



(10) **DE 10 2010 038 310 A1** 2012.01.26

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 038 310.4**

(51) Int Cl.: **C07D 493/04** (2006.01)

(22) Anmeldetag: **23.07.2010**

(43) Offenlegungstag: **26.01.2012**

(71) Anmelder:

Evonik Degussa GmbH, 45128, Essen, DE

(72) Erfinder:

**Streukens, Guido, Dr., 42111, Wuppertal, DE;
Lettmann, Christian, Dr., 48653, Coesfeld, DE;
Schneider, Sven, 45711, Datteln, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Diamino-dianhydro-dideoxy-hexitolen, besonders bevorzugt 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-D-Hexitol**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Diamino-dianhydro-dideoxy-hexitolen, besonders bevorzugt 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-D-Hexitol.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Diamino-dianhydro-dideoxy-hexitolen, besonders bevorzugt 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-D-Hexitol.

[0002] Die Herstellung von Diamino-dianhydro-dideoxy-hexitolen aus dem entsprechenden Diketon (2,6-Dioxabicyclo-(3.3.0)-octan-4,8-dion, (IV)) ist z. B. aus Anhydrides of polyhydric alcohols. XIII. The amino derivatives of 1,4:3,6-dianhydromannitol, -sorbitol, and L-iditol and their behavior towards nitrous acid. Journal of the Chemical Society 1950; 371–374) bekannt.

[0003] Die DE 102009000661.3 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Diamino-dianhydro-dideoxy-hexitolen in einer Stufe und bevorzugt in zwei Stufen durch Iminierung (a) und anschließende Hydrierung (b).

[0004] Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zu finden, das hohe Ausbeuten und gleichzeitig eine vereinfachte Aufarbeitung und Katalysatorabtrennung ermöglicht.

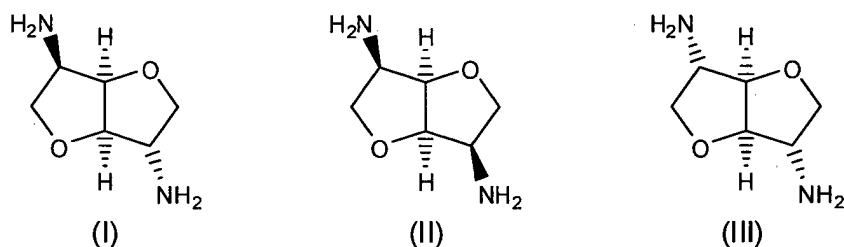
[0005] Die Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Diamino-dianhydro-dideoxy-hexitolen aus dem entsprechenden Diketon durch reduktive Aminierung, mittels

- (a) Iminierung in Gegenwart von Ammoniak
und
- (b) katalytischer Hydrierung in Gegenwart von Wasserstoff,

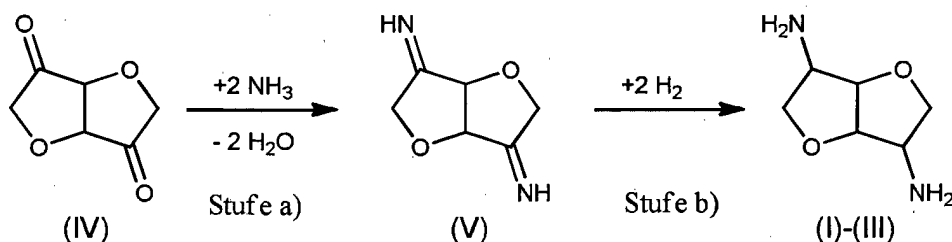
dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe b) mindestens ein Festbettkatalysator eingesetzt wird.

[0007] Bevorzugter Gegenstand des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Herstellung von 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-D-Hexitol. Von diesem sind drei Stereoisomere der Formeln (I)–(III) bekannt, 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-D-Sorbitol, DAS (I), 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-D-Mannitol, DAM (II) und 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-L-Iditol, DAI (III), die aus dem entsprechenden Diketon (2,6-Dioxabicyclo-(3.3.0)-octan-4,8-dion, (IV)) hergestellt werden:



[0008] Die drei Stereoisomere unterscheiden sich in der Chiralität an der Position 2 und 5. Die Aminogruppen können hier in der endo, endo (I), endo, exo (II) oder exo, exo (III) Position stehen, bezogen auf die Sesselform der annelierten fünfgliedrigen Ringe.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt durch die zweistufige Umsetzung des Diketons (IV) zu den entsprechenden Diaminen (I) bis (III) durch eine reduktive Aminierung in Gegenwart von Ammoniak und Wasserstoff sowie eines Festbett-Hydrierkatalysators. Dabei wird zunächst das Diketon (IV) durch Ammoniak in das korrespondierende Diimin (V) überführt, die nachfolgende Hydrierung liefert die entsprechenden Diamin-Isomere (I) bis (III).



