

Polyadditionsprodukte und ihre praktische Anwendung

Am 27. und 28. Oktober 1961 hielt der Schweizerische Chemiker-Verband in Zürich ein Symposium über «Polyadditionsprodukte und ihre praktische Anwendung» ab. Die bei diesem Anlaß gehaltenen Vorträge kommen in der vorliegenden März- und in der darauffolgenden April-Nummer der *Chimia* zum Abdruck. Das erste Sonderheft enthält alle Vorträge über Epoxyverbindungen, das zweite Heft die restlichen Arbeiten, welche Polyurethane, Polyester und einige andere Polyadditionsverbindungen behandeln.

I. EPOXYHARZE

Über die Synthese neuer Epoxyverbindungen

VI. Mitteilung über Chemie der Epoxyharze *

Von HANS BATZER und ERWIN NIKLES

Laboratorien der Kunststoff-Forschung der CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Summary

Firstly, the different types of epoxy compounds are considered:

1. Glycidyl ethers, esters, and amines.
2. Epoxydation products:
 - a) linear aliphatic epoxides, epoxidised fatty acids and fatty acid derivatives and epoxidised polybutadienes;
 - b) cycloaliphatic epoxides.

Subsequently the epoxides of group 2b are particularly discussed, and reference is made to the customary technical processes for the synthesis of the starting materials for this class.

These cyclo-olefinic starting materials may be converted to the corresponding epoxides by various methods. The most important are the use of peracids, or of hypochlorous acid. Both processes offer technical possibilities. Organic peracids for the epoxidation of cyclo-olefinic substances can suitably be prepared in the following ways:

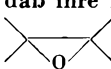
1. Carboxylic acid and hydrogen peroxide.
2. Carboxylic acid anhydride and hydrogen peroxide or inorganic peroxides.
3. Oxidation of aldehydes with oxygen.

By these methods, a great number of epoxy compounds with a cycloaliphatic structure may be synthesized. When cured, these compounds furnish products with various properties, depending upon their constitution. The properties of the cured substances and the technical application possibilities for two cyclo-aliphatic epoxides are discussed and a comparison is made with conventional epoxy resins, based on numerical data.

An den steigenden Umsatzzahlen zeigt sich die zunehmende Bedeutung Epoxygruppen-haltiger Verbindungen, die einerseits als Zwischenprodukte, Stabilisatoren usw. und andererseits zusammen mit Aminen oder Polycarbonsäureanhydriden als härtende Harze Verwendung finden. Technische Epoxyverbindungen gehö-

* V. Mitteilung: W. FISCH, siehe folgende Arbeit.

ren zu der Klasse der Polyadditionsharze; nur sie und die Isocyanatverbindungen haben in dieser Harzklasse kommerzielle Bedeutung erlangt, die sich zwar nicht in den riesigen Tonnagemengen wie bei den Thermoplasten oder den Kondensationsharzen dokumentiert, sondern die vielmehr in den Eigenschaften der Fertigprodukte und den speziellen Applikationsmöglichkeiten begründet liegt.

Epoxyharze sind chemisch dadurch charakterisiert, daß ihre Moleküle mindestens einmal die Gruppierung  enthalten, wobei dieser Teil des Moleküls für die Folgereaktionen verantwortlich ist. Diese charakteristische Gruppe kann – wie leicht ersichtlich ist – in verschiedenster Anordnung in Moleküle eingebaut werden. Die technisch wichtigen Möglichkeiten faßt die Tabelle I schematisch zusammen.

In der üblichen Synthese unterscheiden sich die Verbindungen der Gruppe A und B dadurch, daß die Epoxygruppen im ersten Fall fast ausschließlich durch Reak-

Tabelle I: Schema der Epoxygruppierungen in technischen Harzen

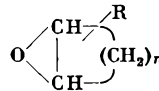
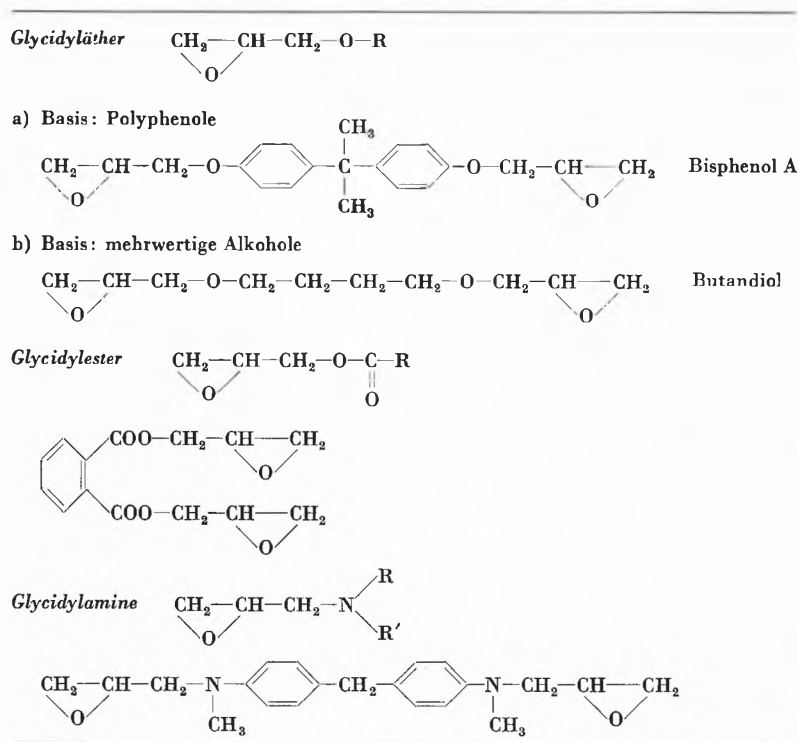
A. Glycidyl-Verbindungen	B. Epoxydierte Olefine
$\text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$	<p>1. linear aliphatisch</p> $\text{R}_1-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{R}_2$
<p>R = R₁-O- R₂-COO- R₃-N- R₄</p>	<p>2. cycloaliphatisch</p>  <p style="text-align: center;">n = 3,4</p>

Tabelle 2: Glycidyl-Verbindungen
Darstellung durch Kondensation mit Epichlorhydrin



tionen mit Epichlorhydrin eingeführt werden und im andern Fall Doppelbindungen in verschiedener Weise in Epoxygruppen übergeführt werden (vgl. unten).

Glycidyl-Verbindungen zeigt an technischen Beispielen die Tabelle 2.

Tabelle 3: Epoxydierte Olefine

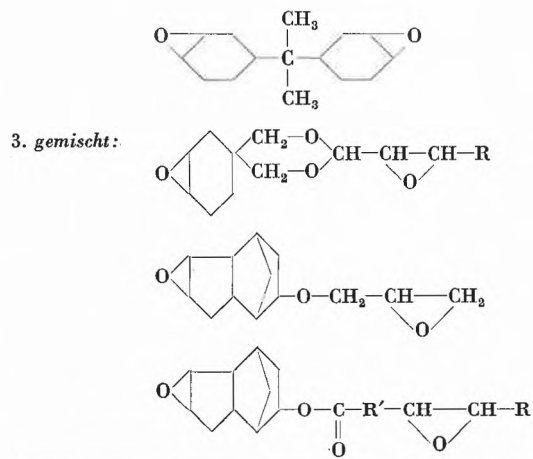
1. *linear aliphatisch*:

Darstellung mit organischen Persäuren
epoxydierte Fettsäuren
Polybutadiene

2. *cycloaliphatisch*:

Darstellung durch Anlagerung von unterchloriger Säure an eine Doppelbindung und Abspaltung von Salzsäure

Reaktion eines Olefins mit Persäuren



Entsprechende Beispiele für epoxydierte Olefine gibt Tabelle 3.

