

(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
13. September 2012 (13.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/119929 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07C 209/14 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/053584
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
1. März 2012 (01.03.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
11157342.4 8. März 2011 (08.03.2011) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** SCHAUB, Thomas [DE/DE]; Fröbelstrasse 11, 67433 Neustadt (DE). BUSCHHAUS, Boris [DE/DE]; U 6 / 24, 68161 Mannheim (DE). BRINKS, Marion Kristina [DE/DE]; Augartenstraße 63, 68165 Mannheim (DE). SCHELWIES, Mathias [DE/DE]; Kaiserstrasse 36, 69115 Heidelberg (DE). PACIELLO, Rocco [US/DE]; Seebacherstr. 70, 67098 Bad Dürkheim (DE). MELDER, Johann-Peter [DE/DE]; Fichtenstrasse 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). MERGER, Martin [DE/DE]; Max-Slevogt-Strasse 25, 67227 Frankenthal (DE).
- (74) **Anwalt:** ELLWANGER, Arndt; Friedrichsplatz 9, 68165 Mannheim (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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)

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING DIAMINES, TRIAMINES AND POLYAMINES BY HOMOGENEOUSLY CATALYZED ALCOHOL AMINATION

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DI-, TRI- UND POLYAMINEN DURCH HOMOGEN-KATALYSIERTE ALKOHOLAMINIERUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing primary amines, which contain at least one functional group of the formula (-CH₂-NH₂) and at least one further primary amino group, by the alcohol amination of reactants, which contain at least one functional group of the formula (-CH₂-OH) and at least one further functional group (-X), wherein (-X) is selected from hydroxyl groups and primary amino groups, using ammonia with removal of water, wherein the reaction is carried out in a homogeneously catalyzed manner in the presence of at least one complex catalyst containing at least one element selected from groups 8, 9 and 10 of the periodic table and at least one donor ligand.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von primären Aminen, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel (-CH₂-NH₂) und mindestens eine weitere primäre Aminogruppe aufweisen, durch Alkoholaminierung von Edukten, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel (-CH₂-OH) und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe (-X) aufweisen, wobei (-X) ausgewählt ist aus Hydroxylgruppen und primären Aminogruppen, mit Ammoniak unter Wasserabspaltung, wobei die Reaktion homogen-katalysiert in Gegenwart mindestens eines Komplexkatalysators, der mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems sowie mindestens einen Donorliganden enthält, durchgeführt wird.

WO 2012/119929 A1

Verfahren zur Herstellung von Di-, Tri- und Polyaminen durch homogen-katalysierte Alkoholaminierung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von primären Di-, Tri- und Polyaminen durch homogen-katalysierte Alkoholaminierung von Di-, Tri- und Polyolen sowie von Alkanolaminen, die mindestens eine primäre Hydroxylgruppe aufweisen, mit Ammoniak unter Wasserabspaltung in Gegenwart eines Komplexkatalysators, der mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems sowie mindestens einen Donorliganden enthält.

10

Primäre Amine sind Verbindungen, die mindestens eine primäre Aminogruppe (-NH₂) aufweisen. Primäre Diamine weisen zwei primäre Aminogruppen auf. Primäre Triamine weisen drei primäre Aminogruppen auf. Primäre Polyamine weisen mehr als drei primäre Aminogruppen auf.

15

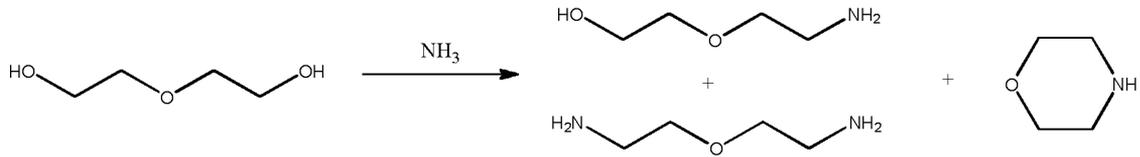
Primäre Amine sind wertvolle Produkte mit einer Vielzahl unterschiedlicher Verwendungen, beispielsweise als Lösungsmittel, Stabilisatoren, zur Synthese von Chelatbildnern, als Edukte zur Herstellung von Kunstharzen, Inhibitoren, grenzflächenaktiven Substanzen, Zwischenprodukte bei der Herstellung von Kraftstoffadditiven (US 3,275,554 A, DE 2125039 A und DE 36 11 230 A), Tensiden, Arznei- und Pflanzenschutzmitteln, Härtern für Epoxyharze, Katalysatoren für Polyurethane, Zwischenprodukte zur Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen, Weichmachern, Korrosionsinhibitoren, Kunstharzen, Ionenaustauschern, Textilhilfsmitteln, Farbstoffen, Vulkanisationsbeschleunigern und/oder Emulgatoren.

25

Primäre Di- und Triamine werden gegenwärtig durch heterogen-katalysierte Alkoholaminierung von primären Di- und Triolen mit Ammoniak hergestellt. Die WO 2008/006752 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Aminen durch Umsetzung von primären oder sekundären Alkoholen mit Ammoniak in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, der Zirkoniumdioxid und Nickel enthält. Die WO 03/051508 A1 betrifft ein Verfahren zur Aminierung von Alkoholen unter Verwendung von spezifischen heterogenen Cu/Ni/Zr/Sn-Katalysatoren. Aus der EP 0 696 572 A1 sind Nickel-, Kupfer-, Zirkonium- und Molybdänoxid enthaltende heterogene Katalysatoren zur Aminierung von Alkoholen mit Ammoniak und Wasserstoff bekannt. Die Reaktionen werden in den vorstehend genannten Dokumenten bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 210 °C und Ammoniakdrücken im Bereich von 30 bis 200 bar durchgeführt. Bei den in den vorstehenden Dokumenten beschriebenen heterogen-katalysierten Verfahren entstehen als Hauptprodukte jedoch die unerwünschten Monoaminierungsprodukte und zyklische Amine wie Piperazine, Pyrrolidine und Morpholine. Die gewünschten primären Diamine werden bei den vorstehend beschriebenen Verfahren nicht oder le-

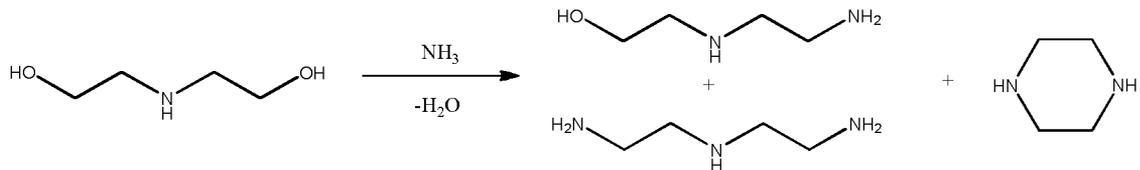
40

diglich in äußerst geringen Ausbeuten erhalten. In den vorstehend genannten Dokumenten ist insbesondere die Umsetzung von Diethylenglykol mit Ammoniak beschrieben.

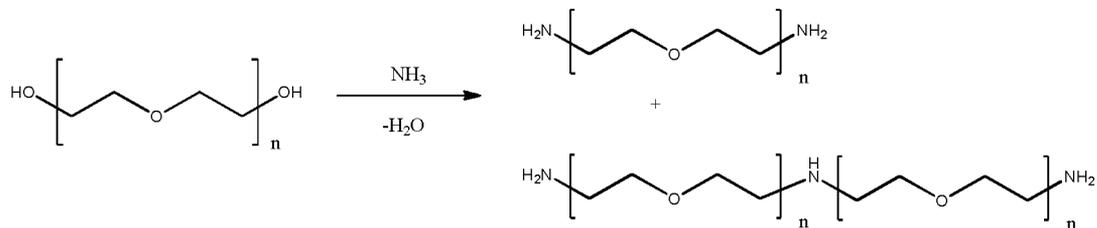


- 5 Hierbei werden als Hauptprodukte Monoaminodiethylenglykol und Morpholin erhalten. Das gewünschte zweifach aminierte Diaminodiethylenglykol wird bei den Aminierungsreaktionen der vorstehend genannten Dokumente nicht oder nur in äußerst geringen Ausbeuten erhalten.
- 10 Die höchste Ausbeute an Diaminodiethylenglykol mit 5 % wird gemäß WO 03/051508 A1 erhalten, wobei als Nebenprodukte 22% Morpholin und 36 % Monoaminodiethylenglykol entstehen.

- Bei der Aminierung von Diethanolamin mit Ammoniak wird als Hauptprodukt Piperazin erhalten.
- 15 erhalten. Auch hier fallen das Monoaminierungsprodukt und das gewünschte lineare Diaminierungsprodukt Diethylentriamin nur in Spuren an.



- Bei der Umsetzung von Polyetherolen werden mit den vorstehend beschriebenen Verfahren für die heterogen-katalysierte Aminierung in hohem Ausmaß unerwünschte Nebenreaktionen zum dimeren sekundären Amin oder polymeren Kopplungsprodukt beobachtet. Diese Nebenprodukte sind schwer vom gewünschten primären Diaminierungsprodukt abtrennbar.
- 20



- 25 Ein weiteres Problem, das bei der heterogen-katalysierten Aminierung von Polyetherolen, insbesondere bei Polyethylen- und Polypropylenglykolderivaten, beobachtet wird, ist die Zersetzung dieser Ether bei den vorstehend beschriebenen Reaktionsbedingungen, da insbesondere die hohen Temperaturen und ein Wasserstoff-

stützdruck notwendig sind. Unter diesen Reaktionsbedingungen entstehen gasförmige Zersetzungsprodukte, die spezielle Sicherheitsvorkehrungen notwendig machen.

Die homogen-katalysierte Aminierung von Monoalkoholen mit primären und sekundären Amininen ist seit den 1970er Jahren bekannt, wobei meist Ruthenium- oder Iridiumkatalysatoren beschrieben sind. Die homogen-katalysierte Aminierung läuft, im Vergleich zu heterogen-katalysierten Reaktionen, bei deutlich niedrigeren Temperaturen von 100 bis 150°C ab. Die Umsetzung von Monoalkoholen mit primären und sekundären Amininen ist beispielsweise in folgenden Veröffentlichungen beschrieben: US 3,708,539; Y. Watanabe, Y. Tsuji, Y. Ohsugi, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2667-2670; S. Bähn, S. Imm, K. Mevius, L. Neubert, A. Tillack, J. M. J. Williams, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2010**, DOI: 10.1002/chem.200903144; A. Tillack, D. Hollmann, D. Michalik, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 8881-8885; D. Hollmann, S. Bähn, A. Tillack, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8291-8294; A. Tillack, D. Hollmann, K. Mevius, D. Michalik, S. Bähn, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4745-4750; M. H. S. A. Hamid, C. L. Allen, G. W. Lamb, A. C. Maxwell, H. C. Maytum, A. J. A. Watson, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1766-1774; O. Saidi, A. J. Blacker, M. M. Farah, S. P. Marsden, J. M. J. Williams, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1541-1543; A. Tillack, D. Hollmann, D. Michalik, M. Beller, *Tet. Lett.* **2006**, 47, 8881-8885; A. Del Zlotto, W. Baratta, M. Sandri, G. Verardo, P. Rigo, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 524-529; A. Fujita, Z. Li, N. Ozeki, R. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2687-2690; Y. Watanabe, Y. Morisaki, T. Kondo, T. Mitsudo *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4214-4218, B. Blank, M. Madalska, R. Kempe, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 749-750, A. Martinez-Asencio, D. J. Ramon, M. Yus, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 325-327. Der größte Nachteil der vorstehend beschriebenen Systeme ist, dass mit diesen Verfahren nur die Aminierung von Monoalkoholen mit primären und sekundären Amininen möglich ist. Die Umsetzung von Alkoholen mit Ammoniak, welches die wirtschaftlich attraktivste Aminierungsreaktion darstellt, wird in diesen Arbeiten nicht beschrieben.

Die Aminierung von Diolen mit sekundären Amininen mittels homogenen Iridium- und Rutheniumkatalysatoren zu Aminoalkoholen und linearen Diaminen mit tertiären Aminogruppen ist beispielsweise in EP 239 934; J. A. Marsella, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 467-468; US 4,855,425; K.-T. Huh, *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1990**, 11, 45-49; N. Andrushko, V. Andrushko, P. Roose, K. Moonen, A. Börner, *ChemCatChem*, **2010**, 2, 640-643 und S. Bähn, A. Tillack, S. Imm, K. Mevius, D. Michalik, D. Hollmann, L. Neubert, M. Beller, *ChemSusChem* **2009**, 2, 551-557 beschrieben. Die Aminierung wird in diesen Arbeiten bei 100-180°C durchgeführt.

J. A. Marsella, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 97-105 und B. Blank, S. Michlik, R. Kempe, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2903-2911; G. Jenner, G. Bitsi, *J. Mol. Cat,*

- 1988, 45, 165-168; Y. Z. Youn, D. Y. Lee, B. W. Woo, J. G. Shim, S. A. Chae, S. C. Shim, *J. Mol. Cat.*, **1993**, 79, 39-45; K. I. Fujita, R. Yamaguchi, *Synlett*, **2005**, 4, 560-571; K.I. Fujii, R. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2004**, 20, 3525-3528; K. I. Fujita, K. Yamamoto, R. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2002**, 16, 2691-2694; A. Nova, D. Balcells, N. D. Schley, G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *Organometallics* DOI: 10.1021/om101015u; und M. H. S. A. Hamid, C. L. Allen, G. W. Lamb, A. C. Maxwell, H. C. Maytum, A. J. A. Watson, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1766-1774 und O. Saidi, A. J. Blacker, G. W. Lamb, S. P. Marsden, J. E. Taylor, J. M. J. Williams, *Org. Proc. Res. Dev.* **2010**, 14, 1046-1049 beschreiben die Aminierung von Diolen sowie Alkanolaminen mit primären Aminen unter Verwendung von homogen-gelösten Ruthenium- und Iridium-basierten Übergangsmetallkatalysatoren. Hierbei bilden sich jedoch die zyklischen Verbindungen und nicht die gewünschten linearen Diamine. Die wirtschaftlich attraktive Aminierung von Diolen mit Ammoniak zu primären Aminen ist mit diesen Systemen nicht möglich.
- 15 S. Imm, S. Bähn, L. Neubert, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8303-8306 und D. Pingen, C. Müller, D. Vogt, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8307-8310 beschreiben die mit Rutheniumkatalysatoren homogen-katalysierte Aminierung von sekundären Alkoholen wie Cyclohexanol mit Ammoniak. EP 0 320 269 A2 offenbart die Palladium katalysierte Aminierung von primären Allylmonoalkoholen mit Ammoniak unter Bildung primärer Allylamine. WO 2010/018570 und C. Gunanathan, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8661-8664 beschreiben die Aminierung von primären Monoalkoholen mit Ammoniak zu primären Monoaminen mit Hilfe von Ruthenium-Phosphan-Komplexen. Die Aminierung von primären Di-, Tri- und Polyolen ist in diesen
- 20 25 Arbeiten nicht beschrieben.
- R. Kawahara, K.I. Fujita, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* DOI: 10.1021/ja107274w beschreibt die Aminierung primärer Monoalkoholen und Triole mit Ammoniak unter Verwendung eines Iridiumkatalysators, der als Liganden Cp* (1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl) und Ammoniak aufweist. Mit dem dort beschriebenen Katalysatorsystem werden beim Umsatz primärer Monoalkohole mit Ammoniak jedoch ausschließlich die unerwünschten tertiären Amine erhalten. Die Umsetzung von Glycerin mit Ammoniak führt ausschließlich zum unerwünschten bityklischen Quinolizidin.
- 35 EP 0 234 401 A1 beschreibt die Umsetzung von Diethylenglykol mit Ammoniak in Gegenwart einer Rutheniumcarbonylverbindung. Bei dem in EP 0 234 401 A1 beschriebene Verfahren bilden sich lediglich das Monoaminierungsprodukt (Monoethanolamin), die sekundären und tertiären Amine (Di- und Triethanolamin) und zyklische Produkte (N-(Hydroxyethyl)piperazin und N,N'-Bis(hydroxyethyl)piperazin). Das gewünschte 1,2-
- 40 Diaminoethan wird bei diesem Verfahren nicht erhalten.