[0010] In der ersten Stufe a) wird zumindest ein Teil des eingesetzten Diketons bei An- oder Abwesenheit eines Iminierungskatalysators und/oder von organischen Lösungsmitteln durch Reaktion mit Ammoniak in das Diimin umgewandelt. Der Ammoniak kann äquimolar oder im Überschuss zugesetzt werden. Bevorzugt wird Ammoniak im Überschuss zugesetzt, besonders bevorzugt wird ein mehr als 10-facher Überschuss an Ammoniak eingesetzt. Das Verhältnis von Diimin zu Diketon sollte nach der Iminierung größer 1, bevorzugt größer als 4 und ganz besonders bevorzugt größer als 9 sein.

[0011] Um die Gleichgewichtseinstellung der Iminierungsreaktion zu beschleunigen, ist es bevorzugt einen Iminierungskatalysator zu verwenden. Hierzu können die nach dem Stand der Technik bekannten Iminierungskatalysatoren verwendet werden. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise anorganische oder organische Ionenaustauscher (siehe EP 042 119), geträgerte Heteropolysäuren (siehe DE 44 26 472), acide Metalloxide, insbesondere Aluminiumoxid und Titandioxid (siehe EP 449 089) Sulfonsäuregruppen enthaltende Organopolysiloxane (DE 196 27 265) und saure Zeolithe. Besonders bevorzugt sind saure Ionenaustauscher. Bei Verwendung eines Iminierungskatalysators kann die Reaktionstemperatur zwischen 10 und 150°C, vorzugsweise zwischen 15 und 120°C und ganz besonders bevorzugt zwischen 20 und 80°C liegen. Der Druck liegt zwischen dem Eigendruck der Mischung und 500 bar. Bevorzugt wird die Iminierungsreaktion bei dem Druck durchgeführt, bei dem auch die anschließende Hydrierung durchgeführt wird.

[0012] Bei der Iminierung in Gegenwart eines Iminierungskatalysators kann der Katalysator in Form eines Suspensionskatalysators oder Festbettkatalysators vorliegen. Bevorzugt ist die Verwendung von Festbettkatalysatoren. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Diketon und Ammoniak kontinuierlich von unten nach oben durch ein mit Iminierungskatalysator gefülltes Reaktionsrohr geleitet. Obwohl die Iminierung in flüssigem Ammoniak ablaufen kann, wird sie bevorzugt unter Zugabe weiterer Lösungsmittel durchgeführt. Geeignet sind einwertige Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, sowie Ether, besonders bevorzugt Tetrahydrofuran (THF), Methyl-tert.-butylether (MTBE) und Dioxan. Bevorzugt ist Methanol.

[0013] In der zweiten Stufe b) wird das Reaktionsprodukt der ersten Stufe a), so wie es anfällt oder nach einer Weiterbehandlung und/oder Zugabe weiteren Ammoniaks, unter Anwesenheit von mindestens Ammoniak und Wasserstoff und in An- oder Abwesenheit eines organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur von 20 bis 150°C, bevorzugt 40 bis 90°C, und einem Druck von 3 bis 500 bar, bevorzugt 10 bis 200 bar, an den erfindungsgemäß zu verwendenden Festbettkatalysatoren hydriert.