Eine weitere Berechtigung für eine Unterscheidung der Epoxyverbindungen im angegebenen Sinne gibt die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Harze beim Härtingsprozeß, die Tabelle 4 zusammenfaßt (Reaktionen mit Lewis-Säuren, z. B. Bortrifluorid, oder die neuerdings beschriebene Verwendung von Boroxinen¹ sollen hier nicht berücksichtigt werden). Die Synthese der Glycidyl-Verbindungen ist grundsätzlich bekannt. Über interessante Einzelheiten bei der Herstellung von Bisphenol-A-Epikörpern wird anschließend Herr Dr. Fisch² berichten. Die Herstellung der linearen aliphatischen Epoxyde auf dem Wege der Epoxydation von vorliegenden Olefinen wird bei der Diskussion der verschiedenen Möglichkeiten der Überführung von Doppelbindungen in Epoxygruppen näher erörtert. Als Ausgangsprodukte dienen Derivate, meist Ester ungesättigter Fettsäuren³ und Polymere bzw. Copolymere des Butadiens mit relativ niedrigen Polymerisationsgraden⁴. Bei den cycloaliphatischen Epoxyden zerfällt die Synthese in zwei Hauptteile: die Herstellung der Ausgangsprodukte und in ihre Epoxydation. Diese Reaktionen wollen wir uns näher ansehen:

tischen Epoxyden zerfällt die Synthese in zwei Hauptteile: die Herstellung der Ausgangsprodukte und in ihre Epoxydation. Diese Reaktionen wollen wir uns näher ansehen:

Tabelle 4: Reaktionsunterschiede bei der Härtung

Härtung mit	Carbonsäureanhydriden	Aminen
Glycidyläther, -ester, -amine	heiß	heiß und kalt
Cycloaliphaten, linear aliphatische Epoxyde	heiß	—

Synthese der Ausgangsprodukte

Der Zweck der Synthese besteht darin, Verbindungen mit mindestens einem ungesättigten Ring und einer reaktiven Gruppe, oder mit mehr als einem ungesättigten Ring per Molekül herzustellen.

Tabelle 5 demonstriert Möglichkeiten der Synthese über Phenole.

Die Hydrierung zu Cyclohexanolderivaten und Wasserabspaltung ergeben epoxydierbare, cycloaliphatische Olefine. Auf diesem Wege lassen sich reine Kohlenwas-

¹ FP 1 235 728 (Pr. E. 5. 8. 58), Imperial Chemical Industries Ltd.

² W. FISCH, *Chimia* 16 (1962) 66.

³ z. B. F. P. GREENSPAN und R. J. GALL, *Ind. Eng. Chem* 45 (1953) 2722.

⁴ C. W. JOHNSTON und F. P. GREENSPAN, *Modern Plastics* 1961 (April) 135.

Tabelle 5: Synthese cycloaliphatischer Polyolefine, ausgehend von Aromaten (Benzol)

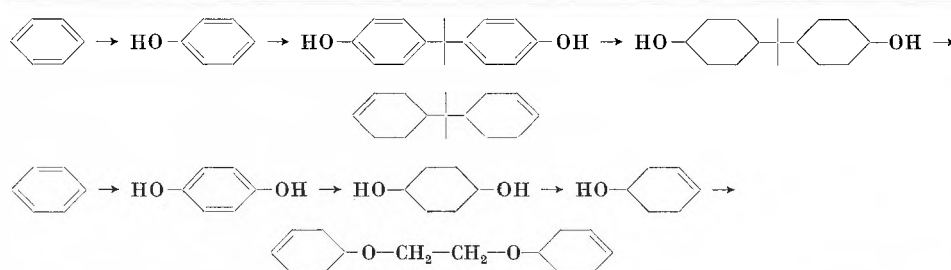
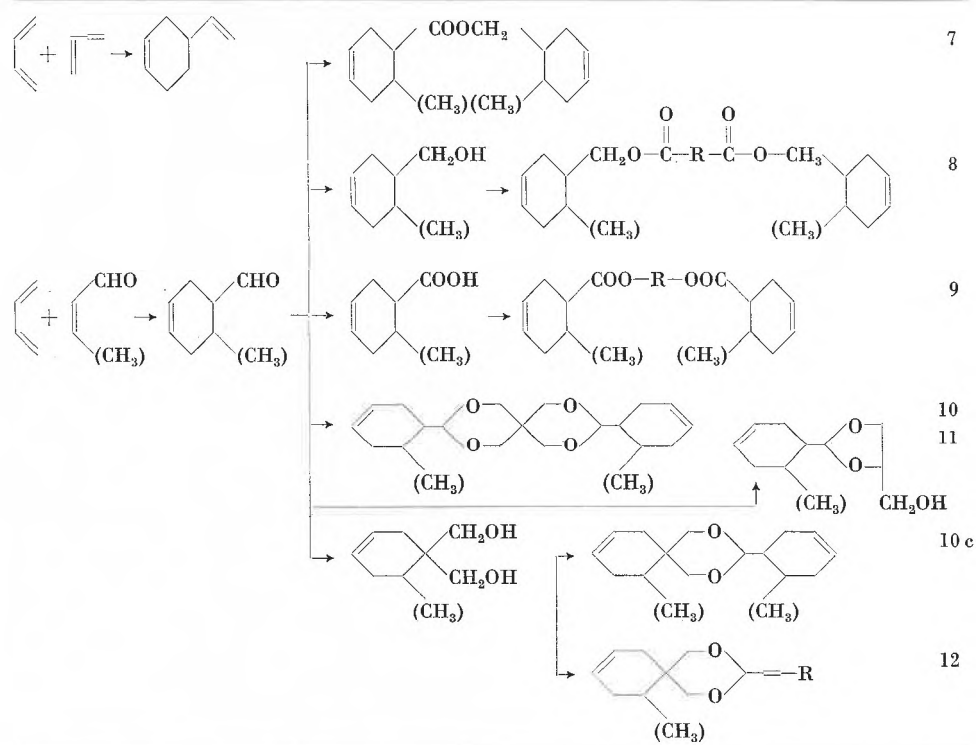


Tabelle 6: Synthese cycloaliphatischer Olefine mit Hilfe von Diels-Alder-Addukten



serstoffe⁵, aber auch Verbindungen mit Heteroatomen⁶ herstellen.

Die Tabellen 6 und 7 zeigen den heute wichtigsten Syntheseweg für Ausgangsprodukte cycloaliphatischer

⁵ DAS 1 099 733 (Pr. D. 3. 11. 52), Henkel & Cie., R. KÖHLER und H. PIETSCH.