Alle vorstehend beschriebenen Verfahren zur Umsetzung von Di- und Triolen haben den Nachteil, dass sich als Hauptprodukte die unerwünschten sekundären, tertiären und zyklischen Amine bilden. Teilweise bilden sich in untergeordneter Rolle auch
5 Monoaminierungsprodukte wie Alkanolamine. Die gewünschten primären Diamine, Triamine und Polyamine sind auf diese Weise nicht zugänglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von primären Di-, Tri- und Polyaminen durch Alkoholaminierung von Di-, Tri- und Polyolen sowie von
10 Alkanolaminen mit Ammoniak unter Wasserabspaltung bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von primären Aminen, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel $(-\text{CH}_2-\text{NH}_2)$ und mindestens eine weitere primäre Aminogruppe aufweisen, durch Alkoholaminierung von Edukten, die min-
15 destens eine funktionelle Gruppe der Formel $(-\text{CH}_2-\text{OH})$ und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe $(-\text{X})$ aufweisen, wobei $(-\text{X})$ ausgewählt ist aus Hydroxylgruppen und primären Aminogruppen, mit Ammoniak unter Wasserabspaltung, wobei die Reaktion homogen-katalysiert in Gegenwart mindestens eines Komplexkatalysators, der
20 mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems sowie mindestens einen Donorliganden, insbesondere einen Phosphordonorliganden, enthält, durchgeführt wird.

Überraschend wurde festgestellt, dass sich mit den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komplexkatalysatoren, die mindestens ein Element ausgewählt aus der
25 Gruppe 8, 9 und 10 des Periodensystems sowie mindestens einen Donorliganden, insbesondere einen Phosphordonorliganden, enthalten, primäre Di-, Tri- und Oligoamine durch die homogen-katalysierte Aminierung von Diolen, Triolen und Polyolen sowie Alkanolaminen mit Ammoniak unter Wasserabspaltung erhalten lassen. Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es primäre Di-, Tri- und
30 Polyamine gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren in deutlich verbesserten Ausbeuten liefert. Darüber hinaus wird die Bildung unerwünschter Nebenprodukte wie sekundärer und tertiärer Amine sowie zyklischer Amine weitestgehend unterdrückt.

35 Edukte

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Edukte eingesetzt, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel $(-\text{CH}_2-\text{OH})$ und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe $(-\text{X})$ aufweisen, wobei $(-\text{X})$ ausgewählt ist aus Hydroxylgruppen und primären
40 Aminogruppen.

In einer weiteren Ausführungsform werden im erfindungsgemäßen Verfahren Edukte eingesetzt, in denen (-X) ausgewählt ist aus funktionellen Gruppen der Formeln ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) und ($-\text{CH}_2\text{-NH}_2$). Die Edukte weisen dann mindestens eine funktionelle Einheit der Formel ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) und mindestens eine weitere funktionelle Einheit ausgewählt aus funktionellen Einheiten der Formel ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) und ($-\text{CH}_2\text{-NH}_2$) auf.

Als Edukte sind praktisch alle Alkohole geeignet, die die vorstehend genannten Voraussetzungen erfüllen. Die Alkohole können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein. Die Alkohole können darüber hinaus Substituenten tragen, die sich unter den Reaktionsbedingungen der Alkoholaminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylamino, Dialkylamino und Halogene (F, Cl, Br, I).

Geeignete Edukte, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind beispielsweise Dirole, Triole, Polyole und Alkanolamine, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe (-X) aufweisen, wobei (-X) ausgewählt ist aus Hydroxylgruppen und primären Aminogruppen.

Darüber hinaus sind Dirole, Triole, Polyole und Alkanolamine geeignet, die mindestens eine funktionelle Einheit der Formel ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) und mindestens eine weitere funktionelle Einheit ausgewählt aus funktionellen Einheiten der Formel ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) und ($-\text{CH}_2\text{-NH}_2$) aufweisen.

Als Edukte können alle bekannten Dirole eingesetzt werden, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) aufweisen. Beispiele für Dirole, die als Edukte in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können, sind 1,2-Ethandiol (Ethylenglykol), 1,2-Propandiol (1,2-Propylenglykol), 1,3-Propandiol (1,3-Propylenglykol), 1,4-Butandiol (1,4-Butylenglykol), 1,2-Butandiol (1,2-Butylenglykol), 2,3-Butandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol), 1,5-Pentandiol, 1,2-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,2-Heptandiol, 1,8-Oktandiol, 1,2-Oktandiol, 1,9-Nonandiol, 1,2-Nonandiol, 2,4-Dimethyl-2,5-hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 2-Buten-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole wie 1,2-Polypropylenglykol und 1,3-Polypropylenglykol, Polytetrahydrofuran (Polytetramethylenglykol), Diethanolamin, 1,4-Bis-(2-hydroxyethyl)piperazin, Diisopropanolamin, N-Butyldiethanolamin, N-Methyldiethanolamin, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 2,5-(Dimethanol)furan, 1,4-Bis(Hydroxymethyl)cyclohexan und C_{36} -Diol (Gemisch aus Isomeren von Alkoholen der

Summenformel $C_{36}H_{74}O_2$). 2,5-(Dimethanol)furan wird auch als 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan bezeichnet.

Bevorzugt sind Diole, die zwei funktionelle Gruppen der Formel $(-CH_2-OH)$ aufweisen.

5

Insbesondere bevorzugte Diole sind 2-Ethandiol (Ethylenglykol), 1,2-Propandiol (1,2-Propylenglykol), 1,3-Propandiol (1,3-Propylenglykol), 1,4-Butandiol (1,4-Butylenglykol), 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol), 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Oktandiol, 1,9-Nonandiol, 10 Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetrahydrofuran, Diethanolamin, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 2,5-(Dimethanol)furan und C_{36} -Diol (Gemisch aus Isomeren von Alkoholen der Summenformel $C_{36}H_{74}O_2$).

15 Als Diole am meisten bevorzugt sind Ethylenglykol, Diethanolamin, Polytetrahydrofuran, Diethylenglykol, 2,5-(Dimethanol)furan und 1,4-Butandiol.

Als Edukte können alle bekannten Triole eingesetzt werden, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel $(-CH_2-OH)$ aufweisen. Beispiele für Triole, die als Edukte in 20 das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können, sind Glycerin, Trimethylolpropan und Triethanolamin.

Bevorzugt sind Triole, die mindestens zwei funktionelle Gruppen der Formel $(-CH_2-OH)$ aufweisen.

25

Insbesondere bevorzugte Triole sind Glycerin, Trimethylolpropan und Triethanolamin.

Als Edukte können alle bekannten Polyole eingesetzt werden, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel $(-CH_2-OH)$ aufweisen. Beispiele für Polyole, die als 30 Edukte in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können, sind 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (Pentaerythrit), Zucker und Polymere wie beispielsweise Glucose, Mannose, Fructose, Ribose, Desoxyribose, Galactose, Fucose, Rhamnose, Saccharose, Lactose, Cellulbiose, Maltose und Amylose, Cellulose, Xanthan und Polyvinylalkohole.

35

Bevorzugt sind Polyole, die mindestens zwei funktionelle Gruppen der Formel $(-CH_2-OH)$ aufweisen.

Als Edukte können alle bekannten Alkanolamine eingesetzt werden, die mindestens 40 eine primäre Hydroxylgruppen $(-CH_2-OH)$ und mindestens eine primäre Aminogruppe

(-NH₂) aufweisen. Beispiele für Alkanolamine, die als Edukte in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können, sind Monoaminoethanol, 3-Aminopropan-1-ol, 2-Aminopropan-1-ol, 4-Aminobutan-1-ol, 2-Aminobutan-1-ol, 3-Aminobutan-1-ol, 5-Aminopentan-1-ol, 2-Aminopentan-1-ol, 6-Aminohexan-1-ol, 2-Aminohexan-1-ol, 7-Aminoheptan-1-ol, 2-Aminoheptan-1-ol, 8-Aminooctan-1-ol, 2-Aminooctan-1-ol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin, Monoaminodiethylenglykol (2-(2-Aminoethoxy)ethanol), N-(2-Hydroxyethyl)-1,3-propandiamin und 3-(2-Hydroxyethyl)amino-1-propanol.

Bevorzugt sind Alkanolamine, die mindestens eine primäre Hydroxylgruppen (-CH₂-OH) und mindestens eine primäre Aminogruppe der Formel (-CH₂-NH₂) aufweisen.

Insbesondere bevorzugte Alkanolamine sind Monoaminoethanol, Monoaminodiethylenglykol (2-(2-Aminoethoxy)ethanol), 2-Aminopropan-1-ol, 3-Aminopropan-1-ol und 4-Aminobutan-1-ol.

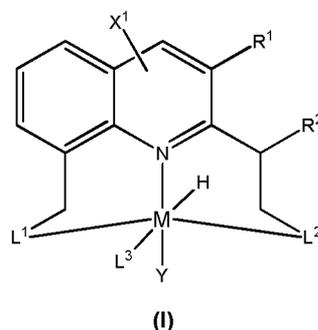
15

Komplekkatalysator

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein Komplekkatalysator, der mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems (Nomenklatur gemäß IUPAC) sowie mindestens einen Donorliganden enthält, eingesetzt. Die Elemente der Gruppe 8, 9 und 10 des Periodensystems umfassen Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Bevorzugt sind Komplekkatalysatoren, die mindestens ein Element ausgewählt aus Ruthenium und Iridium enthalten.

25

In einer Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren homogen-katalysiert in Gegenwart mindestens eines Komplekkatalysators der allgemeinen Formel (I) durchgeführt:

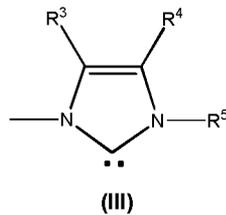
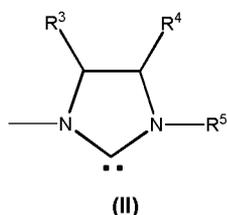


30

in der

L¹ und L² unabhängig voneinander Phosphin (PR^aR^b), Amin (NR^aR^b), Sulfid, SH, Sulfoxid (S(=O)R), C₅-C₁₀-Heteroaryl enthaltend mindestens

ein Heteroatom ausgewählt aus Stickstoff (N), Sauerstoff (O) und Schwefel (S), Arsin (AsR^aR^b), Stiban (SbR^aR^b) oder N-heterozyklische Carbene der Formel (II) oder (III):



5

L^3 einzähniger Zweielektronendonator ausgewählt aus der Gruppe Kohlenmonoxid (CO), $\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c$, NO^+ , $\text{AsR}^a\text{R}^b\text{R}^c$, $\text{SbR}^a\text{R}^b\text{R}^c$, SR^aR^b , Nitril (RCN), Isonitril (RNC), Stickstoff (N_2), Phosphortrifluorid (PF_3), Kohlenstoffmonosulfid (CS), Pyridin, Thiophen, Tetrahydrothiophen und N-heterozyklische Carbene der Formel (II) oder (III);

10

R^1 und R^2 beide Wasserstoff oder gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, ein Phenylring, der zusammen mit der Chinolinyleinheit der Formel (I) eine Acridinyleinheit bildet;

15

R , R^a , R^b , R^c , R^3 , R^4 , und R^5 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder zumindest monosubstituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Heterocyclyl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, C_5 - C_{10} -Aryl oder C_5 - C_{10} -Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S,

20

wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 und C_1 - C_{10} -Alkyl;

25

Y monoanionischer Ligand ausgewählt aus der Gruppe H, F, Cl, Br, I, OCOR, OCOCF_3 , OSO_2R , OSO_2CF_3 , CN, OH, OR und $\text{N}(\text{R})_2$ oder neutrale Moleküle ausgewählt aus der Gruppe NH_3 , $\text{N}(\text{R})_3$ und $\text{R}_2\text{NSO}_2\text{R}$;

30

X^1 ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs, oder sieben Substituenten an einem oder mehreren Atomen der Acridinyleinheit oder ein, zwei, drei, vier oder fünf Substituenten an einem oder mehreren Atomen der Chinolinyleinheit,

35

5 wobei X^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, F, Cl, Br, I, OH, NH_2 , NO_2 , $-\text{NC}(\text{O})\text{R}$, $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}$, CN und Borderivaten, die aus dem Katalysator der Formel (I) durch Reaktion mit NaBH_4 erhältlich sind und unsubstituiertem oder zumindest monosubstituiertem $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Cycloalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Heterocyclyl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ -Aryl und $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ -Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S,

10 wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 und $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl;

15 und

M Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium oder Platin

20 bedeuten.

