

University of Groningen

## Neue amine-n-oxide compounds

Barta Weissert, Katalin; Hochegger, Markus; Fridrich, Balint

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

### *Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

### *Publication date:*

2023

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

### *Citation for published version (APA):*

Barta Weissert, K., Hochegger, M., & Fridrich, B. (2023). Neue amine-n-oxide compounds. (Patent No. WO2023046768).

### **Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### **Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

*Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.*

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. März 2023 (30.03.2023)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2023/046768 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 291/04 (2006.01) C07C 213/02 (2006.01)  
C07D 207/46 (2006.01) C07C 213/06 (2006.01)  
C07D 211/94 (2006.01) C07C 217/58 (2006.01)  
C07D 295/24 (2006.01) C07C 215/50 (2006.01)  
C11D 1/75 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/076255

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. September 2022 (21.09.2022)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
21198124.6 21. September 2021 (21.09.2021) EP

(71) Anmelder: **KARL FRANZENS UNIVERSITÄT GRAZ** [AT/AT]; Universitätsplatz 3, 8010 Graz (AT). **RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN** [NL/NL]; Brokerstraat 5, 9712 CP Groningen (NL).

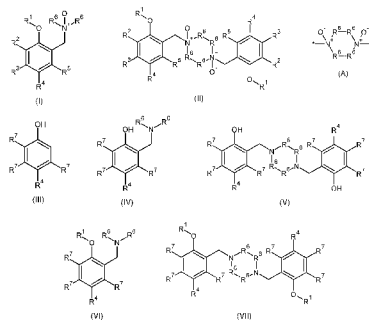
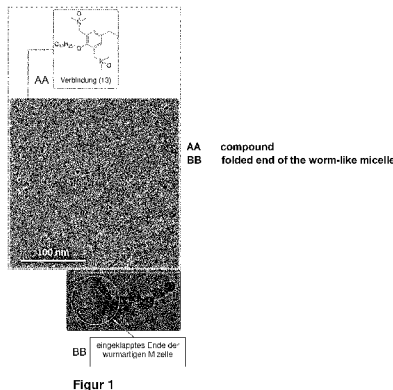
(72) Erfinder: **BARTA WEISSERT, Katalin**; Universitätsplatz 3, 8010 Graz (AT). **HOCHEGGER, Markus**; Universitätsplatz 3, 8010 Graz (AT). **BÁLINT, Fridrich**; Nijenborgh 7, 9747 AG Groningen (NL).

(74) Anwalt: **ELLMEYER, Wolfgang**; Mariahilfer Strasse 50, 1070 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO,

(54) Title: NOVEL AMINE-N-OXIDE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: NEUE AMIN-N-OXID-VERBINDUNGEN



(57) Abstract: The invention relates a method for producing amine N-oxide compounds of the formula (I) or (II), in which the R<sup>1</sup> are selected from hydrocarbon groups with 4 to 26 C atoms and optionally at least one O or S atom; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>5</sup> are selected, independently of one another, from hydrogen, R<sup>1</sup>-O-, R<sup>8</sup>, and, in formula (I), -CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(O)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup> as well, R<sup>8</sup> representing a hydrocarbon group with 1 to 6 carbon atoms and optionally at least one O or S atom; R<sup>4</sup> is selected from hydrogen and R<sup>8</sup>, and the R<sup>6</sup> are selected, independently of one another, from hydrocarbon groups with 1 to 6 C atoms and optionally at least one N, O, or S atom; wherein optionally two groups R<sup>6</sup> bonded to the same nitrogen atom are connected together in order to form a nitrogen-containing ring, or optionally one or the two groups R<sup>6</sup> of a grouping -N<sup>+</sup>(O)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup> are connected to one or the two R<sup>6</sup> groups of such a grouping of another molecule of the formula (I) and form a dimer according to formula (II), thereby forming a bridge to the structure (formula A), in which the dashed line indicates an optional bond between the two R<sup>6</sup> and the asterisks indicate the connection of the bridge to the two aromatic rings. The method has the following steps: 1) reacting a phenol derivative of the following formula (III), in which R<sup>7</sup> are selected, independently of one another, from hydrogen, hydroxy, and R<sup>8</sup>, with a secondary amine HNR<sup>6</sup>R<sup>6</sup> by means of a Betti/Mannich-type amino alkylation reaction in the presence of formaldehyde in a polar solvent, whereby the hydrogen atom in the ortho position relative to the phenolic OH groups and optionally an additional substitutable hydrogen atom R<sup>7</sup> of the phenol derivative of the formula (II) is/are replaced with a grouping -CH<sub>2</sub>-NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup>, and a corresponding Betti base of the formula (IV) or (V) are obtained, said R<sup>7</sup> being selected, independently of one another, from hydrogen, hydroxy, R<sup>8</sup> and, in formula (IV), -CH<sub>2</sub>-NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup> as well; 2) reacting the (two) phenolic OH group(s) and optionally additional free OH groups R<sup>7</sup> of each Betti base of the formula (IV) or (V) with a compound of the formula R<sup>1</sup>-X, in which X represents a leaving group selected from halogenides and sulfonates, by means of a Williamson-type etherification reaction in the presence of a base in an

WO 2023/046768 A1

JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

organic solvent or without a solvent, whereby a corresponding ether of the formula (VI) or (VII) is obtained, in which the R<sup>7</sup> are selected, independently of one another, from hydrogen, R<sup>1</sup>-O-, R<sup>8</sup>, and, in formula (VI), -CH<sub>2</sub>-NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup> as well; and 3) oxidizing each amino group -NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup> of the respective ether of the formula (VI) or (VII) by reacting same with an oxidizing agent in water and an organic solvent, or a mixture thereof, whereby the amine N-oxide compound of the formula (I) or (II) is obtained. The invention also relates to amine N-oxides produced in this matter and to the use thereof as surfactants.

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Amin-N-oxid-Verbindungen der Formel (I) oder (II), worin R<sup>1</sup> aus Kohlenwasserstoff-Resten mit 4 bis 26 C-Atomen und gegebenenfalls zumindest einem O- oder S-Atom ausgewählt ist; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> jeweils unabhängig aus Wasserstoff, R<sup>1</sup>-O-, R<sup>8</sup> und in Formel (I) auch aus -CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(O)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup> ausgewählt sind, wobei R<sup>8</sup> für einen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 26 C-Atomen und gegebenenfalls zumindest einem O- oder S-Atom steht; R<sup>4</sup> aus Wasserstoff und R<sup>8</sup> ausgewählt ist; und die R<sup>6</sup> jeweils unabhängig aus Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 6 C-Atomen und gegebenenfalls zumindest einem N-, O- oder S-Atom ausgewählt sind; wobei gegebenenfalls zwei an dasselbe Stickstoffatom gebundene Reste R<sup>6</sup> miteinander zu einem stickstoffhaltigen Ring verbunden sind oder wobei gegebenenfalls einer oder beide Reste R<sup>6</sup> einer Gruppierung -N<sup>+</sup>(O)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup> mit einem oder beiden Resten R<sup>6</sup> einer solchen Gruppierung eines anderen Moleküls der Formel (I) verbunden sind und unter Ausbildung einer Brücke mit der Struktur (Formel A), worin die gestrichelte Linie eine optionale Bindung zwischen den beiden R<sup>6</sup> und die Sternchen die Anbindungen der Brücke an die beiden aromatischen Ringe anzeigen, ein Dimer gemäß Formel (II) bilden; wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst: 1) das Umsetzen eines Phenol-Derivats der nachstehenden Formel (III), worin die R<sup>7</sup> jeweils unabhängig aus Wasserstoff, Hydroxy und R<sup>8</sup> ausgewählt sind, mit einem sekundären Amin HNR<sup>6</sup>R<sup>6</sup> mittels einer Aminoalkylierungsreaktion nach Betti/Mannich in Gegenwart von Formaldehyd in einem polaren Lösungsmittel, wodurch das Wasserstoffatom in ortho-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe und gegebenenfalls ein weiteres substituierbares Wasserstoffatom R<sup>7</sup> des Phenol-Derivats der Formel (II) durch eine Gruppierung -CH<sub>2</sub>-NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup> ersetzt wird/werden und eine entsprechende Betti-Base der Formel (IV) oder (V) erhalten wird, worin die R<sup>7</sup> jeweils unabhängig aus Wasserstoff, Hydroxy, R<sup>8</sup> und in Formel (IV) auch aus -CH<sub>2</sub>-NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup> ausgewählt sind; 2) das Umsetzen der (beiden) phenolischen OH-Gruppe(n) und gegebenenfalls weiterer freier OH-Gruppen R<sup>7</sup> der jeweiligen Betti-Base der Formel (IV) oder (V) mit einer Verbindung der Formel R<sup>1</sup>-X, worin X für eine aus Halogeniden und Sulfonaten ausgewählte Abgangsgruppe steht, mittels einer Veretherungsreaktion nach Williamson in Gegenwart einer Base in einem organischen Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel, wodurch ein entsprechender Ether der Formel (VI) oder (VII) erhalten wird, worin die R<sup>7</sup> jeweils unabhängig aus Wasserstoff, R<sup>1</sup>-O-, R<sup>8</sup> und in Formel (VI) auch aus -CH<sub>2</sub>-NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup> ausgewählt sind; und 3) das Oxidieren jeglicher Aminogruppen -NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup> des jeweiligen Ethers der Formel (VI) oder (VII) durch Umsetzung mit einem Oxidationsmittel in Wasser, einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch davon, wodurch die Amin-N-oxid-Verbindung der Formel (I) oder (II) erhalten wird; sowie die so hergestellten Amin-N-oxide und deren Verwendung als Tenside.

## Neue Amin-N-oxid-Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer Amin-N-oxid-Verbindungen, die so hergestellten Verbindungen sowie deren Verwendung als Tenside.

5

### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Lignin stellt ein im Überfluss vorkommendes aromatisches Biopolymer dar, dessen Struktur hauptsächlich auf drei substituierten Phenolen, so genannten Monolignolen (p-Coumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol), basiert, die durch eine Vielzahl von unterschiedlichen C-O- und C-C-Bindungen eine amorphe 3-dimensionale Struktur ausbilden. Unterschiedliche Methoden wurden entwickelt, um den katalytischen Abbau von Lignin mittels Depolymerisation zu ermöglichen, um industriell verwertbare monomolekulare Phenol- und/oder Benzaldehyd-Derivate erhalten zu können. Neben Monomeren, können die Produkte dieser Depolymerisationsprozesse auch phenolische Di-, Tri- und Oligomere enthalten.

15

Erst kürzlich wurden verschiedene Methoden entwickelt, durch welche eine selektive Depolymerisation von Lignin möglich geworden ist, wobei es sich hauptsächlich um reduktive oder oxidative Reaktionsstrategien handelt. Durch Erstere werden üblicherweise Phenol-, Guajacol- oder Syringol-Derivate mit aliphatischen Resten gewonnen, die typischerweise ein bis drei Kohlenstoffatome lang und mit Alkohol-, Aldehyd-, Ester- und/oder Ketonfunktionalitäten versehen sind. Letztere liefern hingegen typischerweise aromatische Aldehyde wie Vanillin oder Syringaldehyd oder ähnlich funktionalisierte Guajacol- und Syringol-Derivate. Die Hauptprodukte solcher Depolymerisationsverfahren umfassen Guajacol und Syringol bzw. Vanillin und Syringaldehyd, die häufig jeweils einen oder mehrere Alkyl- und/oder Alkoxy-Substituenten am aromatischen Ring aufweisen.

20

25

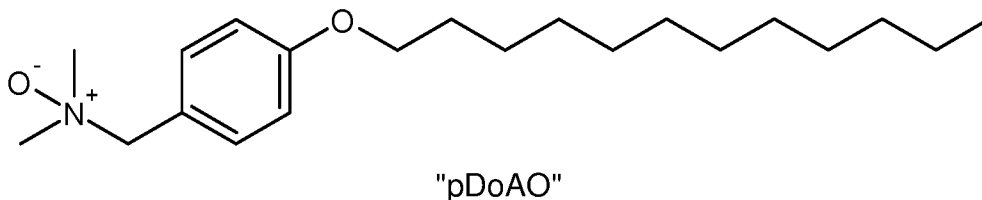
All die genannten Ligninabbauprodukte stellen wertvolle Ressourcen auf biologischer Basis dar, aus denen in den letzten Jahren auch eine Reihe verschiedenster Produkte hergestellt wurden. Den Recherchen der Erfinder zufolge befinden sich darunter aller-

30

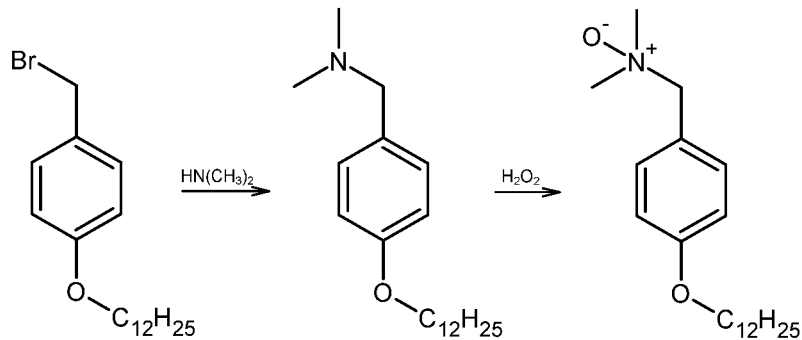
dings kaum Tenside, obwohl auch auf diesem Gebiet ein Bedarf an Produkten besteht, die auf der Grundlage nicht-essbarer nachwachsender Rohstoffe synthetisierbar sind.

In der Literatur werden neben zahlreichen anderen amphiphilen Verbindungen, die in der Regel aus hydrophoben Kohlenwasserstoffen mit einer oder mehreren ionischen hydrophilen Gruppierungen, wie z.B. Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder quaternären Ammoniumsalzen, bestehen, auch zwitterionische Amin-N-oxide zur Verwendung als Tenside offenbart. Allerdings handelt es sich dabei praktisch ausschließlich um N-Oxide von Fettaminen, d.h. von tertiären Alkylaminen mit 8 oder mehr, zumindest 12 Kohlenstoffatomen. Amin-N-oxide mit aromatischen Resten lassen sich darunter hingegen praktisch nicht finden.

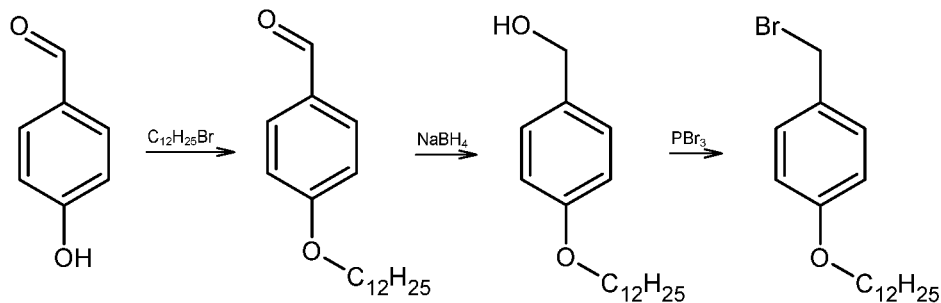
Den Erfindern ist derzeit nur eine Handvoll Publikationen bekannt, in denen ein solches Amin-N-oxid als Tensid offenbart wird, darunter z.B. Goracci et al., ChemBioChem 6(1), 197-203 (2005), Cesareti et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 17(26), 17214-17220 (2015), sowie Gabriele et al., Langmuir 34(38), 11510-11517 (2018). In allen Fällen wird darin jedoch stets dasselbe Amin-N-oxid, nämlich 4- oder p-Dodecyloxybenzyl-dimethylamin-N-oxid (kurz: "pDoAO") beschrieben und untersucht:



In Goracci et al. aus 2005 wird als Herkunft dieser Substanz ein Herstellungsverfahren dafür erwähnt, das die Umsetzung von p-Dodecyloxybenzylbromid mit Dimethylamin und die anschließende Oxidation des Amins mit Wasserstoffperoxid gemäß folgendem Schema umfasst, wobei eine kombinierte Ausbeute für beide Stufen von 88 % angegeben wird:



Di Crescenzo et al., Eur. J. Org. Chem. 28, 5641-5648 (2011), haben ein paar Jahre  
 später dann auch die Synthese von p-Dodecyloxybenzylbromid ausgehend von  
 5 4-Hydroxybenzaldehyd beschrieben, dessen OH-Gruppe zunächst mit Dodecylbromid  
 verethert wurde, wonach die Aldehydgruppe mit  $\text{NaBH}_4$  zu OH reduziert und dieses  
 mit  $\text{PBr}_3$  gegen Brom ausgetauscht wurde, wie dies nachstehend dargestellt ist (aller-  
 dings wird dieses Bromid hier in der Folge nicht zum Amin-N-oxid pDoAO, sondern mit  
 Trimethylamin zum pDoTABr genannten quaternären Ammoniumsalz p-Dodecyloxy-  
 10 benzyltrimethylammoniumbromid umgesetzt):



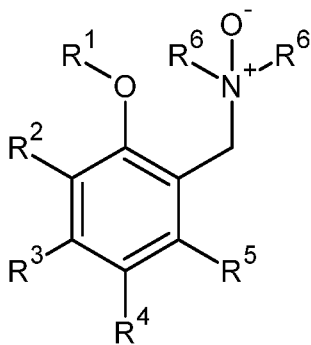
Als kombinierte Ausbeute für die ersten beiden dieser drei Stufen werden in Di Cres-  
 cenzo et al. 85 % angegeben, für die abschließende Bromierung fehlt der entspre-  
 15 chende Wert. Im Falle der Optimalausbeute von 100 % für die Bromierung ergibt sich  
 für die vollständige Reaktionsabfolge zur Synthese von pDoAO aus 4-Hydroxybenz-  
 aldehyd eine Gesamtausbeute von etwa 75 %, bei einer realistischeren Annahme von  
 etwa 95 % Ausbeute für die Bromierung beträgt die Gesamtausbeute allerdings nur  
 rund 70 %. Das ist zwar für ein fünfstufiges Syntheseverfahren prinzipiell gar kein  
 20 schlechter Wert, im Hinblick auf eine Synthese im industriellen Maßstab aber dennoch  
 nicht wirklich zufriedenstellend.

Dazu kommt, dass es sich bei 4-Hydroxybenzaldehyd um keines der üblichen Lignin-  
 abbauprodukte handelt. Diese umfassen vielmehr, wie zuvor erwähnt, hauptsächlich  
 mehrfach Alkyl- und/oder Alkoxy-substituierte Phenole oder Benzaldehyde. Somit ist  
 4-Hydroxybenzaldehyd auch nicht als wirtschaftliches Ausgangsprodukt und keines-  
 falls als Ressource auf biologischer Basis anzusehen. Selbiges gilt für die im obigen  
 5 Syntheseverfahren zur Herstellung von pDoAO in stöchiometrischen Mengen ver-  
 brauchten Reagenzien  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{PBr}_3$ .

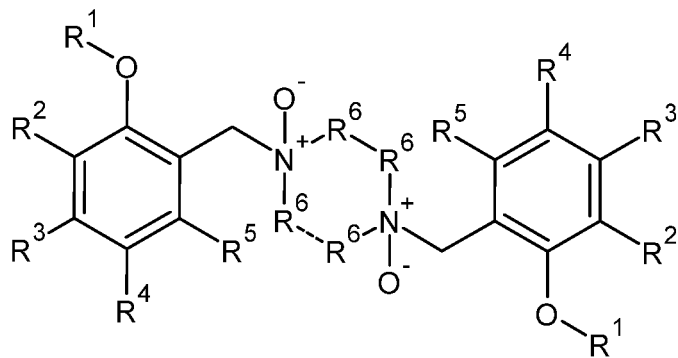
Ziel der Erfindung war vor diesem Hintergrund die Entwicklung eines neuen Synthese-  
 verfahrens zur Herstellung von als Tenside geeigneten aromatischen Amin-N-oxiden  
 10 mittels Funktionalisierung von beim Ligninabbau in großen Mengen anfallenden Pro-  
 dukten und ähnlichen Verbindungen, und das vorzugsweise auf umweltschonende  
 Weise.

## 15 ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung in einem ersten Aspekt durch Bereit-  
 stellung eines Verfahrens zur Herstellung einer Amin-N-oxid-Verbindung der nachste-  
 henden Formel (I) oder (II):



(I)



(II)

20 worin

$\text{R}^1$  aus linearen, verzweigten oder zyklischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 4 bis  
 26 Kohlenstoffatomen, in denen gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch  
 ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, ausgewählt ist;

25  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^5$  jeweils unabhängig aus Wasserstoff,  $\text{R}^1\text{-O-}$ ,  $\text{R}^8$  und in Formel (I) auch  
 aus  $-\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{O}^-)\text{R}^6\text{R}^6$  ausgewählt sind, wobei  $\text{R}^8$  für einen linearen, verzweigten oder

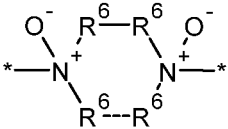
zyklischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 26 Kohlenstoffatomen, in dem gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, steht;

$R^4$  aus Wasserstoff und  $R^8$  ausgewählt ist; und

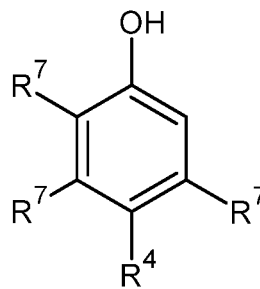
5 die Reste  $R^6$  jeweils unabhängig aus gesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, in denen gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, ausgewählt sind;

10 wobei gegebenenfalls zwei an dasselbe Stickstoffatom gebundene Reste  $R^6$  miteinander zu einem fünf- oder sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Ring verbunden sind oder

wobei gegebenenfalls ein Rest  $R^6$  oder beide Reste  $R^6$  einer Amin-N-oxid-Gruppierung  $-N^+(O^-)R^6R^6$  mit einem oder beiden Resten  $R^6$  einer solchen Gruppierung eines anderen Moleküls der Formel (I) verbunden sind und unter Ausbildung einer Brücke

15 mit der Struktur , worin die gestrichelte Linie eine optionale Bindung zwischen den beiden Resten  $R^6$  und die Sternchen die Anbindungen der Brücke an die beiden aromatischen Ringe anzeigen, ein Dimer gemäß Formel (II) bilden, wobei das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

1) das Umsetzen eines Phenol-Derivats der nachstehenden Formel (III):



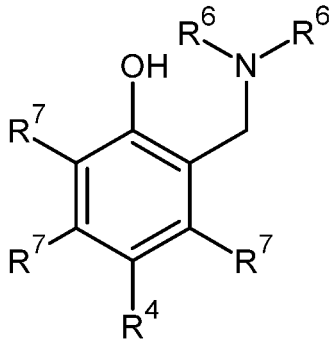
(III)

20 worin die  $R^7$  jeweils unabhängig aus Wasserstoff, Hydroxy und  $R^8$  ausgewählt sind, mit einem sekundären Amin  $HNR^6R^6$  mittels einer Aminoalkylierungsreaktion nach Betti/Mannich in Gegenwart von Formaldehyd in einem polaren Lösungsmittel, wodurch das Wasserstoffatom in ortho-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe und gege-

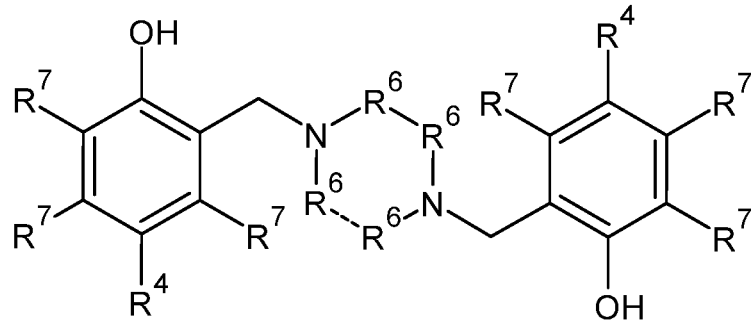
25



benenfalls ein weiteres substituierbares Wasserstoffatom  $R^7$  des Phenol-Derivats der Formel (II) durch eine Gruppierung  $-CH_2-NR^6R^6$  ersetzt wird/werden und eine entsprechende Betti-Base der Formel (IV) oder (V) erhalten wird:



(IV)



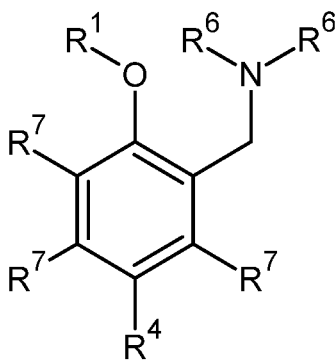
(V)

5

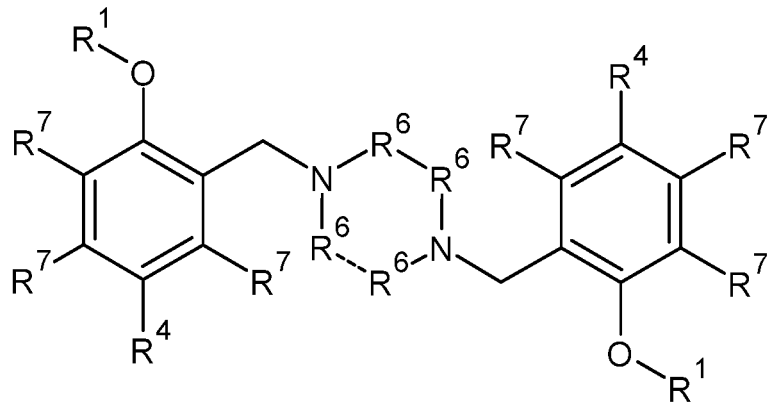
worin die  $R^7$  jeweils unabhängig aus Wasserstoff, Hydroxy,  $R^8$  und in Formel (IV) nun auch aus  $-CH_2-NR^6R^6$  ausgewählt sind;

2) das Umsetzen der (beiden) phenolischen OH-Gruppe(n) und gegebenenfalls weiterer freier OH-Gruppen  $R^7$  der jeweiligen Betti-Base der Formel (IV) oder (V) mit einer Verbindung der Formel  $R^1-X$ , worin X für eine aus Halogeniden und Sulfonaten ausgewählte Abgangsgruppe steht, mittels einer Veretherungsreaktion nach Williamson in Gegenwart einer Base in einem organischen Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel, wodurch ein entsprechender Ether der Formel (VI) oder (VII) erhalten wird:

10



(VI)



(VII)

15

worin die  $R^7$  jeweils unabhängig aus Wasserstoff,  $R^1-O-$ ,  $R^8$  und in Formel (VI) auch aus  $-CH_2-NR^6R^6$  ausgewählt sind; und

3) das Oxidieren jeglicher Aminogruppen  $-NR^6R^6$  des jeweiligen Ethers der Formel (VI) oder (VII) durch Umsetzung mit einem Oxidationsmittel in Wasser, einem or-

20

ganischen Lösungsmittel oder einem Gemisch davon, wodurch die Amin-N-oxid-Verbindung der Formel (I) oder (II) erhalten wird.