⁶ AP 2 848 426 (Pr. A. 3. 12. 56), Shell, H. A. NEWBY.

⁷ AP 2 716 123 (Pr. A. 13. 8. 53), Union Carbide & Carbon Corp., F. C. FROSTICK und B. PHILLIPS.

⁸ AP 2 750 395 (Pr. A. 5. 1. 54), AP 2 863 881 (Pr. A. 29. 11. 55), Union Carbide & Carbon Corp., B. PHILLIPS und P. S. STARCHER.

⁹ AP 2 745 847 (Pr. A. 8. 10. 53), AP 2 853 498 (Pr. A. 29. 11. 55), AP 2 853 499 (Pr. A. 29. 11. 55), Union Carbide & Carbon Corp., B. PHILLIPS und P. S. STARCHER.

¹⁰ a) AP 2 895 962 (Pr. A. 30. 7. 56), Shell, R. F. FISCHER.

b) FP 1 234 354 (Pr. A. 15.7.58), Union Carbide & Carbon Corp., R. STICKLE jr.

c) FP 1 233 231 (Pr. S. 23. 7. 58), CIBA, H. BATZER und E. NIKLES.

¹¹ BE 596 268 (Pr. S. 23. 10. 59), CIBA, H. BATZER, O. ERNST und W. FATZER.

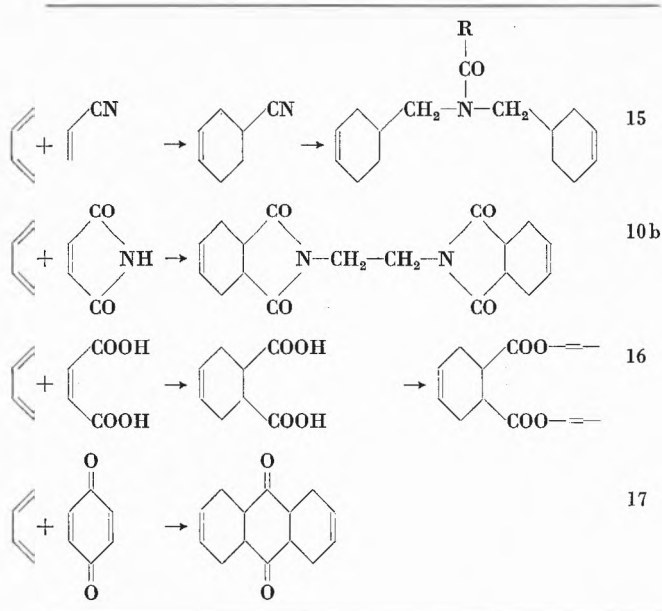
¹² BE 596 269 (Pr. S. 23.10. 59), CIBA, H. BATZER, O. ERNST und D. PORRET.

Epoxyde. Die Handelsprodukte der CIBA und der Union Carbide Corp. werden auf diesem Weg hergestellt. Die erste Stufe der Synthese ist eine Diels-Alder-Reaktion, wobei technisch Crotonaldehyd und Acrolein als Dienophile im Vordergrund stehen, während als Dien in erster Linie Butadien verwendet wird. Das in der letzten Zeile der Tabelle 6 aufgeführte 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclohexen-(3) dient als vielfältig verwendbares Zwischenprodukt; so werden Sie ihm im Vortrag von Herrn Dr. PORRET¹³ als Diglycidyläther¹⁴ wieder begegnen. Das Acroleinacetal des 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclohexen-(3) enthält zwei Doppelbindungen, wobei die eine im Ring leicht epoxydierbar ist, während die Allylidengruppe intakt bleibt und vor oder nach der Epoxydation zu Additions- und Polymerisationsreaktionen befähigt ist. Diese Verbindung und das epoxydierte Glycerinacetal

¹³ D. PORRET, *Chimia* 16 (1962) 72.

¹⁴ FP 1 251 608 (Pr. S. 17. 3. 59), CIBA, E. NIKLES und H. BATZER.

Tabelle 7: Synthese diverser Cycloolefine



des Tetrahydrobenzaldehyds sind Substanzen, die nur eine Epoxydgruppe im Molekül, jedoch noch eine weitere, an der Reaktion teilnehmende Gruppierung besitzen und daher für die Verwendung als thermohärtende, also mit Härtern vernetzende Harze brauchbar sind. Die erste Zeile der Tabelle 7 gibt einen Weg zur Synthese von Amiden wieder.

Das durch Diels-Alder-Reaktion aus Butadien und Acrylnitril erhältliche Δ^3 -Tetrahydrobenzocyanid kann auf verschiedene Weise in das Bis (Δ^3 -tetrahydrobenzyl)-amin übergeführt werden:

1. In einer Stufe durch Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Kupferchromit;
2. mehrstufig durch Reduktion zum primären Amin, Kondensation mit Δ^3 -Tetrahydrobenzaldehyd zu einer Schiffschen Base und Reduktion unter Erhalt der cycloolefinischen Doppelbindungen.

Eine weitere Möglichkeit zur Bereitung des erwähnten sekundärenamins besteht in der Hydrierung des Δ^3 -Tetrahydrobenzaldehyds in Gegenwart von Ammoniak. Zur Epoxydation wird das Bis (Δ^3 -tetrahydrobenzyl)-amin beispielsweise acetyliert, da Aminogruppen von Persäuren angegriffen werden. Als Zwischenprodukt zur Herstellung cycloaliphatischer Epoxyde ist auch das Δ^5 -Dehydro-norborneol¹⁸ geeignet. Es ist leicht zugänglich aus Cyclopentadien und Vinylacetat und Verseifung des gebildeten Esters.

Tabelle 8 demonstriert Synthesemöglichkeiten unter Verwendung von Dicyclopentadien. Es sei dabei be-

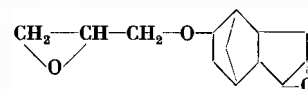
¹⁵ FP 1 225 947 (Pr. S. 2. 4. 58), CIBA, H. BATZER und E. NIKLES.

¹⁶ AP 2 870 170 (Pr. A. 8. 12. 53), Shell, G. B. PAYNE und C. W. SMITH. EP 783 300 (Pr. D. 22. 2. 54), Deutsche Hydrierwerke GmbH. DAS 1 093 363 (Pr. D. 10. 4. 57), Chem. Werke Hüls AG, G. BANKWITZ.

¹⁷ H. HOPFF und H. HOFFMANN, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1585.