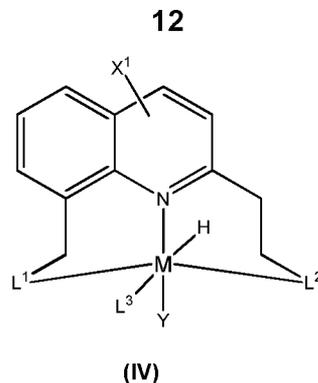
Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass der Komplexkatalysator der Formel (I) für den Fall, dass Y ein neutrales Molekül aus der Gruppe NH_3 , NR_3 , $\text{R}_2\text{NSO}_2\text{R}$ ist und M ausgewählt ist aus der Gruppe Ruthenium, Nickel, Palladium, Platin und Eisen, eine positive Ladung trägt.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart mindestens eines homogen gelösten Komplexkatalysators der Formel (I) durchgeführt, wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

30 L^1 und L^2 , unabhängig voneinander PR^aR^b , NR^aR^b , Sulfid, SH, $\text{S}(\text{=O})\text{R}$, $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ -Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S;

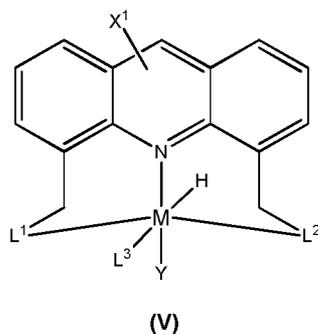
35 L^3 einzähniger Zweielektronendonator, ausgewählt aus der Gruppe CO, $\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c$, NO^+ , RCN, RNC, N_2 , PF_3 , CS, Pyridin, Thiophen und Tetrahydrothiophen;

- R¹ und R² beide Wasserstoff oder gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind ein Phenylring, der zusammen mit der Chinolinyleinheit der Formel (I) eine Acridinyleinheit bildet;
- 5 R, R^a, R^b, R^c, R³, R⁴, und R⁵ unabhängig voneinander unsubstituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Heterocyclyl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, C₅-C₁₀-Aryl oder C₅-C₁₀-Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S;
- 10 Y monoanionischer Ligand ausgewählt aus der Gruppe H, F, Cl, Br, OCOR, OCOF₃, OSO₂R, OSO₂CF₃, CN, OH, OR oder N(R)₂;
- X¹ ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs, oder sieben Substituenten an einem oder mehreren Atomen der Acridinyleinheit oder ein, zwei, drei, vier oder
- 15 fünf Substituenten an einem oder mehreren Atomen der Chinolinyleinheit,
- wobei X¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, F, Cl, Br, I, OH, NH₂, NO₂, -NC(O)R, C(O)NR₂,
- 20 -OC(O)R, -C(O)OR, CN und Boranderivaten, die aus dem Katalysator der Formel (I) durch Reaktion mit NaBH₄ erhältlich sind und unsubstituiertem C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Heterocyclyl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, C₅-C₁₀-Aryl und C₅-C₁₀-Heteroaryl enthaltend mindestens ein
- 25 Heteroatom ausgewählt aus N, O und S;
- und
- M Ruthenium oder Iridium.
- 30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart mindestens eines homogen gelösten Komplexkatalysators durchgeführt, wobei R¹ und R² beide Wasserstoff sind und der Komplexkatalysator ein Katalysator der Formel (IV) ist:
- 35



und X^1 , L^1 , L^2 , L^3 und Y die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen.

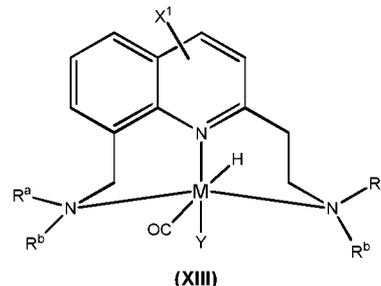
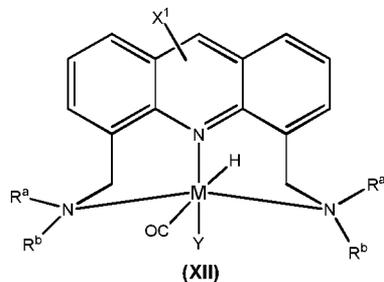
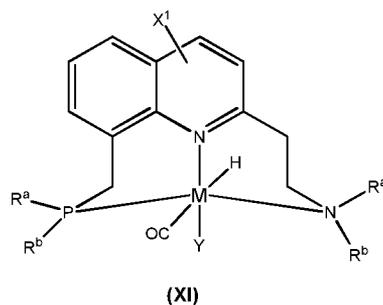
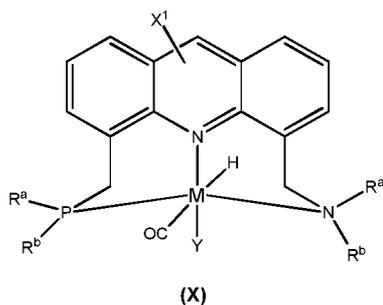
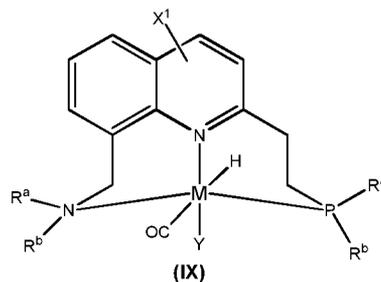
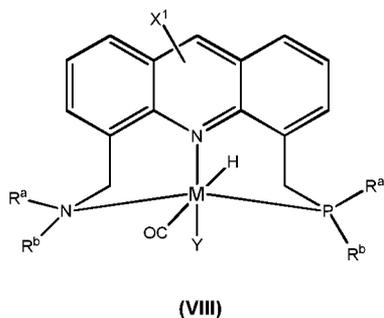
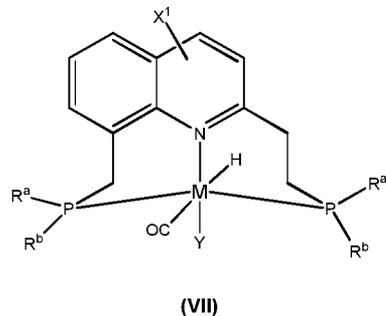
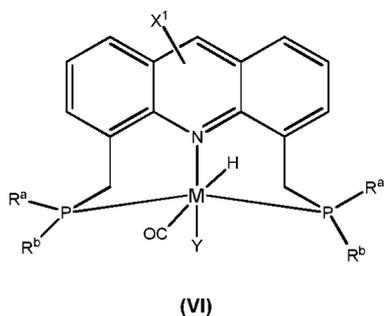
- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart mindestens eines homogen gelösten Komplexkatalysator durchgeführt, wobei R^1 und R^2 gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind einen Phenylring bilden, der zusammen mit der Chinolinyleinheit der Formel (I) eine Acridinyleinheit bildet und der Komplexkatalysator ein Katalysator der Formel (V) ist:



10

und X^1 , L^1 , L^2 , L^3 und Y die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen.

- 15 Nachfolgend werden exemplarisch einige Komplexkatalysatoren (Formeln (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII) und (XIII)) aufgeführt, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können:



In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart mindestens eines Komplexkatalysator aus der Gruppe der Katalysatoren der Formel (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII) und (XIII) durchgeführt, wobei

R^a und R^b unabhängig voneinander unsubstituiertes oder zumindest monosubstituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Heterocyclyl enthaltend min-

destens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, C₅-C₁₀-Aryl oder C₅-C₁₀-Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S,

5 wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ und C₁-C₁₀-Alkyl;

Y monoanionischer Ligand ausgewählt aus der Gruppe H, F, Cl, Br, OCOR, OCOF₃, OSO₂R, OSO₂CF₃, CN, OH, OR, N(R)₂;

10 R unsubstituiertes oder zumindest monosubstituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Heterocyclyl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, C₅-C₁₀-Aryl, C₅-C₁₀-Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S,

15 wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ und C₁-C₁₀-Alkyl;

X¹ ein, zwei oder drei, Substituenten an einem oder mehreren Atomen der Acridinyleinheit oder ein oder zwei Substituenten an einem oder mehreren Atomen der Chinolinyleinheit,

20

wobei X¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, F, Cl, Br, I, OH, NH₂, NO₂, -NC(O)R, C(O)NR₂, -OC(O)R, -C(O)OR, CN und Boranderivaten, die aus dem Katalysator der Formel (I) durch Reaktion mit NaBH₄ erhältlich sind und unsubstituiertem C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Heterocyclyl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, C₅-C₁₀-Aryl und C₅-C₁₀-Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S;

25

und

30

M Ruthenium oder Iridium

bedeuten.

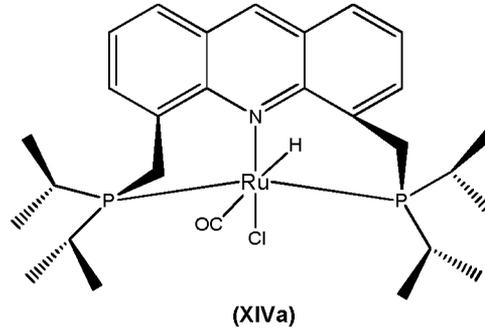
35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart mindestens eines Komplexkatalysator aus der Gruppe der Katalysatoren der Formel (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII) und (XIII) durchgeführt, wobei

R^a und R^b unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl oder Mesityl;

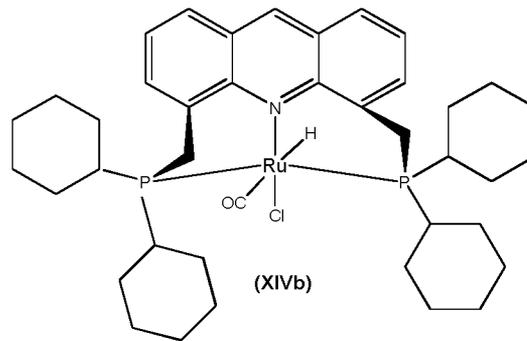
40

- Y monoanionischer Ligand ausgewählt aus der Gruppe H, F, Cl, Br, OCOCH₃, OCOCF₃, OSO₂CF₃, CN und OH;
- 5 X¹ ein Substituent an einem Atom der Acridinyleinheit oder ein Substituenten an einem Atom der Chinolinyleinheit,
- 10 wobei X¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, F, Cl, Br, OH, NH₂, NO₂, -NC(O)R, C(O)NR₂, -OC(O)R, -C(O)OR, CN und Boranderivaten, die aus dem Katalysator der Formel (I) durch Reaktion mit NaBH₄ erhältlich sind und unsubstituiertem C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Heterocyclyl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, C₅-C₁₀-Aryl und C₅-C₁₀-Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S;
- 15 M Ruthenium oder Iridium
- bedeuten.
- 20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart mindestens eines Komplexkatalysator aus der Gruppe der Katalysatoren der Formel (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII) und (XIII) durchgeführt, wobei
- 25 R^a und R^b unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert. Butyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl oder Mesityl;
- Y monoanionischer Ligand aus der Gruppe H, F, Cl, Br, I, OCOCH₃, OCOCF₃, OSO₂CF₃, CN und OH;
- 30 X¹ Wasserstoff;
- und
- M Ruthenium oder Iridium
- 35 bedeuten.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist L³ Kohlenmonoxid (CO).

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Komplexkatalysators der Formel (XIVa) durchgeführt:

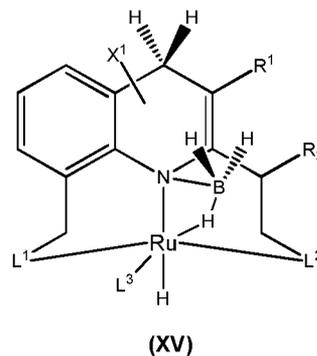


- 5 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Komplexkatalysators der Formel (XIVb) durchgeführt.

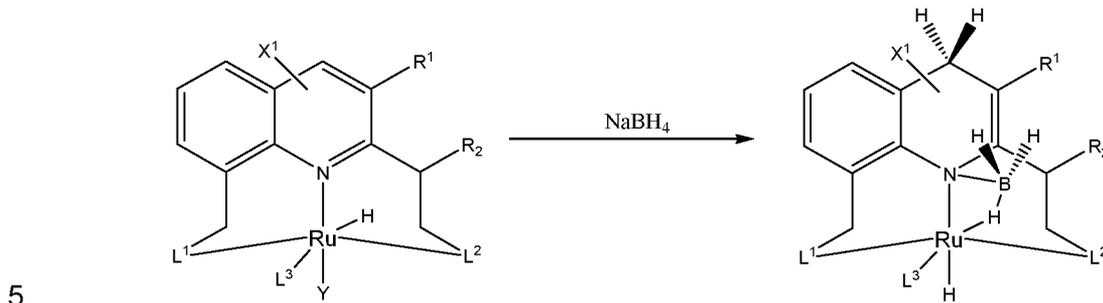


- 10 In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Komplexkatalysators der allgemeinen Formel (XIVb) durchgeführt.

- 15 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart mindestens eines homogen gelösten Komplexkatalysators der Formel (XV) durchgeführt, in der R¹, R², R³, L¹, L² und L³ die vorstehend beschriebenen Bedeutungen haben.

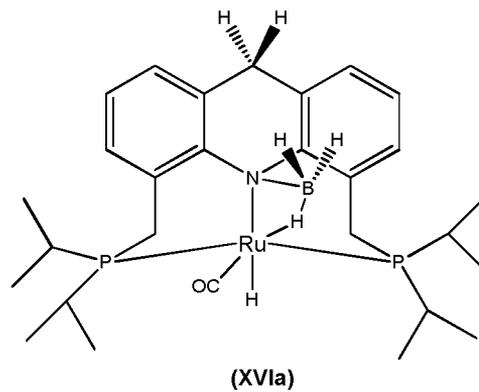


Komplekkatalysatoren der Formel (XV) sind erhältlich durch Umsetzung von Katalysatoren der Formel (I) mit Natriumborhydrid (NaBH_4). Die Umsetzung folgt dabei der allgemeinen Reaktionsgleichung:



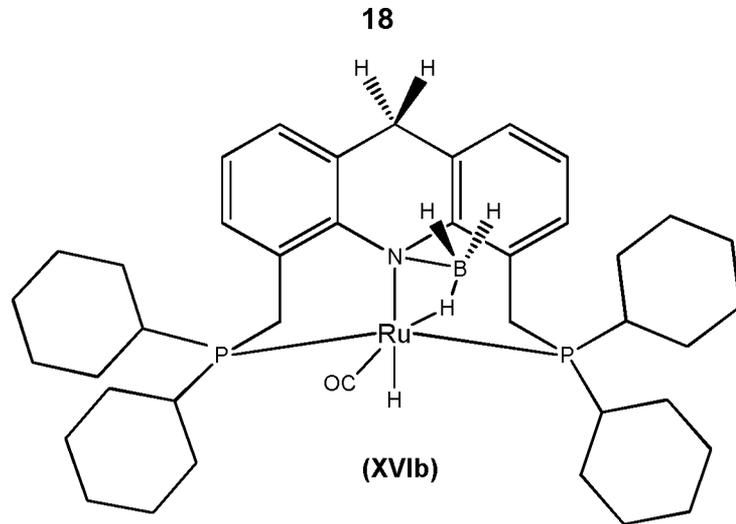
In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Komplekkatalysators der Formel (XVIa) durchgeführt:

10

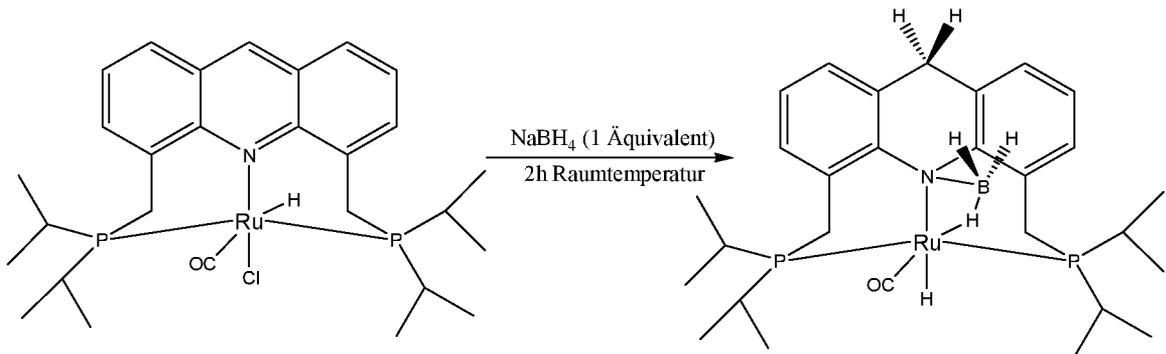


In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Komplekkatalysators der Formel (XVIb) durchgeführt.

