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at alkoxyleringsbetingelserne omfatter et tryk på 2,7-3,5 bar.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der som alkylenoxid anvendes ætylenoxid eller propylenoxid.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der som udgangsmateriale anvendes en forbindelse, hvor R er en dodecylgruppe, ætylgruppe, talgalkylgruppe, kokosalkylgruppe eller oleylalkylgruppe.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at R er en oleylalkylgruppe, R^1 metyl og R^2 ætyl.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man foretager spaltningen af oxazolidinen med vand i nærværelse af en syre.