Auf diese Weise ist es gemäß vorliegender Erfindung möglich, durch ein vergleichsweise einfaches und kostengünstiges Verfahren, das eine Abfolge an sich bekannter Einzelreaktionen umfasst, aus Phenol-Derivaten der Formel (III) Amin-N-oxid-Verbindungen zu synthetisieren. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst nur drei Reaktionsschritte, also um zwei weniger als das aus den kombinierten Offenbarungen von Di Crescenzo et al. und Goracci et al. ableitbare Verfahren zur Herstellung des eingangs erwähnten, einzigen bekannten aromatischen Amin-N-oxids pDoAO, wobei gemäß vorliegender Erfindung die Verbindungen der Formel (I) oder (II) mitunter in Gesamtausbeuten von über 90 % erhältlich sind. In bevorzugten Ausführungsformen handelt es sich bei den Ausgangsverbindungen zudem um leicht verfügbare Produkte der Lignin-Depolymerisation, und das Verfahren wird auf möglichst umweltschonende Weise durchgeführt, zumal sich sowohl die Aminoalkylierung nach Betti/Mannich als auch die Veretherung der Produkte nach Williamson durch eine hohe Atomökonomie auszeichnen.

Darüber hinaus wird in bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens die Aminoalkylierung nach Betti/Mannich in Schritt 1) in Wasser und noch bevorzugter bei Raumtemperatur durchgeführt, wodurch der Einsatz von Lösungsmitteln und großen Energiemengen vermieden wird und überraschenderweise auch die Ausbeuten gesteigert werden können. Allerdings können organische Lösungsmittel, wie z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol oder (Iso-)Propanol, oder Acetonitril oder Toluol, dennoch eingesetzt werden, und das jeweils anstelle oder auch im Gemisch mit Wasser. Bevorzugt wird jedoch die Verwendung von Wasser als alleiniges Lösungsmittel, sofern die Löslichkeit des Phenol-Derivats der Formel (III) dies zulässt.

Letzteres wird in Schritt 1) vorzugsweise mit jeweils 1,05 und noch bevorzugter 1,5 Äquivalenten des sekundären Amins und von Formaldehyd umgesetzt, um eine vollständige Aminoalkylierung an nur einer Position des Aromaten zu gewährleisten, falls eine monomere Amin-N-oxid-Verbindung der Formel (I) gewünscht wird. Soll eine dop-

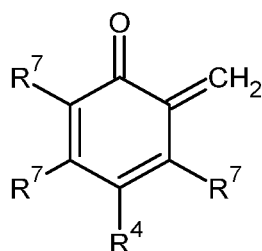
pelte Aminoalkylierung erfolgen, wird als Ausgangsverbindung vorzugsweise ein an den beiden o-Positionen unsubstituiertes, in p-Stellung aber sehr wohl substituiertes, z.B. alkyliertes, Phenol-Derivat der Formel (III) eingesetzt, um die beiden einzuführenden  $-CH_2-NR^6R^6$  Gruppierungen jeweils an eine o-Position zu dirigieren. Ist nur ein o-Wasserstoffatom substituierbar, werden häufig Isomergemische der doppelt aminoalkylierten Betti-Base der Formel (IV) erhalten. Soll jedoch eine dimere Amin-N-oxid-Verbindung der Formel (II) hergestellt werden, so wird vorzugsweise das Phenol-Derivat der Formel (III) gegenüber dem sekundären Diamin (oder Dimer des sekundären Amins) in einem Verhältnis von 2:1 eingesetzt.

10

Alternativ oder zusätzlich dazu wird in manchen bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens im Veretherungsschritt 2) jeweils eine Fest-Flüssig-Phasentransferreaktion unter Verwendung einer festen Base und in Gegenwart eines Phasentransfer-Katalysators durchgeführt, um die Umsätze zu erhöhen. Versuche der Erfinder unter Einsatz von Standard-Arbeitsvorschriften der Veretherung nach Williamson, d.h. einphasig in verschiedenen Lösungsmitteln unter Einsatz einer Lösung verschiedener Basen und bei verschiedenen Temperaturen, haben zwar ebenfalls jeweils zur gewünschten Verbindung geführt, allerdings kam es dabei in unterschiedlichem Ausmaß zur Bildung von Nebenprodukten. Der Grund dafür ist, dass Betti-Basen der Formel (IV) mit einer freien OH-Gruppe in ortho-Stellung zur Zersetzung unter Bildung des jeweiligen o-Chinonmethids, wie nachstehend gezeigt, neigen:

15

20



o-Chinonmethide sind ihrerseits sehr reaktiv und neigen zur Polymerisation, weswegen Aminoalkylierungs-Reaktionen nach Betti unter Verwendung ähnlicher Ausgangsverbindungen in der Literatur völlig unbekannt sind.

25

Der Umstand, dass sowohl Wärme als auch die Gegenwart von Basen (oder Säuren) die Zersetzung der Betti-Basen und die Polymerisation der o-Chinonmethide fördern,

stellt einerseits einen weiteren Grund für die bevorzugte Reaktionsführung in Schritt 1) und andererseits jenen für die Entwicklung der Fest-Flüssig-Phasentransferreaktion in Schritt 2) durch die vorliegenden Erfinder dar. Dies trifft insbesondere für die dimeren Betti-Basen der Formel (V) zu, die aufgrund der Gegenwart zweier anfälliger Gruppierungen noch eher zu Zersetzung und Polymerisation neigen.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen wird die Base in fester Form zur jeweiligen Betti-Base der Formel (IV) oder (V) zugesetzt und die Reaktanten entweder in einem organischen Lösungsmittel oder auch ohne Lösungsmittel, insbesondere bei Raumtemperatur, miteinander umgesetzt. Besonders bevorzugt werden dabei als Abgangsgruppe X das Chlorid oder Bromid, insbesondere das Bromid, sowie ein wasserfreies Lösungsmittel eingesetzt, um die Bildung von Nebenprodukten zu unterdrücken. Speziell wasserfreies 2-Methyltetrahydrofuran hat sich, nach einer Reihe von Versuchen mit anderen Lösungsmitteln, wie z.B. Acetonitril, bewährt, da es die Umsätze und die Selektivitäten für das gewünschte Produkt am stärksten zu fördern imstande war. Als Abgangsgruppe kann auch ein Sulfonat, wie z.B. Mesylat oder Tosylat, eingesetzt werden, allerdings wäre der Einsatz langkettiger Fettalkoholsulfonate unökonomisch, da diese ja selbst bereits Tenside sind.

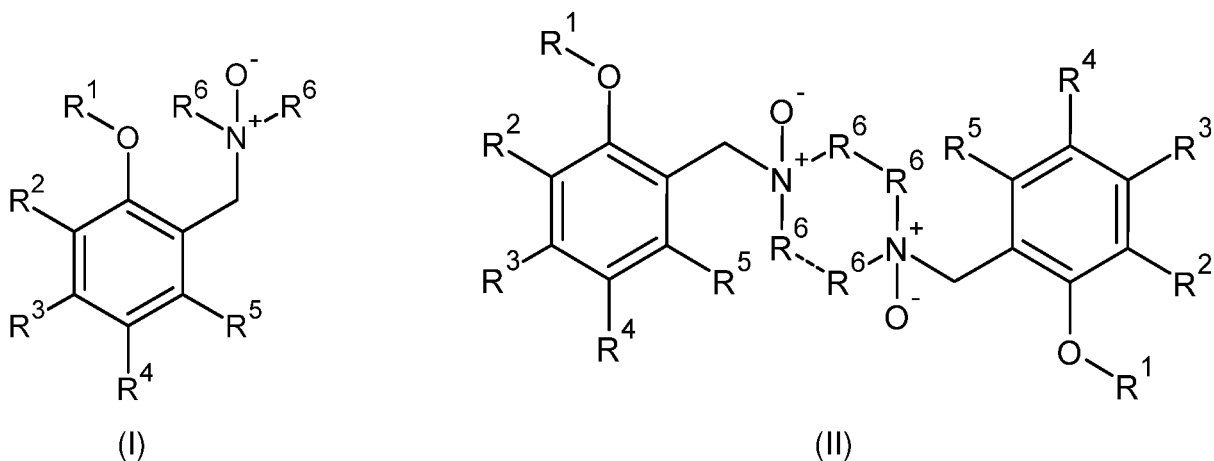
Als Base wurden, wie erwähnt, zunächst verschiedene wässrige Lösungen von Alkalimetallcarbonaten und -hydroxiden untersucht, wonach aus den genannten Gründen zu festen Pulvern der Base übergegangen wurde, wobei sich NaOH und besonders gepulverte KOH bewährt haben. Als Phasentransfer-Katalysator wird gemäß vorliegender Erfindung besonders bevorzugt Tetra-n-butylammoniumbromid (TBAB) eingesetzt, obwohl auch andere gängige Katalysatoren, wie z.B. eine Vielzahl anderer quaternärer Ammonium-Verbindungen, eingesetzt werden können.

In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auch Schritt 3) auf schonende, umweltfreundliche Weise und mit möglichst quantitativem Umsatz durchgeführt, da sich die Reinigung von amphiphilen Molekülen üblicherweise recht aufwändig gestaltet. In manchen dieser bevorzugten Ausführungsformen wird eine wässrige Lösung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel eingesetzt, wobei gegebenenfalls

Ameisensäuremethylester als zusätzliches Lösungsmittel zugesetzt wird, wobei der Ether der Formel (VI) oder (VII) noch bevorzugter mit 2,5 bis 3 Äquivalenten  $H_2O_2$  umgesetzt wird, um vollständigen Umsatz zu gewährleisten.

- 5 Zwar sind auch organische Lösungsmittel wie Dichlormethan oder Acetonitril, mitunter unter Einsatz von Katalysatoren, geeignet, allerdings hat sich eine (z.B. 30%ige) wässrige Lösung von  $H_2O_2$  als Oxidationsmittel bestens bewährt. Zur Erhöhung der Löslichkeit, speziell im Falle der dimeren Amin-N-oxide, können geringe Mengen an organischem Lösungsmittel zugesetzt werden, zu welchem Zweck erfindungsgemäß Ameisensäuremethylester bevorzugt wird.
- 10

In einem zweiten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung auch die durch das Verfahren gemäß dem ersten Aspekt hergestellten Amin-N-oxid-Verbindungen der Formel (I) oder (II) bereit:



worin  $R^1$  bis  $R^6$  wie zuvor definiert sind.

- 20 Derartige Amin-N-oxid-Monomere der Formel (I) oder entsprechende Dimere der Formel (II) lassen sich dabei nicht nur auf relativ einfache sowie umweltschonende Weise aus leicht verfügbaren Lignin-Abbauprodukten herstellen, sondern eignen sich ausgezeichnet als Tenside. Aufgrund der starken Hydrophilie der N-Oxid-Gruppierung(en) und der Hydrophobie des bzw. der Aromaten reicht sogar eine einstellige Anzahl an Kohlenstoffatomen in den Resten  $R^1$  bis  $R^5$  aus, um den Verbindungen die erforderliche Amphiphilie zu verleihen.
- 25

Vorzugsweise beträgt die Anzahl an Kohlenstoffatomen in den Resten R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> jedoch zumindest 9 Kohlenstoffatome. Dies ist vor allem im Hinblick auf die Hydrophobie zu bevorzugen, wenn zwei oder mehr Amin-N-Oxid-Gruppierungen -CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup> an den Aromaten gebunden sind. Aber auch der Umstand, dass zu den Hauptprodukten der Depolymerisation von Lignin neben den eingangs erwähnten Derivaten von Guajakol und Syringol auch solche von Brenzcatechin zählen, insbesondere jeweils ein- oder zweifach mit Niederalkyl und/oder -alkoxy substituierte Derivate, vereinfacht die Synthese von Amin-N-oxid-Verbindungen mit zumindest 9 Kohlenstoffatomen, da die jeweiligen freien phenolischen OH-Gruppen bloß mit leicht verfügbaren und biologisch abbaubaren Fettalkylresten verethert zu werden brauchen.

Da einerseits Fettalkohole in der Natur sowohl in gesättigter als auch in ungesättigter Form, d.h. mit einer oder mehreren C=C-Doppelbindungen vorkommen, und andererseits, wie eingangs erwähnt, die Lignin-Abbauprodukte auch mehr als einen aromatischen, aber auch nicht-aromatische Ringe (z.B. Dioxolan) als Substituenten umfassen können, sind in der Definition von R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> gemäß vorliegender Erfindung sowohl gesättigte als auch ungesättigte sowie zyklische Reste umfasst.

Dass neben den Amin-N-oxid-Monomeren der Formel (I) auch Dimere der Formel (II) von der vorliegenden Erfindung umfasst sind, liegt an der mit einer Aminoalkylierungsreaktion nach Betti/Mannich beginnenden Synthese, die mit sekundären Mono- und Diaminen auf analoge Weise abläuft, was in Bezug auf den ersten Aspekt der Erfindung näher erläutert wurde und durch die späteren Beispiele belegt wird.

Die untere und obere Grenze für die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Resten R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> bezieht sich auf die bevorzugte Verwendung von Fettalkylresten zur Veretherung von freien phenolischen OH-Gruppen in den Ausgangsprodukten, für deren Kettenlänge in der Literatur zwischen 4 bis 6 als Untergrenze und zwischen 22 und 26 als Obergrenze angegeben werden. Erfindungsgemäß bevorzugt wird eine maximale Länge von 18 Kohlenstoffatomen für die im Syntheseverfahren mittels Veretherung eingeführten Fettalkylreste bzw. von 4 Kohlenstoffatomen für die bereits im Ausgangsmaterial an den Aromaten gebundenen Alkyl- bzw. Alkoxy- oder gegebenenfalls auch

Alkylthio-Resten, was insbesondere für den Rest R<sup>4</sup> in p-Stellung zur Ethergruppe R<sup>1</sup>-O- gilt.

Die Option, dass manche Kohlenstoffatome durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein können, bezieht sich ebenfalls vor allem auf das Substitutionsmuster der vorzugsweise durch Lignin-Depolymerisation erhaltenen Ausgangsverbindungen, die, wie eingangs erwähnt, verschiedene Sauerstoff-hältige Funktionalitäten, mitunter aber auch Schwefel-Analoga davon aufweisen können. Andere Heteroatome, wie z.B. Halogene oder Stickstoff, kommen in solchen Verbindungen hingegen kaum vor. Während erstere das Syntheseverfahren gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung nicht stören würden, würden jedoch Stickstoffatome in den Resten R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> im abschließenden Oxidationsschritt mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls zu N-Oxiden oxidiert werden, was die Hydrophobie dieses Abschnitts der erfindungsgemäßen Verbindungen senken würde, vor allem, wenn die Stickstoffatome nicht sehr nahe zum aromatischen Ring positioniert wären. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung brauchen daher andere Heteroatome als Sauerstoff und Schwefel nicht in Betracht gezogen zu werden.

Die Option, dass einer oder mehrere der Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> auch eine Amin-N-oxid-Gruppierung -CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup> darstellen können, bezieht sich hingegen gezielt auf das Syntheseverfahren, in dessen erstem Schritt der aromatische Ring auch an mehr als einer Position aminoalkyliert werden kann – und auch wurde, wie die Beispiele belegen.

In manchen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist daher R<sup>1</sup> C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, noch bevorzugter C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl.

Alternativ oder zusätzlich dazu ist in manchen bevorzugten Ausführungsformen R<sup>2</sup> aus C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxy und -CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup>, noch bevorzugter aus C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy und -CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup>, ausgewählt. Alternativ oder zusätzlich dazu sind in bevorzugten Ausführungsformen R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> aus Wasserstoff und -CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup> ausgewählt, wobei besonders bevorzugt einer von R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff ist und der andere

$-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{O}^-)\text{R}^6\text{R}^6$  ist. Dabei bezieht sich die Option  $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{O}^-)\text{R}^6\text{R}^6$  für  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  bzw.  $\text{R}^5$ , wie zuvor erwähnt, auf eine mehrfache Aminoalkylierung des Aromaten.

Alternativ oder zusätzlich dazu ist in manchen bevorzugten Ausführungsformen  $\text{R}^4$  aus Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  und  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$  und noch bevorzugter aus Wasserstoff und  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  ausgewählt und ist noch bevorzugter  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ .

In manchen besonders bevorzugten Ausführungsformen – nach nur einfacher Aminoalkylierung im Syntheseverfahren – gilt Folgendes:

- 10  $\text{R}^1$  ist  $\text{C}_8\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ ;
- $\text{R}^2$  ist  $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkoxy}$ ;
- $\text{R}^3$  und  $\text{R}^5$  sind jeweils Wasserstoff; und
- $\text{R}^4$  ist  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ , insbesondere Ethyl oder Propyl.

- 15 Falls als Ausgangssubstanz ein Derivat von Brenzcatechin mit zwei vicinalen phenolischen OH-Gruppen im Syntheseverfahren eingesetzt wurde, ist  $\text{R}^2$  besonders bevorzugt  $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkoxy}$ , ansonsten, z.B. bei Verwendung eines Derivats von Guajacol oder Syringol, ist  $\text{R}^2$  jedoch insbesondere Methoxy. In letzterem Fall, bei Verwendung von Syringol, ist gleichzeitig auch  $\text{R}^5$  Methoxy.

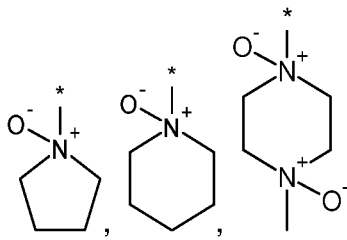
20 In manchen besonders bevorzugten Ausführungsformen – nach doppelter Aminoalkylierung im Syntheseverfahren – gilt hingegen Folgendes:

- $\text{R}^1$  ist  $\text{C}_8\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ ;
- $\text{R}^2$  ist  $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{O}^-)\text{R}^6\text{R}^6$ ;
- 25  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^5$  sind jeweils Wasserstoff; und
- $\text{R}^4$  ist  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ , insbesondere Ethyl oder Propyl.

In Bezug auf die Reste  $\text{R}^6$ , die allgemein bis zu sechs Kohlenstoff- und gegebenenfalls Heteroatome (O, S oder speziell N) umfassen können, gilt in manchen bevorzugten Ausführungsformen des zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung, dass sie jeweils unabhängig aus Methyl, Ethyl und Dimethylaminoethyl ausgewählt sind.

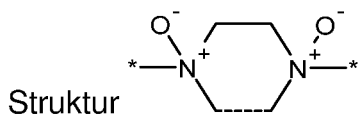


Alternativ oder zusätzlich dazu gilt in manchen bevorzugten Ausführungsformen, dass zwei an dasselbe Stickstoffatom gebundene Reste R<sup>6</sup> miteinander verbunden sind und zusammen mit dem Stickstoffatom eine der nachstehenden Gruppen bilden:



5 wobei das Sternchen jeweils die Anbindung an den aromatischen Ring anzeigt.

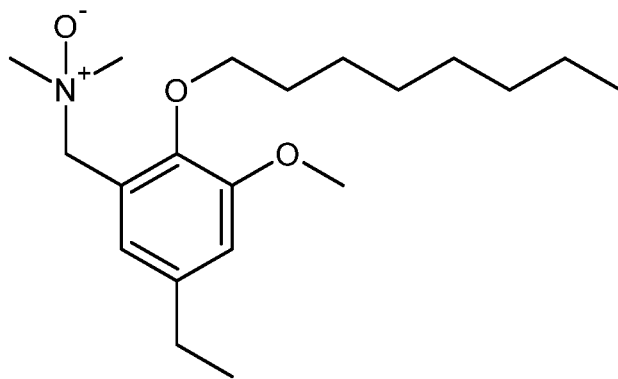
In manchen besonders bevorzugten Ausführungsformen sind die Reste R<sup>6</sup> jeweils Methyl, und eine oder beide Methylgruppen einer Gruppierung -N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist/sind mit einer oder beiden Methylgruppen einer solchen Gruppierung eines anderen Moleküls der Formel (I) verbunden, so dass diese unter Ausbildung einer Brücke mit der



10 worin die gestrichelte Linie eine optionale Bindung zwischen den beiden Methylgruppen und die Sternchen die Anbindungen der Brücke an die beiden aromatischen Ringe anzeigen, ein Dimer der Amin-N-oxid-Verbindung gemäß Formel (II) bilden.