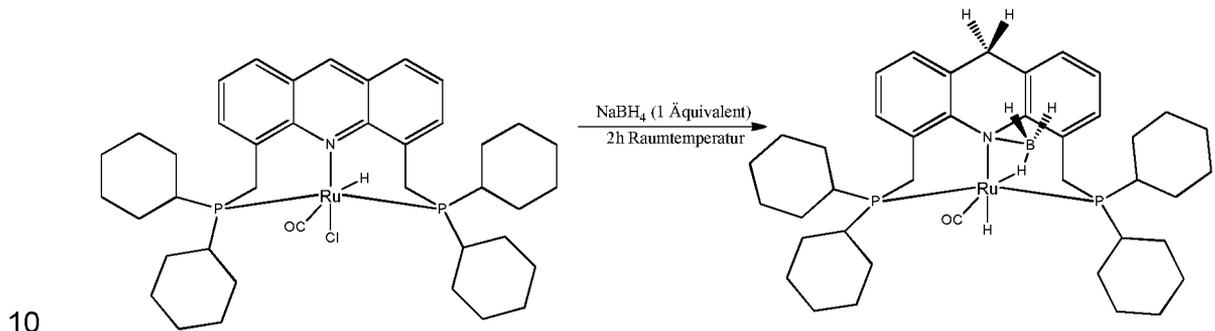
15



5 Das Boranderivat der Formel (XVIa) ist gemäß folgender Reaktionsgleichung zugänglich:



Das Boranderivat der Formel (XVIb) ist gemäß folgender Reaktionsgleichung zugänglich:



15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter C₁-C₁₀-Alkyl verzweigte, unverzweigte, gesättigte und ungesättigte Gruppen verstanden. Bevorzugt sind Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (C₁-C₆-Alkyl). Mehr bevorzugt sind Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (C₁-C₄-Alkyl).

Beispiele für gesättigte Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Amyl und Hexyl.

5 Beispiele für ungesättigte Alkylgruppen (Alkenyl, Alkynyl) sind Vinyl, Allyl, Butenyl, Ethinyl und Propinyl.

Die C₁-C₁₀-Alkylgruppe kann unsubstituiert oder, mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe F, Cl, Br, Hydroxy (OH), C₁-C₁₀-Alkoxy, C₅-C₁₀-Aryloxy, C₅-C₁₀-Alkylaryloxy, C₅-C₁₀-Heteroaryloxy enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O, S, Oxo, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, Phenyl, C₅-C₁₀-Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O, S, C₅-C₁₀-Heterocyclyl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O, S, Naphthyl, Amino, C₁-C₁₀-Alkylamino, C₅-C₁₀-Arylamino, C₅-C₁₀-Heteroarylamino enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O, S, C₁-C₁₀-Dialkylamino, C₁₀-C₁₂-Diarylamino, C₁₀-C₂₀Alkylarylamino, C₁-C₁₀-Acyl, C₁-C₁₀-Acyloxy, NO₂, C₁-C₁₀-Carboxy, Carbamoyl, Carboxamid, Cyano, Sulfonyl, Sulfonylamino, Sulfinyl, Sulfinylamino, Thiol, C₁-C₁₀-Alkylthiol, C₅-C₁₀-Arylthiol oder C₁-C₁₀-Alkylsulfonyl substituiert sein.

10

15

Unter C₃-C₁₀-Cycloalkyl werden vorliegend gesättigte, ungesättigte monozyklische und polyzyklische Gruppen verstanden. Beispiele für C₃-C₁₀-Cycloalkyl sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl. Die Cycloalkylgruppen können unsubstituiert oder substituiert sein mit einem oder mehreren Substituenten, wie sie vorstehend zu der Gruppe C₁-C₁₀-Alkyl definiert wurde.

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter C₅-C₁₀-Aryl ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen verstanden. Das aromatisches Ringsystem kann monozyklisch oder bicyklisch sein. Beispiele für Arylgruppen sind Phenyl, Naphthyl wie 1-Naphthyl und 2-Naphthyl. Die Arylgruppe kann unsubstituiert oder substituiert sein, mit einem oder mehreren Substituenten wie vorstehend unter C₁-C₁₀-Alkyl definiert.

25

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter C₅-C₁₀-Heteroaryl ein heteroaromatisches System verstanden, das mindestens ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe N, O und S, enthält. Die Heteroarylgruppen können monozyklisch oder bicyklisch sein. Für den Fall, dass Stickstoff ein Ringatom ist, umfasst die vorliegende Erfindung auch N-Oxide der stickstoffenthaltenden Heteroaryle. Beispiele für Heteroaryle sind Thienyl, Benzothienyl, 1-Naphthothienyl, Thianthrenyl, Furyl, Benzofuryl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyridyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolyl, Isoindolyl, Indazolyl, Purinyl, Isoquinolinyl, Quinolinyl, Acridinyl, Naphthyridinyl, Quinoxalinyl, Quinazolinyl, Cinnolinyl, Piperidinyl, Carbolinyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Isothiazolyl,

30

35

Isoxazolyl. Die Heteroarylgruppen können unsubstituiert oder substituiert sein, mit einem oder mehreren Substituenten, die vorstehend unter C₁-C₁₀-Alkyl definiert wurden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter C₃-C₁₀-Heterocyclyl fünf- bis zehngliedrige Ringsysteme verstanden, die mindestens ein Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten. Die Ringsysteme können mono- oder bityklisch sein. Beispiele für geeignete heterozyklische Ringsysteme sind Piperidinyl, Pyrrolidinyl, Pyrrolinyl, Pyrazolinyl, Pyrazolidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Pyranyl, Thiopyranyl, Piperazinyl, Indolinyl, Dihydrofuranyl, Tetrahydrofuranyl, Dihydrothiophenyl, Tetrahydrothiophenyl, Dihydropyranyl und Tetrahydropyranyl.

Alkoholaminierung

Die homogenen Katalysatoren können sowohl direkt in ihrer aktiven Form als auch ausgehend von üblichen Vorstufen unter Zugabe der entsprechenden Liganden erst unter den Reaktionsbedingungen erzeugt werden. Übliche Vorstufen sind beispielsweise [Ru(p-cymene)Cl₂]₂, [Ru(benzol)Cl₂]_n, [Ru(CO)₂Cl₂]_n, [Ru(CO)₃Cl₂]₂, [Ru(COD)(allyl)], [RuCl₃*H₂O], [Ru(acetylacetonat)₃], [Ru(DMSO)₄Cl₂], [Ru(PPh₃)₃(CO)(H)Cl], [Ru(PPh₃)₃(CO)Cl₂], [Ru(PPh₃)₃(CO)(H)₂], [Ru(PPh₃)₃Cl₂], [Ru(cyclopentadienyl)(PPh₃)₂Cl], [Ru(cyclopentadienyl)(CO)₂Cl], [Ru(cyclopentadienyl)(CO)₂H], [Ru(cyclopentadienyl)(CO)₂]₂, [Ru(pentamethylcyclopentadienyl)(CO)₂Cl], [Ru(pentamethylcyclopentadienyl)(CO)₂H], [Ru(indenyl)(CO)₂Cl], [Ru(indenyl)(CO)₂H], [Ru(indenyl)(CO)₂]₂, Ruthenocen, [Ru(binap)Cl₂], [Ru(bipyridin)₂Cl₂*2H₂O], [Ru(COD)Cl₂]₂, [Ru(pentamethylcyclopentadienyl)(COD)Cl], [Ru₃(CO)₁₂], [Ru(tetraphenylhydroxy-cyclopentadienyl)(CO)₂H], [Ru(PMe₃)₄(H)₂], [Ru(PEt₃)₄(H)₂], [Ru(PnPr₃)₄(H)₂], [Ru(PnBu₃)₄(H)₂], [Ru(PnOctyl₃)₄(H)₂], [IrCl₃*H₂O], KIrCl₄, K₃IrCl₆, [Ir(COD)Cl]₂, [Ir(cycloocten)₂Cl]₂, [Ir(ethen)₂Cl]₂, [Ir(cyclopentadienyl)Cl]₂, [Ir(pentamethylcyclopentadienyl)Cl]₂, [Ir(cyclopentadienyl)(CO)₂], [Ir(pentamethylcyclopentadienyl)(CO)₂], [Ir(PPh₃)₂(CO)(H)], [Ir(PPh₃)₂(CO)(Cl)], [Ir(PPh₃)₃(Cl)].

Unter homogen-katalysiert wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der katalytisch-aktive Teil des Komplexkatalysators zumindest teilweise im flüssigen Reaktionsmedium gelöst vorliegt. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen mindestens 90 % des im Verfahren eingesetzten Komplexkatalysators im flüssigen Reaktionsmedium gelöst vor, mehr bevorzugt mindestens 95 %, insbesondere bevorzugt mehr als 99 %, am meisten bevorzugt liegt der Komplexkatalysator vollständig gelöst in flüssigen Reaktionsmedium vor (100%), jeweils bezogen auf die Gesamtmenge im flüssigen Reaktionsmedium.

Die Menge der Metallkomponente des Katalysators, bevorzugt Ruthenium oder Iridium, beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 5000 Gewichts-ppm, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Reaktionsmedium.

- 5 Die Reaktion erfolgt in der Flüssigphase im Allgemeinen bei einer Temperatur von 20 bis 250°C. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen im Bereich von 100 °C bis 200 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 110 bis 160°C durchgeführt.
- 10 Die Reaktion kann im Allgemeinen bei einem Gesamtdruck von 0,1 bis 20 MPa absolut, der sowohl der Eigendruck des Lösungsmittels bei der Reaktionstemperatur als auch der Druck eines Gases wie Stickstoff, Argon oder Wasserstoff sein kann, durchgeführt werden. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Gesamtdruck im Bereich von 0,5 bis 10 MPa absolut, insbesondere bevorzugt bei einem Gesamtdruck im Bereich von 1 bis 6 MPa absolut durchgeführt.
- 15

Die mittlere Reaktionszeit beträgt im Allgemeinen 15 Minuten bis 100 Stunden.

- 20 Das Aminierungsmittel (Ammoniak) kann bezüglich der zu aminierenden Hydroxylgruppen in stöchiometrischen, unterstöchiometrischen oder überstöchiometrischen Mengen eingesetzt werden.

- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird Ammoniak mit einem 1- bis 250-fachen, bevorzugt mit einem 2- bis 100-fachen, insbesondere mit einem 1,5- bis 10-fachen molaren Überschuss pro Mol im Edukt umzusetzender Hydroxylgruppen eingesetzt. Es sind auch höhere Überschüsse an Ammoniak möglich.

- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in einem Lösungsmittel als auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Als Lösungsmittel eignen sich polare und unpolare Lösungsmittel, die in Reinform oder in Mischungen eingesetzt werden können. Beispielsweise kann im erfindungsgemäßen Verfahren nur ein unpolares oder ein polares Lösungsmittel eingesetzt werden. Es ist auch möglich, Mischungen von zwei oder mehr polaren Lösungsmitteln oder Mischungen von zwei oder mehr unpolaren Lösungsmitteln oder Mischungen aus einem oder mehr polaren mit einem oder mehr unpolaren Lösungsmitteln einzusetzen. Auch das Produkt kann als Lösungsmittel in
- 35 Reinform oder in Mischungen mit polaren oder mit unpolaren Lösungsmittel eingesetzt werden.

- 40 Als unpolare Lösungsmittel eignen sich beispielsweise gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Heptan, Oktan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol und

Mesitylen, und lineare und zyklische Ether wie THF, Diethylether, 1,4-Dioxan, MTBE (tert-Butylmethylether), Diglyme und 1,2-Dimethoxyethan. Bevorzugt werden Toluol, Xylole oder Mesitylen eingesetzt.

- 5 Als polare Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Wasser, Dimethylformamid, Formamid, tert-Amylalkohol, tert-Butanol und Acetonitril. Bevorzugt wird Wasser eingesetzt. Das Wasser kann sowohl vor der Reaktion zugesetzt werden, bei der Reaktion als Reaktionswasser entstehen oder auch nach der Reaktion zusätzlich zum Reaktionswasser zugesetzt werden. Ein weiteres bevorzugtes Lösungsmittel ist tert-
10 Amylalkohol. Bevorzugt wird ein Gemisch aus tert-Amylalkohol und Wasser eingesetzt.

- Für die Umsetzung in der Flüssigphase leitet man Ammoniak, das mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel $(-\text{CH}_2\text{-OH})$ und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe der Formel $(-\text{X})$ aufweisende Edukt, gegebenenfalls zusammen mit einem oder
15 mehreren Lösungsmitteln, zusammen mit dem Komplexkatalysator in einen Reaktor. Die Zuleitung von Ammoniak, Edukt, gegebenenfalls Lösungsmittel und Komplexkatalysator kann dabei simultan oder getrennt voneinander erfolgen. Die Reaktion kann dabei kontinuierlich, in semibatch-Fahrweise, in batch-Fahrweise, rückvermischt in Produkt als Lösungsmittel oder im geraden Durchgang nicht rückvermischt durchgeführt werden.
20

- Für das erfindungsgemäße Verfahren können prinzipiell alle Reaktoren eingesetzt werden, welche für gas/flüssig-Reaktionen unter der gegebenen Temperatur und dem gegebenen Druck grundsätzlich geeignet sind. Geeignete Standardreaktoren für
25 gas/flüssig- und für flüssig/flüssig-Reaktionssysteme sind beispielsweise in K.D. Henkel, "Reactor Types and Their Industrial Applications", in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.b04_087, Kapitel 3.3 "Reactors for gas-liquid reactions" angegeben. Als Beispiele seien genannt Rührkesselreaktoren, Rohrreaktoren oder Blasensäulenreaktoren.
30

- Bei der Aminierungsreaktion wird mindestens eine primäre Hydroxylgruppe $(-\text{CH}_2\text{-OH})$ des Edukts mit Ammoniak zu einer primären Aminogruppe $(-\text{CH}_2\text{-NH}_2)$ umgesetzt, wobei sich jeweils ein Mol Reaktionswasser pro Mol umgesetzter Hydroxylgruppe bildet.
35

So bilden sich bei der Umsetzung von Alkanolaminen, die nur eine primäre Hydroxylgruppe $(-\text{CH}_2\text{-OH})$ aufweisen, die entsprechenden Diamine. Die Umsetzung von Monoaminoethanol führt somit zum entsprechenden 1,2-Diaminoethan.