¹⁸ K. ALDER und H. F. RICKERT, *Liebigs Ann. Chem.* 543 (1940) 1.

ton, daß Dicyclopentadien als solches epoxydiert werden kann, was von verschiedenen Firmen durchgeführt wird, da die Reaktion und das Endprodukt schon seit 1926²¹ bekannt sind. Insbesondere BRUSON²² zeigte die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Doppelbindungen des Dicyclopentadiens gegenüber Wasser, Alkoholen, Phenolen, Carbonsäuren usw., wobei man sich der Additionsfähigkeit der einen bedient, um zu den gewünschten Derivaten zu kommen. Ich möchte hier etwas näher auf die dritte Verbindung der Tabelle 8 eingehen, da das daraus erhältliche Epoxyd²³ der Formel



bei Epoxydation des hier aufgeführten Ausgangsproduktes wenn auch nicht ganz einfach erhalten werden kann. Wir – diese Arbeiten wurden insbesondere von Herrn Dr. PORRET durchgeführt – verwenden das Tricyclocenol und setzen es mit Epichlorhydrin um, wobei die

Tabelle 8: Synthese cycloolefinischer Zwischenprodukte ausgehend von Dicyclopentadien

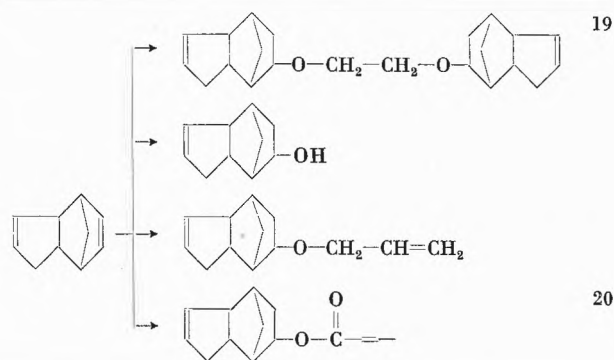
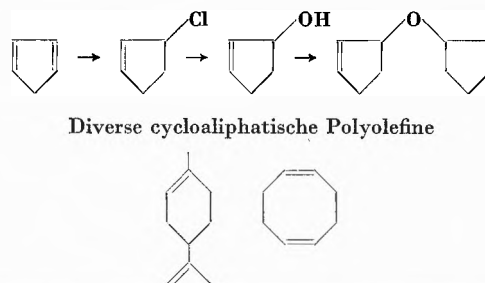


Tabelle 9

Synthese cycloaliphatischer Polyolefine, ausgehend von Cyclopentadien



¹⁹ AP 2 393 610 (Pr. A. 25. 3. 44), Resinous Products & Chem. Co., H. A. BRUSON. AP 2 543 419 (Pr. A. 11. 5. 49), Rohm & Haas, W. D. NIEDERHAUSER.

²⁰ FP 1 235 576 (Pr. A. 29. 9. 58), Esso Research and Engineering Comp., J. P. THORN, W. A. DIMLER jr. und J. A. GALLAGHER.

²¹ R. SCHEPP in H. WIELAND und F. BERGEL, *Liebigs Ann. Chem.* 446 (1926) 29.

²² H. A. BRUSON und T. W. RIENER, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 723, 1178, 68 (1946) 8; diverse Patente der Resinous Prod. & Chem. Co.

²³ FP 1 261 102 (Pr. S. 13. 8. 59), CIBA, D. PORRET.

restliche Doppelbindung vor oder nach der Alkalibehandlung des Monochlorglycerin-Derivates epoxydiert werden kann. Dieses Beispiel demonstriert zugleich die Problematik der Epoxydation beim Vorliegen verschiedenartiger Doppelbindungen, auf die wir noch eingehen werden.

Tabelle 9 zeigt verschiedene Ausgangsprodukte. Limonendioxyd wurde schon 1909 von N. PRILESCHAJEW²⁴, der als erster Olefine mit Persäuren epoxydierte, hergestellt. Cyclooctadien findet als Dioxyd²⁵ Verwendung im Sinne unseres Tagungsthemas, monoepoxydiert dient es jedoch als Ausgangsprodukt für andere Makromoleküle.

Nachdem wir eine Auswahl der Möglichkeiten zur Synthese von Ausgangsprodukten für cycloaliphatische Epoxyde behandelt haben, wenden wir uns dem zweiten Hauptteil zu, nämlich den Methoden zur Überführung der Doppelbindung in die Epoxydgruppe.

Epoxydationsmethoden

Zur Epoxydation der cycloaliphatischen Olefine kommen grundsätzlich alle Methoden in Betracht, die die Überführung einer aliphatischen Doppelbindung in eine 1,2-Epoxydgruppe gestatten. Diese Methoden sind in der Tabelle 10 zusammengestellt. Da Übersichtsreferate²⁷ über die Darstellung der Epoxyde und über die Verwendung von Persäuren und Peroxyden zur Epoxydation ungesättigter Verbindungen vorliegen, sollen im folgenden nur jene Probleme behandelt werden, welche bei der technischen Herstellung cycloaliphatischer Epoxyharze von Bedeutung sind.

Die meisten kommerziell erhältlichen cycloaliphatischen Epoxyde werden mit Hilfe organischer Persäuren hergestellt. Dies liegt darin begründet, daß

- organische Persäuren, insbesondere Peressigsäure, in technischem Maßstab heute billig hergestellt werden können und vom kommerziellen Standpunkt betrachtet interessante Epoxydationsverfahren gefunden wurden;
- die Epoxydation eine «saubere» Reaktion ist; sie wird in der analytischen Chemie zur Bestimmung von Doppelbindungen herangezogen.

In der Tabelle 11 werden die bekannten Methoden zur Herstellung von Persäuren beschrieben.

²⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 42 (1909) 4811.

²⁵ DP 1 029 823 (Pr. A. 9.8.55), Union Carbide Corp., F. C. FROSTICK und B. PHILLIPS.

²⁶ AP 2 973 373 (Pr. A. 27. 7. 56), Union Carbide & Carbon Corp., B. PHILLIPS und P. S. STARCHER, AP 2 739 161 (Pr. A. 16. 12. 54), Velsicol Chem. Corp., A. W. CARLSON.

²⁷ S. WINSTEIN und R. B. HENDERSON in R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. I, S. 1 ff., John Wiley & Sons, New York 1950.

D. SWERN, *Chem. Rev.* 45 (1949) 1; *Organic Reactions*, Vol. 7, S. 378, John Wiley & Sons, New York 1953.

F. D. GUNSTONE, *Advances in Organic Chemistry, Methods and Results*, Vol. I, S. 124, Interscience, 1960.

Tabelle 10: Methoden zur Überführung von Olefinen in 1,2-Epoxyde

- Epoxydation mit organischen Persäuren und ihren Derivaten
 - mit vorgebildeten Persäuren
 - «in situ»-Methoden
- Epoxydation mit anorganischen Persäuren
- Epoxydation über Halogenhydrine und deren Derivate
 - mit molekularem Halogen
 - mit vorgebildeter, unterhalogeniger Säure
 - mit Estern der unterchlorigen Säure
 - mit andern Reagenzien, die positives Halogen abgeben können
 - mit Chromylchlorid (CrO₂Cl₂)
- Epoxydation mit alkalischem Wasserstoffperoxyd
- Epoxydation mit diversen anorganischen Reagenzien
 - Sauerstoff
 - Ozon
 - Chromsäure, Permanganat
- Biologische Epoxydationen