[0014] Als Hydrierkatalysatoren können prinzipiell alle Katalysatoren eingesetzt werden, die die Hydrierung von Imingruppen mit Wasserstoff katalysieren. Besonders geeignet sind Nickel-, Kupfer-, Eisen-, Palladium-, Rhodium-, Ruthenium- und Cobalt-Festbettkatalysatoren, ganz besonders Nickel- und Cobalt-Festbettkatalysatoren. Zur Erhöhung der Aktivität, Selektivität und/oder Standzeit enthalten die Katalysatoren zusätzlich Dotiermetalle oder andere Modifizierungsmittel. Typische Dotiermetalle sind z. B. Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Ag, Ga, In, Bi und/oder Zr sowie die seltenen Erden. Typische Modifizierungsmittel sind z. B. solche, mit denen die Säure-Base-Eigenschaften der Katalysatoren beeinflusst werden können, wie z. B. Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. deren Verbindungen, bevorzugt Mg- und Ca-Verbindungen. Besonders bevorzugt sind geformte Nickel und Cobalt basierte Hydrierkatalysatoren.

[0015] Die Katalysatoren werden erfindungsgemäß als Formkörper eingesetzt, wie z. B. Extrudate oder gepresste Pulver. Es können Vollkontakte, Raney-Typ-Katalysatoren oder Trägerkatalysatoren zur Anwendung kommen. Bevorzugt sind Raney-Typ- und Trägerkatalysatoren. Geeignete Trägermaterialien sind z. B. Kieselsäure, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Alumosilikate, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminium-Silicium-Mischoxide, Magnesiumoxid und Aktivkohle. Bevorzugt sind Aluminiumoxid und Siliciumdioxid. Das Aktivmetall kann in dem Fachmann bekannter Weise auf das Trägermaterial aufgebracht werden, wie z. B. durch Imprägnierung, Aufsprühen oder Fällung. Je nach Art der Katalysatorherstellung sind weitere, dem Fachmann bekannte Präparationsschritte notwendig, wie z. B. Trocknung, Calcinierung, Formgebung und Aktivierung. Zur Formgebung können optional weitere Hilfsstoffe wie z. B. Graphit oder Magnesiumstearat zugesetzt werden.

[0016] In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die beschriebenen Katalysatoren für den Schritt b) der Hydrierung des Diimins (V) bzw. des Diketons (IV) eingesetzt. Dieser Prozess kann batchweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Das der Hydrierstufe zugeführte Gemisch kann unmittelbar jenes sein, welches bei der Iminierung des Diketons mit Ammoniak in der ersten Stufe a) anfällt, oder wie es nach Zugabe oder Entfernung von Komponenten, wie z. B. Ammoniak, organischen Lösungsmitteln, Basen, Co-Katalysatoren und/oder Wasser, erhalten wird. Bevorzugt wird die Hydrierung kontinuierlich in Festbettreaktoren durchgeführt, die in Riesel- oder Sumpffahrweise betrieben werden können. Geeignete Reaktortypen sind z. B. Schachtofen, Hordenreaktoren oder Rohrbündelreaktoren. Es ist auch möglich, für die Hydrierung mehrere

Festbettreaktoren hintereinander zu schalten, wobei jeder der Reaktoren wahlweise in Rieselbett- und Sumpffahrweise betrieben wird.

[0017] Der für die Hydrierung erforderliche Wasserstoff kann dem Reaktor entweder im Überschuss, beispielsweise mit bis zu 10000 Moläquivalenten, zugeführt werden, oder nur in einer solchen Menge, dass der durch Reaktion verbrauchte Wasserstoff sowie der Teil des Wasserstoffs, der eingelöst im Produktstrom den Reaktor verlässt, nachgeführt wird. Bei kontinuierlicher Fahrweise kann der Wasserstoff im Gleich- oder Gegenstrom zugeführt werden. Es ist auch möglich, die Hydrierung in Gegenwart der bereits bei der Iminierungsstufe genannten Lösungsmittel durchzuführen.

[0018] Besonders bevorzugt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Katalysatoren eingesetzt, mit deren Einsatz eine Isomerenverteilung erzielt wird, die einem flüssigen Endprodukt entspricht, das bedeutet mit einem Anteil an DAS von mindestens 40 Gew.-%. (Beispiele 3–5).

[0019] Gegenstand der Erfindung ist eine flüssige Zusammensetzung aus 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-D-Sorbitol, DAS (I), 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-D-Mannitol, DAM (II) und 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-L-Iditol, DAI (III), mit einem Anteil an DAS (I) von mindestens 40 Gew.-%.