Bei der Reaktion von Edukten, die neben der funktionellen Gruppe der Formel ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) eine weitere Hydroxylgruppe aufweisen (Dirole), werden beide Hydroxylgruppen mit Ammoniak zu den entsprechenden primären Diaminen umgesetzt. Die Umsetzung von 1,2-Ethylenglykol führt somit zum entsprechenden 1,2-Diaminoethan. Die Umsetzung von 2,5-(Dimethanol)furan führt somit zu 2,5-(Bisaminomethyl)furan.

Bei der Reaktion von Edukten, die neben der funktionellen Gruppe der Formel ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) zwei weitere Hydroxylgruppe aufweisen (Triole), werden zwei oder drei Hydroxylgruppen mit Ammoniak zu den entsprechenden primären Diaminen oder Triaminen umgesetzt. Die Bildung von Diaminen oder Triaminen kann dabei durch die Menge des eingesetzten Ammoniaks und durch die Reaktionsbedingungen gesteuert werden. Die Umsetzung von Glycerin führt somit zum entsprechenden 1,2-Diaminopropanol oder zum 1,2,3-Triaminopropan.

Bei der Reaktion von Edukten, die neben der funktionellen Gruppe der Formel ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) mehr als drei weitere Hydroxylgruppe aufweisen (Polyole), werden zwei, drei oder mehr Hydroxylgruppen mit Ammoniak zu den entsprechenden primären Diaminen, Triaminen oder Polyaminen umgesetzt. Die Bildung der entsprechenden primären Diaminen, Triaminen oder Polyaminen kann dabei durch die Menge des eingesetzten Ammoniaks und durch die Reaktionsbedingungen gesteuert werden.

Der bei der Umsetzung entstehende Reaktionsaustrag enthält im Allgemeinen die entsprechenden Aminierungsprodukte, gegebenenfalls das eine oder die mehreren Lösungsmittel, den Komplexkatalysator, gegebenenfalls nicht umgesetzte Edukte und Ammoniak sowie das entstandene Reaktionswasser.

Aus dem Reaktionsaustrag werden der gegebenenfalls vorhandene überschüssige Ammoniak, das gegebenenfalls vorhandene Lösungsmittel, der Komplexkatalysator und das Reaktionswasser entfernt. Das erhaltene Aminierungsprodukt kann weiter aufgearbeitet werden. Der überschüssige Ammoniak, der Komplexkatalysator, gegebenenfalls das oder die Lösungsmittel und gegebenenfalls nicht umgesetzte Edukte können in die Aminierungsreaktion zurückgeführt werden.

Wird die Aminierungsreaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt, so ist der homogene Komplexkatalysator nach der Reaktion im Produkt gelöst. Dieser kann im Produkt verbleiben oder durch eine geeignete Methode aus diesem abgetrennt werden. Möglichkeiten zur Abtrennung des Katalysators sind zum Beispiel das Auswaschen mit einem nicht mit dem Produkt mischbaren Lösungsmittel, in welchem sich der Katalysator durch geeignete Wahl der Liganden besser löst als im Produkt. Gegebenenfalls wird der Katalysator durch mehrstufige Extraktion aus dem Produkt abgereichert. Als Ex-

traktionsmittel wird bevorzugt ein auch für die Zielreaktion geeignetes Lösungsmittel wie Toluol, Benzol, Xylol, Alkane, wie Hexane, Heptane und Oktane, und azyklische oder zyklische Ether, wie Diethylether und Tetrahydrofuran eingesetzt, welches nach dem Einengen zusammen mit dem extrahierten Katalysator wieder für die Umsetzung eingesetzt werden kann. Möglich ist auch die Entfernung des Katalysators mit einem geeigneten Absorbermaterial. Eine Abtrennung kann auch durch Zufügen von Wasser zu der Produktphase erfolgen, falls die Reaktion in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel durchgeführt wird. Löst sich der Katalysator dabei bevorzugt in dem Lösungsmittel, kann er mit dem Lösungsmittel von der wässrigen Produktphase abgetrennt und gegebenenfalls erneut eingesetzt werden. Dies kann durch Wahl geeigneter Liganden bewirkt werden. Die resultierenden wässrigen Di-, Tri-, oder Polyamine können direkt als technische Aminlösungen eingesetzt werden. Es ist auch möglich, das Aminierungsprodukt durch Destillation vom Katalysator zu trennen.

Wird die Reaktion in einem Lösungsmittel durchgeführt, so kann dieses mit dem Aminierungsprodukt mischbar sein und nach der Reaktion durch Destillation abgetrennt werden. Es können auch Lösungsmittel eingesetzt werden, welche eine Mischungslücke mit den Aminierungsprodukten oder den Edukten aufweisen. Als geeignete Lösungsmittel hierfür seien beispielsweise Toluol, Benzol, Xylol, Alkane, wie Hexane, Heptane und Oktane, und azyklische oder zyklische Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan und tert-Amylalkohol genannt. Durch geeignete Wahl der Phosphinliganden löst sich der Katalysator bevorzugt in der Lösungsmittelphase, d.h. in der nicht-Produkt-enthaltenden Phase. Die Phosphinliganden können auch so gewählt werden, dass sich der Katalysator im Aminierungsprodukt löst. In diesem Fall lässt sich das Aminierungsprodukt durch Destillation vom Katalysator trennen.

Als Lösungsmittel kann auch das Produkt verwendet werden. Das Lösungsmittel kann auch unter den Reaktionsbedingungen mit den Edukten und dem Produkt mischbar sein und erst nach dem Abkühlen eine zweite flüssige Phase ausbilden, welche den Großteil des Katalysators enthält. Als Lösungsmittel, die diese Eigenschaft zeigen, seien beispielsweise Toluol, Benzol, Xylol, Alkane, wie Hexane, Heptane und Oktane, genannt. Der Katalysator kann dann zusammen mit dem Lösungsmittel abgetrennt und wieder verwendet werden. Die Produktphase kann auch in dieser Variante mit Wasser versetzt werden. Der in dem Produkt enthaltene Teil des Katalysators kann anschließend durch geeignete Absorbermaterialien wie beispielsweise Polyacrylsäure und deren Salze, sulfonierte Polystyrole und deren Salze, Aktivkohlen, Montmorillonite, Bentonite sowie Zeolithe abgetrennt werden oder aber in dem Produkt belassen werden.

Die Aminierungsreaktion kann auch zweiphasig durchgeführt werden. Bei der Ausführungsform der zweiphasigen Reaktionsführung eignen sich als unpolare Lösungsmittel besonders Toluol, Benzol, Xylol, Alkane, wie Hexane, Heptane und Oktane, in Kombination mit lipophilen Phosphinliganden am Übergangsmetallkatalysator, wodurch sich der Übergangsmetallkatalysator in der unpolaren Phase anreichert. Bei dieser Ausführungsform, in welcher das Produkt sowie das Reaktionswasser und ggf. nicht umgesetzte Edukte eine mit diesen Verbindungen angereicherte Zweitphase bilden, kann der Großteil des Katalysators durch einfache Phasentrennung von der Produktphase abgetrennt und wiederverwendet werden.

10

Falls flüchtige Nebenprodukte oder nicht umgesetzte Edukte oder auch das bei der Reaktion entstandene oder nach der Reaktion zur besseren Extraktion zugesetzte Wasser unerwünscht sind, können diese problemlos von dem Produkt durch Destillation abgetrennt werden.

15

Es kann auch vorteilhaft sein, das bei der Reaktion gebildete Wasser kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Das Reaktionswasser kann direkt durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch oder als Azeotrop unter Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels (Schleppers) und unter Verwendung eines Wasserabscheiders abgetrennt, oder durch Zusatz von Wasser entziehenden Hilfsstoffen entfernt werden.

20

Der Zusatz von Basen kann einen positiven Effekt auf die Produktbildung haben. Als geeignete Basen seien hier Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalialkoholate, Erdalkali-alkoholate, Alkali-Carbonate und Erdalkalicarbonate genannt, von welchen 0,01 bis 100 molare Äquivalente in Bezug auf den verwendeten Metallkatalysator eingesetzt werden können.

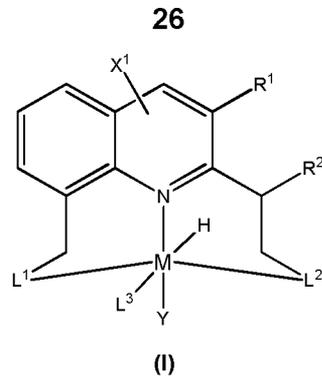
25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Komplexkatalysators, der mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems sowie mindestens einen Donorliganden enthält, zur homogen-katalysierten Herstellung von primären Aminen, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel $(-CH_2-NH_2)$ und mindestens eine weitere primäre Aminogruppe aufweisen, durch Alkoholaminierung von Edukten, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel $(-CH_2-OH)$ und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe $(-X)$ aufweisen, wobei $(-X)$ ausgewählt ist aus Hydroxylgruppen und primären Aminogruppen, mit Ammoniak.

35

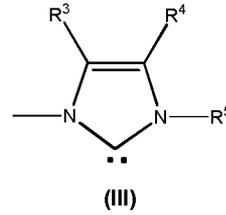
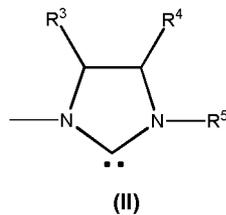
40

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines homogen gelösten Komplexkatalysators der allgemeinen Formel (I) :



in der

- 5 L^1 und L^2 unabhängig voneinander PR^aR^b , NR^aR^b , Sulfid, SH, $S(=O)R$, C_5 - C_{10} -Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, AsR^aR^b , SbR^aR^b oder N-heterozyklische Carbene der Formel (II) oder (III):



10

- L^3 einzähniger Zweielektronendonator ausgewählt aus der Gruppe CO, $PR^aR^bR^c$, NO^+ , $AsR^aR^bR^c$, $SbR^aR^bR^c$, SR^aR^b , RCN, RNC, N_2 , PF_3 , CS, Pyridin, Thiophen, Tetrahydrothiophen und N-heterozyklische Carbene der Formel II oder III;

15

- R^1 und R^2 beide Wasserstoff oder gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, ein Phenylring, der zusammen mit der Chinolinyleinheit der Formel I eine Acridinyleinheit bildet;

20

- R , R^a , R^b , R^c , R^3 , R^4 , und R^5 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder zumindest monosubstituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Heterocyclyl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, C_5 - C_{10} -Aryl oder C_5 - C_{10} -Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S,

25

wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 und C_1 - C_{10} -Alkyl;

- Y monoanionischer Ligand ausgewählt aus der Gruppe H, F, Cl, Br, I, OCOR, OCOF₃, OSO₂R, OSO₂CF₃, CN, OH, OR und N(R)₂ oder neutrale Moleküle ausgewählt aus der Gruppe NH₃, N(R)₃ und R₂NSO₂R;
- 5 X¹ ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs, oder sieben Substituenten an einem oder mehreren Atomen der Acridinyleinheit oder ein, zwei, drei, vier oder fünf Substituenten an einem oder mehreren Atomen der Chinolinyleinheit,
- 10 wobei X¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, F, Cl, Br, I, OH, NH₂, NO₂, -NC(O)R, C(O)NR₂, -OC(O)R, -C(O)OR, CN und Boranderivaten, die aus dem Katalysator der Formel I durch Reaktion mit NaBH₄ erhältlich sind und unsubstituiertem oder zumindest monosubstituiertem C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Heterocyclyl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, C₅-C₁₀-Aryl und C₅-C₁₀-Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S,
- 15 wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ und C₁-C₁₀-Alkyl;
- 20 und
- 25 M Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium oder Platin

30 bedeuten, zur homogen-katalysierten Herstellung von primären Aminen, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel (-CH₂-NH₂) und mindestens eine weitere primäre Aminogruppe aufweisen, durch Alkoholaminierung von Edukten, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel (-CH₂-OH) und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe (-X) aufweisen, wobei (-X) ausgewählt ist aus Hydroxylgruppen und primären Aminogruppen, mit Ammoniak, wobei für den Katalysator der allgemeinen Formel I die vorstehend für das erfindungsgemäße Verfahren beschriebenen Definitionen und Bevorzugen gelten.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines homogen gelösten Komplexkatalysators der allgemeinen Formel (XV):

40

- 5 Y monoanionischer Ligand ausgewählt aus der Gruppe H, F, Cl, Br, I, OCOR, OCOF₃, OSO₂R, OSO₂CF₃, CN, OH, OR und N(R)₂ oder neutrale Moleküle ausgewählt aus der Gruppe NH₃, N(R)₃ und R₂NSO₂R;
- 10 X¹ ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs, oder sieben Substituenten an einem oder mehreren Atomen der Acridinyleinheit oder ein, zwei, drei, vier oder fünf Substituenten an einem oder mehreren Atomen der Chinolinyleinheit,
- 15 wobei X¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, F, Cl, Br, I, OH, NH₂, NO₂, -NC(O)R, C(O)NR₂, -OC(O)R, -C(O)OR, CN und Boranderivaten, die aus dem Katalysator der Formel I durch Reaktion mit NaBH₄ erhältlich sind und unsubstituiertem oder zumindest monosubstituiertem C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Heterocyclyl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, C₅-C₁₀-Aryl und C₅-C₁₀-Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S,
- 20 wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ und C₁-C₁₀-Alkyl;
- 25 und
- M Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium oder Platin
- 30 bedeuten, zur homogen-katalysierten Herstellung von primären Aminen, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel (-CH₂-NH₂) und mindestens eine weitere primäre Aminogruppe aufweisen, durch Alkoholaminierung von Edukten, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel (-CH₂-OH) und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe (-X) aufweisen, wobei (-X) ausgewählt ist aus Hydroxylgruppen und primären Aminogruppen, mit Ammoniak, wobei für den Katalysator der allgemeinen Formel I die vorstehend für das erfindungsgemäße Verfahren beschriebenen Definitionen und Bevorzugungen gelten.
- 35 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele verdeutlicht, ohne sie darauf zu beschränken.
- 40

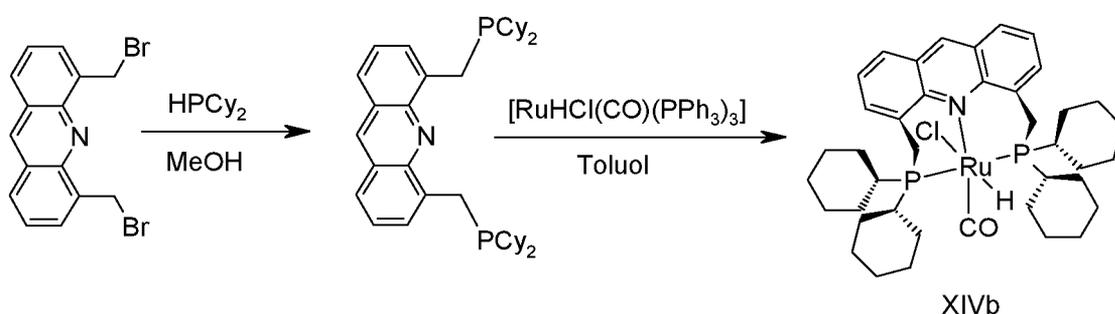
Beispiele

- 5 Generelle Vorschrift für die erfindungsgemäße katalytische Aminierung von Alkoholen mit Ammoniak

Katalysatorkomplex XIVb (Herstellung, siehe unten, Einwaage unter inerter Atmosphäre), Lösungsmittel (so viel, dass das Gesamtlösungsmittelvolumen 50 ml beträgt) und der umzusetzende Alkohol wurden unter Argon-Atmosphäre in einem 160 ml Parr-Autoklaven (Edelstahl V4A) mit magnetisch gekoppeltem Schrägblattrührer (Rührgeschwindigkeit: 200-500 Umdrehungen/Minute) vorgelegt. Die angegebene Menge an Ammoniak wurde bei Raumtemperatur entweder vorkondensiert oder direkt aus der NH₃-Druckgasflasche zudosiert. Falls Wasserstoff eingesetzt wurde, erfolgte dies durch iterative Differenzdruck-Dosierung. Der Stahlautoklav wurde auf die angegebene Temperatur elektrisch aufgeheizt und für die angegebene Zeit unter Rühren (500 Umdrehungen/Minute) erhitzt (Innentemperaturmessung). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, Entspannung des Autoklaven und Ausgasen des Ammoniaks bei Normaldruck wurde die Reaktionsmischung mittels GC (30m RTX5 Amin 0,32mm 1,5µm) analysiert. Das gewünschte Produkt lässt sich beispielsweise durch destillative Aufarbeitung isolieren. Die Ergebnisse für die Aminierung von 1,4-Butandiol (Tabelle 1), Diethylenglykol (Tabelle 2) und Monoethylenglykol (Tabelle 3), 2,5-Furandimethanol (Tabelle 4), Alkyldiolen (Tabelle 5), 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan (Tabelle 6), Aminoalkoholen (Tabelle 7) sind im Folgenden angegeben.