15 Insbesondere ist die Amin-N-oxid-Verbindung gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung aus den folgenden Verbindungen ausgewählt:

N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-octyloxyphenyl)methanamin-N-oxid (1)

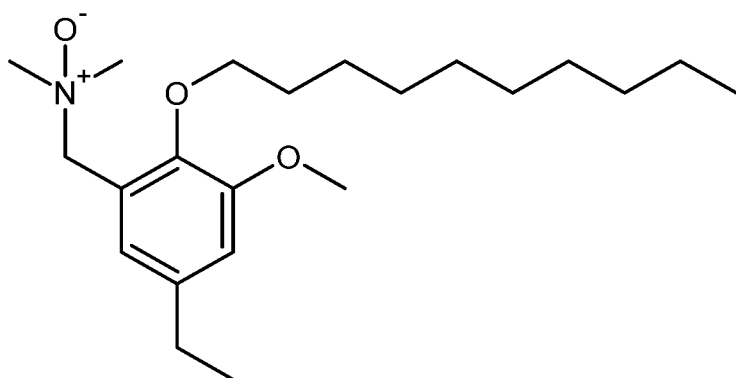


(1)

;

20

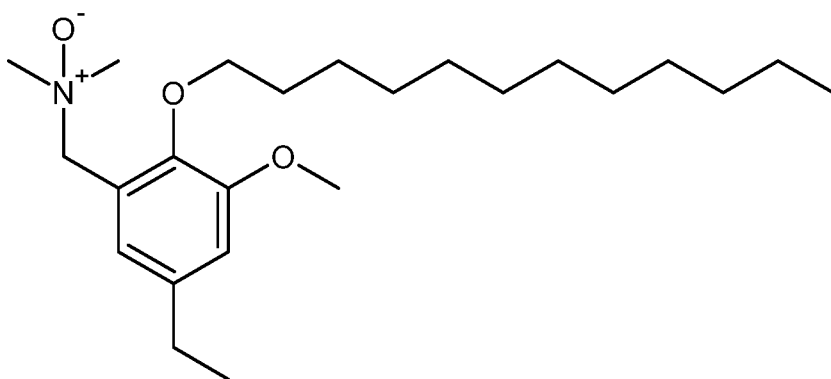
N,N-Dimethyl-1-(2-decyloxy-5-ethyl-3-methoxyphenyl)methanamin-N-oxid (2)



(2)

;

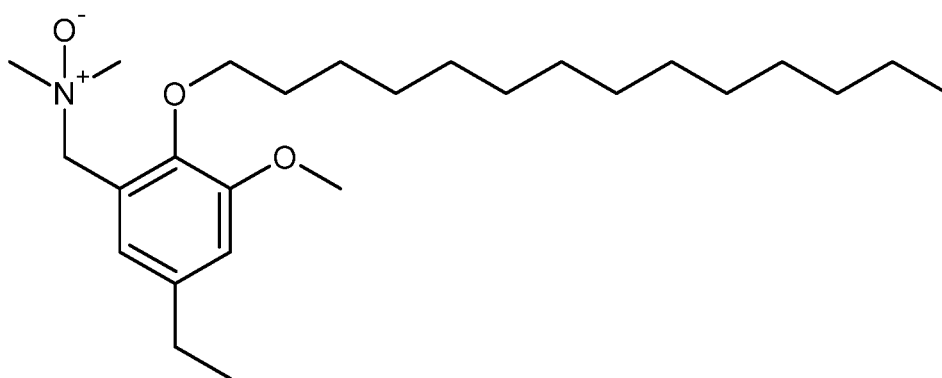
5 N,N-Dimethyl-1-(2-dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxyphenyl)methanamin-N-oxid (3)



(3)

;

N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-tetradecyloxyphenyl)methanamin-N-oxid (4)

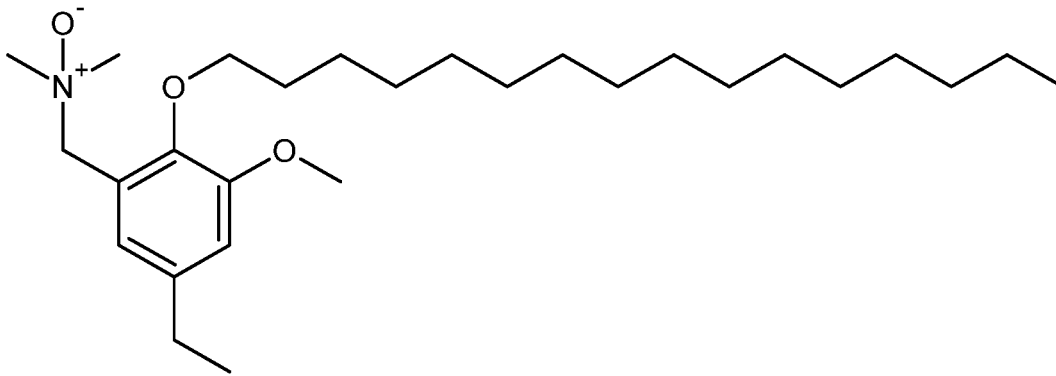


(4)

;

10

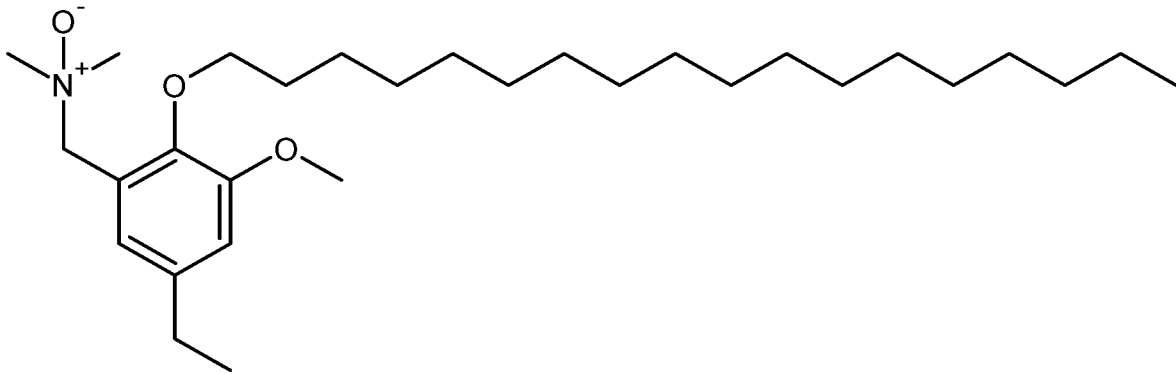
N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-2-hexadecyloxy-3-methoxyphenyl)methanamin-N-oxid (5)



(5)

;

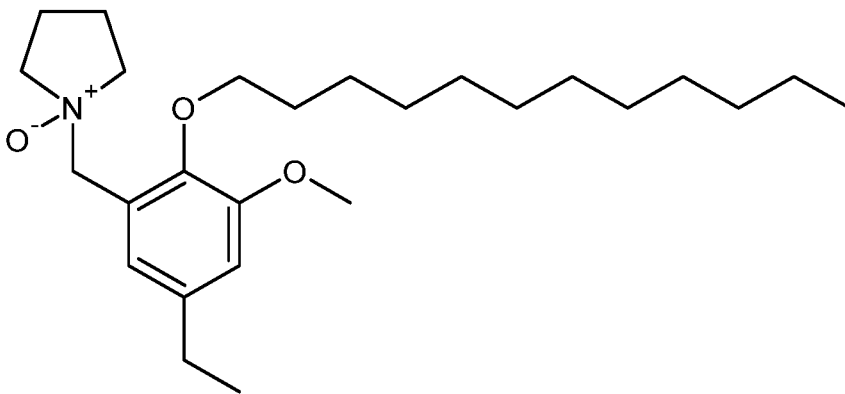
5 N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-octadecyloxyphenyl)methanamin-N-oxid (6)



(6)

;

1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)pyrrolidin-1-oxid (7)

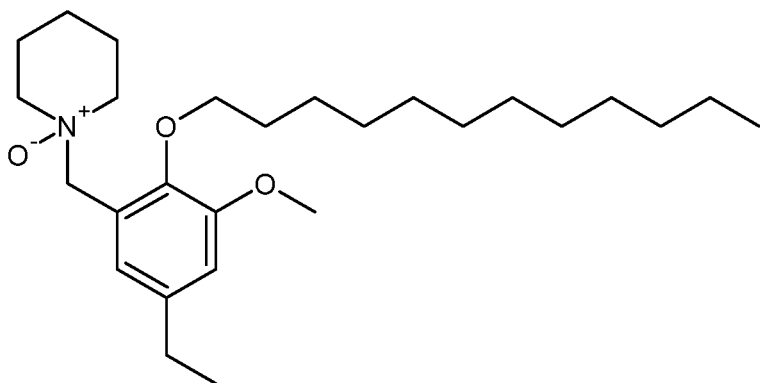


(7)

;

10

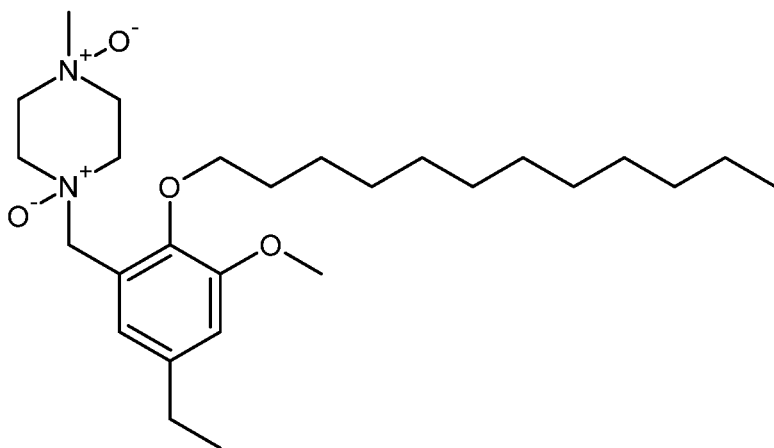
1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)piperidin-1-oxid (8)



(8)

;

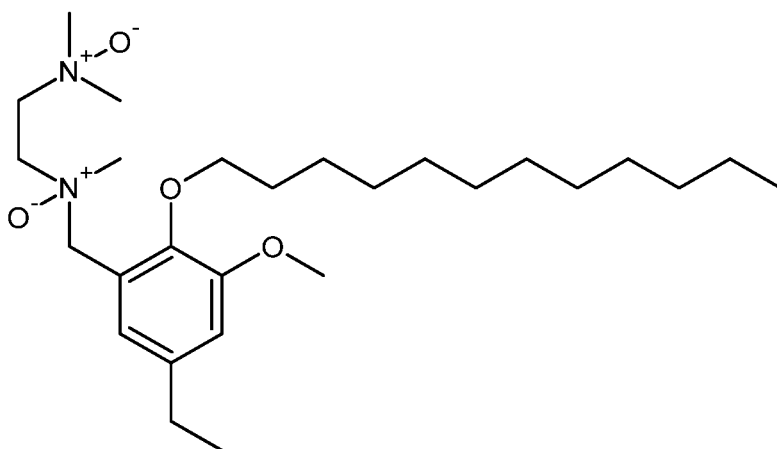
5 1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)-4-methylpiperazin-1,4-dioxid (9)



(9)

;

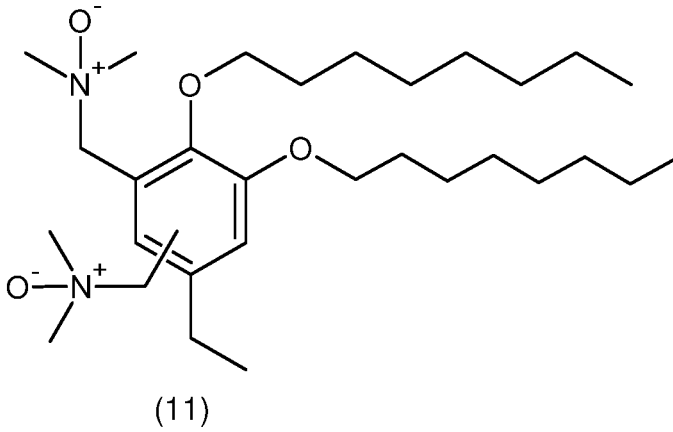
10 N,N-Dimethyl-N'-(2-dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)-N'-methylethan-1,2-diamin-  
di-N-oxid (10)



(10)

;

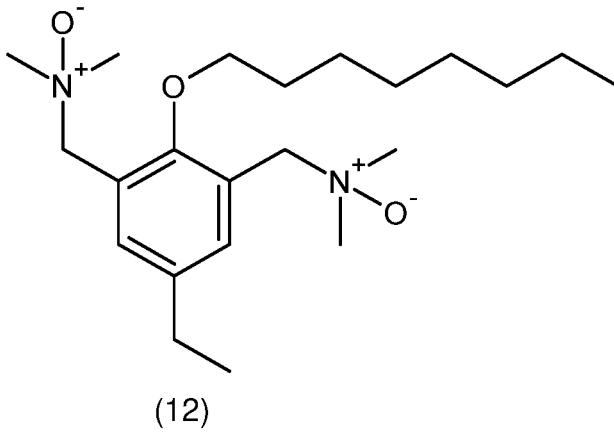
1,1'-(2,3-Dioctyloxy-5-ethyl-1,4-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) und  
1,1'-(2,3-Dioctyloxy-5-ethyl-1,6-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) (11)



;

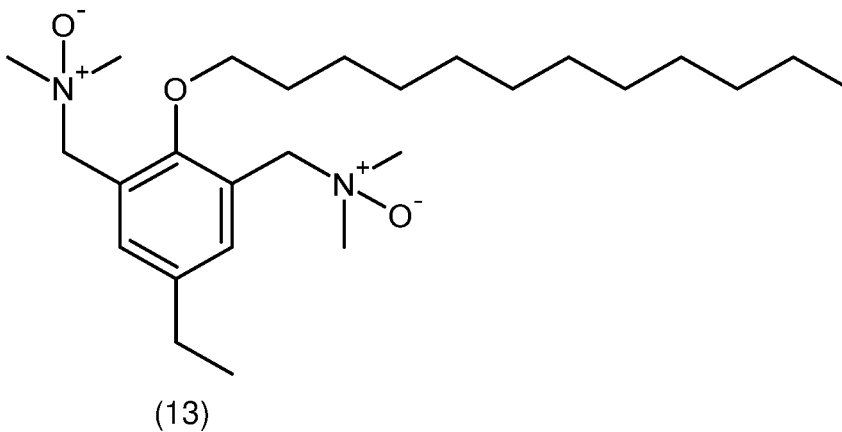
5

1,1'-(5-Ethyl-2-octyloxy-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) (12)



;

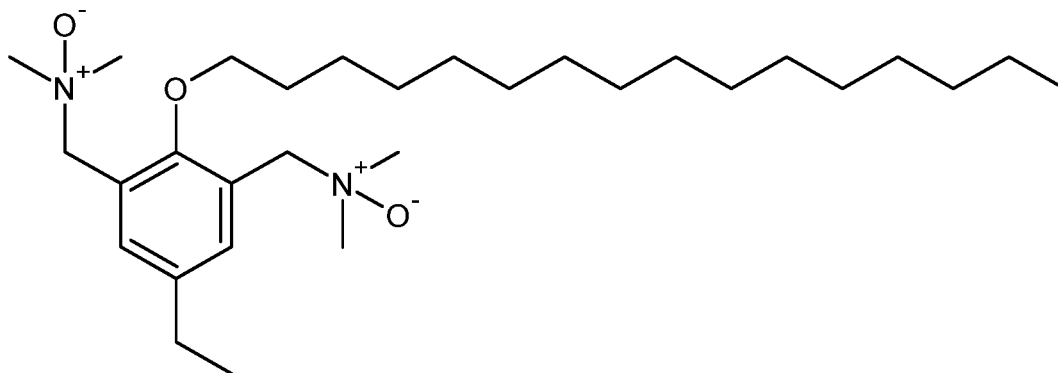
10 1,1'-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) (13)



;

1,1'-(5-Ethyl-2-hexadecyloxy-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid)

(14)

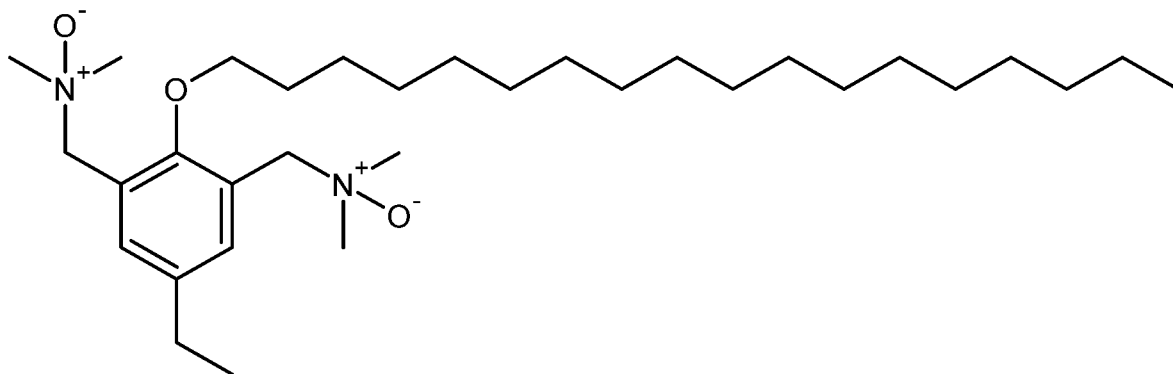


(14)

;

5

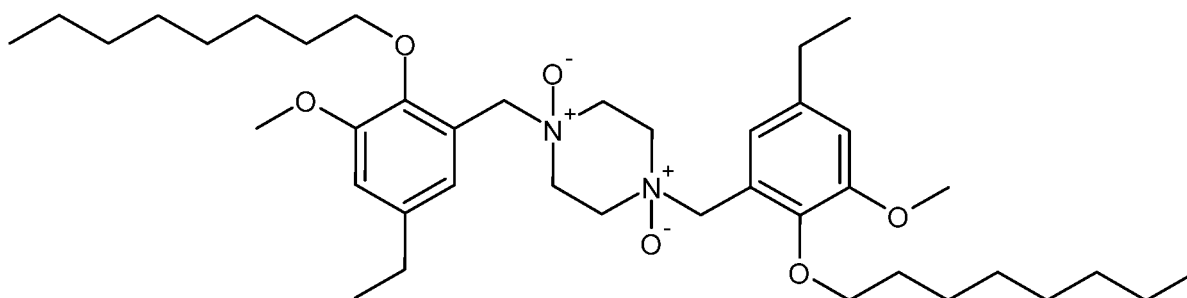
1,1'-(5-Ethyl-2-octadecyloxy-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) (15)



(15)

;

10 1,4-Bis(5-ethyl-3-methoxy-2-octyloxybenzyl)piperazin-1,4-dioxid (16)

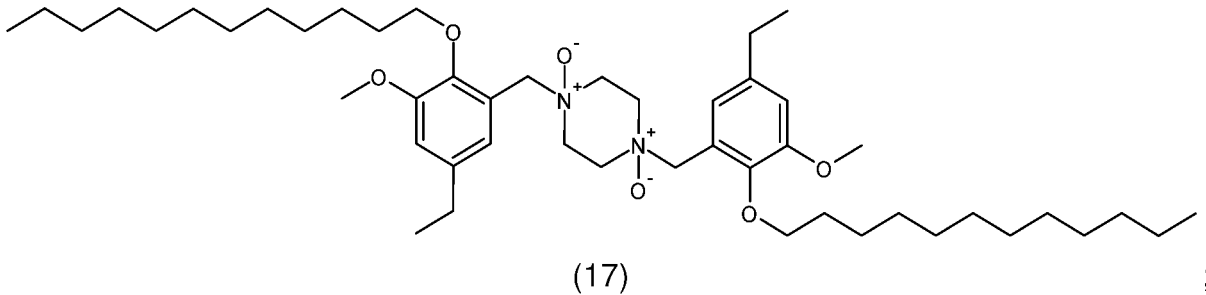


(16)

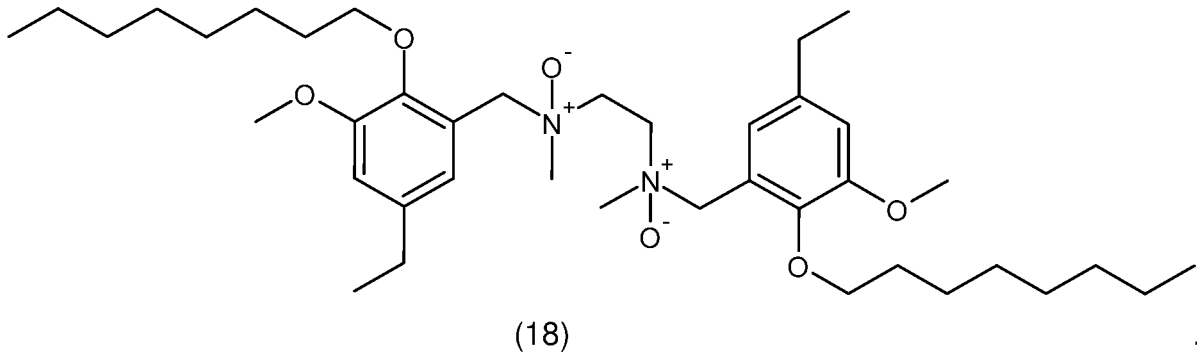
;

15

1,4-Bis(2-dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)piperazin-1,4-dioxid (17)



5 N,N'-Bis(5-ethyl-3-methoxy-2-octyloxybenzyl)-N,N'-dimethylethan-1,2-diamin-di-N-oxid (18)



10 Und in einem dritten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Amin-N-oxid-Verbindungen der Formel (I) oder (II), in denen die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> zumindest 9 betragen sollte, als Tenside.

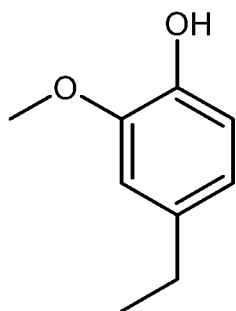
#### KURZBESCHREIBUNG DER FIGUR

15 Die einzige Figur 1 zeigt eine Kryoelektronenmikroskop-Aufnahme einer wässrigen Lösung der Amin-N-oxid-Verbindung (13) aus Beispiel 13 zusammen mit einer schematischen Darstellung der darin zu beobachtenden Mizellen.

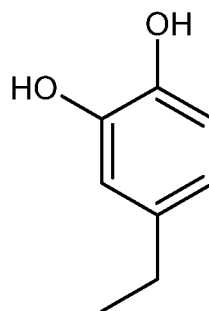
#### BEISPIELE

20 Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher beschrieben, die jedoch nicht als Einschränkung des Schutzzumfangs zu verstehen sind. Zur Illustration wurden zwei repräsentative Modellverbindungen für die als Ausgangssubstanzen im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugten häufigen Lignin-Depolymerisationsprodukte eingesetzt. Zu diesem Zweck wurde je ein Phenol- und ein Diphenol-

Derivat, nämlich 4-Ethylguajacol (4-Ethyl-2-methoxyphenol) und 4-Ethylbrenzcatechin (1,2-Dihydroxy-4-ethylbenzol) zu den erfindungsgemäßen Amin-N-oxid-Verbindungen umgesetzt:



4-Ethylguajacol



4-Ethylbrenzcatechin

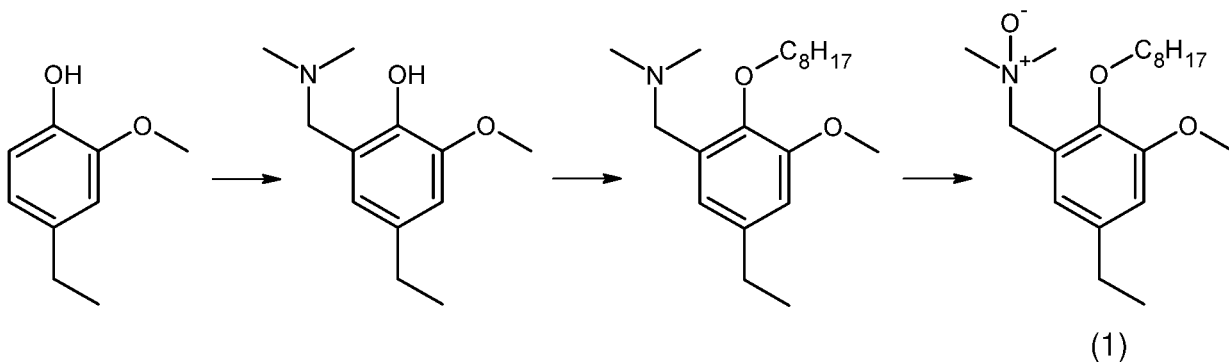
5

Diese wurden zunächst mit verschiedenen sekundären Aminen und Diaminen in Gegenwart von Formaldehyd einfach oder doppelt aminomethyliert, um entsprechende Betti-Basen zu erhalten, die anschließend mit einer Reihe von Fettalkylhalogeniden einfach oder doppelt verethert und zuletzt zu den Amin-N-oxiden oxidiert wurden.

10

### **Beispiel 1**

Herstellung von N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-octyloxyphenyl)methanamin-N-oxid (1)



15

### **Stufe 1:**

#### *Variante 1.1:*

Eine wässrige Lösung von 4-Ethylguajacol (15,20 g, 100 mmol) wurde binnen 15 min unter konstantem Rühren zu einer 40-gew.-%igen wässrigen Lösung von Dimethylamin (6,76 g, 150 mmol) in einem Eiswasserbad zugetropft. Dazu wurde Paraformaldehyd (4,50 g, 150 mmol) in Aliquoten von jeweils 0,5 g alle 10 min zugesetzt und 3

20



h lang im Eiswasserbad und danach 9 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden am Rotationsverdampfer die flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur und danach das Wasser bei 50 °C im Vakuum entfernt, wonach der Rückstand im Vakuumexsikkator vollständig getrocknet wurde. Das aminomethylierte Zwischenprodukt, 2-Dimethylaminomethyl-4-ethyl-6-methoxyphenol, wurde als viskoses, gelbes Öl erhalten (Ausbeute: 20,83 g; 99,5 % d.Th.).

*Variante 1.2:*

Eine wässrige Lösung von 4-Ethylguajacol (15,20 g, 100 mmol) wurde binnen 15 min unter konstantem Rühren zu einer 40-gew.-%igen wässrigen Lösung von Dimethylamin (4,56 g, 101 mmol) in einem Eiswasserbad zugetropft. Dazu wurde Paraformaldehyd (4,50 g, 150 mmol) in Aliquoten von jeweils 0,5 g alle 10 min zugesetzt und 3 h lang im Eiswasserbad und danach 72 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 5x mit 25 ml Petrolether (Kp.: 40-60 °C) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer im Vakuum eingengt, wonach der Rückstand im Vakuumexsikkator vollständig getrocknet wurde. Das aminomethylierte Zwischenprodukt, 2-Dimethylaminomethyl-4-ethyl-6-methoxyphenol, wurde als viskoses gelbliches Öl erhalten (Ausbeute: 19,43 g; 93,0 % d.Th.).

Stufe 2:

*Variante 2.1:*

2-Dimethylaminomethyl-4-ethyl-6-methoxyphenol (1,05 g, 5 mmol) wurde zusammen mit 1-Bromooctan (0,95 g, 4,9 mmol) und Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) (0,16 g, 0,5 mmol) als Katalysator in 10 ml 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) als Lösungsmittel bei Raumtemperatur heftig gerührt, bis eine homogene Lösung erhalten wurde, wonach festes gepulvertes KOH (0,56 g, 10 mmol) zugesetzt und 8 h lang bei Raumtemperatur gerührt wurde. Danach wurde der anorganische Feststoff abzentrifugiert und 3x mit 10 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand erneut in 45 ml Petrolether gelöst und 4x mit je 5 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand im Vakuumexsikkator vollständig getrocknet. Das veretherte Zwischenprodukt, N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-

octyloxyphenyl)methanamin, wurde als viskoses, gelbes Öl erhalten (Ausbeute: 1,45 g; 92,3 % d.Th.).

*Variante 2.2:*

2-Dimethylaminomethyl-4-ethyl-6-methoxyphenol (1,05 g, 5 mmol) wurde zusammen  
5 mit 1-Bromooctan (1,06 g, 5,5 mmol) und Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) (0,16 g ,  
0,5 mmol) in 10 ml 2-MeTHF bei Raumtemperatur heftig gerührt, bis eine homogene  
Lösung erhalten wurde, wonach festes gepulvertes KOH (0,56 g ,10 mmol) zugesetzt  
und 8 h lang bei Raumtemperatur gerührt wurde. Danach wurden 25 ml Et<sub>2</sub>O und 5 ml  
10 H<sub>2</sub>O zugesetzt, und die wässrige Phase wurde 3x mit 10 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die ver-  
einigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer eingeengt, und der  
Rückstand wurde über 5 g Kieselgel gelagert. Der Rückstand wurde mittels Flash-  
Chromatographie über eine Filtersäule gereinigt, wobei das veretherte Zwischenpro-  
dukt, N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-octyloxyphenyl)methanamin, mit Et<sub>2</sub>O elu-  
ierte und nach Abdampfen des Ethers als viskoses, gelbes Öl erhalten wurde (Aus-  
15 beute: 1,45 g; 92,9 % d.Th.).

Stufe 3:

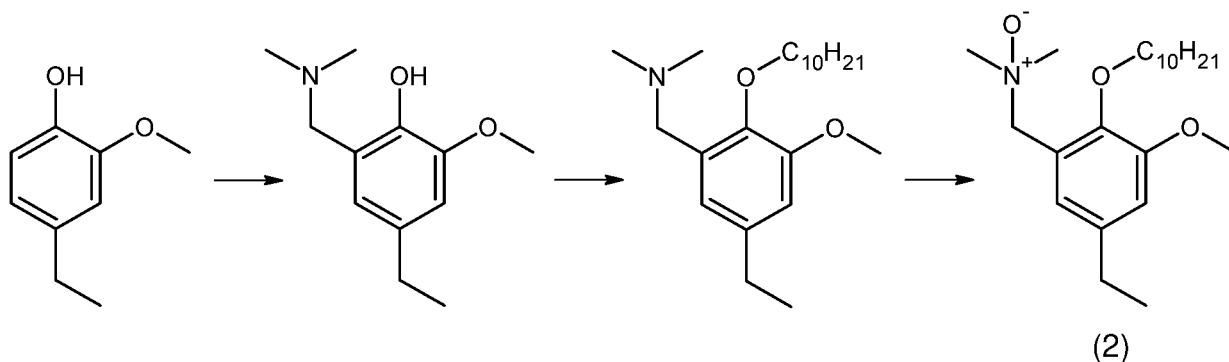
N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-octyloxyphenyl)methanamin (0,96 g, 3 mmol)  
wurde vorgelegt, und 3 Äquivalente einer 30-gew.-%igen wässrigen Lösung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
20 (9 mmol) wurden auf einmal zugesetzt. Das trübe Reaktionsgemisch wurde bei Raum-  
temperatur über Nacht bzw. so lange gerührt, bis es klar und homogen erschien, was  
den vollständigen Verbrauch des Ausgangsmaterials anzeigte. Anschließend wurde  
eine katalytische Menge an Aktivkohle oder MnO<sub>2</sub> zugesetzt und das Gemisch 24 h  
lang gerührt, oder es wurde ofengetrocknetes Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,06 g, 10 mmol) in 5 ml Etha-  
25 nol zugesetzt und das Gemisch 30 min lang gerührt, um das überschüssige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu  
zersetzen. Danach wurde der feste Niederschlag abzentrifugiert und 3x mit abs. EtOH  
gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch einen 0,2-µm-Sprit-  
zenfilter filtriert und anschließend am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeengt, mit  
Hexan versetzt und erneut eingeengt, um das EtOH vollständig zu entfernen. Der  
30 Rückstand wurde danach im Vakuum vollständig getrocknet, wodurch die Titelverbin-  
dung (1) als klares, gelbes Öl erhalten wurde (Ausbeute: 0,98 g; 97,3 % d.Th.).

**<sup>1</sup>H-NMR:** δ<sub>H</sub> (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6,90 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, C3), 6,81 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, C5), 4,54 (s, 2H, C12), 3,94 (t, *J* = 6,9, 6,9 Hz, 2H, C17), 3,86 (s, 3H, C11), 3,18 (s, 6H, C14, C15), 2,61 (q, *J* = 7,6, 7,6, 7,6 Hz, 2H, C7), 1,77 (p, *J* = 7,1, 7,1, 7,1, 7,1 Hz, 2H, C18), 1,41 (p, *J* = 7,1, 7,1, 6,8, 6,8 Hz, 2H, C19), 1,35-1,19 (m, 11H, C8, C20-23), 0,88 (t, *J* = 6,9, 6,9 Hz, 3H, C24). **<sup>13</sup>C-NMR:** δ<sub>C</sub> (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 152,7 (C6), 146,0 (C1), 140,4 (C4), 124,6 (C3), 123,9 (C2), 114,0 (C5), 74,0 (C17), 70,5 (C12), 57,4 (C14, C15), 55,9 (C11), 32,0 (C18), 30,4 (C19), 29,5 (C20), 29,4 (C21), 28,7 (C7), 26,1 (C22), 22,8 (C23), 15,7 (C8), 14,2 (C24). **HRMS:** (ESI<sup>+</sup>, *m/z*) ber. für C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>NO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 338,26929; gef.: 338,26292.

10

**Beispiel 2**

Herstellung von N,N-Dimethyl-1-(2-decyloxy-5-ethyl-3-methoxyphenyl)methanamin-N-oxid (2)



15

**Stufe 1:**

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 1.

**Stufe 2:**

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass 1-Bromdecan anstelle von 1-Bromoctan eingesetzt wurde, wobei N,N-Dimethyl-1-(2-decyloxy-5-ethyl-3-methoxyphenyl)methanamin als viskoses, gelbes Öl erhalten wurde.

**Variante 2.1:**

Ausbeute: 1,50 g; 87,6 % d.Th.

**Variante 2.2:**

Ausbeute: 1,63 g; 93,2 % d.Th.

25

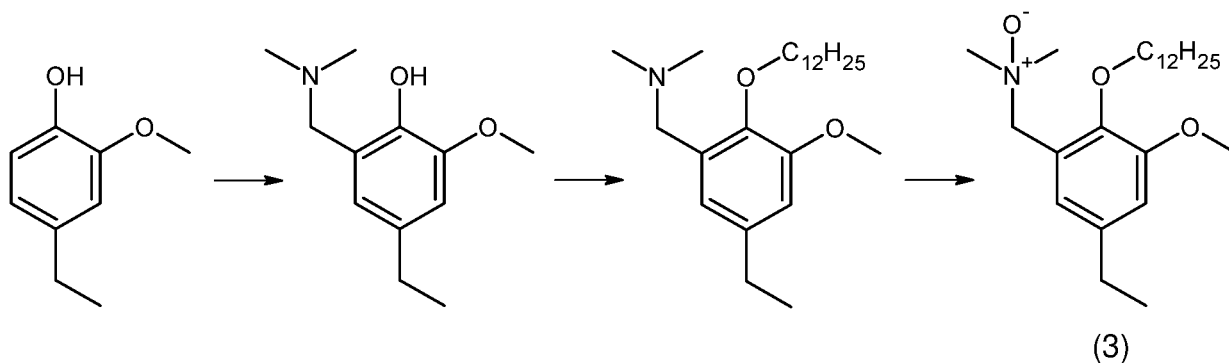
Stufe 3:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass nur 2 mmol N,N-Dimethyl-1-(2-decyloxy-5-ethyl-3-methoxyphenyl)methanamin eingesetzt wurden, wobei die Titelverbindung (2) als klares, gelbes Öl erhalten wurde (Ausbeute: 0,70 g; 96,1 % d.Th.).

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta_{\text{H}}$  (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6,89 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H, C3), 6,79 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H, C5), 4,52 (s, 2H, C17), 3,93 (t,  $J = 6,9, 6,9$  Hz, 2H, C18), 3,84 (s, 3H, C11), 3,16 (s, 6H, C14, C15), 2,60 (q,  $J = 7,6, 7,6, 7,6$  Hz, 2H, C7), 1,76 (p,  $J = 7,1, 7,1, 7,1, 7,1$  Hz, 2H, C18), 1,39 (p,  $J = 7,4, 7,4, 6,9, 6,9$  Hz, 2H, C19), 1,34-1,17 (m, 16H, C8, C20-C25), 0,86 (t,  $J = 7,0, 7,0$  Hz, 3H, C26). **<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta_{\text{C}}$  (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 152,6 (C6), 145,9 (C1), 140,3 (C4), 124,5 (C3), 124,0 (C2), 113,9 (C5), 74,0 (C17), 70,5 (C12), 57,5 (C14, C15), 55,8 (C11), 32,0 (C18), 30,4 (C19), 29,7 (C20, C21), 29,5 (C22), 29,4 (C23), 28,7 (C7), 26,1 (C24), 22,8 (C25), 15,6 (C8), 14,2 (C26). **HRMS:** (ESI<sup>+</sup>, m/z) ber. für C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>NO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 366,30027; gef.: 366,30049.

Beispiel 3

Herstellung von N,N-Dimethyl-1-(2-dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxyphenyl)methanamin-N-oxid (3)

Stufe 1:

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 1.

Stufe 2:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass 1-Bromdodecan anstelle von 1-Bromoctan eingesetzt wurde, wobei N,N-Dimethyl-1-(2-dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxyphenyl)methanamin als viskoses, gelbes Öl erhalten wurde.

**Variante 2.1:**

Ausbeute: 1,77 g; 96,0 % d.Th.

**Variante 2.2:**

5 Ausbeute: 1,67 g; 88,4 % d.Th.

**Stufe 3:**

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass nur 2 mmol N,N-Dimethyl-1-(2-dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxyphenyl)methanamin eingesetzt wurden, wobei die Titelverbindung (3) als klares, gelbes Öl erhalten wurde (Ausbeute: 0,75 g; 95,2 % d.Th.).

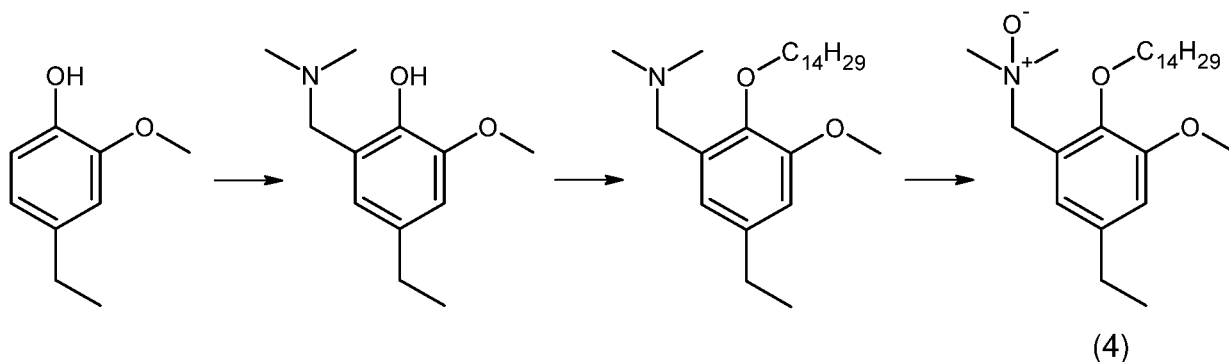
**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta_{\text{H}}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 6,80 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H, C3), 6,64 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H, C5), 3,88 (t,  $J = 6,7, 6,7$  Hz, 2H, C17), 3,83 (s, 3H, C11), 3,45 (s, 2H, C12), 2,59 (q,  $J = 7,6, 7,6, 7,5$  Hz, 2H, C7), 2,25 (s, 6H, C14, C15), 1,80-1,72 (m, 2H, C18), 1,47 (p,  $J = 7,3, 7,3, 7,0, 7,0$  Hz, 2H, C19), 1,38-1,24 (m, 17H, C20-C27), 1,22 (t,  $J = 7,6, 7,6$  Hz, 3H, C8), 0,88 (t,  $J = 7,0, 7,0$  Hz, 3H, C28). **<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta_{\text{C}}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 152,6 (C6), 145,0 (C1), 139,7 (C4), 132,3 (C2), 121,6 (C3), 110,9 (C5), 73,5 (C17), 57,7 (C12), 55,9 (C11), 45,7 (C14, C15), 32,1 (C18), 30,5 (C19), 29,8 (C20, C21), 29,8 (C22, C23), 29,7 (C24), 29,5 (C25), 28,9 (C7), 26,3 (C26), 22,8 (C27), 15,8 (C8), 14,2 (C28).

**Elementaranalyse:** Ber.: C, 76,34; H, 11,48; N, 3,71; gef.: C, 76,33; H, 11,64; N, 3,43;

**HRMS:** (ESI<sup>+</sup>, m/z) ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{NO}_2$  [M+H]<sup>+</sup>: 378,33666; gef.: 378,33690.

**Beispiel 4**

25 Herstellung von N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-tetradecyloxyphenyl)methanamin-N-oxid (4)





Stufe 1:

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 1.

Stufe 2:

- 5 Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass 1-Bromtetradecan anstelle von 1-Bromoctan eingesetzt wurde, wobei N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-tetradecyloxyphenyl)methanamin als viskoses, gelbes Öl erhalten wurde.

*Variante 2.1:*

Ausbeute: 1,91 g; 96,1 % d.Th.

10 *Variante 2.2:*

Ausbeute: 1,85 g; 91,1 % d.Th.

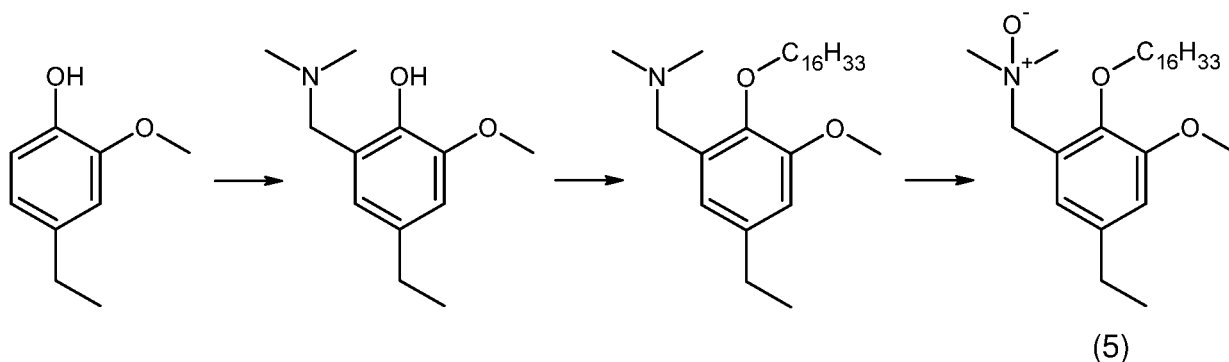
Stufe 3:

- 15 Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass nur 2 mmol N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-tetradecyloxyphenyl)methanamin eingesetzt wurden, wobei die Titelverbindung (4) als klares, gelbes Öl erhalten wurde (Ausbeute: 0,80 g; 94,3 % d.Th.).

20 **<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta_{\text{H}}$  (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6,89 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H, C3), 6,80 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H, C5), 4,55 (s, 2H, C12), 3,93 (t,  $J = 6,9, 6,9$  Hz, 2H, C17), 3,85 (s, 3H, C11), 3,19 (s, 6H, C14, C15), 2,60 (q,  $J = 7,6, 7,6, 7,6$  Hz, 2H, C7), 1,76 (p,  $J = 7,1, 7,1, 7,1, 7,1$  Hz, 2H, C18), 1,40 (p,  $J = 7,3, 7,3, 6,9, 6,9$  Hz, 2H, C19), 1,34-1,19 (m, 23H, C18, C20-C29), 0,86 (t,  $J = 7,0, 7,0$  Hz, 3H, C30). **<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta_{\text{C}}$  (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 152,6 (C6), 145,9 (C1), 140,4 (C4), 124,6 (C3), 123,7 (C2), 114,0 (C5), 74,0 (C17), 70,2 (C12), 57,2 (C14, C15), 55,9 (C11), 32,0 (C18), 30,4 (C19), 29,8 (C20, C21), 29,8 (C22, C23), 29,8 (C24), 29,7 (C25), 29,5 (C26), 29,5 (C27), 28,7 (C7), 26,1 (C28), 22,8 (C29), 15,7 (C8), 14,2 (C30). **HRMS:** (ESI<sup>+</sup>, m/z) ber. für C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>NO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 422,36287; gef.: 422,36323.

**Beispiel 5**

Herstellung von N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-2-hexadecyloxy-3-methoxyphenyl)methanamin-N-oxid (5)

Stufe 1:

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 1.

Stufe 2:

- 10 Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass 1-Bromhexadecan anstelle von 1-Bromoctan eingesetzt wurde, wobei N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-2-hexadecyloxy-3-methoxyphenyl)methanamin als viskoses, gelbes Öl erhalten wurde.

*Variante 2.1:*

Ausbeute: 2,00 g; 94,0 % d.Th.

- 15 *Variante 2.2:*

Ausbeute: 2,11 g; 97,4 % d.Th.

Stufe 3:

- 20 Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass nur 2 mmol N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-2-hexadecyloxy-3-methoxyphenyl)methanamin eingesetzt wurden, wobei die Titelverbindung (5) als klares, gelbes Öl erhalten wurde (Ausbeute: 0,87 g; 97,0 % d.Th.).

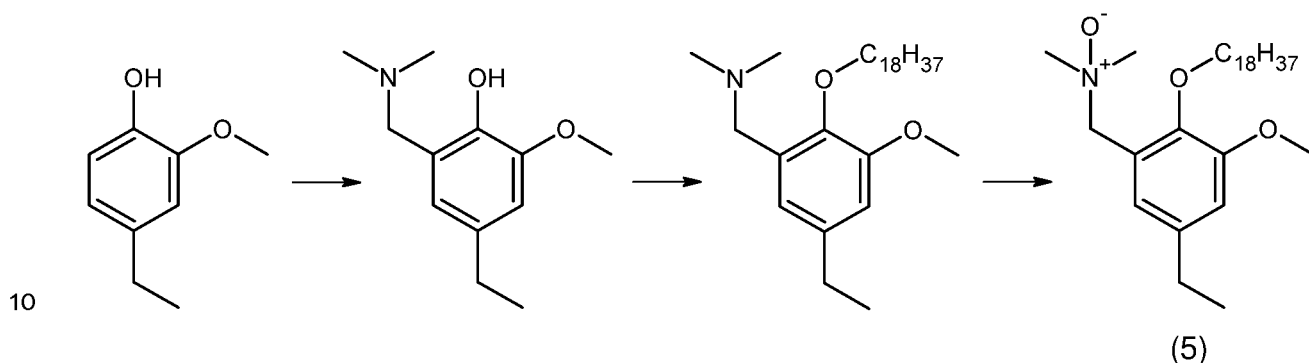
- 25 **<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta_{\text{H}}$  (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6,90 (d,  $J = 1,9$  Hz, 1H, C3), 6,81 (d,  $J = 1,9$  Hz, 1H, C5), 4,53 (s, 2H, C11), 3,94 (t,  $J = 6,9, 6,9$  Hz, 2H, C17), 3,86 (s, 3H, C11), 3,18 (s, 6H, C14, C15), 2,62 (q,  $J = 7,6, 7,6, 7,6$  Hz, 2H, C7), 1,77 (p,  $J = 7,1, 7,1, 7,1, 7,1$  Hz, 2H, C18), 1,41 (p,  $J = 7,3, 7,3, 6,9, 6,9$  Hz, 2H, C19), 1,36-1,20 (m, 29H, C8, C20-C31), 0,87 (t,  $J = 6,9, 6,9$  Hz, 3H, C32). **<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta_{\text{C}}$  (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 152,7 (C6),



146,0 (C1), 140,4 (C4), 124,5 (C3), 123,9 (C2), 114,0 (C5), 74,0 (C17), 70,5 (C12), 57,5 (C14, C15), 55,9 (C11), 32,1 (C18), 30,4 (C19), 29,8 (C20), 29,8 (C21, C22), 29,8 (C23, C24), 29,8 (C25), 29,7 (C26), 29,6 (C27), 29,5 (C28), 28,7 (C29) (C7), 26,1 (C30), 22,8 (C31), 15,7 (C8), 14,3 (C32). **HRMS:** (ESI<sup>+</sup>, m/z) ber. für C<sub>28</sub>H<sub>52</sub>NO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 450,39417; gef.: 450,39428.

### Beispiel 6

Herstellung von N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-octadecyloxyphenyl)methanamin-N-oxid (6)



#### Stufe 1:

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 1.

15 

#### Stufe 2:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass 1-Bromooctadecan anstelle von 1-Bromooctan eingesetzt wurde, wobei N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-octadecyloxyphenyl)methanamin als viskoses, gelbes Öl (Variante 2.1; Ausbeute: 2,06 g; 91,0 % d.Th.) bzw. als weißer, wachsartiger Feststoff (Variante 2.2; Ausbeute: 2,00 g; 86,3 % d.Th.) erhalten wurde.

20

#### Stufe 3:

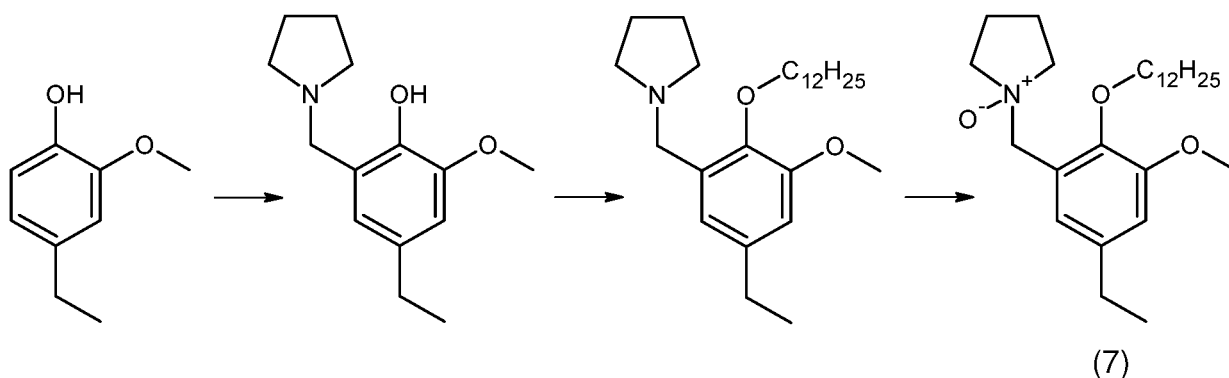
Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass nur 2 mmol N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-octadecyloxyphenyl)methanamin eingesetzt und 0,5 ml MeOH zur Erhöhung der Löslichkeit zugesetzt wurden, wobei die Titelverbindung (6) als weißer, wachsartiger Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 0,916 g; 95,9 % d.Th.).

25

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta_{\text{H}}$  (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6,91 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H, C3), 6,82 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H, C5), 4,56 (s, 2H, C12), 3,95 (t,  $J = 6,9, 6,9$  Hz, 2H, C17), 3,86 (s, 3H, C11), 3,19 (s, 6H, C14, C15), 2,62 (q,  $J = 7,6, 7,6, 7,6$  Hz, 2H, C7), 1,77 (p,  $J = 7,1, 7,1, 7,1, 7,1$  Hz, 2H, C18), 1,41 (p,  $J = 7,2, 7,2, 6,9, 6,9$  Hz, 2H, C19), 1,36-1,19 (m, 30H, C8, C20-5 C33), 0,87 (t,  $J = 7,0, 7,0$  Hz, 3H, C34). **<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta_{\text{C}}$  (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 152,7 (C6), 146,0 (C1), 140,4 (C4), 124,5 (C3), 123,7 (C2), 114,0 (C5), 74,0 (C17), 70,3 (C12), 57,3 (C14, C15), 55,9 (C11), 32,1 (C18), 30,4 (C19), 29,8 (C20, C21, C22, C23), 29,8 (C24, C25, C26, C27), 29,8 (C28), 29,7 (C29), 29,6 (C30), 29,5 (C31), 28,7 (C7), 26,1 (C32), 22,8 (C33), 15,7 (C8), 14,3 (C34). **HRMS:** (ESI<sup>+</sup>, m/z) ber. für C<sub>30</sub>H<sub>56</sub>NO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 478,42547; gef.: 478,42540.

### Beispiel 7

Herstellung von 1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)pyrrolidin-1-oxid (7)



#### Stufe 1:

Eine wässrige Lösung von 4-Ethylguajacol (4,56 g, 30 mmol) wurde binnen 15 min unter konstantem Rühren zu einer wässrigen Lösung (10 ml) von Pyrrolidin (2,21 g, 31 mmol) in einem Eiswasserbad zugetropft. Dazu wurde Paraformaldehyd (1,35 g, 45 mmol) in Aliquoten von jeweils 0,5 g alle 10 min zugesetzt und 3 h lang im Eiswasserbad und danach 72 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 5x mit 25 ml Petrolether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 5x mit 4 ml Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer im Vakuum eingengt, wonach der Rückstand im Vakuumexsikkator vollständig getrocknet wurde. Das aminomethylierte Zwischenprodukt, 4-Ethyl-6-methoxy-2-(pyrrolidinomethyl)phenol, wurde als viskoses, hellgelbes Öl erhalten (Ausbeute: 6,50 g; 92,1 % d.Th.).

Stufe 2:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, Variante 2.1, außer dass 1-Bromdodecan anstelle von 1-Bromoctan eingesetzt wurde, wobei 1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)pyrrolidin als leicht gelbliches Öl erhalten wurde (Ausbeute: 1,93 g; 97,6 % d.Th.).

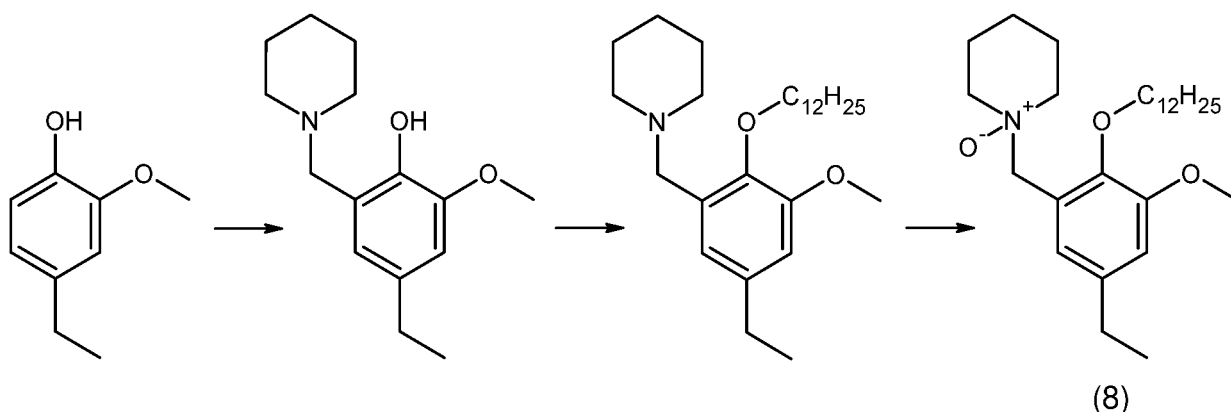
Stufe 3:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass nur 2 mmol 1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)pyrrolidin eingesetzt wurden, wobei die Titelverbindung (7) als klares, gelbes Öl erhalten wurde (Ausbeute: 0,80 g; 95,5 % d.Th.).

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 6,94 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H, 2), 6,76 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H, 4), 4,64 (s, 2H, 12), 3,91 (t,  $J = 6,9$  Hz, 2H, 19), 3,83 (s, 3H, 9), 3,50-3,21 (m, 4H, 14', 17'), 2,58 (q,  $J = 7,6$  Hz, 2H, 10), 2,49-2,34 (m, 2H, 20), 1,87-1,69 (m, 4H, 15'', 16''), 1,37-1,15 (m, 21H, 11, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29), 0,85 (t,  $J = 6,9$  Hz, 3H, 30). **<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta_{\text{C}}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 152,5 (5), 145,7 (6), 140,2 (3), 125,1 (2), 124,3 (1), 113,4 (4), 73,9 (19), 65,5 (14, 17), 65,5, (12), 55,8 (9), 32,0 (20), 30,3 (21), 29,7 (22, 23), 29,7 (24, 25), 29,7 (26), 29,5 (27), 29,4 (28), 28,6 (10), 26,1, 22,8, (15, 16), 21,3 (29), 15,6 (11), 14,2 (30). **HRMS:** (ESI<sup>+</sup>, m/z) ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{NO}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 420,34777; gef.: 420,347257.

Beispiel 8

Herstellung von 1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)piperidin-1-oxid (8)



25

Stufe 1:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 7, außer dass Piperidin (2,64 g, 31 mmol) anstelle von Pyrrolidin eingesetzt wurde, wobei 4-Ethyl-6-methoxy-2-(piperidinomethyl)phenol als leicht gelbliches Öl erhalten wurde (Ausbeute: 7,06 g; 94,4 % d.Th.).

Stufe 2:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, Variante 2.1, außer dass 10 mmol 4-Ethyl-6-methoxy-2-(piperidinomethyl)phenol und 1-Bromdodecan statt 1-Bromoctan eingesetzt wurden, wobei 1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)piperidin als leicht gelbliches Öl erhalten wurde (Ausbeute: 3,93 g; 94,1 % d.Th.).

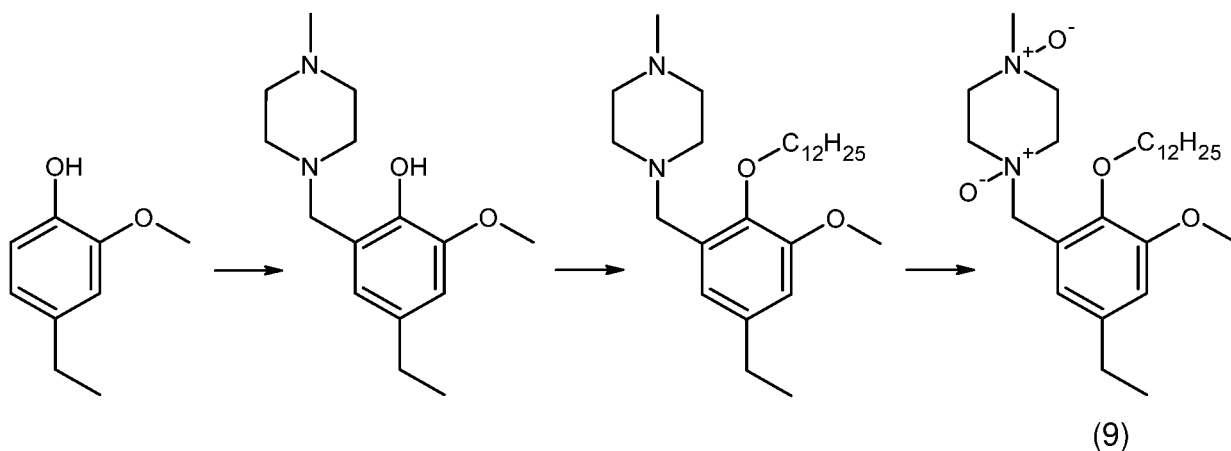
Stufe 3:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass 5 mmol 1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)piperidin eingesetzt wurden, wobei die Titelverbindung (8) als klares, gelbes Öl erhalten wurde (Ausbeute: 2,10 g; 96,8 % d.Th.).

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6,99 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H), 6,79 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H), 4,50 (s, 2H), 3,92 (t,  $J = 6,9$  Hz, 2H), 3,85 (s, 3H), 3,29 (d,  $J = 11,8$  Hz, 2H), 3,04 (td,  $J = 12,2, 3,1$  Hz, 2H), 2,61 (q,  $J = 7,6$  Hz, 2H), 2,47-2,26 (m, 2H), 1,85-1,02 (m, 28H), 0,87 (t,  $J = 7,0, 6,2$  Hz, 3H). **<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta_{\text{C}}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 152,4, 146,0, 140,1, 125,3, 123,5, 113,5, 74,0, 70,6, 63,7, 55,8, 32,0, 30,4, 29,8, 29,8, 29,8, 29,6, 29,5, 28,7, 26,2, 22,8, 22,0, 20,6, 15,6, 14,2. **HRMS:** (ESI<sup>+</sup>,  $m/z$ ) ber. für C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>NO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 434,36342; gef.: 434,362833.

**Beispiel 9**

Herstellung von 1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)-4-methylpiperazin-1,4-dioxid (9)



5

**Stufe 1:**

Eine wässrige Lösung von 4-Ethylguajacol (3,04 g, 20 mmol) wurde binnen 15 min unter konstantem Rühren zu einer wässrigen Lösung (5 ml) von 1-Methylpiperazin (2,64 g, 30 mmol) in einem Eiswasserbad zugetropft. Dazu wurde eine 37-gew.-%ige wässrige Formaldehyd-Lösung (0,90 g, 30 mmol) in Aliquoten von jeweils 0,1 g alle 10 min zugesetzt und 3 h lang im Eiswasserbad und danach 9 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert und erneut in 45 ml Et<sub>2</sub>O gelöst. Die Lösung wurde 5x mit 5 ml Wasser gewaschen und danach am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeeengt, wobei das aminomethylierte Zwischenprodukt, 4-Ethyl-6-methoxy-2-(4-methylpiperazinomethyl)phenol, als weißes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,65 g; 31,1 % d.Th.).

15

**Stufe 2:**

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, Variante 2.2, außer dass 1-Bromdodecan statt 1-Bromoctan eingesetzt wurde, wobei 1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)-4-methylpiperazin als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 0,28 g; 12,9 % d.Th.).

20

**Stufe 3:**

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass 0,125 mmol 1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)-4-methylpiperazin eingesetzt wurden, wobei die

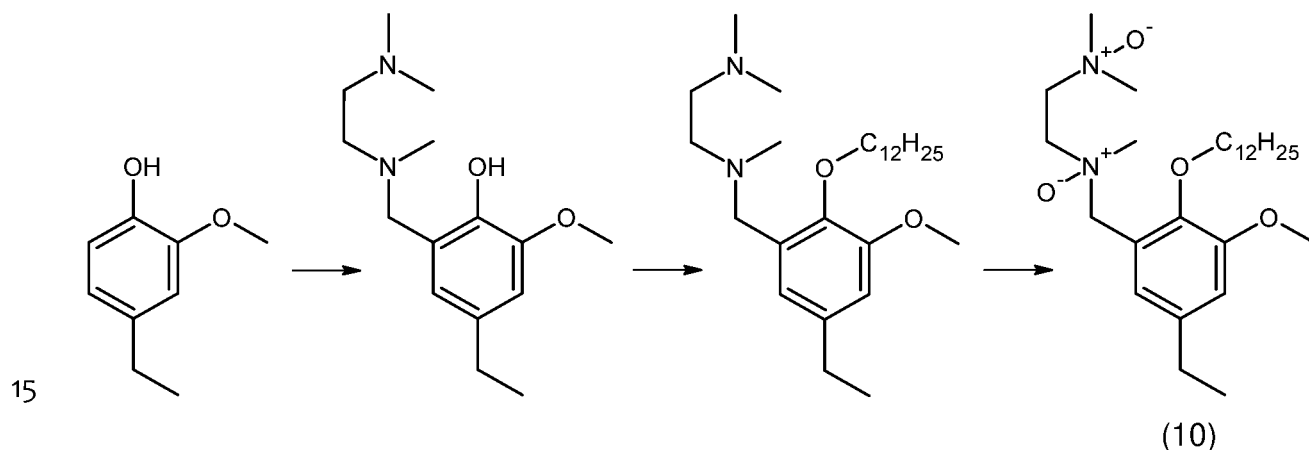
25

Titelverbindung (9) als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 0,058 g; 99,9 % d.Th.).

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6,97 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H), 6,79 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H), 4,46 (s, 2H), 4,39-4,18 (m, 4H), 3,95 (t,  $J = 7,0, 7,0$  Hz, 2H), 3,83 (s, 3H), 3,25 (s, 3H), 3,01 (dd,  $J = 15,4, 9,6$  Hz, 4H), 2,60 (q,  $J = 7,6, 7,6, 7,6$  Hz, 2H), 1,81-1,68 (m, 2H), 1,45-1,13 (m, 22H), 0,85 (d,  $J = 6,8$  Hz, 3H). **<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta_{\text{C}}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 152,2, 145,8, 140,3, 125,4, 121,6, 114,4, 74,0, 69,3, 60,0, 59,1, 57,8, 55,8, 32,0, 29,9, 29,8, 29,8, 29,7, 29,5, 29,4, 28,6, 25,8, 22,8, 15,5, 14,2. **HRMS:** (ESI<sup>+</sup>, m/z) ber. für C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 465,368684; gef.: 465,367767.

### Beispiel 10

Herstellung von N,N-Dimethyl-N'-(2-dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)-N'-methyl-ethan-1,2-diamin-di-N-oxid (10)



#### Stufe 1:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 7, außer dass N,N,N'-Trimethylethan-1,2-diamin (3,07 g, 30 mmol) anstelle von Pyrrolidin eingesetzt wurde, wobei 2-(2-Dimethylaminoethyl)aminomethyl-4-ethyl-6-methoxyphenol als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 4,59 g; 86,3 % d.Th.).

#### Stufe 2:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, Variante 2.2, außer dass 1-Bromdodecan statt 1-Bromoctan eingesetzt wurde, wobei N,N-Dimethyl-N'-(2-Dodecyloxy-

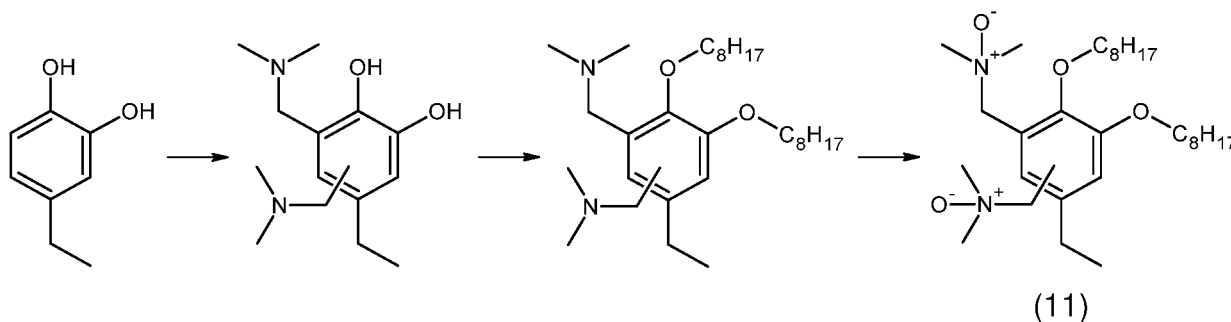
5-ethyl-3-methoxybenzyl)-N'-methylethan-1,2-diamin als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,17 g; 53,8 % d.Th.).

### Stufe 3:

- 5 Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass 1 mmol N,N-Dimethyl-N'-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)-N'-methylethan-1,2-diamin eingesetzt wurde, wobei die Titelverbindung (10) als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 0,97 g; 69,0 % d.Th.).
- 10  $^1\text{H-NMR } \delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 6,95 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H), 6,80 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H), 4,49 (d,  $J = 12,4$  Hz, 1H), 4,36 (d,  $J = 12,4$  Hz, 1H), 4,07-3,92 (m, 2H), 3,91-3,79 (m, 3+3H), 3,67 (q,  $J = 7,0, 7,0, 7,0$  Hz, 1H), 3,33-3,17 (m, 6H), 3,04 (s, 3H), 2,70-2,56 (m, 2H), 1,75 (dd,  $J = 10,8, 4,7$  Hz, 2H), 1,45-1,35 (m, 2H), 1,35-1,17 (m, 28H), 0,85 (t,  $J = 6,9$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C-NMR } \delta_{\text{C}}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 152,6, 146,0, 140,4, 124,2, 114,1, 74,0, 64,6,
- 15 55,9, 32,0, 30,4, 29,8, 29,7, 29,6, 29,5, 28,7, 26,1, 22,8, 15,7, 14,2.

### Beispiel 11

- Herstellung von 1,1'-(2,3-Dioctyloxy-5-ethyl-1,4-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) und 1,1'-(2,3-Dioctyloxy-5-ethyl-1,6-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) (11)
- 20



### Stufe 1:

- Eine wässrige Lösung von 4-Ethylbrenzcatechin (1,0 g, 7,24 mmol) wurde binnen 15 min unter konstantem Rühren und unter Argon-Atmosphäre zu einer 40-gew.-%igen wässrigen Lösung von Dimethylamin (0,98 g, 21,7 mmol) in einem Eiswasserbad zugetropft. Dazu wurden 10 ml einer 37-gew.-%igen wässrigen Formaldehyd-Lösung (0,65 g, 21,7 mmol) in 5 Aliquoten alle 10 min zugesetzt und 2 h lang im Eiswasserbad
- 25

und danach 58 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 5x mit 10 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden 5x mit 5 ml Wasser gewaschen und danach am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeeengt, wonach der Rückstand im Vakuumexsikkator vollständig getrocknet wurde, wobei ein Gemisch der doppelt aminomethylierten Zwischenprodukte, 3,4- und 3,6-Bis(dimethylaminomethyl)-5-ethylbrenzcatechin, als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,20 g; 65,5 % d.Th.).

### Stufe 2:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, Variante 2.2, außer dass sie unter Argon-Atmosphäre 12 h lang durchgeführt wurde und bei der Flash-Chromatographie die Elution mit einem Petrolether/Ethylacetat-Gradienten erfolgte, wobei ein Gemisch aus 1,1'-(2,3-Dioctyloxy-5-ethyl-1,4-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin) und 1,1'-(2,3-Dioctyloxy-5-ethyl-1,6-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin) als gelbes Öl erhalten wurde (Ausbeute: 0,15 g; 12,3 % d.Th.).

**<sup>1</sup>H-NMR:** δ<sub>H</sub> (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,91 (s, 1H), 3,92 (dt, *J* = 8,2, 6,7 Hz, 4H), 3,40 (d, *J* = 7,1 Hz, 4H), 2,71 (q, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,24 (d, *J* = 6,6 Hz, 12H), 1,75 (dt, *J* = 8,3, 6,3 Hz, 4H), 1,53-1,39 (m, 4H), 1,36-1,25 (m, 18H), 1,19 (t, *J* = 7,5 Hz, 3H), 0,94-0,83 (m, 6H). **<sup>13</sup>C-NMR:** δ<sub>C</sub> (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 151,5, 148,9, 139,9, 131,4, 129,7, 125,3, 73,4 (d, *J* = 2,2 Hz), 58,2, 54,2, 45,7, 32,0, 30,7 (d, *J* = 2,0 Hz), 29,7, 29,5, 26,4 (d, *J* = 1,5 Hz), 25,3, 22,8, 15,7, 14,3. **Elementaranalyse:** Ber.: C, 75,57; H, 11,84; N, 5,88; gef.: C, 75,34; H, 11,85; N, 5,56; **HRMS:** (ESI<sup>+</sup>, *m/z*) ber. für C<sub>30</sub>H<sub>57</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 477,4420; gef.: 477,441284.

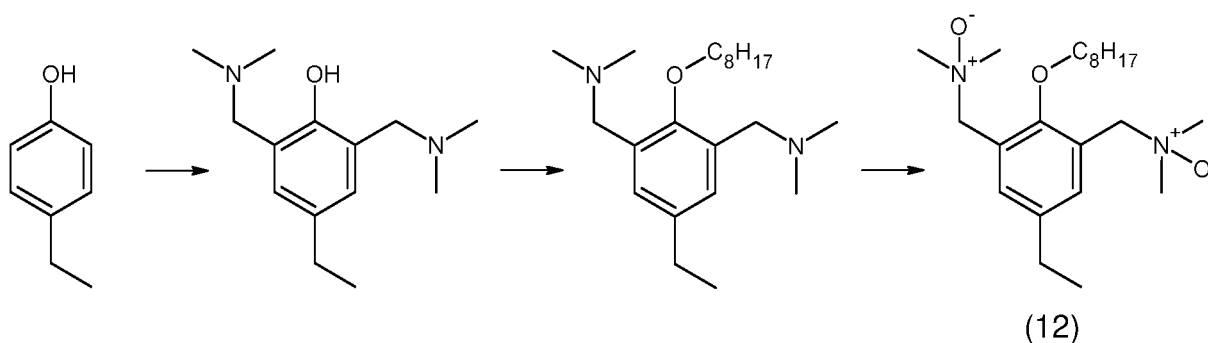
### Stufe 3:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass 0,25 mmol des Amin-Gemischs eingesetzt wurden, wobei jedoch die Titelverbindungen (11) aufgrund von Nebenreaktionen im Gemisch mit mehreren Nebenprodukten anfielen. Die Optimierung dieser Oxidationsreaktion ist derzeit Gegenstand der Forschung der Erfinder.



**Beispiel 12**

Herstellung von 1,1'-(5-Ethyl-2-octyloxy-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) (12)



5

**Stufe 1:**

Eine wässrige Lösung von 4-Ethylphenol (6,11 g, 50 mmol) wurde binnen 15 min unter konstantem Rühren und zu einer 40-gew.-%igen wässrigen Lösung von Dimethylamin (6,76 g, 150 mmol) in einem Eiswasserbad zugetropft. Dazu wurde Paraformaldehyd (4,50 g, 150 mmol) in Aliquoten von jeweils 1,5 g alle 10 min zugesetzt und 2 h lang im Eiswasserbad und danach 58 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 5x mit 25 ml Petrolether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden 5x mit 4 ml Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeeengt, wonach der Rückstand im Vakuumexsikkator vollständig getrocknet wurde. Das doppelt aminomethylierte Zwischenprodukt, 2,6-Bis-(dimethylaminomethyl)-4-ethylphenol, wurde als viskoses klares Öl erhalten (Ausbeute: 11,02 g; 93,3 % d.Th.).

15

**Stufe 2:**

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, Variante 2.2, außer dass das KOH in zwei Portionen (je 0,28 g zu Beginn und nach 2 h) zugesetzt wurde und bei der Flash-Chromatographie die Elution mit einem Petrolether/Ethylacetat-Gradienten erfolgte, wobei 1,1'-(5-Ethyl-2-octyloxy-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin) als gelbes Öl erhalten wurde (Ausbeute: 1,54 g; 8,6 % d.Th.).

20

**Stufe 3:**

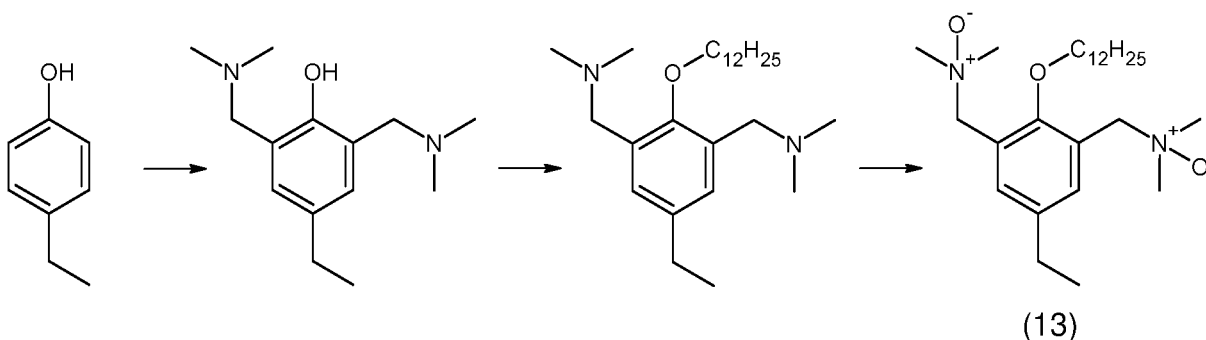
Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, wobei die Titelverbindung (12) als viskoses, klares, gelbes Öl erhalten wurde (Ausbeute: 1,12 g; 97,9 % d.Th.).

25

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7,51 (s, 2H, C2, C4), 4,48 (s, 4H, C8, C11), 3,71 (t,  $J = 6,8, 6,8$  Hz, 2H, C19), 3,16 (s, 12H, C13, C14, C16, C17), 2,67-2,54 (m, 2H, C9), 1,89-1,76 (m, 2H, C20), 1,45-1,34 (m, 2H, C21), 1,33-1,04 (m, 14H, C10, C22-C25), 0,85 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H, C26). **<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta_{\text{C}}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 156,4 (C6), 141,1 (C3), 136,7 (C1, C5), 124,0 (C2, C4), 69,4 (C8, C11), 57,6 (C13, C14, C16, C17), 31,9 (C20), 30,4 (C21), 29,5 (C22), 29,3 (C23), 28,0 (C9), 26,2 (C24), 22,7 (C25), 15,3 (C10), 14,2 (C26). **HRMS:** (ESI<sup>+</sup>,  $m/z$ ) ber. für C<sub>22</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 381,31172; gef.: 381,310922.

### Beispiel 13

Herstellung von 1,1'-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) (13)



#### Stufe 1:

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 12.

#### Stufe 2:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, Variante 2.2, außer dass 1-Bromdodecan anstelle von 1-Bromoctan eingesetzt wurde, das KOH in zwei Portionen (je 0,28 g zu Beginn und nach 2 h) zugesetzt wurde und bei der Flash-Chromatographie die Elution mit einem Petrolether/Ethylacetat-Gradienten erfolgte, wobei 1,1'-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin) als gelbes Öl erhalten wurde (Ausbeute: 1,53 g; 75,7 % d.Th.).

#### Stufe 3:

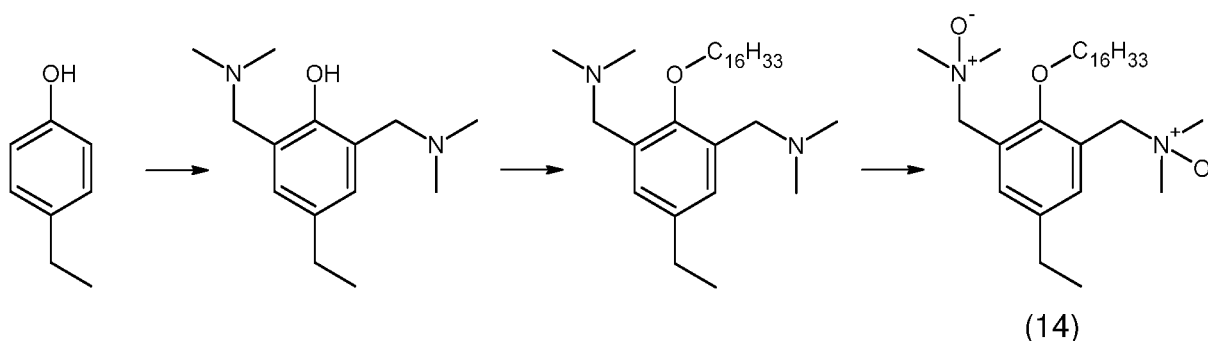
Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass nur 2,5 mmol 1,1'-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin) eingesetzt wurden,

wobei die Titelverbindung (13) als cremefarbener, wachsartiger Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 0,70 g; 96,1 % d.Th.).

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7,53 (s, 2H, C2, C4), 4,49 (s, 4H, C8, C11), 3,74 (t, J = 6,8 Hz, 2H, C19), 3,19 (s, 12H, C13, C14, C16, C17), 2,64 (q, J = 7,6 Hz, 2H, C9), 1,84 (t, J = 7,4 Hz, 2H, C20), 1,46-1,37 (m, 2H, C21), 1,32-1,17 (m, 22H, C10, C22-C29), 0,87 (t, J = 6,9 Hz, 3H, C30). **<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta_{\text{C}}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 156,4 (C6), 141,2 (C3), 136,8 (C1, C5), 123,9 (C2, C4), 69,4 (C8, C11), 57,6 (C13, C14, C16, C17), 32,0 (C20), 30,5 (C21), 29,8 (C22, C24, C25), 29,6 (C26), 29,5 (C27), 28,1 (C9), 26,3 (C28), 22,8 (C29), 15,4 (C10), 14,3 (C30). **HRMS:** (ESI+, m/z) ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{NO}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 437,37432; gef.: 437,373256.

### Beispiel 14

Herstellung von 1,1'-(5-Ethyl-2-hexadecyloxy-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) (14)



#### Stufe 1:

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 12.

#### Stufe 2:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 13, außer dass 1-Bromhexadecan anstelle von 1-Bromdodecan eingesetzt wurde, wobei 1,1'-(5-Ethyl-2-hexadecyloxy-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin) als gelbes Öl erhalten wurde (Ausbeute: 1,57 g; 68,1 % d.Th.).

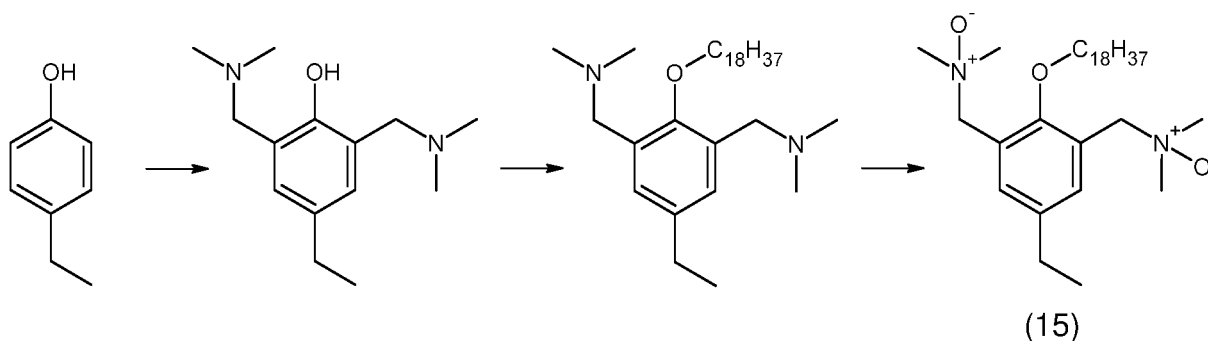
Stufe 3:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 13, wobei die Titelverbindung (14) als cremefarbener, wachsartiger Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 1,20 g; 97,2 % d.Th.).

5 **<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7,54 (s, 2H, C2, C4), 4,50 (s, 4H, C8, C11), 3,74 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2H, C19), 3,17 (s, 12H, C13, C14, C16, C17), 2,65 (q,  $J = 7,5$  Hz, 2H, C9), 1,88-1,82 (m, 2H, C20), 1,48-1,39 (m, 2H, C21), 1,30-1,21 (m, 29H, C10, C22-C33), 0,86 (t,  $J = 7,0$  Hz, 3H, C34). **<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta_{\text{C}}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 156,4 (C6), 141,2 (C3),  
10 136,7 (C1, C5), 124,2 (C2, C4), 69,6 (C8, C11), 57,8 (C13, C14, C16, C17), 32,0 (C20), 30,5 (C21), 30,0-29,3 (m) (C22-C31), 28,1 (C9), 26,3 (C32), 22,8 (C33), 15,4 (C10), 14,3 (C34). **HRMS:** (ESI<sup>+</sup>, m/z) ber. für C<sub>30</sub>H<sub>57</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 493,43692; gef.: 493,436311.

15 Beispiel 15

Herstellung von 1,1'-(5-Ethyl-2-octadecyloxy-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) (15)

20 Stufe 1:

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 12.

Stufe 2:

25 Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 13, außer dass 1-Bromoctadecan anstelle von 1-Bromdodecan eingesetzt wurde, wobei 1,1'-(5-Ethyl-2-octadecyloxy-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin) als cremefarbener, wachsartiger Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 1,61 g; 66,0 % d.Th.).

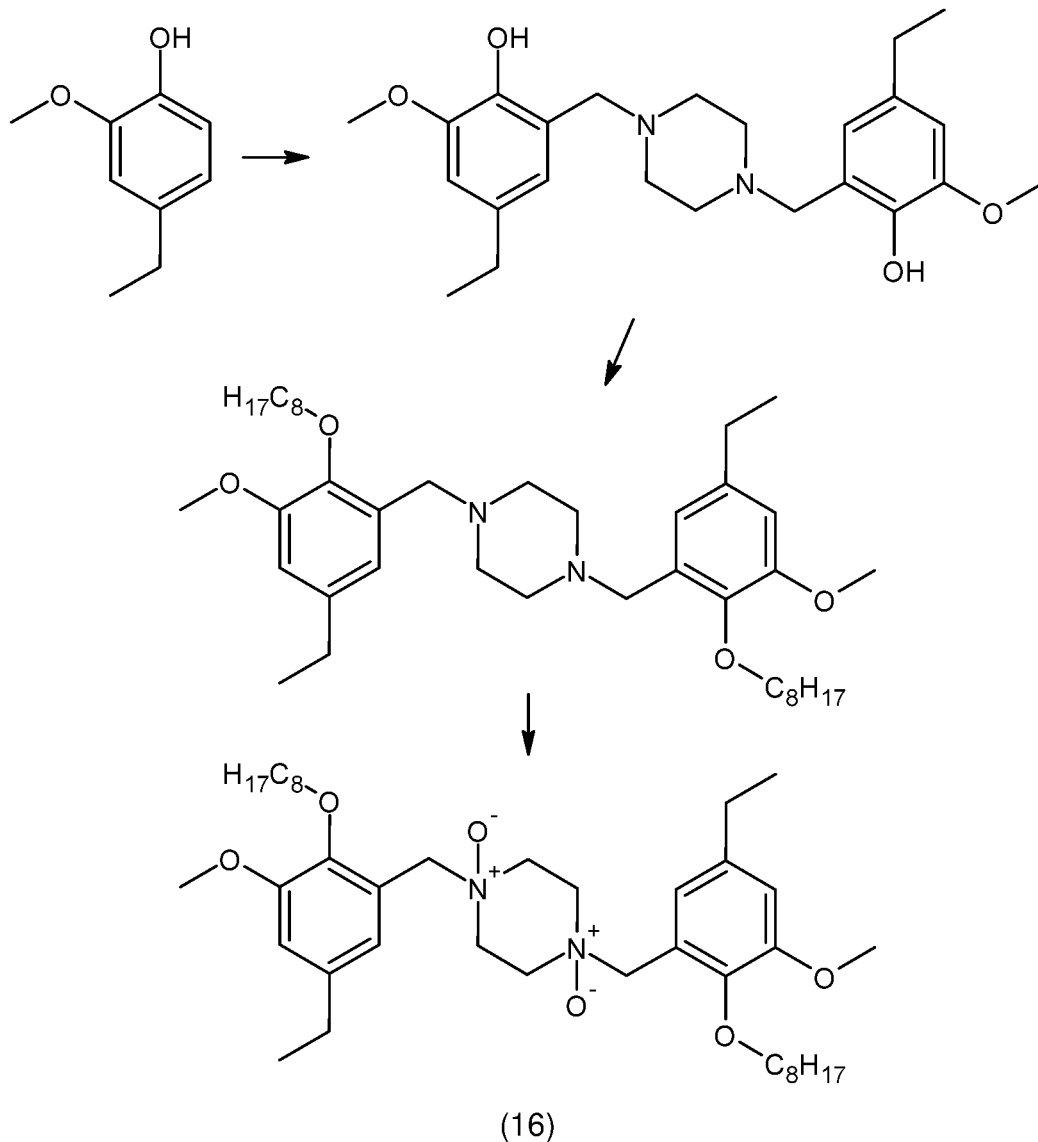
Stufe 3:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 13, wobei die Titelverbindung (15) als gelblicher, wachsartiger Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 1,00 g; 96,2 % d.Th.).

- 5 **<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7,51 (s, 2H, C2, C4), 4,40 (s, 4H, C8, C11), 3,72 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2H, C19), 3,08 (s, 12H, C13, C14, C16, C17), 2,65 (q,  $J = 7,7$  Hz, 2H, C9), 1,88-1,77 (m, 2H, C20), 1,45-1,36 (m, 2H, C21), 1,26-1,18 (m, 33H, C10, C22-C35), 0,84 (t,  $J = 7,0$  Hz, 3H, C36). **<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta_{\text{C}}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 156,2 (C6), 141,2 (C3), 136,3 (C1, C5), 124,6 (C2, C4), 70,2 (C8, C11), 58,1 (C13, C14, C16, C17), 32,0 (C20),  
10 30,5 (C21), 29,9-29,6 (m) (C22-C31), 29,5 (C32), 29,4 (C33), 28,1 (C9), 26,2 (C34), 22,8 (C35), 15,3 (C10), 14,2 (C36). **HRMS:** (ESI<sup>+</sup>, m/z) ber. für C<sub>32</sub>H<sub>61</sub>NO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 521,46822; gef.: 521,467246.

**Beispiel 16**

Herstellung von 1,4-Bis(5-ethyl-3-methoxy-2-octyloxybenzyl)piperazin-1,4-dioxid (16)

5 **Stufe 1:**

Eine wässrige Lösung von 4-Ethylguajacol (3,04 g, 20 mmol) wurde binnen 15 min unter konstantem Rühren zu einer wässrigen Lösung (10 ml) von Piperazin (1,29 g, 15 mmol) in einem Eiswasserbad zugetropft. Dazu wurde eine 37-gew.-%ige wässrige Formaldehyd-Lösung (0,90 g, 30 mmol) in Aliquoten von jeweils 0,1 g alle 10 min zuge-  
 10 gesetzt und 3 h lang im Eiswasserbad und danach 9 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert (Glasfritte, Porosität 4), in 10 ml Petrolether aufgeschlämmt und mittels Ultraschall vermischt, danach abzentrifugiert und im Vakuumexsikkator vollständig getrocknet, wobei das dimere Zwi-

schenprodukt, 6,6'-(Piperazin-1,4-dimethylen)-bis(4-ethyl-2-methoxyphenol), in Form von weißen Nadeln erhalten wurde (Ausbeute: 3,40 g; 82,1 % d.Th.).

Stufe 2:

- 5 Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, Variante 2.2, außer dass 2,12 g (11 mmol) 1-Bromooctan und 40 ml 2-MeTHF als Lösungsmittel eingesetzt wurden und bei der Flash-Chromatographie die Elution mit einem Petrolether/Ethylacetat-Gradienten erfolgte, wobei 1,4-Bis(5-ethyl-3-methoxy-2-octyloxybenzyl)piperazin als weißes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,45 g; 45,4 % d.Th.).

10

Stufe 3:

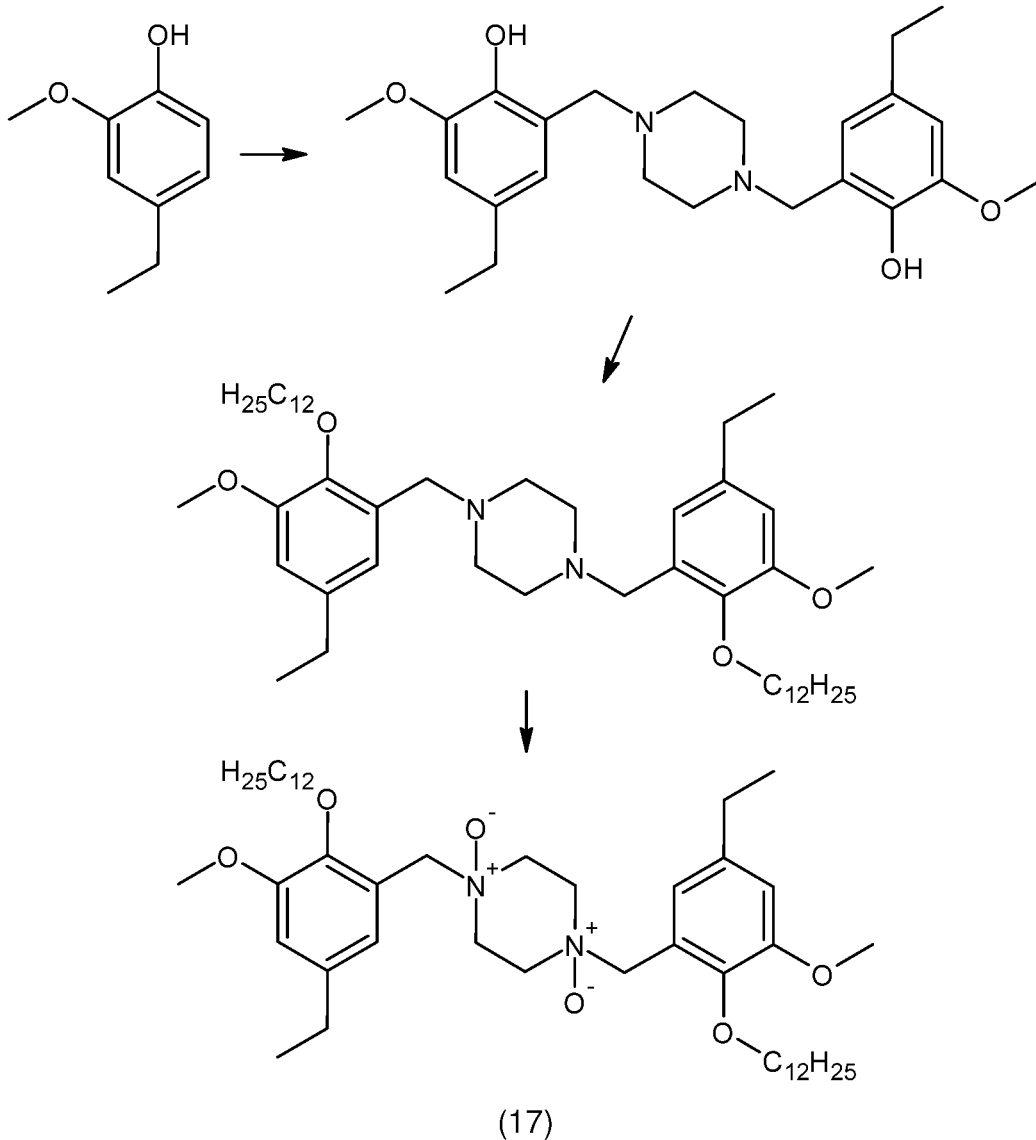
- Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, außer dass nur 1 mmol 1,4-Bis(5-ethyl-3-methoxy-2-octyloxybenzyl)piperazin und Ameisensäuremethylester (15 ml) als zusätzliches Lösungsmittel eingesetzt wurden, wobei die Titelverbindung (16) als weißer, wachsartiger Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 0,21 g; 31,6 % d.Th.).

15

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6,94 (d,  $J = 2,0$  Hz, 2H), 6,77 (d,  $J = 2,0$  Hz, 2H), 4,45 (s, 4H), 4,28 (d,  $J = 8,3$  Hz, 4H), 3,93 (t,  $J = 7,0$  Hz, 4H), 3,82 (s, 6H), 3,02 (d,  $J = 8,1$  Hz, 4H), 2,59 (q,  $J = 7,6$  Hz, 4H), 1,74 (q,  $J = 7,0$  Hz, 4H), 1,44-1,15 (m, 26H), 0,93-  
20 0,82 (m, 6H). **<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta_{\text{C}}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 152,4, 139,8, 125,2, 122,4, 114,1, 73,7, 58,6, 55,9, 32,0, 30,4, 29,5, 29,4, 28,6, 26,0, 22,8, 15,4, 14,3. **HRMS:** (ESI<sup>+</sup>, m/z) ber. für C<sub>40</sub>H<sub>67</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 671,49991; gef.: 671,498929.

**Beispiel 17**

Herstellung von 1,4-Bis(2-dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)piperazin-1,4-dioxid (17)



5

**Stufe 1:**

Die Synthese und das Produkt waren identisch mit Beispiel 16.

**Stufe 2:**

- 10 Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 16, außer dass 1-Bromdodecan anstelle von 1-Bromoctan eingesetzt wurde, wobei 1,4-Bis(2-dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)piperazin als weißes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,61 g; 79,6 % d.Th.).



**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta_{\text{H}}$  (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6,77 (2 H, d, *J* 2,0), 6,63 (2 H, d, *J* 2,0), 3,89 (4 H, t, *J* 6,8), 3,82 (6 H, s), 3,52 (4 H, s), 2,66-2,32 (12 H, m), 1,75 (4 H, p, *J* 6,9), 1,48-1,40 (4 H, m), 1,37-1,23 (36 H, m), 1,22 (6 H, t, *J* 7,6), 0,88 (6 H, t, *J* 7,0). **<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta_{\text{C}}$  (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 152,7, 145,2, 139,5, 131,8, 121,9, 110,9, 73,6, 56,8, 55,9, 53,4, 32,1, 30,5, 29,9-29,8 (m), 29,7, 29,5, 28,9, 26,3, 22,8, 15,8, 14,3. **Elementaranalyse:** Ber.: C, 76,75; H, 11,00; N, 3,73; gef.: C, 76,18; H, 10,51; N, 3,67; **HRMS:** (ESI<sup>+</sup>, *m/z*) ber. für C<sub>48</sub>H<sub>83</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 751,63474; gef.: 751,63595.

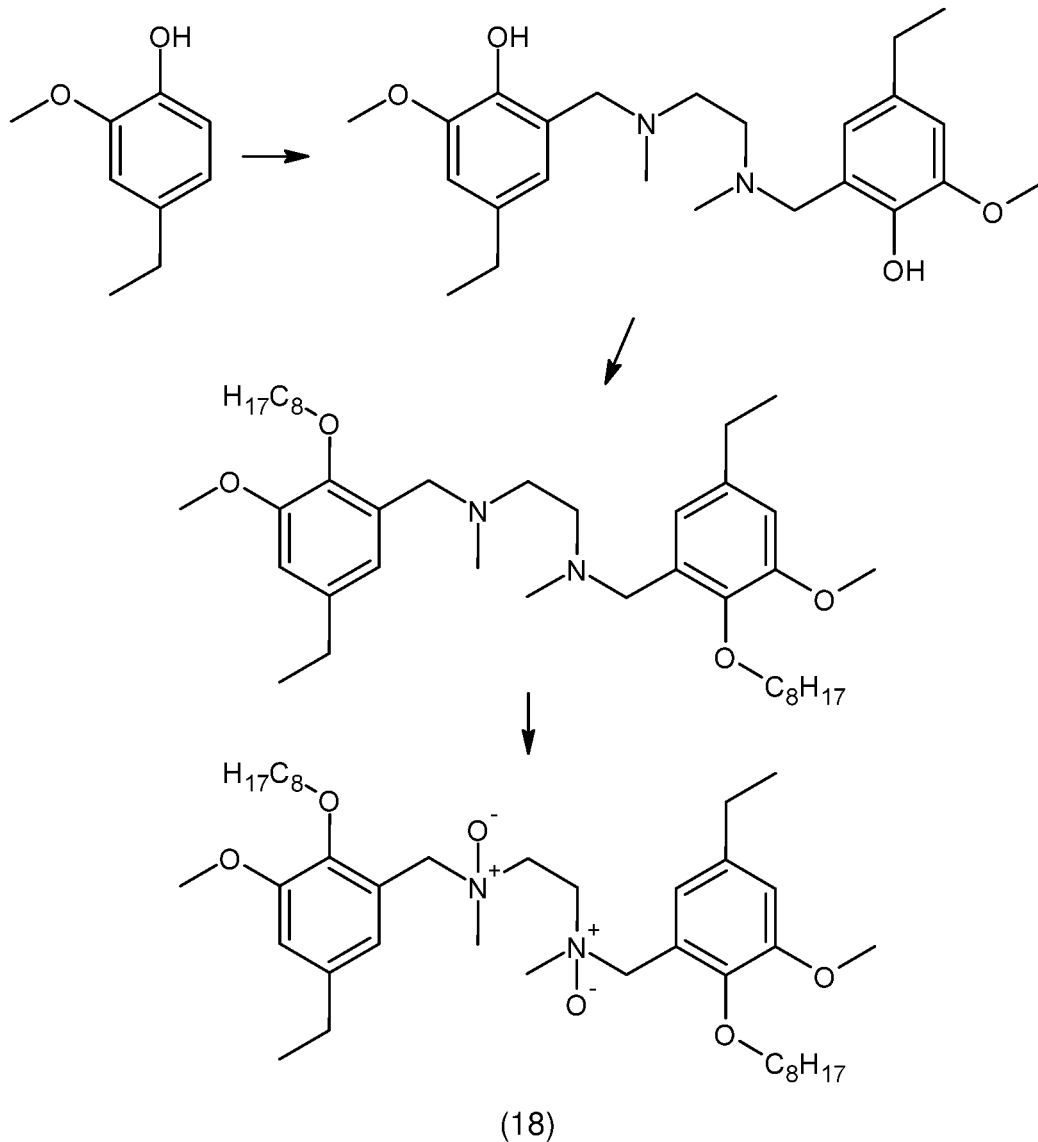
### Stufe 3:

10 Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 1, wobei jedoch aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit des 1,4-Bis(2-dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)piperazins nur äußerst geringer Umsatz zu beobachten war. Die Optimierung dieser Oxidationsreaktion mit Ameisensäuremethylester als zusätzlichem Lösungsmittel ist derzeit Gegenstand der Forschung der Erfinder.

15

**Beispiel 18**

Herstellung von N,N'-Bis(5-ethyl-3-methoxy-2-octyloxybenzyl)-N,N'-dimethylethan-1,2-diamin-di-N-oxid (18)



5

**Stufe 1:**

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 16, außer dass N,N'-Dimethylethylendiamin anstelle von Piperazin eingesetzt wurde, wobei 6,6'-(N,N'-Dimethylethan-1,2-diamin-N,N'-dimethylen)-bis(4-ethyl-2-methoxyphenol) als leicht gelbliches Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,90 g; 91,4 % d.Th.).

10

Stufe 2:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 16, wobei N,N'-Bis(5-ethyl-3-methoxy-2-octyloxybenzyl)-N,N'-dimethylethan-1,2-diamin als cremefarbenes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 0,91 g; 28,5 % d.Th.).

5

Stufe 3:

Die Reaktion erfolgte analog zu jener in Beispiel 16 mit Ameisensäuremethylester (15 ml) als zusätzlichem Lösungsmittel, wobei die Titelverbindung (17) als weißer, wachsartiger Feststoff erhalten wurde. Da es allerdings im Verlauf der Oxidation zu Zersetzungsreaktionen des Diamins kam, fiel das gewünschte Produkt im Gemisch mit einer Reihe von Nebenprodukten an, die auch mittels Säulenchromatographie kaum zu trennen waren. Die Optimierung dieser Oxidationsreaktion ist derzeit Gegenstand der Forschung der Erfinder.

10

15 **Beispiel 19**

Tests bezüglich der Eignung der isolierten Amin-N-oxid-Verbindungen der Formel (I) und (II) als Tenside

Als Parameter für die Tensideigenschaften der neuen Amin-N-oxid-Verbindungen wurde wie üblich die kritische Mizellbildungskonzentration ("critical micelle concentration", CMC), d.h. die Konzentration, ab der sich Mizellen bilden können, der protonierten bzw. kationischen Form der Tenside mittels eines K100C Force Tensiometers von Krüss Scientific gemäß der Wilhelmy-Platten-Methode bei 25 °C und pH 3 bestimmt. Zum Vergleich wurde Dodecyldimethylamin-N-oxid ("V1") unter den gleichen Bedingungen vermessen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben, wobei niedrigere Werte eine stärkere Tensidwirkung der jeweiligen Substanz anzeigen.

25

Tabelle 1

Verbindung	CMC (mmol/l)	Verbindung	CMC (mmol/l)
(1)	$4,1 \times 10^3$	(7)	36
(2)	$5,7 \times 10^2$	(8)	$1,3 \times 10^2$
(3) / (3)*	89 / 19	(13)	$1,9 \times 10^2$
(4)	5,2	(14)	75
(5)	4,0	(15)	29
(6)	1,3	V1	$4,2 \times 10^3$

Man erkennt, dass die erfindungsgemäßen Beispiele mit Ausnahme von Beispiel 1 niedrigere – und zwar mehrheitlich deutlich niedrigere – CMC-Werte aufweisen als die in einer Vielzahl von im Handel erhältlichen Produkten eingesetzte Vergleichssubstanz V1. Allerdings belegt auch der höchste CMC-Wert von 4,1 mol/l für das Amin-N-oxid (1) aus Beispiel 1, das die geringste Anzahl an Kohlenstoffatomen in den Resten R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> enthält, durchaus dessen Eignung als Tensid, zumal dieser Wert mit jenem der handelsüblichen Verbindung V1 beinahe identisch ist.

Aufgrund der Analogien bzw. starken Ähnlichkeiten der Substitutionsmuster der übrigen, bisher noch nicht getesteten erfindungsgemäßen Verbindungen ist für den einschlägigen Fachmann zu erwarten, dass auch für diese mehrheitlich eine starke Tensidwirkung nachweisbar sein wird.

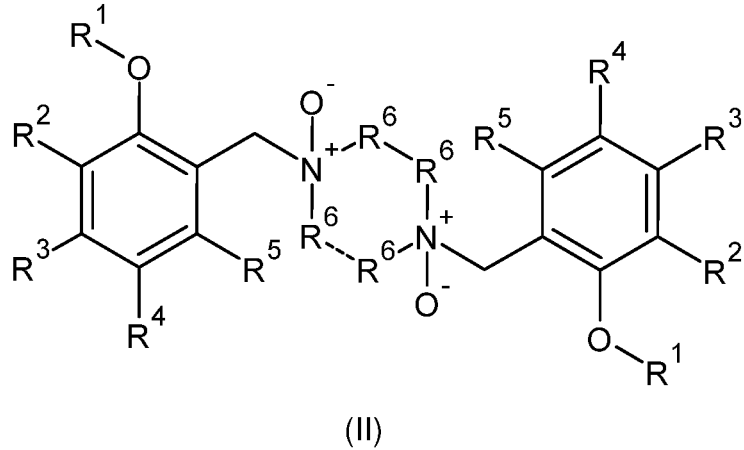
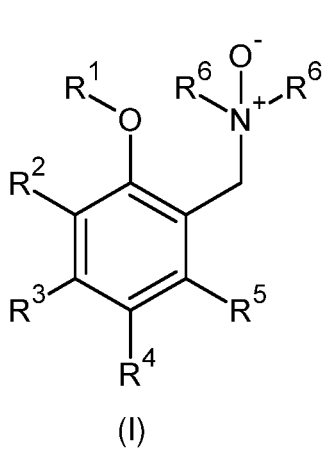
Darüber hinaus wurde bei der Betrachtung von Lösungen dieser Amin-N-oxid-Tenside in doppelt destilliertem Wasser mit Konzentrationen von jeweils 10 mg/ml mittels Kryoelektronenmikroskopie überraschenderweise ein bisher unbekanntes Phänomen festgestellt: Die Enden der von den Tensiden gebildeten wurmartigen Mizellen sind jeweils eingeklappt, d.h. sie liegen nicht in gestreckter Form vor, wie dies wie bisher durchwegs berichtet wurde. Als Beispiel wird in Fig. 1 eine Kryoelektronenmikroskop-Aufnahme einer solchen Lösung der Amin-N-oxid-Verbindung (13) aus Beispiel 13 zusammen mit einer schematischen Darstellung der darin zu beobachtenden wurmartigen Mizellen gezeigt, die eine Größe von 40 nm bis 76 nm aufweisen.

Die vorliegende Erfindung stellt somit ein Verfahren zur Herstellung von neuen Amin-N-oxid-Verbindungen bereit, das nur drei relativ einfache Syntheseschritte umfasst und durch das die neuen Amin-N-oxide in sehr guten Ausbeuten sowie auf wirtschaftliche und die Umwelt schonende Weise erhältlich sind, von denen sich die große Mehr-

5 zahl zur Verwendung als Tenside eignet.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer Amin-N-oxid-Verbindung der nachstehenden Formel (I) oder (II):



worin

$R^1$  aus linearen, verzweigten oder zyklischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 4 bis 26 Kohlenstoffatomen, in denen gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, ausgewählt ist;

$R^2$ ,  $R^3$  und  $R^5$  jeweils unabhängig aus Wasserstoff,  $R^1$ -O-,  $R^8$  und in Formel (I) auch aus  $-\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{O}^-)\text{R}^6\text{R}^6$  ausgewählt sind, wobei  $R^8$  für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 26 Kohlenstoffatomen, in dem gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, steht;

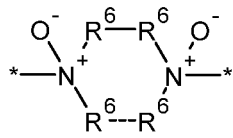
$R^4$  aus Wasserstoff und  $R^8$  ausgewählt ist; und

die Reste  $R^6$  jeweils unabhängig aus gesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, in denen gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, ausgewählt sind;

wobei gegebenenfalls zwei an dasselbe Stickstoffatom gebundene Reste  $R^6$  miteinander zu einem fünf- oder sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Ring verbunden sind oder

wobei gegebenenfalls ein Rest  $R^6$  oder beide Reste  $R^6$  einer Amin-N-oxid-Gruppierung  $-\text{N}^+(\text{O}^-)\text{R}^6\text{R}^6$  mit einem oder beiden Resten  $R^6$  einer solchen Gruppierung eines

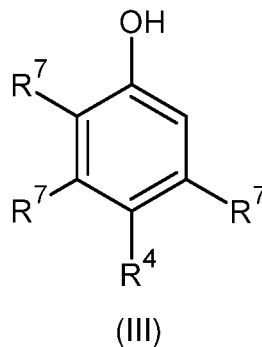
anderen Moleküls der Formel (I) verbunden sind und unter Ausbildung einer Brücke



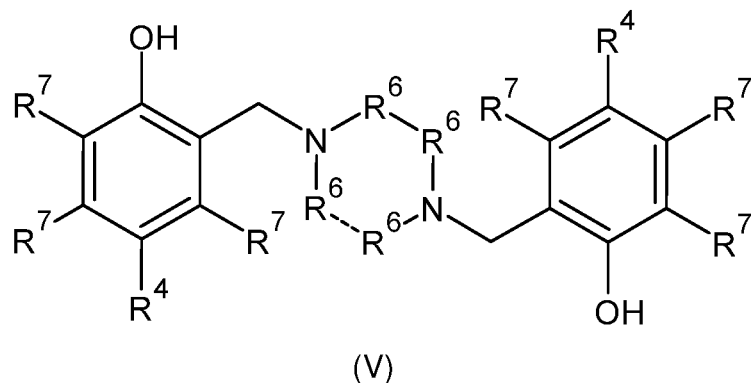
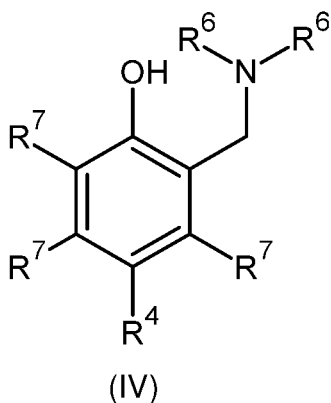
mit der Struktur  $\text{---N}^+\text{---R}^6\text{---R}^6\text{---N}^+\text{---}$ , worin die gestrichelte Linie eine optionale Bindung zwischen den beiden Resten  $\text{R}^6$  und die Sternchen die Anbindungen der Brücke an die beiden aromatischen Ringe anzeigen, ein Dimer gemäß Formel (II) bilden,

5 wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

1) das Umsetzen eines Phenol-Derivats der nachstehenden Formel (III):

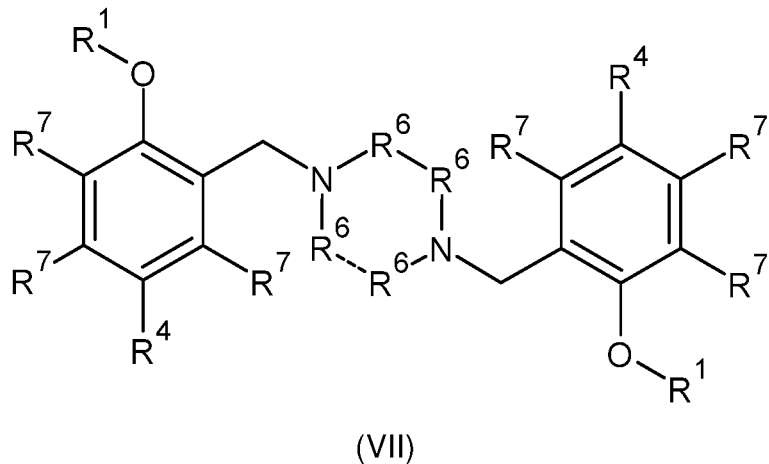
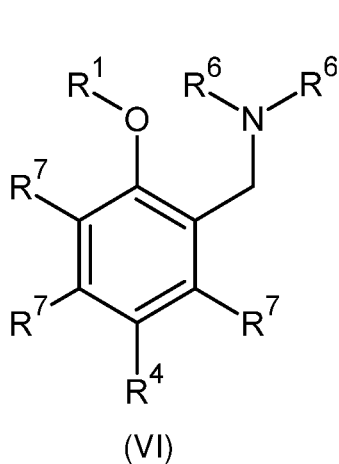


10 worin die  $\text{R}^7$  jeweils unabhängig aus Wasserstoff, Hydroxy und  $\text{R}^8$  ausgewählt sind, mit einem sekundären Amin  $\text{HNR}^6\text{R}^6$  mittels einer Aminoalkylierungsreaktion nach Betti/Mannich in Gegenwart von Formaldehyd in einem polaren Lösungsmittel, wodurch das Wasserstoffatom in ortho-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe und gegebenenfalls ein weiteres substituierbares Wasserstoffatom  $\text{R}^7$  des Phenol-Derivats der Formel (II) durch eine Gruppierung  $\text{-CH}_2\text{-NR}^6\text{R}^6$  ersetzt wird/werden und eine entsprechende Betti-Base der Formel (IV) oder (V) erhalten wird:



20 worin die  $\text{R}^7$  jeweils unabhängig aus Wasserstoff, Hydroxy,  $\text{R}^8$  und in Formel (IV) nun auch aus  $\text{-CH}_2\text{-NR}^6\text{R}^6$  ausgewählt sind;

2) das Umsetzen der (beiden) phenolischen OH-Gruppe(n) und gegebenenfalls weiterer freier OH-Gruppen  $R^7$  der jeweiligen Betti-Base der Formel (IV) oder (V) mit einer Verbindung der Formel  $R^1-X$ , worin X für eine aus Halogeniden und Sulfonaten ausgewählte Abgangsgruppe steht, mittels einer Veretherungsreaktion nach Williamson in Gegenwart einer Base in einem organischen Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel, wodurch ein entsprechender Ether der Formel (VI) oder (VII) erhalten wird:



worin die  $R^7$  jeweils unabhängig aus Wasserstoff,  $R^1-O-$ ,  $R^8$  und in Formel (VI) auch aus  $-CH_2-NR^6R^6$  ausgewählt sind; und

3) das Oxidieren jeglicher Aminogruppen  $-NR^6R^6$  des jeweiligen Ethers der Formel (VI) oder (VII) durch Umsetzung mit einem Oxidationsmittel in Wasser, einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch davon, wodurch die Amin-N-oxid-Verbindung der Formel (I) oder (II) erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt 1) das Phenol-Derivat der Formel (III) mit jeweils 1,5 Äquivalenten des sekundärenamins und von Formaldehyd umgesetzt wird, wobei die Reaktion gegebenenfalls in Wasser bei Raumtemperatur durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt 2) jeweils



eine Fest-Flüssig-Phasentransferreaktion unter Verwendung einer festen Base und in Gegenwart eines Phasentransfer-Katalysators durchgeführt wird; und/oder als Abgangsgruppe X das Chlorid oder Bromid eingesetzt wird; und/oder ein wasserfreies Lösungsmittel eingesetzt wird.

5

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt 2) als feste Base gepulverte KOH eingesetzt wird; als Phasentransfer-Katalysator Tetra-n-butylammoniumbromid (TBAB) eingesetzt wird;

10

als Abgangsgruppe X das Bromid eingesetzt wird; und als Lösungsmittel wasserfreies 2-Methyltetrahydrofuran eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt 3)

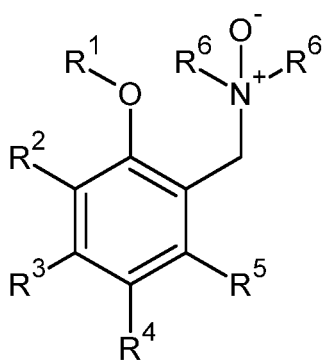
15

eine wässrige Lösung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel eingesetzt wird, wobei gegebenenfalls Ameisensäuremethylester als zusätzliches Lösungsmittel zugesetzt wird; und/oder

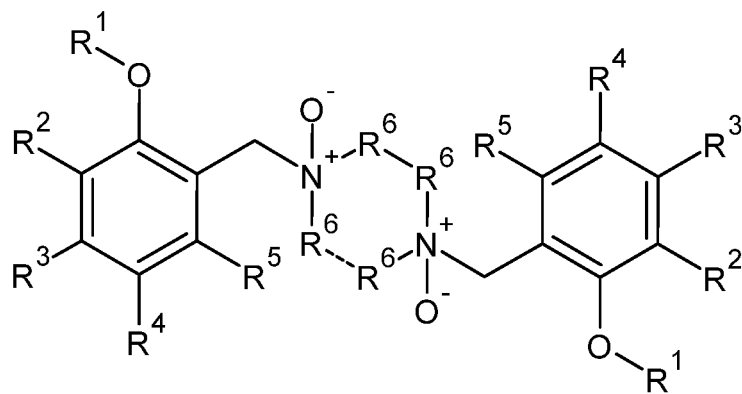
der Ether der Formel (VI) oder (VII) mit 2,5 bis 3 Äquivalenten  $\text{H}_2\text{O}_2$  umgesetzt wird.

20

6. Amin-N-oxid-Verbindung der nachstehenden Formel (I) oder (II), die durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellt wurde:



(I)



(II)

worin

R<sup>1</sup> aus linearen, verzweigten oder zyklischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 4 bis 26 Kohlenstoffatomen, in denen gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, ausgewählt ist;

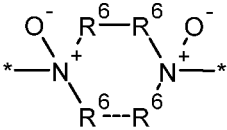
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> jeweils unabhängig aus Wasserstoff, R<sup>1</sup>-O-, R<sup>8</sup> und in Formel (I) auch aus -CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup> ausgewählt sind, wobei R<sup>8</sup> für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 26 Kohlenstoffatomen, in dem gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, steht;

R<sup>4</sup> aus Wasserstoff und R<sup>8</sup> ausgewählt ist; und

die Reste R<sup>6</sup> jeweils unabhängig aus gesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, in denen gegebenenfalls zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist, ausgewählt sind;

wobei gegebenenfalls zwei an dasselbe Stickstoffatom gebundene Reste R<sup>6</sup> miteinander zu einem fünf- oder sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Ring verbunden sind oder

wobei gegebenenfalls ein Rest R<sup>6</sup> oder beide Reste R<sup>6</sup> einer Amin-N-oxid-Gruppierung -N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup> mit einem oder beiden Resten R<sup>6</sup> einer solchen Gruppierung eines anderen Moleküls der Formel (I) verbunden sind und unter Ausbildung einer Brücke

mit der Struktur , worin die gestrichelte Linie eine optionale Bindung zwischen den beiden Resten R<sup>6</sup> und die Sternchen die Anbindungen der Brücke an die beiden aromatischen Ringe anzeigen, ein Dimer gemäß Formel (II) bilden.

7. Amin-N-oxid-Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl ist; und/oder

R<sup>2</sup> aus C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxy und -CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup> ausgewählt ist; und/oder

R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> aus Wasserstoff und -CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup> ausgewählt sind; und/oder

R<sup>4</sup> aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy ausgewählt ist.

8. Amin-N-oxid-Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass

R<sup>1</sup> C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl ist; und/oder

R<sup>2</sup> aus C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy und -CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup> ausgewählt ist; und/oder

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> aus Wasserstoff und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ausgewählt sind.

- 5 9. Amin-N-oxid-Verbindung nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, dass  
R<sup>1</sup> C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl ist;  
R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy ist;  
einer von R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff ist und der andere -CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup> ist; und  
R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist.

10

10. Amin-N-oxid-Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass  
R<sup>1</sup> C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl ist;  
R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy ist;  
R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> jeweils Wasserstoff sind; und  
15 R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist.

11. Amin-N-oxid-Verbindung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass  
R<sup>2</sup> Methoxy ist; und  
R<sup>4</sup> Ethyl oder Propyl ist.

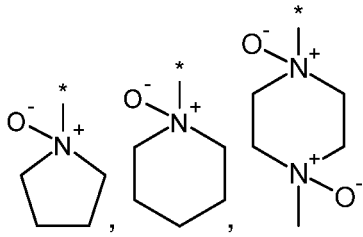
20

12. Amin-N-oxid-Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass  
R<sup>1</sup> C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl ist;  
R<sup>2</sup> -CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)R<sup>6</sup>R<sup>6</sup> ist;  
R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> jeweils Wasserstoff sind; und  
25 R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist.

13. Amin-N-oxid-Verbindung nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass

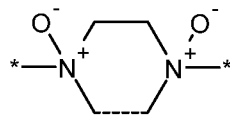
30 die Reste R<sup>6</sup> jeweils unabhängig aus Methyl, Ethyl und Dimethylaminoethyl ausgewählt sind; und/oder

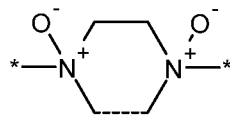
zwei an dasselbe Stickstoffatom gebundene Reste R<sup>6</sup> miteinander verbunden sind und zusammen mit dem Stickstoffatom eine der nachstehenden Gruppen bilden:



, wobei das Sternchen jeweils die Anbindung an den aromatischen Ring anzeigt; und/oder

die Reste R<sup>6</sup> jeweils Methyl sind und eine oder beide Methylgruppen einer Gruppierung -N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit einer oder beiden Methylgruppen einer solchen Gruppierung eines anderen Moleküls der Formel (I) verbunden sind und unter Ausbildung einer

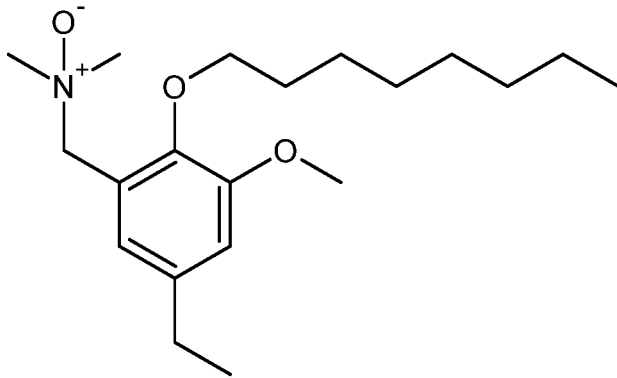


Brücke mit der Struktur , worin die gestrichelte Linie eine optionale Bindung zwischen den beiden Methylgruppen und die Sternchen die Anbindungen der Brücke an die beiden aromatischen Ringe anzeigen, ein Dimer der Amin-N-oxid-Verbindung gemäß Formel (II) bilden.

10

14. Amin-N-oxid-Verbindung nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus den folgenden Verbindungen ausgewählt ist:

N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-octyloxyphenyl)methanamin-N-oxid (1)

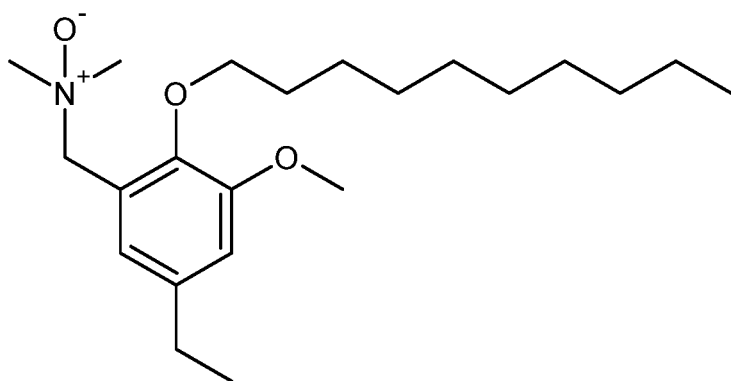


15

(1)

;

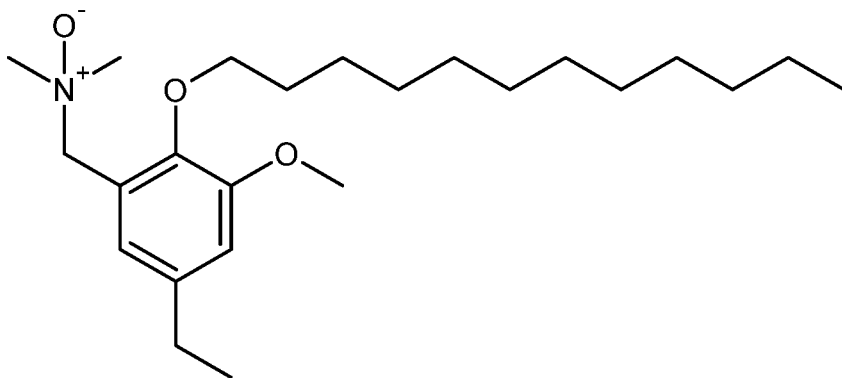
N,N-Dimethyl-1-(2-decyloxy-5-ethyl-3-methoxyphenyl)methanamin-N-oxid (2)



(2)

;

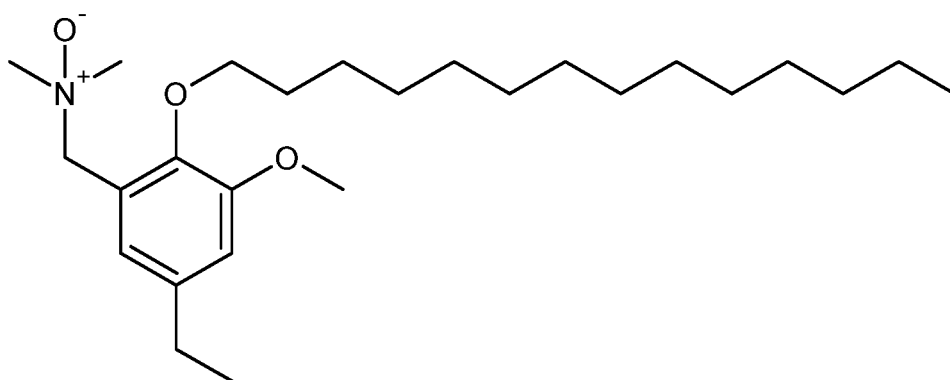
5 N,N-Dimethyl-1-(2-dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxyphenyl)methanamin-N-oxid (3)



(3)

;

N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-tetradecyloxyphenyl)methanamin-N-oxid (4)

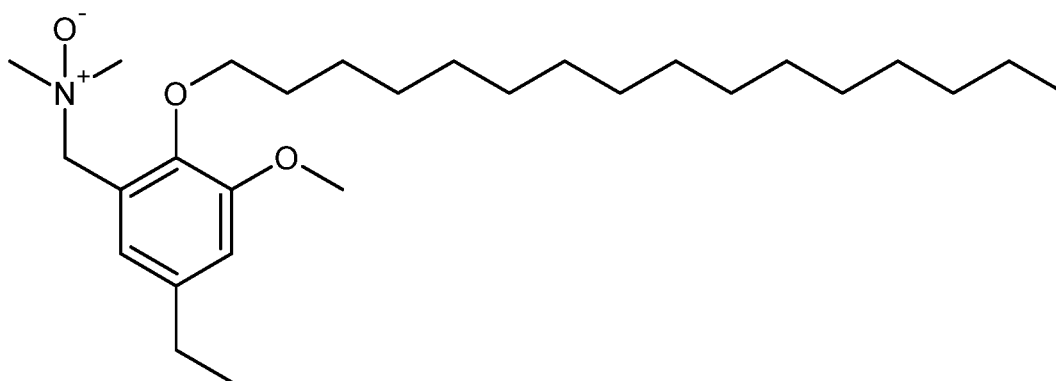


(4)

;

10

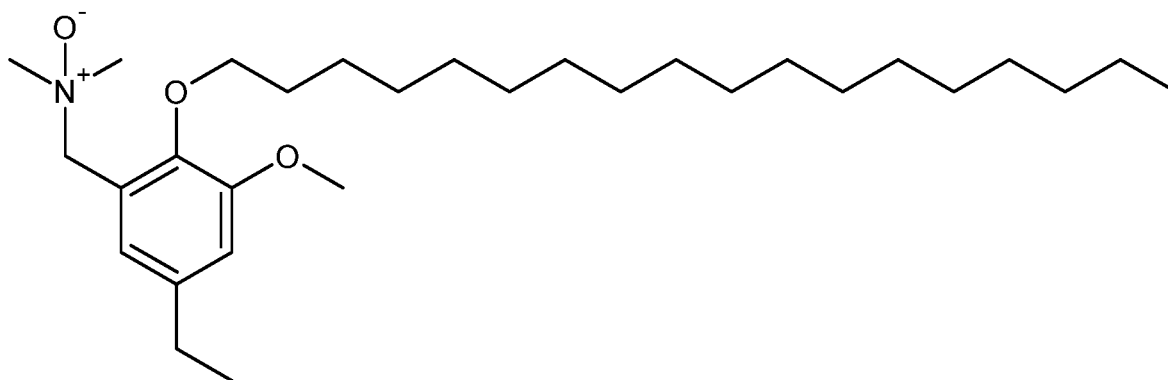
N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-2-hexadecyloxy-3-methoxyphenyl)methanamin-N-oxid (5)



(5)

;

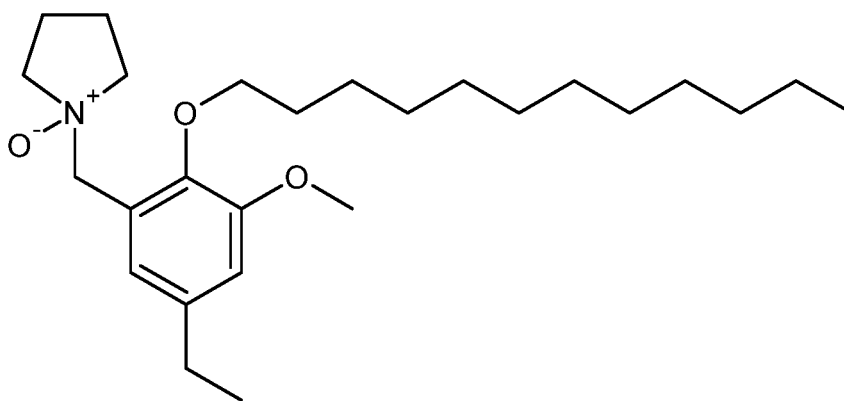
5 N,N-Dimethyl-1-(5-ethyl-3-methoxy-2-octadecyloxyphenyl)methanamin-N-oxid (6)



(6)

;

1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)pyrrolidin-1-oxid (7)

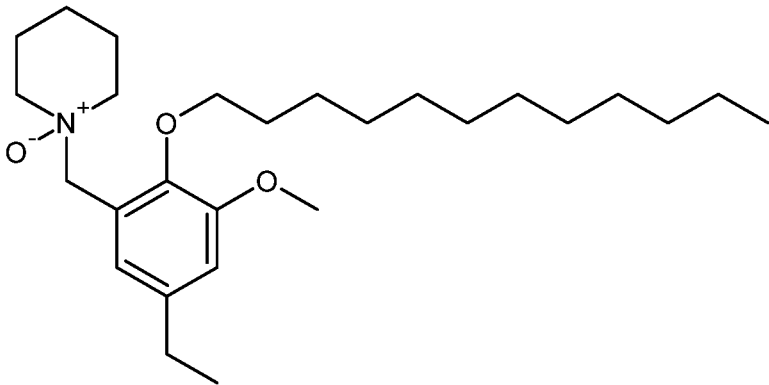


(7)

;

10

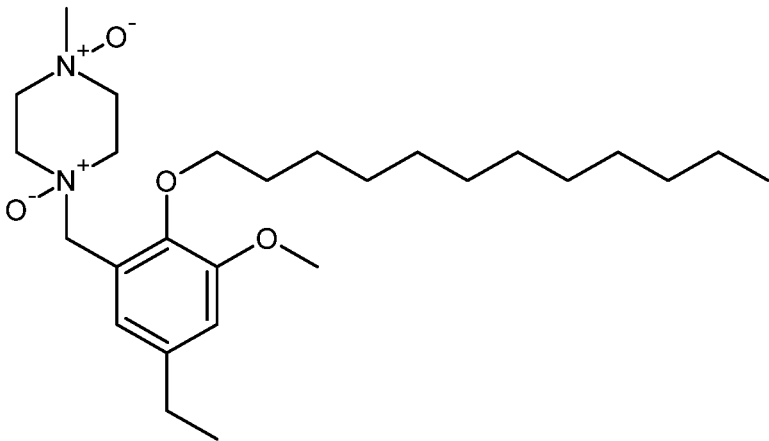
1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)piperidin-1-oxid (8)



(8)

;

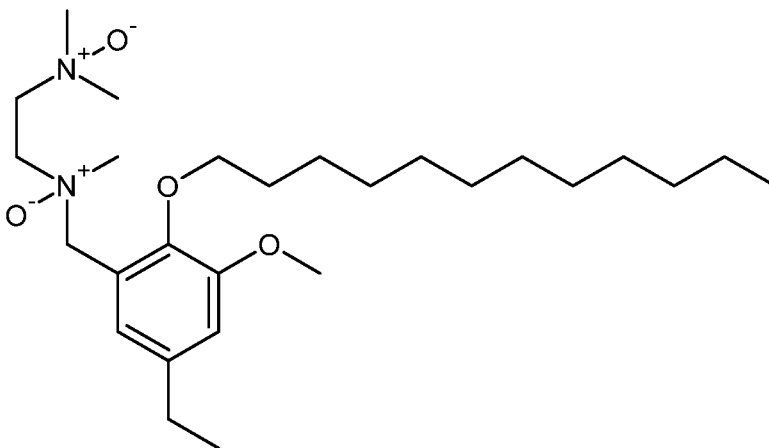
5 1-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)-4-methylpiperazin-1,4-dioxid (9)



(9)

;

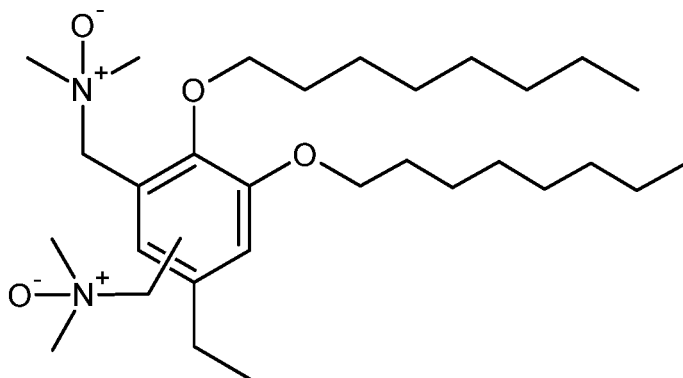
10 N,N-Dimethyl-N'-(2-dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)-N'-methylethan-1,2-diamin-  
di-N-oxid (10)



(10)

;

1,1'-(2,3-Dioctyloxy-5-ethyl-1,4-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) und  
1,1'-(2,3-Dioctyloxy-5-ethyl-1,6-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) (11)

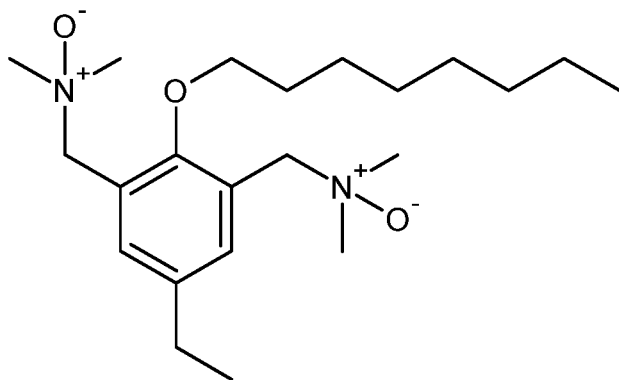


(11)

;

5

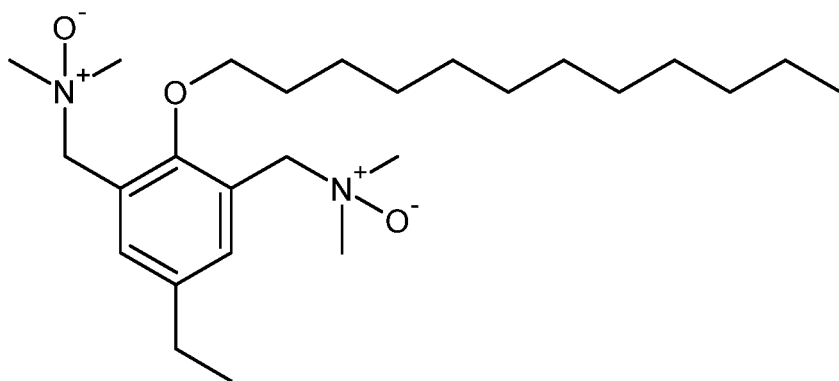
1,1'-(5-Ethyl-2-octyloxy-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) (12)



(12)

;

10 1,1'-(2-Dodecyloxy-5-ethyl-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) (13)

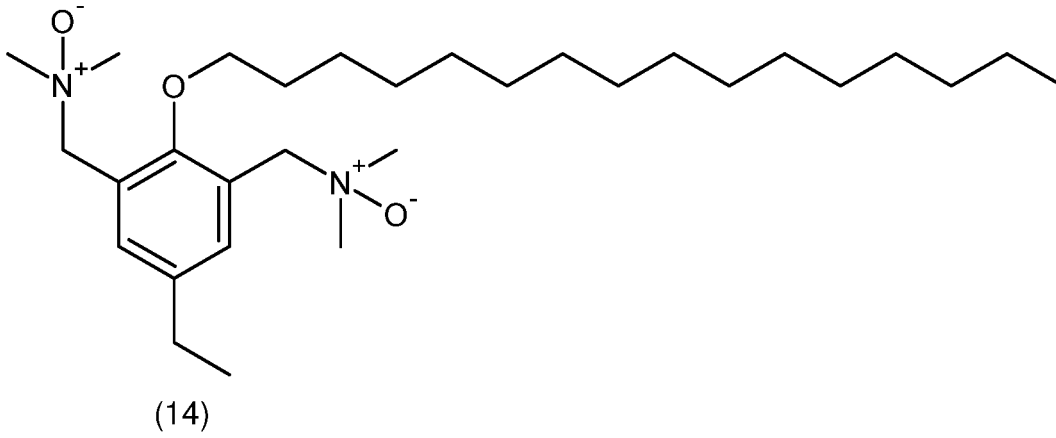


(13)

;

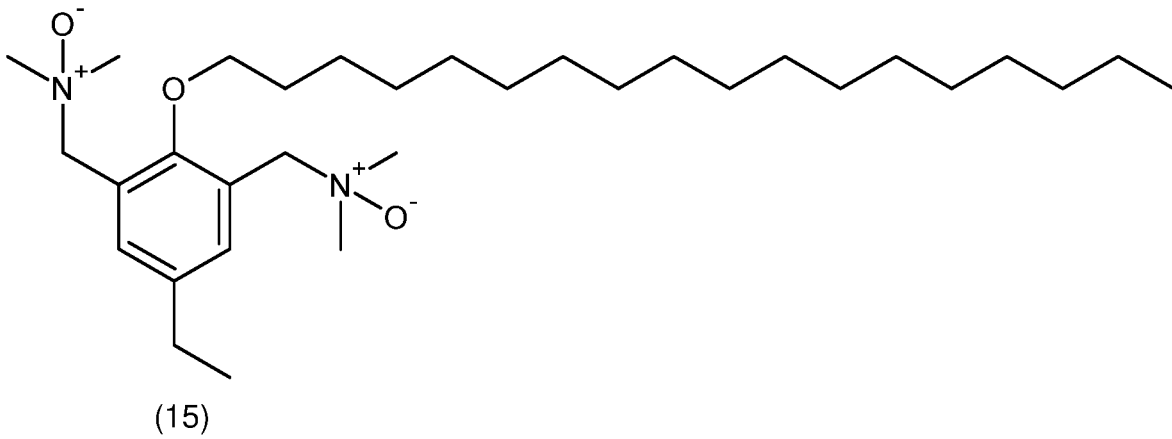


1,1'-(5-Ethyl-2-hexadecyloxy-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid)  
(14)

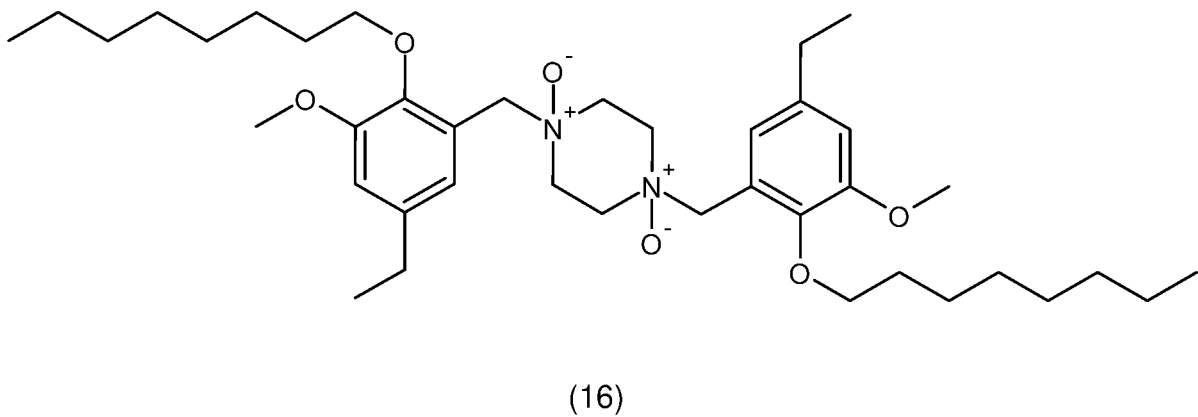


5

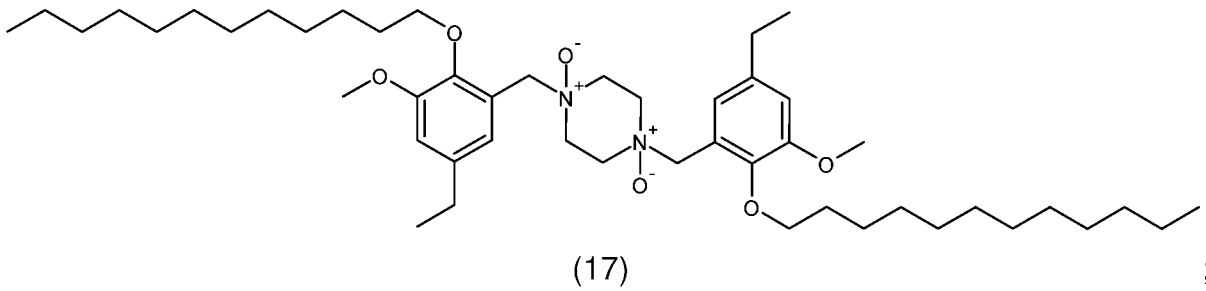
1,1'-(5-Ethyl-2-octadecyloxy-1,3-phenylen)-bis(N,N-dimethylmethanamin-N-oxid) (15)



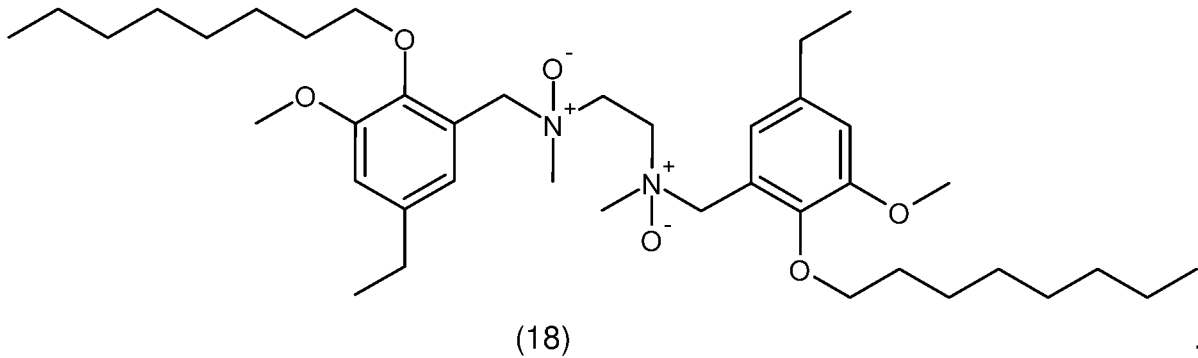
10 1,4-Bis(5-ethyl-3-methoxy-2-octyloxybenzyl)piperazin-1,4-dioxid (16)



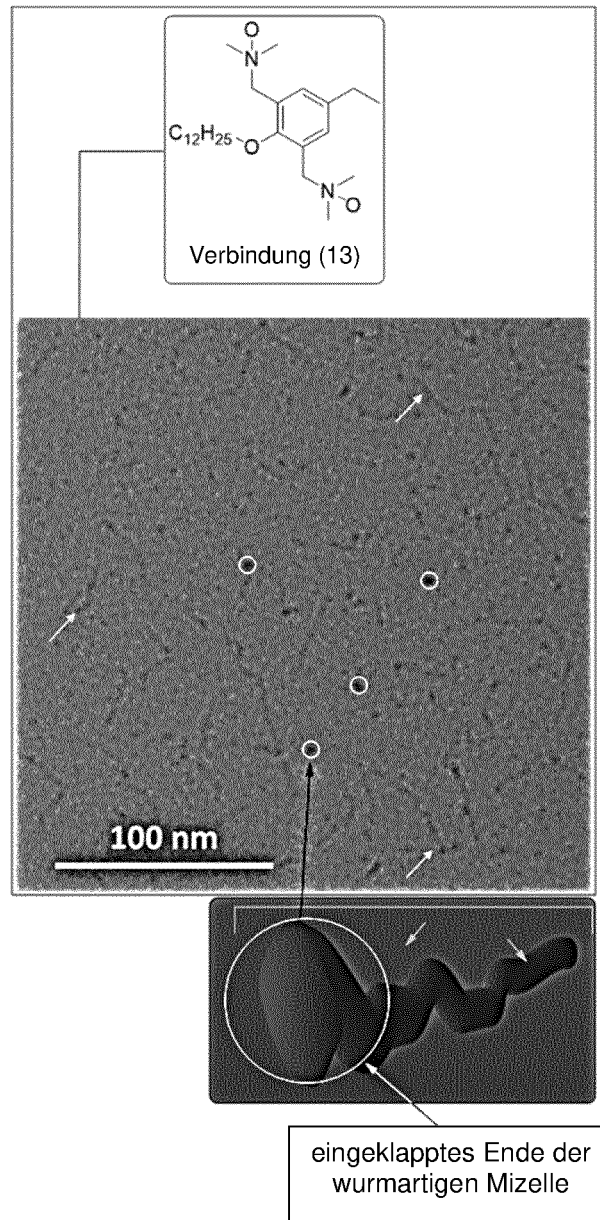
1,4-Bis(2-dodecyloxy-5-ethyl-3-methoxybenzyl)piperazin-1,4-dioxid (17)



5 N,N'-Bis(5-ethyl-3-methoxy-2-octyloxybenzyl)-N,N'-dimethylethan-1,2-diamin-di-N-oxid (18)



- 10 15. Verwendung einer Amin-N-oxid-Verbindung der Formel (I) oder (II) nach einem der Ansprüche 6 bis 14, bei der die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> zumindest 9 beträgt, als Tensid.



Figur 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/076255

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C07C 291/04(2006.01)i; C07D 207/46(2006.01)i; C07D 211/94(2006.01)i; C07D 295/24(2006.01)i; C11D 1/75(2006.01)i; C07C 213/02(2006.01)i; C07C 213/06(2006.01)i; C07C 217/58(2006.01)i; C07C 215/50(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C; C07D; C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CESARETTI A. ET AL. "Inclusion of push-pull N-methylpyridinium salts within surfactant hydrogels: is their excited state intramolecular charge transfer mediated by twisting?" <i>PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS</i> , Vol. 17, No. 26, 2015, pages 17214-17220 DOI: 10.1039/C5CP01639H ISSN: 1463-9076, XP055896744 cited in the application page 17215, left-hand column, last paragraph - right-hand column, paragraph 1 page 17215, chart 2	1-15
X	GABRIELE FRANCESCO ET AL. "Effect of Surfactant Structure on the Superactivity of <i>Candida rugosa</i> Lipase" <i>LANGMUIR</i> , US, Vol. 34, No. 38, 28 August 2018 (2018-08-28), pages 11510-11517 DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b02255 ISSN: 0743-7463, XP055896749 cited in the application page 11511, scheme 1	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>09 February 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>17 February 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Fitz, Wolfgang</b>  Telephone No.

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
<b>INV.</b>	<b>C07C291/04</b>	<b>C07D207/46</b>
	<b>C07C213/02</b>	<b>C07C213/06</b>
	<b>C07D211/94</b>	<b>C07D217/58</b>
	<b>C07D295/24</b>	<b>C07C215/50</b>
	<b>C11D1/75</b>	
<b>ADD.</b>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RESEARCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )		
<b>C07C C07D C11D</b>		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>EPO-Internal, CHEM ABS Data</b>		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
<b>X</b>	<b>CESARETTI A. ET AL: "Inclusion of push-pull N-methylpyridinium salts within surfactant hydrogels: is their excited state intramolecular charge transfer mediated by twisting?", PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, Bd. 17, Nr. 26, 2015, Seiten 17214-17220, XP055896744, ISSN: 1463-9076, DOI: 10.1039/C5CP01639H in der Anmeldung erwähnt Seite 17215, linke Spalte, letzter Absatz - rechte Spalte, Absatz 1 Seite 17215, Chart 2</b>  -----  -/--	<b>1-15</b>
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		<p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absdtedatum des internationalen Recherchenberichts
<b>9. Februar 2023</b>		<b>17/02/2023</b>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Fitz, Wolfgang</b>

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p><b>GABRIELE FRANCESCO ET AL: "Effect of Surfactant Structure on the Superactivity of Candida rugosa Lipase", LANGMUIR, Bd. 34, Nr. 38, 28. August 2018 (2018-08-28), Seiten 11510-11517, XP055896749, US ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b02255 in der Anmeldung erwähnt Seite 11511, Schema 1</b></p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15