[0020] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Beispiel 1:

[0021] In einem 1-l-Rührkessel wird eine Lösung von 75 g des Diketons in 325 g Methanol vorgelegt. Der Reaktor ist mit 146 g Lewatit K2621 als Festbettkatalysator bestückt. Es werden 89 g NH₃ aufgepresst und die Reaktionsmischung für 18 h bei 40°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mittels N₂-Überdruck in einen weiteren 1-l-Rührkessel überführt, der mit 94 g (wasserfeucht) eines Festbett-Nickel-Trägerkatalysators (10,3 Gew.-% Ni/Al₂O₃) bestückt ist. Die Mischung wird auf 70°C aufgeheizt und die Reaktion mittels Wasserstoffzugabe bis zu einem Gesamtdruck von 50 bar gestartet. Der Druck wird für 6 h bei 50 bar konstant gehalten. Nach Abkühlen und Entspannen des Reaktors wurde eine Mischung enthaltend 52 Gew.-% Diaminomannit, 33 Gew.-% Diaminosorbit und 5 Gew.-% Diaminoidit isoliert. Die Gesamtausbeute an Diamin beträgt 90 Gew.-%.

Beispiel 2:

[0022] Eine 5 Gew.-%ige Lösung des Diketons in Methanol wird mit einem 80-fachen molaren Überschuss NH₃ versetzt. Diese Lösung wird kontinuierlich mit 50 ml/h über einen Iminierungsreaktor geleitet. Der Iminierungsreaktor ist mit 50 ml Lewatit K2621 als Katalysator bestückt und wird in Sumpffahrweise betrieben. Die Reaktionstemperatur der Iminierung beträgt 50°C.

[0023] Nach Verlassen des Iminierungsreaktors wird die Reaktionsmischung mit H₂ (40 NL/h) versetzt und über einen Rieselbettreaktor geleitet. Der Rieselbettreaktor ist mit 50 ml eines Nickel-Trägerkatalysators (10,3 Gew.-% Ni/Al₂O₃) bestückt. Die Reaktionstemperatur der Hydrierung beträgt 90°C. Der Gesamtdruck der Reaktion beträgt in beiden Reaktionsstufen 200 bar. Die Gesamtausbeute an Diamin beträgt 96 Gew.-%. Die Isomerenverteilung zwischen DAM, DAS und DAI beträgt 60:35:5 Gew.-%.

Beispiel 3:

[0024] Wie Beispiel 2, nur dass der Rieselbettreaktor mit einem Nickel-Kupfer-Chrom-Trägerkatalysator bestückt ist (7,5 Gew.-% Ni, 2,5 Gew.-% Cu, 0,8 Gew.-% Cr/Al₂O₃). Die Gesamtausbeute an Diamin beträgt 95 Gew.-%. Die Isomerenverteilung zwischen DAM, DAS und DAI beträgt 46:44:10 Gew.-%.

Beispiel 4:

[0025] Wie Beispiel 2, nur dass der Rieselbettreaktor mit einem Nickel-Kupfer-Trägerkatalysator bestückt ist (7,8 Gew.-% Ni, 3,5 Gew.-% Cu/Al₂O₃). Die Gesamtausbeute an Diamin beträgt 91 Gew.-%. Die Isomerenverteilung zwischen DAM, DAS und DAI beträgt 45:44:11 Gew.-%.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

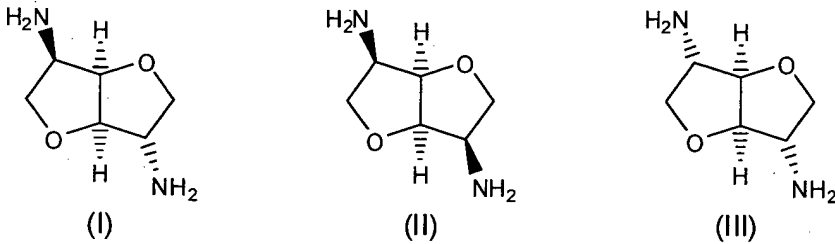
Zitierte Patentliteratur

- DE 102009000661 [0003]
- EP 042119 [0011]
- DE 4426472 [0011]
- EP 449089 [0011]
- DE 19627265 [0011]

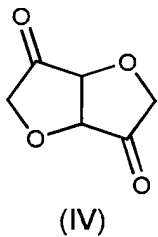
Patentansprüche

1. Zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Diamino-dianhydro-dideoxy-hexitolen aus dem entsprechenden Diketon durch reduktive Aminierung, mittels
 (a) Iminierung in Gegenwart von Ammoniak
 und
 (b) katalytischer Hydrierung in Gegenwart von Wasserstoff,
dadurch gekennzeichnet,
 dass in Stufe b) mindestens ein Festbettkatalysator eingesetzt wird.