25

Synthese des Katalysatorkomplexes XIVb



a) Synthese von 4,5-Bis(dicyclohexylphosphinomethyl)acridin

30

Eine Lösung aus 4,5-Bis(bromomethyl)acridin¹ (5,2 g, 14,2 mmol) und Dicyclohexylphosphin (8,18 g, 36,8 mmol) in 65 mL wasserfreiem, entgasten Methanol wurde 66h auf 50°C unter einer inerten Argon-Atmosphäre erhitzt. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur wurde Triethylamin (5,72 g, 56,7 mmol) zugegeben und 1h gerührt. Verdampfen des Lösungsmittels ergab einen gelb-weißen Feststoff in rotem Öl. Extraktion mittels 3 x 40 mL MTBE und Konzentration des Filtrats ergaben ein rotbraunes Öl (^1H NMR: Mischung aus Produkt & HPCy₂). Aufnahmen in wenig warmen MTBE gefolgt von Zugabe von eisgekühltem Methanol resultierte in Ausfällung eines gelben, mikrokristallinen Feststoffes. Isolierung und Trocknung im Vakuum ergab luftempfindliches 4,5-Bis(dicyclohexylphosphinomethyl)acridin (2,74 g, 33%) als gelbes Pulver. ^1H NMR (360,63 MHz, Toluol-d₈): δ [ppm] = 8,07 (s, 1H, H₉), 7,91 (d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,42 (d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,21 (dd, J = 8,3 Hz, J = 7,2 Hz, 2H, Ar-H), 3,89 (bs, 4H, -CH₂-P), 1,96-1,85 (m, 8H, Cy-H), 1,77-1,54 (m, 20H, Cy-H), 1,26-1,07 (m, 16H, Cy-H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145,98 MHz, Toluol-d₈): δ [ppm] = 2,49 (s, -CH₂-P(Cy)₂).

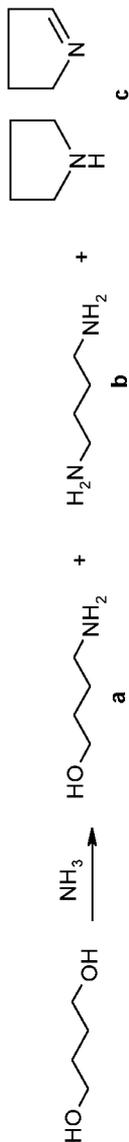
b) Synthese des Katalysatorkomplexes XIVb

15 4,5-Bis(dicyclohexylphosphinomethyl)acridin (1855 mg, 3,1 mmol) und [RuHCl(CO)(PPh₃)₃]² (2678 mg, 2,81 mmol) wurden für 2h in 80 mL entgastem Toluol auf 70°C erhitzt. Die resultierende dunkelbraune Lösung wurde zur Trockene eingedunstet, der Rückstand in 3 x 20 mL Hexan aufgeschlämmt und durch Filtration isoliert. Trocknen im Vakuum ergab den Katalysatorkomplex XIVb (1603 mg, 75%) als orangebraunes Pulver. ^1H NMR (360,63 MHz, Toluol-d₈): δ [ppm] = 8,06 (s, 1H, H₉), 7,43 (d, J = 7,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,33 (d, J = 6,5 Hz, 2H, Ar-H), 7,06-7,02 (m, 2H, Ar-H), 5,02 (d, J = 11,9 Hz, 2H, -CHH-PCy₂), 3,54 (d, J = 12,2 Hz, 2H, -CHH-PCy₂), 2,87 (bs, 2H, -P(C₆H(CH₂)₅)₂), 2,54 (bs, 2H, -P(C₆H(CH₂)₅)₂), 2,18 (bs, 2H, Cy-H), 1,88-1,85 (m, 8H, Cy-H), 1,65 (bs, 6H, Cy-H), 1,42-1,35 (m, 14H, Cy-H), 1,17-0,82 (m, 12H, Cy-H), -
25 16,29 (t, J = 19,1 Hz, 1H, Ru-H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145,98 MHz, Toluol-d₈): δ [ppm] = 60,89 (s, -CH₂-P(Cy)₂).

[1] J. Chiron, J.P. Galy, *Synlett*, **2003**, 15.

[2] Literaturvorschrift: *Inorganic Syntheses* **1974**, 15, 48. Siehe auch: T. Joseph, S. S. Deshpande, S. B. Halligudi, A. Vinu, S. Ernst, M. Hartmann, *J. Mol. Cat. (A)* **2003**, 206, 13-21.

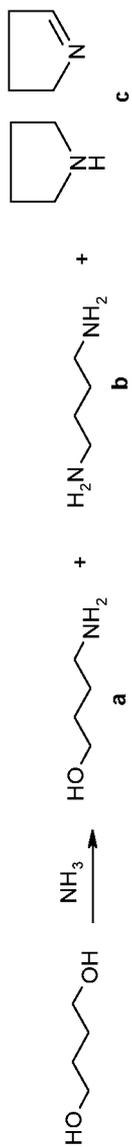
Tabelle 1a: Umsetzung von 1,4-Butandiol



Nr ^{a)}	Lösungsmittel	T [°C]	Zeit [h]	NH ₃ [Eq] ^{d)}	Reaktionsdruck [bar]	Weitere Bedingung	Umsatz ^{b)}	Selektivität ^{c)}		
								a	b	c
1	Toluol	155	12	6	44	0,2 mol% KOtBu	43,3	60,1	12,1	18,7
2	Toluol	155	12	6	41	1,0 mol% KOtBu	37,0	61,9	11,4	18,7
3	Toluol	155	24	9	51		87,0	50,3	14,8	30,8
4	Toluol	155	60	6	57	5 bar H ₂ kalt aufgepresst	58,7	62,2	18,8	18,3
5	p-Xylol	180	12	6	51	-	100,0	0,6	51,0	43,6
6	p-Xylol	180	12	6	47	5,0 mol% Wasser	99,9	0,7	46,7	48,6

a) Bedingungen wenn nicht anders angegeben: 50 ml Lösungsmittel, Ansatzgröße 25 mmol 1,4-Butandiol, 0.1 mol% Katalysator-komplex XIVb (pro Alkoholgruppe), b) Auswertung per GC (Fl.%), c) Produktselektivität bestimmt per GC, d) Molare Äquivalente NH₃ pro OH-Funktion am Substrat;

Tabelle 1b: Umsetzung von 1,4-Butandiol

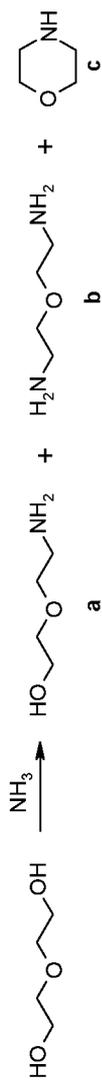


Nr. ^{a)}	Lösungsmittel (wasserfrei)	Temp. [°C]	Zeit [h]	NH ₃ [eq] ^{d)}	Reaktions- druck (bar)	Weitere Bedingungen ^{e)}	Umsatz Edukt ^{b)} [%]	Selektivität ^{c)}		
								a [%]	b [%]	c [%]
1	Toluol	155	12	6	46,1	0,2 mol% KOH (aq, 20%)	59,25	59,14	16,42	19,89
2	Toluol	155	15	6	42,0	--	96,06	17,90	14,20	62,10
3	Toluol	155	24	6	40,2	--	98,92	8,60	20,38	64,91
4	Toluol	180	2	6	52,7	--	91,52	36,35	25,76	35,39
5	Toluol	180	9	6	48,0	--	100,00	0,12	19,90	73,67
6	Toluol	180	12	6	69,7	5 bar H2	94,19	30,09	37,23	31,62
7	Toluol	180	12	6	81,9	10 bar H2	89,85	36,24	35,41	27,66
8	Dioxan	180	12	6	44,3	--	100,00	1,15	23,79	71,23
9	THF	180	12	6	46,9	--	100,00	0,00	17,03	77,33
10	THF	180	12	9	62,3	--	100,00	0,00	20,16	71,30
11	THF	180	12	6	71,7	5 bar H2	99,87	2,41	26,28	67,55

a) Bedingungen wenn nicht anders angegeben: 50 ml Lösungsmittel, Ansatzgröße 25 mmol 1,4-Butandiol, b) Auswertung per GC (Fl.%),

c) Produktselektivität bestimmt per GC, d) Molare Äquivalente NH₃ pro OH-Funktion am Substrat, e) Bezug der mol%-Angaben pro Alkoholgruppe

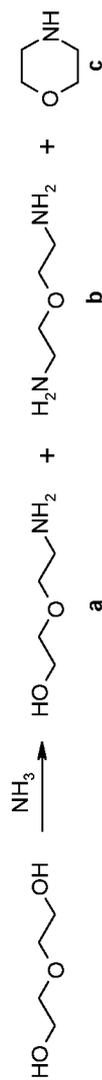
Tabelle 2a: Umsetzung von Diethylenglykol



Nr ^{a)}	Lösungsmittel	T [°C]	Zeit [h]	NH ₃ [Eq ^{d)}]	Reak- tions- druck [bar]	Weitere Bedingungen	Umsatz ^{b)}	Selektivität ^{c)}		
								a	b	c
1	Toluol	155	12	6	40		79,0	51,4	23,8	12,9
2	Toluol	155	12	6	43		82,4	55,3	20,1	10,9
3	Toluol	155	12	6	42	0,2 mol% KOtBu	69,8	41,8	31,9	14,3
4	Toluol	155	12	6	43	1,0 mol% KOtBu	60,4	44,7	25,8	14,8
5 ^{f)}	Toluol	155	60	6	58	5 bar H ₂	66,5	57,1	31,0	9,9
6	p-Xylol	155	12	6	38	1,0 mol% Wasser	77,5	52,9	21,6	16,9
7	p-Xylol	155	12	6	41	5 mol% Wasser	84,0	49,0	21,1	12,8
8	p-Xylol	155	15	6	46		77,5	49,1	23,7	13,1
9	p-Xylol	155	24	6	44		96,3	17,0	48,6	19,9
10	p-Xylol	155	24	6	53	1,0 mol% Wasser	84,6	51,8	20,8	12,9
11	p-Xylol	180	12	6	50		100,0	0,4	46,1	27,9
12	p-Xylol	180	12	6	50	5 mol% H ₂ O	100,0	0,4	48,2	27,4

a) Bedingungen wenn nicht anders angegeben: 50 ml Lösungsmittel, Ansatzgröße 25 mmol Diethylenglykol, 0.1 mol% Katalysator-komplex XIv/b (pro Alkoholgruppe), b) Auswertung per GC (Fl.%), c) Produktselektivität bestimmt per GC, d) Molare Äquivalente NH₃ pro OH-Funktion am Substrat; f) Ansatzgröße 35 mmol Diethylenglykol in 70 ml Lösungsmittel

Tabelle 2b: Umsetzung von Diethylenglykol

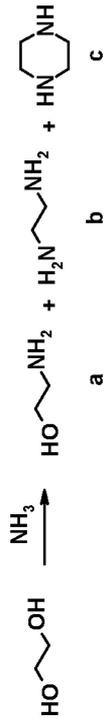


Nr. ^{a)}	Lösungsmittel (wasserfrei)	Katalysator	Temp. [°C]	Zeit [h]	NH ₃ [eq] ^{d)}	Reaktions- druck (bar)	Weitere Bedingungen ^{e)}	Umsatz Edukt ^{b)} [%]	Selektivität ^{c)}		
									a	b	c
1	Toluol	XIVb	155	12	2,0	12,3		83,52	37,60	13,93	25,58
2	Toluol	XIVb	155	12	6	40,9	0,2 mol% KOH (aq, 20%)	73,94	39,35	37,29	15,28
3	Toluol	XIVb	155	24	6	43,6		97,31	18,10	36,58	21,66
4	Toluol	XIVb	155	15	6	45,7	0,05 mol% XIVb	95,97	17,66	40,46	26,67
5	Toluol	XIVb	155	12	6	65,5	5 bar H ₂	61,84	69,16	18,61	8,01
6	Toluol	XIVb	155	12	6	36,0	25 g t-Butanol, 25 ml Toluol	86,90	44,98	26,76	15,52
7	Toluol	XIVb	165	12	6	45,1		98,22	12,52	40,92	21,86
8	Toluol	XIVb	170	12	6	45,7		99,81	4,39	43,66	26,02
9	Toluol	XIVb	180	2	6	47,2	0,2 mol% XIVb	95,81	19,45	41,17	19,87
10	Toluol	XIVb	180	9	6	45,5		100,00	0,75	39,21	29,46
11	Toluol	XIVb	180	12	6	37,7		100,00	0,00	32,75	38,67
12	Toluol	XIVb	180	12	6	69,7	5 bar H ₂	96,05	20,68	54,70	16,64
13	Toluol	XIVb	180	12	6	75,6	10 bar H ₂	86,11	35,73	47,22	13,77
14	Dioxan	XIVb	155	12	6	38,0		68,17	65,02	20,29	9,21
15	Dioxan	XIVb	180	12	6	34,1		99,66	4,65	40,23	34,65
16	THF	XIVb	155	12	6	41,0		70,97	54,46	19,41	11,95
17	THF	XIVb	155	12	9	51,9		81,65	53,75	23,60	13,51

18	THF	XIVb	180	12	6	49,1	100,00	0,00	42,48	41,98
19	Toluol	XIVa	155	12	6	40,7	68,02	69,62	9,60	9,52
20	Toluol	XIVa	155	24	6	42,1	77,16	43,54	20,09	15,10

a) Bedingungen wenn nicht anders angegeben: 50 ml Lösungsmittel, Ansatzgröße 25 mmol Diethylenglykol, 0,1 mol% Katalysatorkomplex XIVa oder XIVb (pro Alkoholgruppe), b) Auswertung per GC (F.i.%), c) Produktselektivität bestimmt per GC, d) Molare Äquivalente NH₃ pro OH-Funktion am Substrat, e) Bezug der mol%-Angaben pro Alkoholgruppe.

Tabelle 3a: Umsetzung von MEG (Monoethylenglykol)

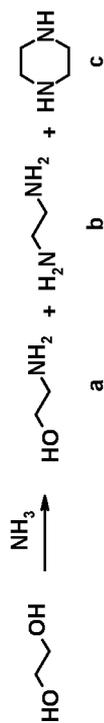


5

Nr. ^{a)}	Lösungsmittel	T [°C]	Zeit [h]	NH ₃ [Eq.] ^{d)}	Reaktionsdruck [bar]	Weitere Bedingungen	Umsatz ^{b)}	Selektivität ^{c)}		
								a	b	c
1	Toluol	155	12	6	42	0.2 mol% KOtBu	62,9	47,5	25,0	0,5
2	Toluol	155	12	6	41	1 mol% KOtBu	75,9	39,9	26,8	0,3
3	Toluol	155	12	6	44		19,3	48,3	21,8	0,6
4	Toluol	155	12	6	42	17 Eq. Wasser	21,6	55,6	36,4	0,0

a) Bedingungen wenn nicht anders angegeben: 50 ml Lösungsmittel, Ansatzgröße 25 mmol Monoethylenglykol, 0.1 mol% Katalysatorkomplex XIVb (pro Alkoholgruppe), b) Auswertung per GC (Fl.%), c) Produktselektivität bestimmt per GC, d) Molare Äquivalente NH₃ pro OH-Funktion am Substrat;

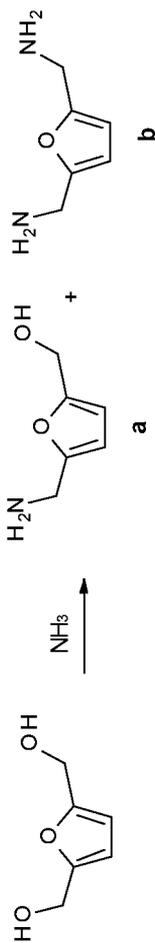
Tabelle 3b: Umsetzung von MEG (Monoethylenglykol)



Nr. ^{a)}	Lösungsmittel (wasserfrei)	Katalysator	Temp. [°C]	Zeit [h]	NH ₃ [eq] ^{d)}	Reaktions- druck (bar)	Weitere Bedingungen ^{e)}	Umsatz Edukt ^{b)} [%]	Selektivität ^{c)}		
									a [%]	b [%]	c [%]
1	Toluol	XIVb	155	12	6	39,8	0,2 mol% KOH (aq, 20%)	59,98	41,02	22,73	12,92
2	Toluol	XIVb	180	12	6	46,8	--	94,72	11,00	19,72	44,48
3	Toluol	XIVb	180	12	6	47,4	1 mol% KOiBu	100,00	0,66	21,17	49,04
4	Toluol	XIVb	180	12	6	66,1	5 bar H ₂	85,23	15,49	26,30	45,17
5	p-Xylol	XIVb	155	24	6	45,8	--	45,78	43,94	18,28	0,22
6	THF	XIVb	155	12	6	41,7	2 mol% KOiBu	56,85	47,52	18,66	1,98
7	THF	XIVb	180	12	6	47,2	--	88,49	10,02	22,50	46,63
8	Toluol	XIVa	180	24	6	28,0	--	100,00	6,39	11,51	60,53
9	Toluol	XIVa	155	12	6	40,8	1 mol% KOiBu	50,47	52,84	19,81	4,31

a) Bedingungen wenn nicht anders angegeben: 50 ml Lösungsmittel, Ansatzgröße 25 mmol Monoethylenglykol, 0,1 mol% Katalysatorkomplex XIVa oder XIVb (pro Alkoholgruppe), b) Auswertung per GC (Fl. %), c) Produktselektivität bestimmt per GC, d) Molare Äquivalente NH₃ pro OH-Funktion am Substrat, e) Bezug der mol%-Angaben pro Alkoholgruppe

Tabelle 4: Umsetzung von 2,5-Furandimethanol:

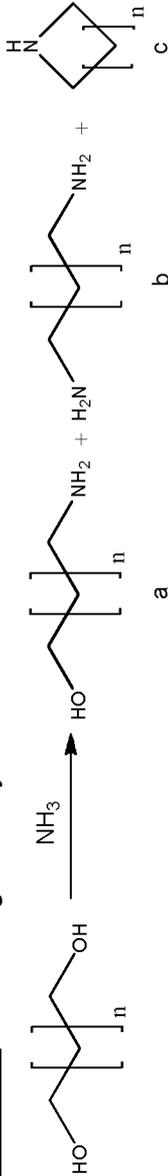


5

Nr. ^{a)}	Lösungsmittel (wasserfrei)	Katalysator	Temp. [°C]	Zeit [h]	NH ₃ [eq] ^{d)}	Reaktions- druck (bar)	Umsatz Edukt ^{b)} [%]	Selektivität ^{c)}	
								a [%]	b [%]
1	THF	XIVb	140	21	6	35,2	100,00	0,40	96,36
2	THF	XIVb	150	6	6	38,8	100,00	7,14	87,75
3	THF	XIVb	150	12	6	40,4	100,00	0,27	84,44
4	THF	XIVb	150	18	6	37,1	100,00	0,31	94,15
5	t-Amylalkohol	XIVb	140	9	6	31,4	99,59	9,55	84,97
6	t-Amylalkohol	XIVb	150	5	6	37,1	100,00	2,70	90,10
7	t-Amylalkohol	XIVb	150	18	6	37,9	100,00	0,00	95,60

a) Bedingungen wenn nicht anders angegeben: 50 ml Lösungsmittel, Ansatzgröße 25 mmol 2,5-Furandimethanol, 0,1 mol% Katalysatorkomplex XIVb (pro Alkoholgruppe), b) Auswertung per GC (FI.%), c) Produktselektivität bestimmt per GC, d) Molare Äquivalente NH₃ pro OH-Funktion am Substrat

Tabelle 5: Umsetzung von Alkyldiolen



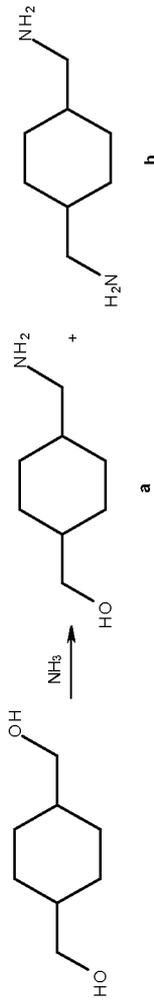
n=1 bis 34

Nr. ^{a)}	Alkohol	Lösungsmittel (wasserfrei)	Katalysator	Temp. [°C]	Zeit [h]	NH ₃ [eq] ^{d)}	Reaktionsdruck (bar)	Umsatz Edukt ^{b)} [%]	Selektivität ^{c)}		
									a [%]	b [%]	c [%]
1	1,3-Propandiol	Toluol	XIVb	135	12	6	41,1	99,73	8,95	35,79	
2	1,5-Pentandiol	Toluol	XIVb	180	12	6	44,1	80,51	58,26	19,24	15,13
3	1,6-Hexandiol	Toluol	XIVb	155	12	6	34,0	100,00	1,14	91,38	0,51
4 ^{e)}	1,9-Nonandiol	THF	XIVb	150	24	6	15,0	97,70	10,60	74,60	
5	1,10-Decandiol	Toluol	XIVb	155	12	6	44,3	95,19	1,36	93,25	
6	C36-Diol	THF	XIVb	155	12	6	38,2				

Aminzahl (AZ)^{f)}: 197
 AZ (primäre Amine): 196
 AZ (sekundäre Amine) <1
 AZ (tertiäre Amine): 1

a) Bedingungen wenn nicht anders angegeben: 50 ml Lösungsmittel, Ansatzgröße: 25 mmol Alkyldiol, 0,1 mol% Katalysatorkomplex XIVb (pro Alkoholgruppe), b) Auswertung per GC (Fl.%), c) Produktselektivität bestimmt per GC, d) Molare Äquivalente NH₃ pro OH-Funktion am Substrat, e) Ansatzgröße: 50 mmol 1,9-Nonandiol im 100 mL-Autoklaven, f) Definition Aminzahl siehe Thieme Römpp Chemielexikon

Tabelle 6: Umsetzung von 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan

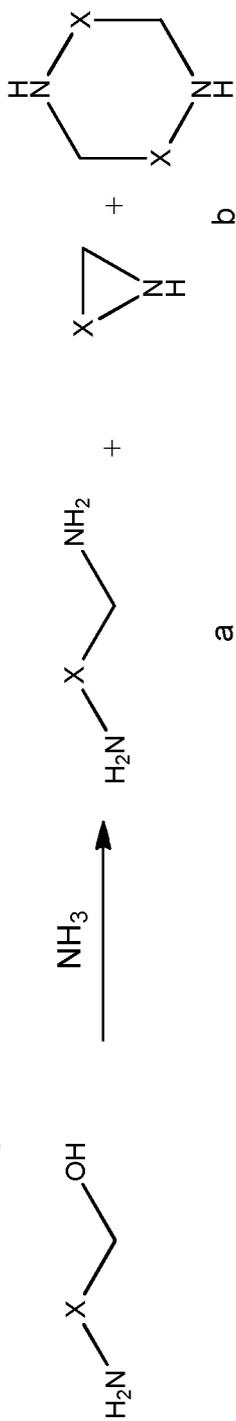


5

Nr. ^{a)}	Alkohol	Lösungsmittel (wasserfrei)	Katalysator	Temp. [°C]	Zeit [h]	NH ₃ [eq] ^{d)}	Reaktions- druck (bar)	Umsatz Edukt ^{b)} [%]	Selektivität ^{c)}	
									a [%]	b [%]
1	1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan	THF	XIVb	155	12	6	45,5	100,00	0,63	94,35

a) 50 ml Lösungsmittel, 25 mmol 1,4-(Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 0,1 mol% Katalysatorkomplex XIVb (pro Alkoholgruppe),
b) Auswertung per GC (Fl.%), c) Produktselektivität bestimmt per GC, d) Molare Äquivalente NH₃ pro OH-Funktion am Substrat

Tabelle 7: Umsetzung von α, ω -Alkanolaminen



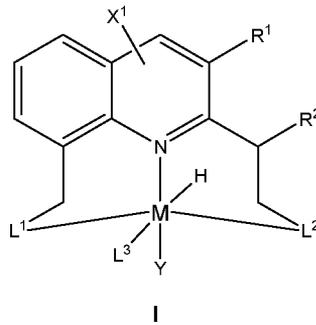
X = (CH₂)₁₋₃, C₂H₄OCH₂

Nr. ^{a)}	Alkohol	Lösungsmittel (wasserfrei)	Katalysator	Temp. [°C]	Zeit [h]	NH ₃ [eq] ^{d)}	Reaktions- druck (bar)	Umsatz Edukt ^{b)} [%]	Selektivität ^{c)}	
									a [%]	b [%]
1	3-Aminopropan-1-ol	Toluol	XIVb	135	12	6	35,2	45,54	46,98	
2 ^{e)}	4-Aminobutan-1-ol	THF	XIVb	180	12	6	24,8	77,21	9,48	85,24
3	2-(2-Aminoethoxy)ethanol	Toluol	XIVb	155	15	6	41,7	41,01	50,29	24,58
4	Monoaminoethanol	Toluol	XIVb	155	15	6	42,3	72,86	69,39	12,28
5	Monoaminoethanol	Toluol	XIVb	180	12	6	71,5	95,92	66,17	19,25

a) Bedingungen wenn nicht anders angegeben: 50 ml Lösungsmittel, Ansatzgröße: 25 mmol Alkanolamin, 0,1 mol% Katalysatorkomplex XIVb (pro Alkoholgruppe),
 b) Auswertung per GC (Fl.%), c) Produktselektivität bestimmt per GC, d) Molare Äquivalente NH₃ pro OH-Funktion am Substrat, e) Ansatzgröße: 50 mmol im 300 mL-Autoklaven.

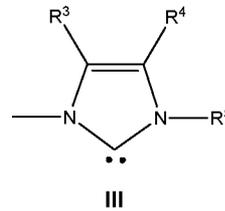
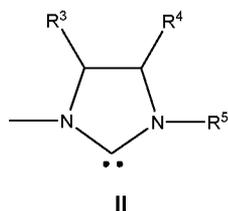
Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von primären Aminen, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel $(-\text{CH}_2-\text{NH}_2)$ und mindestens eine weitere primäre Aminogruppe aufweisen, durch Alkoholaminierung von Edukten, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel $(-\text{CH}_2-\text{OH})$ und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe $(-\text{X})$ aufweisen, wobei $(-\text{X})$ ausgewählt ist aus Hydroxylgruppen und primären Aminogruppen, mit Ammoniak unter Wasserabspaltung, wobei die Reaktion homogen-katalysiert in Gegenwart mindestens eines Komplexkatalysators, der mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems sowie mindestens einen Donorliganden enthält, durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Komplexkatalysator ein Katalysator der Formel I ist:



in der

- 20 L^1 und L^2 unabhängig voneinander PR^aR^b , NR^aR^b , Sulfid, SH, $\text{S}(=\text{O})\text{R}$, $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ -Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, AsR^aR^b , SbR^aR^b oder N-heterocyclische Carbene der Formel II oder III:



25

- L^3 einzähniger Zweielektronendonator ausgewählt aus der Gruppe CO , $\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c$, NO^+ , $\text{AsR}^a\text{R}^b\text{R}^c$, $\text{SbR}^a\text{R}^b\text{R}^c$, SR^aR^b , RCN , RNC , N_2 , PF_3 ,

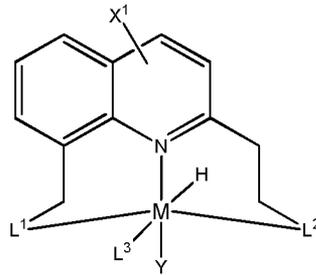
CS, Pyridin, Thiophen, Tetrahydrothiophen und N-heterocyclische Carbene der Formel II oder III;

- 5 R¹ und R² beide Wasserstoff oder gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, ein Phenylring, der zusammen mit der Chinolinyleinheit der Formel I eine Acridinyleinheit bildet;
- 10 R, R^a, R^b, R^c, R³, R⁴, und R⁵ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder zumindest monosubstituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Heterocyclyl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, C₅-C₁₀-Aryl oder C₅-C₁₀-Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S,
- 15 wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ und C₁-C₁₀-Alkyl;
- 20 Y monoanionischer Ligand ausgewählt aus der Gruppe H, F, Cl, Br, I, OCOR, OCOF₃, OSO₂R, OSO₂CF₃, CN, OH, OR und N(R)₂ oder neutrale Moleküle ausgewählt aus der Gruppe NH₃, N(R)₃ und R₂NSO₂R;
- 25 X¹ ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs, oder sieben Substituenten an einem oder mehreren Atomen der Acridinyleinheit oder ein, zwei, drei, vier oder fünf Substituenten an einem oder mehreren Atomen der Chinolinyleinheit,
- 30 wobei X¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, F, Cl, Br, I, OH, NH₂, NO₂, -NC(O)R, C(O)NR₂, -OC(O)R, -C(O)OR, CN und Boranderivaten, die aus dem Katalysator der Formel I durch Reaktion mit NaBH₄ erhältlich sind und unsubstituiertem oder zumindest monosubstituiertem C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Heterocyclyl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, C₅-C₁₀-Aryl und C₅-C₁₀-Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S,
- 35 wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: F, Cl, Br, OH, CN, NH₂ und C₁-C₁₀-Alkyl;
- 40 und

M Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium oder Platin

5 bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei R^1 und R^2 beide Wasserstoff sind und der Komplexkatalysator ein Katalysator der Formel (IV) ist:



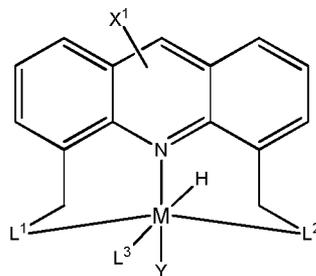
(IV)

10

und X^1 , L^1 , L^2 , L^3 und Y die in Anspruch 2 genannten Bedeutungen aufweisen.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei R^1 und R^2 gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, ein Phenylring bilden, der zusammen mit der Chinolinyneinheit der Formel I eine Acridinyneinheit bildet und der Komplexkatalysator ein Katalysator der Formel (V) ist:

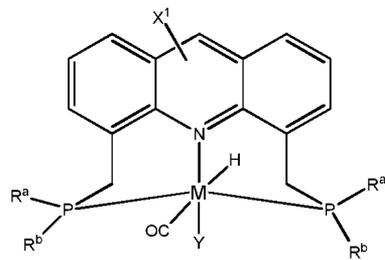
15



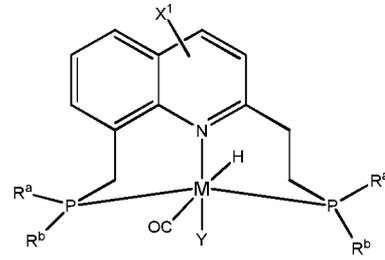
(V)

und X^1 , L^1 , L^2 , L^3 und Y die in Anspruch 2 genannten Bedeutungen aufweisen.

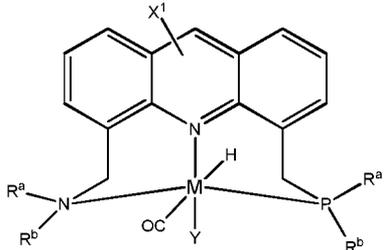
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Komplexkatalysator aus der Gruppe der Katalysatoren der Formel (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII) und (XIII) ausgewählt ist:



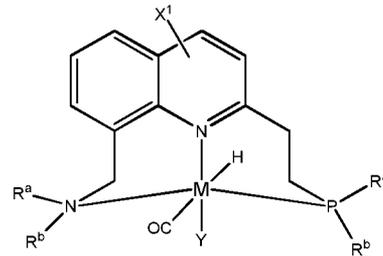
(VI)



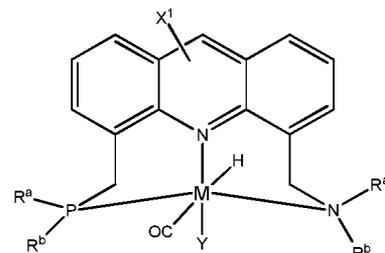
(VII)



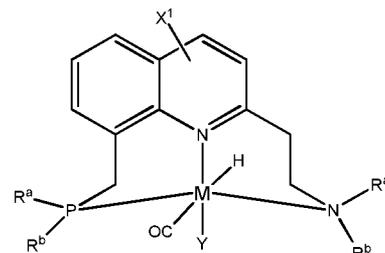
(VIII)



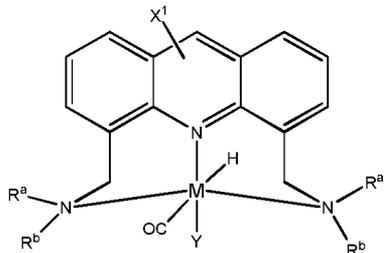
(IX)



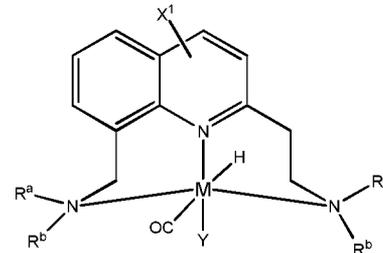
(X)



(XI)



(XII)

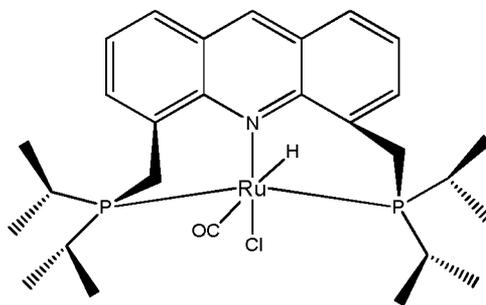


(XIII)

und X^1 , R^a , R^b , und Y die in Anspruch 2 genannten Bedeutungen aufweisen.

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Komplexkatalysator ein Katalysator der Formel (XIVa) ist:

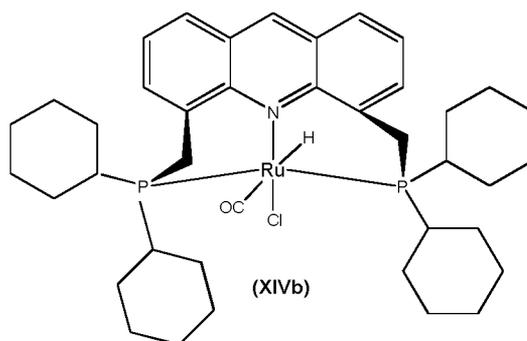
47



(XIVa)

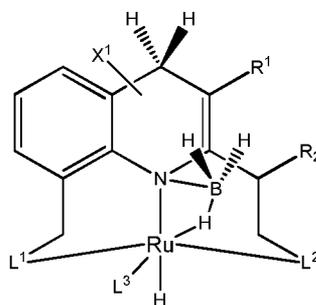
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Komplexkatalysator ein Katalysator der Formel (XIVb) ist:

5



(XIVb)

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Komplexkatalysator ein Katalysator der Formel (XV) ist:



(XV)

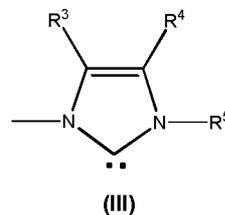
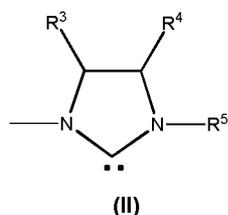
10

in der

L¹ und L²

unabhängig voneinander PR^aR^b, NR^aR^b, Sulfid, SH, S(=O)R, C₅-C₁₀-Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, AsR^aR^b, SbR^aR^b oder N-heterocyclische Carbene der Formel (II) oder (III):

15



;

- 5 L^3 einzähniger Zweielektronendonator ausgewählt aus der Gruppe CO, $PR^aR^bR^c$, NO^+ , $AsR^aR^bR^c$, $SbR^aR^bR^c$, SR^aR^b , RCN, RNC, N_2 , PF_3 , CS, Pyridin, Thiophen, Tetrahydrothiophen und N-heterocyclische Carbene der Formel (II) oder (III);
- 10 R^1 und R^2 beide Wasserstoff oder gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, ein Phenylring, der zusammen mit der Chinolinyleinheit der Formel (I) eine Acridinyleinheit bildet;
- 15 R , R^a , R^b , R^c , R^3 , R^4 , und R^5 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder zumindest monosubstituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Heterocyclyl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, C_5 - C_{10} -Aryl oder C_5 - C_{10} -Heteroaryl enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S,
- 20 wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 und C_1 - C_{10} -Alkyl;
- 25 Y monoanionischer Ligand ausgewählt aus der Gruppe H, F, Cl, Br, I, OCOR, $OCOCF_3$, OSO_2R , OSO_2CF_3 , CN, OH, OR und $N(R)_2$ oder neutrale Moleküle ausgewählt aus der Gruppe NH_3 , $N(R)_3$ und R_2NSO_2R ;
- 30 X^1 ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs, oder sieben Substituenten an einem oder mehreren Atomen der Acridinyleinheit oder ein, zwei, drei, vier oder fünf Substituenten an einem oder mehreren Atomen der Chinolinyleinheit,
- 35 wobei X^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, F, Cl, Br, I, OH, NH_2 , NO_2 , $-NC(O)R$, $C(O)NR_2$, $-OC(O)R$, $-C(O)OR$, CN und Boranderivaten, die aus dem Katalysator der Formel I durch Reaktion mit $NaBH_4$ erhältlich sind und unsubstituiertem oder zumindest monosubstituiertem C_1 -

C_{10} -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Heterocyclyl
enthaltend mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und
S, C_5 - C_{10} -Aryl und C_5 - C_{10} -Heteroaryl enthaltend mindestens ein
Heteroatom ausgewählt aus N, O und S,

5

wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe beste-
hend aus: F, Cl, Br, OH, CN, NH_2 und C_1 - C_{10} -Alkyl;

und

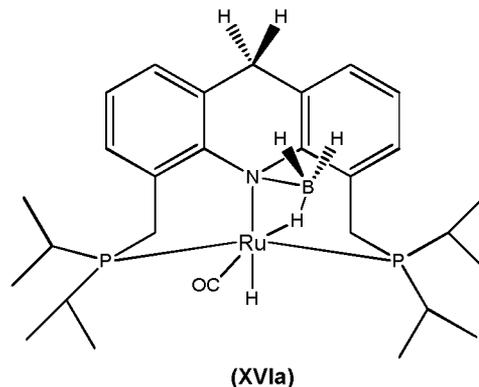
10

M Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium,
Iridium oder Platin

bedeuten.

15

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 8, wobei der Komplekkatalysator
ein Katalysator der Formel (XVIa) ist:



20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei im Komplekkatalysator Y
ausgewählt ist aus H, F, Cl und Br.

25

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei im Komplekkatalysator L^3
CO ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei (-X) ausgewählt ist aus
funktionellen Gruppen der Formeln $(-CH_2-OH)$ und $(-CH_2-NH_2)$.

30

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei als Diol Diethylenglykol
eingesetzt wird

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei ein Diol ausgewählt aus der Gruppe Ethylenglykol, Diethanolamin, Polytetrahydrofuran und 1,4-Butandiol eingesetzt wird.
- 5
15. Verwendung eines Komplexkatalysators, der mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems sowie mindestens einen Phosphordonorliganden enthält, zur homogen-katalysierten Herstellung von primären Aminen, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel ($-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) und mindestens eine weitere primäre Aminogruppe aufweisen, durch Alkoholaminierung von Edukten, die mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe ($-\text{X}$) aufweisen, wobei ($-\text{X}$) ausgewählt ist aus Hydroxylgruppen und primären Aminogruppen, mit Ammoniak.
- 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/053584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C209/14
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/018570 A1 (YEDA RES & DEV [IL]; MILSTEIN DAVID [IL]; GUNANATHAN CHIDAMBARAM [IL]) 18 February 2010 (2010-02-18) cited in the application Seite 3, Schema 1; Seite 3, Zeilen 6-28; Seite 24, Zeile 1 - Seite 25, Zeile 13; Seite 26, Zeile 1 - Seite 27, Zeile 11;claims 1-33 ----- -/--	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "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)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "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
- "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
- "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
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 16 July 2012	Date of mailing of the international search report 25/07/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/053584

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>SEBASTIAN IMM ET AL: "An Efficient and General Synthesis of Primary Amines by Ruthenium-Catalyzed Amination of Secondary Alcohols with Ammonia", ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, vol. 49, no. 44, 25 October 2010 (2010-10-25), pages 8126-8129, XP002669003, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/ANIE.201002576 [retrieved on 2010-08-02] Seite 8127, linke Spalte, Zeilen 1-17; Tabellen 1, 2; Schema 3; -----</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/053584

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010018570	A1	18-02-2010	
		AU 2009280778 A1	18-02-2010
		CA 2732947 A1	18-02-2010
		CN 102203108 A	28-09-2011
		EP 2307431 A1	13-04-2011
		JP 2011530408 A	22-12-2011
		US 2011152525 A1	23-06-2011
		WO 2010018570 A1	18-02-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C209/14

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C

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)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/018570 A1 (YEDA RES & DEV [IL]; MILSTEIN DAVID [IL]; GUNANATHAN CHIDAMBARAM [IL]) 18. Februar 2010 (2010-02-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Schema 1; Seite 3, Zeilen 6-28; Seite 24, Zeile 1 - Seite 25, Zeile 13; Seite 26, Zeile 1 - Seite 27, Zeile 11;Ansprüche 1-33 ----- -/--	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"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)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"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

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/07/2012

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

Kleidernigg, Oliver

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>SEBASTIAN IMM ET AL: "An Efficient and General Synthesis of Primary Amines by Ruthenium-Catalyzed Amination of Secondary Alcohols with Ammonia", ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, Bd. 49, Nr. 44, 25. Oktober 2010 (2010-10-25), Seiten 8126-8129, XP002669003, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/ANIE.201002576 [gefunden am 2010-08-02] Seite 8127, linke Spalte, Zeilen 1-17; Tabellen 1, 2; Schema 3; -----</p>	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/053584

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010018570 A1	18-02-2010	AU 2009280778 A1	18-02-2010
		CA 2732947 A1	18-02-2010
		CN 102203108 A	28-09-2011
		EP 2307431 A1	13-04-2011
		JP 2011530408 A	22-12-2011
		US 2011152525 A1	23-06-2011
		WO 2010018570 A1	18-02-2010