Tabelle 11: Methoden zur Herstellung von organischen Persäuren

- Carbonsäuren + Wasserstoffperoxyd*

$$R-COOH + H_2O_2 \rightleftharpoons R-COOOH + H_2O$$
 - mit oder ohne saurem Katalysator: Gleichgewichtspersäuren
 - Gleichgewicht verschoben zugunsten der Persäure durch Entfernung des Wassers
 - durch Zugabe eines Säureanhydrids 28
 - mit konzentrierter Schwefelsäure 29
 - durch azeotrope Destillation
 - Gleichgewicht laufend verschoben durch Verbrauch der Persäure: «in situ»-Verfahren
- Carbonsäureanhydrid und Wasserstoffperoxyd (oder organisches Peroxyd)*

$$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R + H_2O_2 \rightarrow RCOOOH + RCOOH$$
- Oxydation von Aldehyden*

$$R-CHO + O_2 \rightarrow R-COOOH \left[\begin{array}{l} \text{RCHO} \rightarrow R-\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH} \\ \text{O}-O-\text{C}-R \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \xrightarrow{\Delta} RCOOOH \end{array} \right] \quad 30$$
- Carbonsäureester und Wasserstoffperoxyd*

$$R-COOR' + H_2O_2 \rightleftharpoons R-COOOH + R'OH \quad 31$$
- Carbonsäurechlorid und Wasserstoffperoxyd (oder anorganisches Peroxyd)*

$$R-COCl + H_2O_2 \rightarrow RCOOOH + HCl$$
- Keten und Wasserstoffperoxyd*

$$CH_2=C=O + H_2O_2 \rightarrow CH_3COOOH$$
- Aus Diacylperoxyden*
 - $R-CO-OO-CO-R + H_2O \rightarrow R-COOOH + RCOOH$
 - $R-CO-OO-CO-R + H_2O_2 \rightarrow 2 R-COOOH$

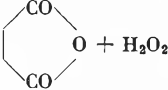
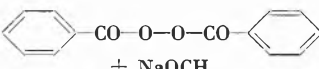
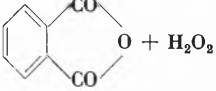
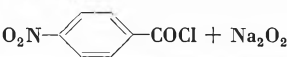
²⁸ AP 2 813 896 (P. D. 12. 12. 52), Farbenfabriken Bayer, H. KRIMM, AP 2 802 025 (P. D. 12. 11. 52), Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, G. WEITBRECHT und J. MÜLLER.

²⁹ B. PHILLIPS, P. S. STARCHER und B. D. ASH, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1823, AP 2 814 641 (Pr. A. 31. 7. 56), Union Carbide Corp.

³⁰ B. PHILLIPS, F. C. FROSTICK und P. S. STARCHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5982, AP 2 804 473 (Pr. A. 25. 11. 53), Union Carbide Corp.

³¹ BE 601 597 (Pr. E. 22. 3. 60), CIBA, R. F. WEBB und D. G. LARGE.

Tabelle 12: In Laboratorium und Technik häufig gebrauchte Persäuren, übliche Darstellung und Eigenschaften

Persäure	Darstellung	Eigenschaften	Verwendung
Perameisensäure	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	instabil	« <i>in situ</i> »-Epoxydation von Fettsäureestern
Peressigsäure	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$	in Lösung verhältnismäßig stabil, billig	für die meisten cycloaliphatischen Epoxyharze
Perpropionsäure Perbuttersäure	$\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2$		
Perbernsteinsäure	 + H_2O_2		« <i>in situ</i> »
Peradipinsäure	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	stabil in reiner Form	
Trifluorperessigsäure	$(\text{F}_3\text{C}-\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	stabil	für wenig reaktive Olefine 32
Perbenzoesäure	 + NaOCH_3		Laboratoriums-epoxydationen
Monoperphthalsäure	 + H_2O_2		
<i>p</i> -Nitroperbenzoesäure	 + Na_2O_2		

Der Begriff *in situ* bedeutet, daß die Persäure in Gegenwart des zu epoxydierenden Olefins laufend hergestellt wird; insbesondere die Methoden 1 bis 3 besitzen technische Bedeutung.

In der Tabelle 12 sind einige in Laboratorium und Technik häufig gebrauchte organische Persäuren zusammengestellt. Die Perameisensäure ist nicht stabil und in konzentrierten Lösungen gefährlich; sie wird meist für «*in situ*»-Epoxydationen zur Herstellung säurestabiler Epoxyde benützt. Für die cycloaliphatischen Epoxyharze kommt jedoch insonderheit die Verwendung von Peressigsäure in Frage. Die Peressigsäure kann grundsätzlich nach allen Methoden der Tabelle 11 hergestellt werden, jedoch stehen auch hier die Methoden 1 und 3 im Vordergrund. Zur Darstellung aus Essigsäure und Wasserstoffperoxyd ist zur schnellen Einstellung des Gleichgewichts eine starke Säure, wie Schwefelsäure, oder ein saurer Ionenaustauscher notwendig. Peressigsäure ist in Lösung und bei Abwesenheit von Schwermetallionen bei Raumtemperatur einigermaßen stabil und kann gelagert werden. Als Stabilisatoren sind Komplexbildner, wie Dicipolinsäure, Pyridin-N-oxycarbonensäuren und Polyphosphate, vorgeschlagen worden. Die Verwendung von Gleichgewichtspersäure ist jedoch nicht ökonomisch, da das eingesetzte Wasserstoffperoxyd nicht vollständig ausgenutzt wird und zudem nach der Epoxydation entfernt werden muß.

In großtechnischem Maßstab wird die Oxydation des Acetaldehyds zu Peressigsäure durchgeführt³⁴. Dabei

bildet sich mit überschüssigem Acetaldehyd das Acetaldehyd-monoperacetat. Durch Pyrolyse dieses Adduktes in Lösung (Acetaldehyd-monoperacetat ist instabil) wird Peressigsäure und Acetaldehyd gewonnen (in Patenten ist auch die Zersetzung mit Säuren oder Basen vorgeschlagen worden)³⁵. Als Lösungsmittel wird meist Äthylacetat verwendet. Die Vorteile dieses Verfahrens sind offensichtlich, da der Aktivsauerstoff als Nebenprodukt der Essigsäurefabrikation anfällt; die Peressigsäure ist frei von Wasser, Essigsäure, starken Säuren und anorganischen Salzen. Als ökonomischen Nachteil des Verfahrens soll die Tatsache erwähnt werden, daß die Fabrikation auf diesem Wege mit einer Essigsäureherstellung gekoppelt ist und komplizierte Apparaturen benötigt werden.

Bei der Epoxydation mit Persäuren ist die Epoxydationsgeschwindigkeit stark abhängig von

- der Struktur des Olefins,
- der Struktur der Persäure,
- dem Reaktionsmedium,
- der Temperatur.

Katalysatoren spielen bei der Epoxydation keine oder höchstens eine geringe Rolle.

Gruppierungen, die elektronenanziehend wirken, wie z. B. Carboxyl, Carbalkoxy, Carbonyl, Äthersauerstoff usw., vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit enorm, wenn sie sich in Nachbarschaft der Doppelbindung befinden; so verläuft die Epoxydation von Allyläthern,

³² W. D. EMMONS und A. S. PAGANO, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 89.

³³ M. VILKAS, *Bull. Soc. Chim. France* 1959, 1401.

³⁴ *Chem. Eng.* 67 (1960) Nr. 15, S. 68.

³⁵ AP 2 833 813 (Pr. A. 18. 12. 52), E. I. du Pont de Nemours & Co., J. G. WALLACE. AP 2 833 814 (Pr. A. 18. 12. 52), E. I. du Pont de Nemours & Co., D. R. V. GOLDING.

z. B. 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan-diallyläther, zu den Glycidyläthern unbefriedigend. Umgekehrt wirken elektronenabgebende Gruppierungen, wie Alkylreste, beschleunigend. Die oben beschriebenen, technisch zugänglichen, cycloaliphatischen Olefine reagieren mit den üblichen Persäuren mit genügender Geschwindigkeit schon bei Temperaturen, bei denen die Persäuren sich wenig zersetzen.

Eine stets zu beobachtende Sekundärreaktion ist die sauer katalysierte Aufspaltung der Epoxydgruppen. Durch Reaktion mit den aus den Persäuren gebildeten Carbonsäuren oder mit dem vorhandenen Wasser bilden sich Hydroxyester oder Polyole. Die Leichtigkeit, mit der diese Sekundärreaktion eintritt, ist wiederum stark konstitutionsbedingt und auch vom Reaktionsmedium abhängig. Es stehen heute jedoch eine Reihe schonender Epoxydationsverfahren zur Verfügung, so daß sich Epoxyharze mit sehr geringem Hydroxylgehalt herstellen lassen.

Wie jedoch schon aus den Erfahrungen mit den konventionellen Epoxyharzen auf Bisphenolbasis bekannt ist, ist ein gewisser Gehalt an freien Hydroxylgruppen der Qualität der Epoxyharze im Hinblick auf ihre Härteigenschaften nur förderlich. Genau dieselbe Erscheinung wird auch bei den cycloaliphatischen Epoxyharzen beobachtet. Die Hydroxylgruppen wirken bei der Härtung der Harze mit Dicarbonsäureanhydriden als Beschleuniger und verursachen vollständige Durchhärtung der Produkte in applikatorisch nützlicher Frist.

Bei technischen Epoxydationsverfahren mit Persäuren muß auf folgende Gegebenheiten Rücksicht genommen werden:

1. Die Epoxydation verläuft stark exotherm.
2. Hohe Konzentrationen der Persäuren im Reaktionsgemisch sind wegen der Gefährlichkeit zu vermeiden.
3. Cycloaliphatische Epoxyde sind oft säureempfindlich; dies bedingt genaue Kontrolle von Reaktionszeit und Temperatur.

Diese Forderungen bestimmen die im einzelnen anzuwendenden technischen Verfahren.

Als schonende Methode zur Epoxydation, die insbesondere im Laboratorium und zur Herstellung von Präparaten anwendbar ist, sei das Verfahren der Verwendung von Peressigsäure in Gegenwart von Soda im Überschuß erwähnt³⁶. Weiterhin ist die zusammen mit Herrn Dr. FATZER ausgearbeitete Methode der Epoxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Bernsteinsäureanhydrid³⁷ interessant. Diese Methode erlaubt schonende Epoxydation und leichte Aufarbeitung der Reaktionsprodukte, da je nach der Wahl des Lösungsmittels die entstandene Bernsteinsäure leicht abgetrennt werden kann.

³⁶ AP 2 838 524 (P. A. 20. 9. 55), E. I. du Pont de Nemours & Co., J. D. C. WILSON, FP 1 182 400 (P. A. 16. 4. 57), Columbia Southern Chemical Corp., M. KORACH.

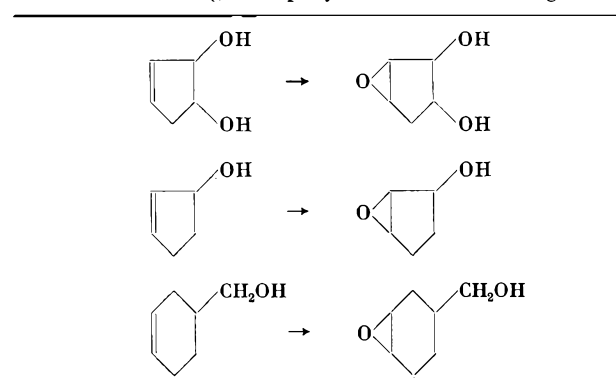
³⁷ Patentanmeldung CIBA, H. BATZER und W. FATZER.

Von den anorganischen Persäuren hat in neuester Zeit die Perwolframsäure³⁸ Bedeutung erlangt. Man arbeitet mit katalytischen Mengen Wolframsäure und setzt Wasserstoffperoxyd zu.

Tabelle 13 zeigt Epoxydationen von Verbindungen, die für die Herstellung von cycloaliphatischen Epoxyharzen von Interesse sind.

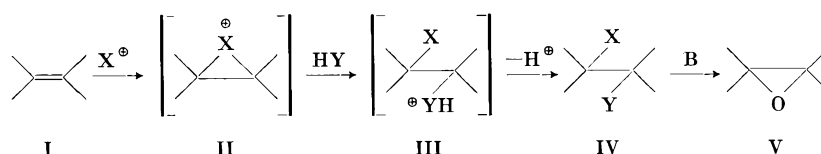
Tabelle 13

Mit Perwolframsäure epoxydierte, cycloaliphatische Olefine, die zur Herstellung von Epoxyharzen von Bedeutung sind



Die Herstellung von Epoxyden über Halogenhydrine bzw. deren Derivate als Zwischenstufe kann ebenfalls bei olefinischen Ausgangsprodukten Verwendung finden. Für das Verständnis der Vorgänge bei der Bereitung von Halogenhydrinen durch Additionsreaktionen an Olefine ist eine kurze Diskussion des Reaktionsmechanismus notwendig. Reaktionen dieses Typs verlaufen gemäß Tabelle 14. Durch Addition des positiven Halogenions X^{\oplus} an die Doppelbindung entsteht das Halogenium-ion II.

Tabelle 14: Reaktionsschema der Bildung von Epoxyden über Halogenhydrine



Dieses seinerseits reagiert mit einem im Reaktionsmedium vorhandenen nucleophilen Teilchen HY unter Waldenscher Umkehrung am angegriffenen Zentrum und Abspaltung eines Protons zum *trans*-Chlorhydrin bzw. dessen Derivat IV. Die Dehydrohalogenierung führt unter nochmaliger Waldenscher Umkehrung zum Epoxyd V. Als nucleophile Teilchen kommen dabei in Betracht:

1. H_2O , gibt Halogenhydrin,
2. Halogenion, gibt Dihalogenid,
3. Carbonsäure, gibt Halogenhydrinester,
4. Alkohole, gibt 2-Halogenäther.

³⁸ AP 2 870 171 (Pr. A. 21. 5. 56), Shell, C. M. GABLE, EP 837 464 (Pr. A. 14. 12. 56/14. 5. 57), Columbia Southern Chem. Corp., A. J. KAMAN, G. B. PAYNE und P. H. WILLIAMS, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 54. A. J. KAMAN und H. C. STEVENS, *Abstracts of Papers, 137th Meeting of the American Chemical Society 1960*, 96. O.

Dieser Mechanismus erklärt die wesentlichste Schwierigkeit der Bereitung von Epoxyden über die Zwischenstufe der Halogenhydrine: Es bilden sich neben den Halogenhydrinen beträchtliche Mengen anderer Produkte, z.B. Dichlorid, die zudem meistens nicht abgetrennt werden können.

Die so entstandenen Halogenhydrine, ihre Ester, gelegentlich noch die Dihalogenide können mit Basen in Epoxyde übergeführt werden, nicht aber die 2-Halogenäther. Auch diese Reaktion verläuft nicht immer einheitlich. In Gegenwart gewisser Kationen, z.B. Magnesiumionen³⁹ (oft in CaO enthalten), bilden Chlorhydrine keine Epoxyde, sondern Carbonylverbindungen. Alkaliempfindliche Epoxyde reagieren mit den Hydroxylgruppen der vorhandenen Chlorhydrine oder polymerisieren.

Der erläuterte Mechanismus der Epoxydbildung über die Halogenhydrine hat folgende interessante stereochemische Konsequenz: Infolge der zweifachen Waldenschen Umkehrung befindet sich die Epoxygruppe, falls von einem sterisch gehinderten Olefin ausgegangen wird, auf der sterisch gehinderten Seite. Die Persäureoxydation dagegen führt den Sauerstoff auf der sterisch ungehinderten Seite ein⁴⁰.

Die technisch bedeutendste Methode zur Halogenhydroxylierung besteht in der Reaktion elementaren Halogens (hauptsächlich Chlors) mit Olefinen in Gegenwart von Wasser. Zur Vermeidung der Nebenreaktionen, nämlich der Bildung von Dichlorid und der Addition der schon gebildeten Chlorhydrine zu Halogenäthern, müssen unlösliche Olefine möglichst homogen verteilt werden. Man kann entweder emulgieren oder Lösungsvermittler wie Aceton verwenden. Hohe Verdünnungen sind unumgänglich.

Vom kalkulatorischen Standpunkt aus kann die Epoxydation über die Chlorhydrine bei der Herstellung cycloaliphatischer Epoxyharze mit dem Persäure-Epoxydationsverfahren nicht konkurrieren. Die Methode ist jedoch von Bedeutung in dem Falle, wo stereoisomere Epoxyde mit interessanten applikatorischen Eigenschaften erwünscht sind.

Die Herstellung von Bromhydrinen verläuft grundsätzlich gleich und unterliegt denselben Schwierigkeiten wie das Chlorhydrinverfahren. Die Jodhydroxylierung erfolgt jedoch nur in Gegenwart von gelbem Quecksilberoxyd oder von Quecksilbersalzen. Beide Verfahren haben keine technische Bedeutung.

Auch vorgebildete unterchlorige Säure kann zur Herstellung von Halogenhydrinen Verwendung finden; sie soll z. B. beim Vinylcyclohexen zu bessern Ausbeuten an Chlorhydrin führen⁴¹.

Ester der unterchlorigen Säure sind durch Umsetzung mit Alkoholen leicht zugänglich. Interessant ist in diesem Zusammenhang nur das tert.-Butylhypochlorit,

das bei Raumtemperatur stabil ist und sogar unter Normaldruck destilliert werden kann (Sdp. 77 bis 79°C)⁴². Die Hydroxychlorierung mit tert.-Butylhypochlorit in Gegenwart von Wasser – es genügt dazu die theoretische Menge⁴³ – kann in homogener organischer Phase oder in Suspension durchgeführt werden. Säuren wirken als Katalysator, sind jedoch nicht unbedingt erforderlich. Diese Methode gestattet die Herstellung von Chlorhydrin in guter Ausbeute auch dann, wenn die Olefine wasserunlöslich sind.

Andere, positives Halogen abgebende Reagenzien gehören zu der Klasse der N-Halogenamide, wie N-Bromacetamid, N-Chlorharnstoff⁴⁴ usw. In unpolaren Medien in Abwesenheit von Wasser und Säuren halogenieren diese Reagenzien Olefine in Allylstellung (Radikalreaktion). In polaren, bevorzugt sauren Medien und in Anwesenheit von Wasser tritt diese Reaktion zurück, und es findet Halogenhydroxylierung statt.

Chromylchlorid (CrO₂Cl₂) bildet mit Olefinen Komplexe, die durch wäßriges Bicarbonat oder Bisulfit in mäßiger Ausbeute zu *trans*-Chlorhydrin zersetzt werden⁴⁵. Bemerkenswert ist dabei, daß die Anlagerung von OH und Cl gegenüber den übrigen Methoden im umgekehrten Sinne erfolgt.

Die weiteren Methoden zur Epoxydation der Tabelle 10 besitzen für die Herstellung der heute diskutierten Verbindungen praktisch keine Bedeutung. So führt die Verwendung von alkalischem Wasserstoffperoxyd nur bei Olefinen, die in Konjugation zur Doppelbindung eine Carbonyl-, Nitrilgruppe usw. besitzen, zu Epoxydgruppen enthaltenden Substanzen. Die beim Äthylen so erfolgreiche Direktoxydation mit Luft an Silberkatalysatoren ist bei Olefinen mit höherem Molekulargewicht nicht anwendbar bzw. führt zu geringen Mengen Epoxyden neben andersgearteten Oxydationsprodukten. Ozon ergibt nur bei hochsubstituierten Olefinen⁴⁶ Epoxygruppierungen, wobei die erhaltenen Epoxyde zu reaktionsträge sind und daher für den praktischen Gebrauch ausscheiden. Mit anderen üblichen Oxydationsmitteln, wie Chromsäure oder Permanganat⁴⁷, wurde gelegentlich die Bildung von Epoxydgruppen beobachtet. Diese Methoden, wie die biologische Epoxydation, die in der Steroidreihe angewandt wurde, sollen der Vollständigkeit wegen nur erwähnt werden.

Nach der Behandlung der Herstellung der cycloolefinischen Ausgangsprodukte und der Diskussion der möglichen Epoxydationsmethoden faßt die Tabelle 15 schematisch die technisch interessanten, cycloaliphatischen Epoxyde nochmals zusammen. Diese Tabelle demonstriert eindrucklich die große Variationsmöglichkeit.

⁴² H. M. TEETER und E. W. BELL, *Organic Syntheses*, Vol. 32, S. 20 (1952).

⁴³ EP 774 946 (Pr. A. 27. 5. 54), Rohm & Haas.

⁴⁴ A. DETGEUF, *Bull. Soc. Chim. France* [4] 31 (1922) 102, 169, 176.

⁴⁵ S. J. CRISTOL und K. R. EILAR, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4353.

⁴⁶ P. D. BARTLETT und M. STILES, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2806.

⁴⁷ W. A. MOSHER, F. W. STEFFGEN und P. T. LANSBURY, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 670.

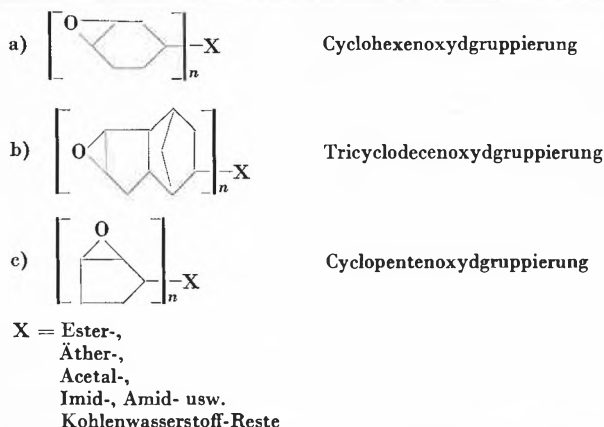
³⁹ P. V. ZIMAKOV und L. M. KOGAN, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 115 (1957) 297, englische Übersetzung (1957) 707.

⁴⁰ H. B. HENBEST *et al.*, *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 1365.

⁴¹ AP 2 539 341 (Pr. Can. 18.1.47), Canadian Ind. Ltd., O. C. W. ALLENBY und G. J. HARRIS.

Tabelle 15

Mögliche Typen der Gruppe: cycloaliphatische Epoxyde



So wurden allein von uns über 300 Verbindungen dieser Klasse hergestellt, während im Patentschrifttum zusammengefaßt mindestens 1000 Verbindungen dieser Art beschrieben sind.

Eigenschaften cycloaliphatischer Epoxyde

Dem Sinne eines chemischen Symposiums entsprechend, haben wir uns im Vorstehenden mit der Synthese und der Chemie der cycloaliphatischen Verbindungen

beschäftigt. Zum Schluß sollen jedoch noch kurz Verwendungsmöglichkeit und die Eigenschaften der so erhaltenen Verbindungen demonstriert werden. Die Tabelle 16 zeigt an einem konventionellen Epoxyharz auf Bisphenolbasis und an zwei cycloaliphatischen Epoxyden mit der angegebenen Strukturformel die Eigenschaften der Produkte und die physikalischen Eigenschaften nach ihrer Aushärtung mit Phthalsäureanhydrid.

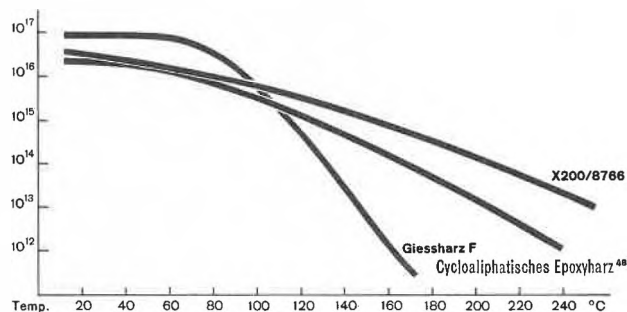
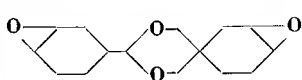
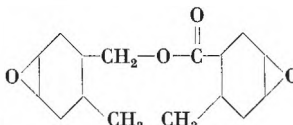


Abb. 1. Spezifischer Widerstand ($\Omega \cdot \text{cm}$) in Abhängigkeit von der Temperatur, gehärtet 24 h/130° + 24 h/200°C

Die Abbildungen 1 und 2 geben elektrische Eigenschaften der entsprechend gehärteten Harze in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Die hervorstechendste Eigenschaft der angeführten Beispiele ist die hohe

Tabelle 16

Vergleich der Eigenschaften von	Epoxyharz auf Basis Bisphenol (Araldit-Gießharz F)	Cycloaliphatisches Epoxyd X 200/8766	Cycloaliphatisches Epoxyd ⁴⁸
			
Viskosität	25° 10000 cP 100° 25 bis 35 cP	25° 250000 cP 100° 200 cP	20° 2280 cP 100 13 cP
Epoxyäquivalente/kg	5,3	6,1	6,4
<i>Eigenschaften beim Härten</i>			
Härter	Phthalsäureanhydrid	Phthalsäureanhydrid	Phthalsäureanhydrid
Härtung: 24 h/130° + 24 h/200°C			
Biegefestigkeit	kg/mm ² 12	6	5
Schlagbiegefestigkeit	cm kg/cm ² 10	4	3
Druckfestigkeit	kg/mm ² 13 bis 14	20	16
Zugfestigkeit	kg/mm ² 1	3	3
Formbeständigkeit in der Wärme nach MARTENS DIN	°C 120	230	210
Linearer Schwund (gehärtet bei 140°C)	2,0 %	1,1 %	1,3 %
<i>Elektrische Eigenschaften</i>			
Dielektrizitätskonstante ϵ Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ Spezifischer Widerstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	in Funktion der Temperatur siehe Abb. 1 und 2!		
Durchschlagsspannung in kV eff. 50 Hz (Probendicke 2 mm)	45	50	50
Kriechstromfestigkeit	Stufe T 4	Stufe T 5	Stufe T 5

⁴⁸ Hergestellt gemäß AP 2 716 123, entspricht dem von der Union Carbide Corp. in Handel gebrachten Produkt Unox 201®.

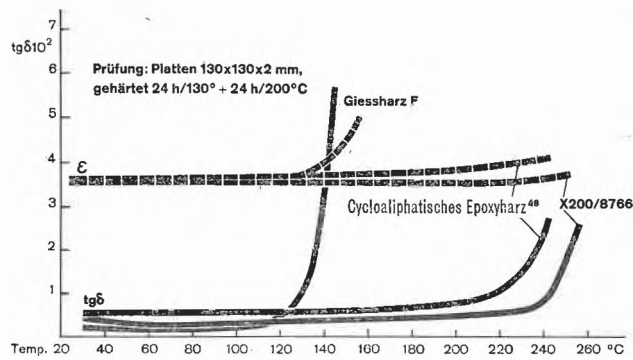


Abb. 2. Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ und Dielektrizitätskonstante ϵ in Abhängigkeit von der Temperatur

Wärmebeständigkeit nach MARTENS der ausgehärteten Substanzen und davon abhängig die guten elektrischen Eigenschaften über ein relativ großes Temperaturinter-

vall. Die beschriebenen Harze stellen eine wertvolle Ergänzung der konventionellen Epoxyharze dar und ergeben eine Ausweitung ihrer Anwendungsmöglichkeit, da jetzt auch z. B. Elektroisolationen der Klasse F hergestellt werden können.

Auf die Erörterung weiterer Applikationen soll hier verzichtet werden. Mit diesen Verbindungen ergibt sich insbesondere im technischen Sektor eine weitere Bereicherung der so vielfältigen Möglichkeiten von Kunststoffanwendungen.

Zum Schluß möchten wir allen unseren Mitarbeitern unser verbindlichsten Dank aussprechen.

Die Herren Dr. PORRET, Dr. FATZER, Dr. RENNER, Dr. LEUMANN und Dr. METZGER beteiligten sich an den synthetischen Arbeiten, die Herren Dr. FISCH, Dr. ERNST und Dr. KUGLER führten die applikatorischen Versuche durch, Fräulein Dr. KOBELT war uns bei der Zusammenstellung der Literatur und Tabellen behilflich.