2. Zweistufiges Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-D-Sorbitol, DAS (I), 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-D-Mannitol, DAM (II) und 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-L-Iditol, DAI (III), der Formeln



aus dem entsprechenden Diketon (2,6-Dioxabicyclo-(3.3.0)-octan-4,8-dion der Formel (IV)



3. Zweistufiges Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Stufe a) in Anwesenheit eines Iminierungskatalysators und/oder von organischen Lösungsmitteln mit Ammoniak umgesetzt wird.

4. Zweistufiges Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur in Stufe a) zwischen 10 und 150°C, vorzugsweise zwischen 15 und 120°C und ganz besonders bevorzugt zwischen 20 und 80°C liegt.

5. Zweistufiges Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe) unter Verwendung von Festbettkatalysatoren umgesetzt wird.

6. Zweistufiges Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe a) Diketon und Ammoniak kontinuierlich von unten nach oben durch ein mit Iminierungskatalysator gefülltes Reaktionsrohr geleitet wird.

7. Zweistufiges Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein saurer Ionenaustauscher in Stufe a) eingesetzt wird.

8. Zweistufiges Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Iminierung in Stufe a) unter Zugabe von Lösemitteln, bevorzugt sind einwertige Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, und/oder Ether, bevorzugt sind THF, MTBE und Dioxan; ganz besonders bevorzugt ist Methanol, durchgeführt wird.

9. Zweistufiges Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe b) Nickel-, Kupfer-, Eisen-, Palladium-, Rhodium-, Ruthenium- und/oder Cobalt-Festbettkatalysatoren, ganz besonders Nickel- und/oder Cobalt-Festbettkatalysatoren als Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden.

10. Zweistufiges Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierkatalysatoren zusätzlich Dotiermetalle enthalten, insbesondere Dotiermetalle ausgewählt aus Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Ag, Ga, In, Bi, und/oder Zr und/oder den seltenen Erden.

11. Zweistufiges Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierkatalysatoren zusätzlich Modifizierungsmittel enthalten, bevorzugte Modifizierungsmittel sind solche, mit denen die Säure-Base-Eigenschaften der Katalysatoren beeinflusst werden können, bevorzugt Alkali- und Erdalkalimetalle oder deren Verbindungen, bevorzugt Mg- und/oder Ca-Verbindungen.

12. Zweistufiges Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydrierkatalysatoren Vollkontakte, Raney-Typ-Katalysatoren oder Trägerkatalysatoren zur Anwendung kommen, bevorzugt Raney-Typ-Katalysatoren und Trägerkatalysatoren.

13. Zweistufiges Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierkatalysatoren Trägermaterialien enthalten, ausgewählt aus Kieselgur, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Alumosilikate, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminiumsilicium-Mischoxide, Magnesiumoxid und Aktivkohle, bevorzugt Aluminiumoxid und Siliciumdioxid.

14. Zweistufiges Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung kontinuierlich in Festbettreaktoren durchgeführt, die in Rieself- oder Sumpffahrweise betrieben werden, bevorzugt in Reaktortypen ausgewählt aus Schachtöfen, Hordenreaktoren oder Rohrbündelreaktoren.

15. Zweistufiges Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung b) in Gegenwart der bereits bei der Iminierungsstufe a) verwendeten Lösungsmittel durchgeführt wird, bevorzugt Methanol.

16. Zweistufiges Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche zur Herstellung von 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-D-Sorbitol, DAS (I), 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-D-Mannitol, DAM (II) und 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-L-Iditol, DAI (III), wobei eine Isomerenverteilung erzielt wird, die einem flüssigen Endprodukt entspricht, mit einem Anteil an DAS (I) von mindestens 40 Gew.-%.

17. Flüssige Zusammensetzung aus 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-D-Sorbitol, DAS (I), 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-D-Mannitol, DAM (II) und 2,5-Diamino-1,4:3,6-Dianhydro-2,5-Dideoxy-L-Iditol, DAI (III), mit einem Anteil an DAS (I) von mindestens 40 Gew.-%.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen