



(10) **DE 10 2011 004 465 A1** 2012.03.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 004 465.5**

(22) Anmeldetag: **21.02.2011**

(43) Offenlegungstag: **15.03.2012**

(51) Int Cl.: **C07C 209/16** (2006.01)

C07C 211/03 (2006.01)

C07C 211/09 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)

(66) Innere Priorität:

10 2010 040 560.4 **10.09.2010**

(71) Anmelder:

Evonik Degussa GmbH, 45128, Essen, DE

(72) Erfinder:

Klasovsky, Florian, Dr., 45721, Haltern am See, DE; Pfeffer, Jan Christoph, Dr., 45355, Essen, DE; Tacke, Thomas, Dr., 63755, Alzenau, DE; Haas, Thomas, Dr., 48161, Münster, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur direkten Aminierung sekundärer Alkohole mit Ammoniak zu primären Aminen**

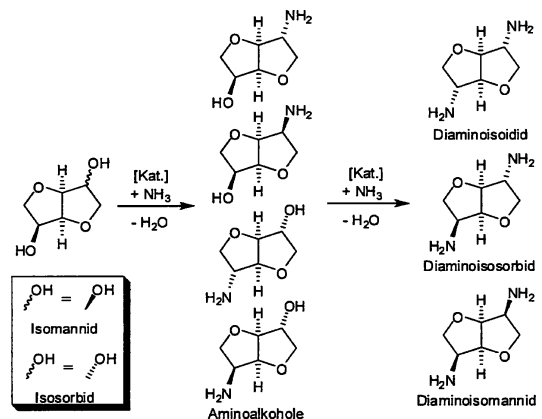
(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von primären Aminen umfassend die Verfahrensschritte

A) Bereitstellung einer Lösung eines sekundären Alkohols in einer fluiden, nicht gasförmigen Phase,

B) in Kontakt Bringen der Phase mit freiem Ammoniak und/oder mindestens einer Ammoniak freisetzenden Verbindung und eines homogenen Katalysators und gegebenenfalls

C) Isolierung des in Verfahrensschritt B) gebildeten primären Amins,

dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis des Volumens der Flüssigphase zu dem Volumen der Gasphase im Verfahrensschritt B größer oder gleich 0,25 ist und/oder dass der Ammoniak in Verfahrensschritt B) bezogen auf die Hydroxylgruppen im sekundären Alkohol in einem molaren Verhältnis von mindestens 5 zu 1 eingesetzt wird.



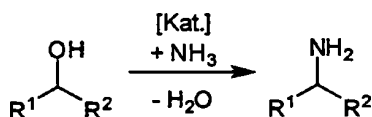
Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein chemokatalytisches Flüssigphasen-Verfahren zur direkten einstufigen Aminierung von gegebenenfalls mehrwertigen und/oder funktionalisierten sekundären Alkoholen zu gegebenenfalls mehrwertigen und/oder funktionalisierten primären Aminen mit Ammoniak in hohen Ausbeuten mithilfe eines homogenen Katalysatorsystems.

Stand der Technik

[0002] Die Umwandlung von sauerstoffhaltigen in stickstoffhaltige funktionelle Gruppen stellt eine essentielle Transformation für die Synthese einer Vielzahl organischer Verbindungen dar. In der Literatur und Technik sind eine Reihe klassischer Methoden bekannt, um die genannte Aufgabe zu lösen.

[0003] In der überwiegenden Mehrzahl der Veröffentlichungen wird dabei ein primärer oder sekundärer Alkohol mit einem primären oder sekundären organischen Amin zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols mit Ammoniak zu primären Aminen gemäß Schema 1 ist dagegen nur unter Anwendung besonderer Verfahrensbedingungen, Katalysatoren und nur mit einigen wenigen Alkoholen beschrieben worden.



Schema 1: Allgemeines Reaktionsschema zur Gewinnung primärer Amine aus primären oder sekundären Alkoholen

[0004] Die Herausforderung aller bekannten Verfahren besteht in der Erzielung hoher Selektivitäten zu den primären Aminen, da diese nucleophiler als Ammoniak sind und infolgedessen bevorzugt unter Bildung höherer Amine reagieren können. Während die Umwandlung einer isolierten Hydroxyl- in eine Aminofunktion annähernd thermoneutral verläuft, ist die Bildung sekundärer und tertiärer Amine mit je ca. 30 kJ/mol exotherm und daher auch thermodynamisch gegenüber der Bildung primärer Amine bevorzugt.

Direkte Aminierung in der Gasphase

[0005] Die einstufige direkte Umwandlung einer primären oder sekundären Hydroxylgruppe mit Ammoniak in ein primäres Amin ist im Falle niederer, leicht verdampfbarer Alkohole hauptsächlich auf Gasphasenreaktionen beschränkt. Hierbei wird der entsprechende Alkohol verdampft und unter geeigneten Bedingungen (Druck, Temperatur, Wasserstoff- und ggf. Inertgaspartialdruck) an einem vorwiegend heterogenen Katalysator zur Reaktion gebracht. Diese Verfahrensweise wird zum Beispiel in den Publikationen US 4314084, US 5530127, US 5932769, FR 1347648, US 3270059, US 4111840, US 4123462, DE 1667193, Fischer et al. (J. Catal., 1999, 182, 289–291) oder Jenzer et al. (Catal. Lett., 1999, 61, 111–114) beschrieben. Nachteil der meisten heterogenkatalysierten Gasphasenverfahren ist die Anwendung hoher Temperaturen (bis zu 400°C) und Drücke (bis zu 300 bar), in deren Folge neben den gewünschten primären Aminen häufig erhebliche Mengen höherer Amine, Alkene und Alkane entstehen. Entsprechend den charakteristischen Druck- und Temperaturbedingungen einer Gasphasenreaktion können mit den genannten Verfahren zudem lediglich solche Substrate in wirtschaftlichen Ausbeuten zu Aminen umgesetzt werden, die sich verlustfrei verdampfen und umsetzen lassen, bzw. wobei sich die Amine verlustfrei kondensieren bzw. resublimieren lassen. Substrate bzw. ihre korrespondierenden Amine, die unter solchen Bedingungen einer Zersetzung unterliegen, werden in Literatur und Technik daher in Flüssigphasensynthesen umgesetzt.

Reduktive Aminierung

[0006] Dem Fachmann bekannte Verfahren zur Darstellung primärer Amine aus Alkoholen mittels reduktiver Aminierung nutzen eine mehrstufige Vorgehensweise, die mit einem Wechsel des Oxidationszustands des die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatoms einhergehen kann. Hiervon abgegrenzt werden können Verfahren, die unter Beibehaltung der Oxidationsstufe vollzogen werden (direkte Aminierung). Unter Wechsel der Oxidationsstufe des die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatoms (reduktive Aminierung) können Alkohole klassischerweise durch Oxidation zur entsprechenden Carbonylverbindung, nachfolgende Bildung des Imins durch Reaktion mit einer Aminkomponente (primäres, sekundäres Amin oder Ammoniak) und die anschließende

homogen- bzw. heterogenkatalysierte Reduktion des Imins mit Wasserstoff dargestellt werden. Die zweistufige Vorgehensweise unter Isolierung der Carbonylverbindung ist jedoch zeit- und kostensintensiv.

Spezielle Mehrstufenprozesse

[0007] Unter Beibehaltung der Oxidationsstufe des die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatoms (direkte Aminierung) können Alkohole durch mehrstufige Substitutionsreaktionen zu Aminen umgesetzt werden. Neben dem Aufwand zur Isolierung der Zwischenstufen wirkt sich bei entsprechenden Verfahren insbesondere der Umgang mit den in diesem Zusammenhang häufig angewandten explosiven und giftigen Aziden als nachteilig aus.

[0008] Ausnahmen von der mehrstufigen Arbeitsweise zur direkten Aminierung von Alkoholen unter Beibehaltung der Oxidationsstufe des die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatoms stellt beispielsweise die sequentielle Umsetzung primärer Alkohole mit Dialkylazodicarboxylaten, Bistert-butyliminodicarbonat und immobilisiertem Triphenylphosphan dar, die gemäß Sun et al. (Tetrahedron Lett., 2007, 48, 7745–7746) nach Zugabe von Trifluoressigsäure den direkten Zugang zum primären Amin ohne vorherige Isolierung von Zwischenstufen gestattet. Fabiano et al. (Synlett, 1987, 1987, 190–192) setzen zum gleichen Zweck anstelle von Bistert-butyliminodicarbonat die giftige Stickstoffwasserstoffsäure ein.

Direkte Flüssigphasenaminierung von Alkoholen

[0009] Die direkte einstufige Flüssigphasenaminierung gegebenenfalls mehrwertiger primärer Alkohole mit Ammoniak ist in der wissenschaftlichen und Patentliteratur schon länger beschrieben. In einigen Fällen können die beschriebenen Verfahren aufgrund der angewandten Prozessbedingungen nicht eindeutig als Gas- oder Flüssigphasenverfahren eingeordnet werden. Bei Temperaturen um 170°C und einem Druck von 200 bar kann nach DE 19507007 Ethanolamin an oxidgetragerten Ruthenium-Katalysatoren zu Ethylendiamin aminiert werden, wobei die erzielbaren Ausbeuten unter 40% bleiben.

[0010] Die Darstellung einwertiger, gegebenenfalls funktionalisierter primärer Amine in hohen Ausbeuten aus den entsprechenden einwertigen, gegebenenfalls funktionalisierten primären Alkoholen werden in den Arbeiten von Milstein et al. beschrieben (Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 8661–8664). Hierin wird die direkte einstufige Aminierung z. T. mit Heteroatomen substituierter primärer aliphatischer und benzylicher Alkohole durch 12- bis 36-stündige Umsetzung mit überschüssigem Ammoniak in einem Lösungsmittel bei 7,5 bar und 135–180°C Reaktionstemperatur beschrieben. Als Katalysator wird der luftstabile Acridinyl-basierte Pincer-Komplex Carbonylchlorohydrido-(4,5-(di-*i*-propylphosphinomethylacridino)ruthenium(II)) eingesetzt, und es werden Ausbeuten zwischen 78 und 96% erzielt.

[0011] In WO 2010018570 wird darüber hinaus die Anwendung Chinolinyl-basierter Pincer-Liganden mit vergleichbaren Ausbeuten beschrieben.

[0012] Nachteil beider publizierten Verfahren ist es, dass hiermit ausschließlich primäre Alkohole zu Aminen umgesetzt werden können; dies entspricht auch den Erwartungen, da vielfach beschrieben ist, dass für primäre Alkohole geeignete Katalysatoren nicht für sekundäre geeignet sind. Beispielsweise führen Beller, M. et al., ChemSusChem, 2009, 2, 551–557 aus, dass der dort genannte Katalysator selektiv die reaktivere OH-Gruppen eines Diols umsetzt (primäre OH-Gruppe vor sekundärer OH-Gruppe; einfach sekundäre OH-Gruppe vor sterisch gehinderter sekundäre OH-Gruppe). Überdies zeigen Baiker et al. (J. Mol. Catal. A: Chem., 1999, 149, 197–204), dass das Aminierungsverhalten von primären Diolen empfindlich vom Substitutionsmuster der anderen im Substrat befindlichen Kohlenstoffatome abhängt, was wiederum nahelegt, dass die von einem primären Alkohol völlig verschiedene Umgebung eines sekundären Alkohols die Anwendung eines für primäre Alkohole funktionierenden Katalysators als nicht aussichtsreich ausweist.

[0013] Für funktionalisierte sekundäre Alkohole ist in der Literatur eine Abnahme der Selektivität der Bildung primärer Amine mit zunehmender Kettenlänge des Alkohol-Substrats bekannt. So beschreiben Imm et al. (S. Imm, S. Bahn, L. Neubert, H. Neumann, M. Beller, Angew. Chem. 2010, 122(44), 8303–6) eine erhebliche Abnahme der Selektivität zum primären Amin von 76 auf 58%, wenn 4-Phenyl-2-butanol anstelle von 3-Phenyl-2-propanol in Gegenwart von homogenen Ru-Katalysatoren aminiert wird. In analoger Weise kann bei der Aminierung von aliphatischen sekundären Alkoholen für 2-Nonanol eine deutlich geringere Amin-Ausbeute (51.2%) als im Falle des niederen Homologen 2-Octanol (67.1%) beobachtet werden (D. Pingen, C. Müller, D. Vogt, Angew. Chem. 2010, 122(44), 8307–10). Es ist daher davon auszugehen, dass höhere und ggf. zu-

sätzlich funktionalisierte Alkohole auf diesem Wege nicht in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Aminen umgesetzt werden können.

[0014] Die direkte einstufige Flüssigphasenaminierung funktionalisierter, mehrwertiger Alkohole mit Ammoniak wurde ausschließlich an heterogenen Katalysatoren beschrieben. Das Ether-Diol Diethylenglycol wurde in DE 3903367 an verschiedenen Zirkondioxid-geträgerten Cu-Co-Ni-Katalysatoren mit flüssigem Ammoniak bei 200°C in einer 30 bar Wasserstoffatmosphäre aminiert. Als Reaktionsprodukt wurde jedoch in keinem Fall das Ether-Diamin, sondern lediglich Aminoethoxyethanol und Morpholin isoliert.

[0015] In hohen Ausbeuten von bis zu 95,8% können gemäß DE 1570542 Polyetherdiole wie Polypropylenglycol direkt zu den korrespondierenden Diaminen umgewandelt werden, wenn die Umsetzung bei 240°C in Gegenwart von Raney-Nickel-Katalysatoren erfolgt. Jedoch ist auch diese Verfahrensweise für die Umsetzung thermolabiler, beispielsweise aus Kohlenhydraten abgeleiteter Substrate ungeeignet.

[0016] Unter Verwendung eines Co-Cu-Zn-Katalysators gelingt die Darstellung von Polyetheraminen gemäß US 4153581 jedoch bereits bei 140°C, ist aber nicht für sekundäre Alkohole geeignet.

[0017] in verwandten heterogen katalysierten Verfahren werden außerdem Katalysatoren auf Basis von Co-Cr-Mn in Gegenwart von P₂O₅ bei 140–230°C und 200–300 bar Wasserstoffdruck (DE 1543377), auf Basis von Ni/Al₂O₃ bei 200–230°C und 15–20 bar Wasserstoffdruck (RO 63243) oder auf Basis von Calcium-Silicoaluminaten bei 260–300°C und 200 bar Wasserstoffdruck (DE 1278432) beschreiben.

[0018] Unter vergleichbaren Bedingungen werden Alkohole nach den in DE 19859776 (180–230°C an Cu-CuO/TiO₂), DE 10 2006 061 045 (180–250°C an Ni-Cu/ZrO₂), DE 10 2006 061 042 (180–220°C an Ni-Cu-Ru/ZrO₂), WO 2008072428 (180–250°C an Ru/ZrO₂) und WO2007077903 (180–250°C an Ru/Al₂O₃) beschriebenen Verfahren aminiert; hierbei wird jedoch zusätzlich eine Wasserstoffatmosphäre benötigt.

[0019] Die genannten Beispiele verdeutlichen exemplarisch den Bedarf an Verfahren, eine Aktivierung des Alkohols auch ohne den stöchiometrischen Einsatz schwer zugänglicher und giftiger Hilfssubstanzen zu erreichen. Ein entscheidender Nachteil aller bislang für die direkte Flüssigphasen-Aminierung geeigneten Verfahren ist zudem, dass für die Gewinnung und die gegebenenfalls erforderliche Isolierung und Aufreinigung der in der Synthesesequenz auftretenden Intermediate zusätzliche zeit- und kostenintensive Arbeitsschritte vollzogen werden müssen.

[0020] Insbesondere Aminoderivate von Anhydrohexitolen wie beispielsweise Isosorbid, Isomannid oder Isoidid sind in der Literatur bislang nur als durch aufwändige Verfahren erhältlich beschrieben. So beschreibt WO2008/145921 die Gewinnung von Bis-aminoalkyl-Derivaten von Isosorbid, die aus diesem durch Addition an Acrylnitril und anschließende Hydrierung gewonnen werden. Neben den oftmals bei oben beschriebenen Verfahren notwendigen hohen Temperaturen ist ein weiterer Nachteil der genannten Verfahren, dass in Gegenwart hoher Wasserstoff-Partialdrücke gearbeitet werden muss, um die Zielprodukte in den gewünschten Ausbeuten erhalten zu können.

[0021] Nach dem geschilderten Stand der Technik ist kein Prozess bekannt, der die direkte einstufige, wasserstofffreie Flüssigphasen-Aminierung ggf. mehrwertiger sekundärer und ggf. funktionalisierter Alkohole mit Ammoniak zu primären Aminen bei milden Reaktionsbedingungen in hohen Ausbeuten beschreibt.

[0022] Es war daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von primären Aminen ausgehend von sekundären Alkoholen bereitzustellen, das mindestens eines der genannten Nachteile umgeht und ökonomisch vorteilhaft durchführbar ist.

Beschreibung der Erfindung

[0023] Überraschenderweise wurde nun ein Verfahren gefunden, das die direkte Aminierung von sekundären Alkoholen mit Ammoniak in Gegenwart eines wie in Anspruch 1 beschriebenen Katalysators in hohen Ausbeuten erlaubt, wobei die sekundäre Hydroxylgruppe des Alkohols aminiert wird.

[0024] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren, welches die direkte, homogen katalysierte Flüssigphasenaminierung gegebenenfalls mehrwertiger und/oder funktionalisierter, sekundärer Alkohole mit einer überstöchiometrischen Menge an Ammoniak bezogen auf zu aminierende Hydroxylgruppen, bevorzugt in Abwesenheit von Wasserstoff, gestattet, wobei die angewandten Prozessbedingungen insbesondere

re auch die Umsetzung thermolabiler, beispielsweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnener Alkohole erlauben.

[0025] Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, dass die bei der Umsetzung ansonsten notwendige Isolierung und Aufreinigung von Zwischenstufen vermieden wird. Noch ein Vorteil ist es, dass der Einsatz von problematischen Hilfsstoffen wie beispielsweise Aziden vermieden werden kann. Ein weiterer Vorteil ist weiterhin, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren die Bildung von Koppelprodukten entfällt

[0026] Vorteilhaft ist es weiterhin, dass der Alkohol in gelöstem Zustand zur Reaktion gebracht wird. Noch ein Vorteil ist, dass die Aminierung des Alkohols ohne eine Isolierung und/oder Aufreinigung von Zwischenstufen oder Intermediaten bewerkstelligt werden kann

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von primären Aminen umfasst die Schritte
 A) Bereitstellung einer Lösung eines sekundären Alkohols in einer fluiden, nicht gasförmigen Phase,
 B) in Kontakt Bringen der Phase mit freiem Ammoniak und/oder mindestens einer Ammoniak freisetzenden Verbindung und einem homogenen Katalysator und gegebenenfalls
 C) Isolierung des in Verfahrensschritt B) gebildeten primären Amins,

und ist dadurch gekennzeichnet,

dass das Volumenverhältnis des Volumens der Flüssigphase zu dem Volumen der Gasphase im Verfahrensschritt B größer oder gleich 0,25, bevorzugt größer 0,3 insbesondere größer 2 ist und/oder

dass der Ammoniak in Verfahrensschritt B) bezogen auf die Hydroxylgruppen im sekundären Alkohol in einem molaren Verhältnis von mindestens 5 zu 1, bevorzugt 50 zu 1, besonders bevorzugt 500 zu 1, eingesetzt wird.

[0028] Unter dem Begriff „primäres Amin“ werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ebenfalls dessen Salze sowie Mischungen des Amins und/oder seiner Salze verstanden. Unter dem Begriff „sekundärer Alkohol“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung eine organische Verbindung verstanden, die mindestens eine sekundäre Hydroxygruppe (R-CH(OH)-R' mit R und R' ungleich H) aufweist.

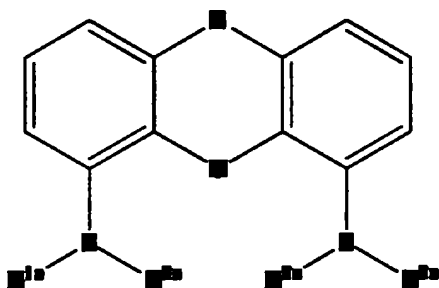
[0029] Zur Berechnung des Volumenverhältnisses wird als „Gasphase“ das Innenvolumen der die Reaktion umgebenden Apparatur abzüglich des Volumens der Flüssigphase verstanden.

[0030] Als in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende homogene Katalysatoren kommen alle dem Fachmann bekannten homogenen Katalysatoren in Betracht, die in der Lage sind, die CH-Bindung des die zu aminierende OH-Gruppe tragenden Kohlenstoffatoms zu aktivieren. Beispiele solcher Katalysatoren umfassen die Alkalimetall-, Aluminium- und Lanthanid-Alkoxide, anorganische Verbindungen von Edelmetallen (z. B. $[\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, IrCl_3), mono- oder multimetallische, ein- oder mehrkernige Koordinationsverbindungen von einem oder mehreren Edelmetallen ausgewählt aus den Elementen Ruthenium (z. B. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$, der Shvo-Katalysator $(\text{I}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4\text{CO})\text{Ru}(\text{CO})_2)$, $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$, $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cl}]\text{BPh}_4$, $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{p-iymente})\text{Cl}_2]_2/\text{DPEphos}$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}_2]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})\text{H}_2]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]/\text{N-phenyl-2-(PCl}_2\text{)pyrrol}$, $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$), Rhodium (z. B. der Wilkinson-Katalysator $([\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3])$, $[\text{RhH}(\text{PPh}_3)_3]$), Iridium (z. B. $[\text{IrCl}_3(\text{dmsO})_3]$, $[\text{Cp-IrCl}_2]_2$, $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2/(\text{dppp})/\text{Cs}_2\text{CO}_3$, $[\text{IrCl}_2\text{H}(\text{cod})]_2$, KOH-aktivierte Phenanthrolin-Iridium-Komplexe) und Palladium ($[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$, $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$) sowie der anderen Platinmetalle und Eisen.

[0031] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in Schritt B) Katalysatoren eingesetzt, die dem Fachmann als Katalysatoren zur Hydroformylierung bekannt sind. Hierfür können Übergangsmetallcarbonylverbindungen der allgemeinen Form $\text{H}_x\text{M}_y\text{M}'_z(\text{CO})_n\text{L}_m$ eingesetzt werden, wobei $n = 0$ („unmodifizierte Hydroformylierungskatalysatoren“) bzw. $n \neq 0$ („modifizierte Hydroformylierungskatalysatoren“) sein kann und im übrigen x , y und z ganzzahlige ganze Werte annehmen. y' kann null sein, wenn ein monometallischer Katalysator eingesetzt wird, oder y' kann einen positiven ganzzahligen Wert annehmen, wenn ein bimetallischer Katalysator verwendet wird. M und M' können gleich oder verschieden sein. Als Übergangsmetalle M und M' können Rhodium, Kobalt, Iridium, Ruthenium, Osmium, Platin, Palladium, Eisen, Nickel, Chrom, Molybdän oder Mangan eingesetzt werden; bevorzugt werden Rhodium, Kobalt, Iridium, Ruthenium, Osmium oder Platin verwendet. Der Ligand L kann ausgewählt sein aus der Gruppe der Phosphane, Phosphanoxide, Phosphite, Amine, Amide, Isonitrile, Arsane oder Stibane; beispielhafte Vertreter sind Triphenylphosphan, Triphenylphosphanoxid, Triphenylphosphantrisulfonsäure Natriumsalz, Triphenylamin oder Triphenylarsan. Beispielhafte Hydroformylierungskatalysatoren sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend $\text{HCo}(\text{CO})_4$, $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PBu}_3$, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, $\text{CoRh}(\text{CO})_7$, $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{HRh}(\text{CO})_3$.

[0032] In diesem Zusammenhang bevorzugter Hydroformylierungskatalysator ist ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens einen Xantphos-Liganden der allgemeinen Formel I und eine Übergangsmetallverbindung.

[0033] Unter dem Begriff „Xantphos-Ligand“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel 1 verstanden,



allgemeine Formel 1

wobei

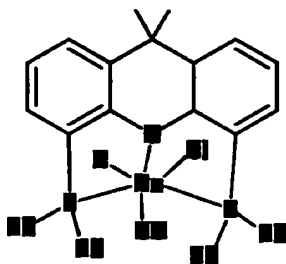
R^{1a} , R^{2a} , R^{3a} und R^{4a} unabhängig voneinander gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe enthaltend, bevorzugt bestehend aus, Phenyl, tert. Butyl und Isopropyl, und A ausgewählt aus der Gruppe enthaltend, bevorzugt bestehend aus, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)-$.

[0034] Bevorzugt werden Xantphos-Liganden eingesetzt, bei denen $R^{1a} = R^{2a} = R^{3a} = R^{4a} = \text{Phenyl}$ und $A = -\text{C}(\text{CH}_3)_2-$.

[0035] Das Übergangsmetall ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe enthaltend, bevorzugt bestehend aus, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium und Platin sowie der anderen Platinmetalle und Eisen. Besonders bevorzugt ist das Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Iridium und Palladium; besonders bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium und Iridium, insbesondere Ruthenium.

[0036] Es sei erwähnt, dass in Abhängigkeit von der gewählten Kombination aus den beschriebenen, den Katalysator bildenden Elementen dieser eine elektrische Ladung aufweisen und in Form eines mithilfe entsprechender Gegenionen gebildeten Salzes eingesetzt werden kann.

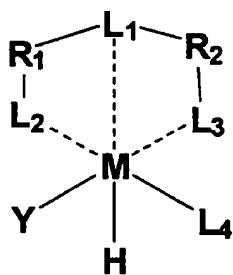
[0037] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysator die Xanthen-basierte Koordinationsverbindung Carbonylchlorohydrido-[9,9-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphino)-xantheno]ruthenium(II):



Carbonylchlorohydrido-[9,9-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphino)xantheno]ruthenium(II)

[0038] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in Schritt B) Pincer-Katalysatoren eingesetzt.

[0039] Als im Verfahrensschritt B) eingesetzte Pincer-Katalysatoren können Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen der allgemeinen Struktur A) eingesetzt werden



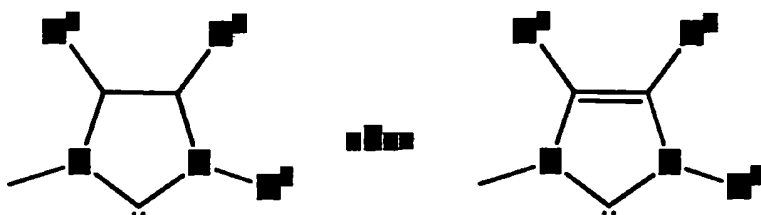
allgemeine Struktur A)

[0040] Hierbei sind insbesondere solche Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft, worin L_1 als Ligand für das Zentralatom M, wobei M ein Übergangsmetall ist, dienendes Kohlenstoff- oder Heteroatom, bevorzugt Stickstoff darstellt, an das über die beiden zweibindigen organischen Reste R_1 und R_2 weitere Liganden L_2 und L_3 kovalent gebunden sind.

[0041] Das Zentralmetall M ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium und Platin. Besonders bevorzugt ist das Zentralmetall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Iridium und Palladium; besonders bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium und Iridium.

[0042] Die zweibindigen organischen Reste R_1 und R_2 können unabhängig voneinander gegebenenfalls weiter substituierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Grundkörper enthalten, die zusammen mit dem Ligand L_1 gegebenenfalls eine in ihrer Konfiguration und Konformation fixierte molekulare Einheit ergeben. Bevorzugt ist der Ligand L_1 dabei Teil eines heterocyclischen Grundkörpers, an den die Reste R_1 und R_2 angebunden sind. Besonders bevorzugt ist L_1 das Stickstoffatom eines Acridinyl- oder Chinolinylgrundkörpers. Dieser Acridinyl- oder Chinolinylgrundkörper kann einen, zwei, drei, vier, fünf, sechs oder sieben Substituenten an beliebiger Position tragen, die zusammen mit den organischen Resten R_1 und/oder R_2 eine weitere an den Acridinyl- bzw. Chinolinylgrundkörper annellierte aromatische Einheit bilden und ausgewählt sein können aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Heterocyclyl-, Heteroaryl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylaryl-, Alkylheterocyclyl-, Alkylheteroaryl-, Halogen-, Nitro-, Ester-, Amid-, Cyano-, Alkoxy-, Alkylamino-, oder Arylaminoresten. In einer bevorzugten Ausführungsform sind R_1 , R_2 und L_1 Bestandteil eines 4,5-Dimethylenacridin-Rests.

[0043] Die an die beschriebene, aus R_1 , R_2 und L_1 gebildete Einheit kovalent gebundenen Liganden L_2 und L_3 sind jeweils weitere Heteroatome, die in Molekülresten enthalten sind, welche unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Phosphin (PR^aR^b), Amin (NR^aR^b), Imin, Sulfid (SR^a), Thiol (SH), Sulfoxid ($S(=O)R^a$), Heteroaryl enthaltend mindestens ein Atom ausgewählt aus Stickstoff oder Schwefel, Arsin (AsR^aR^b), Stibin (SbR^aR^b) und N-heterocyclisches Carben repräsentiert durch die Strukturen



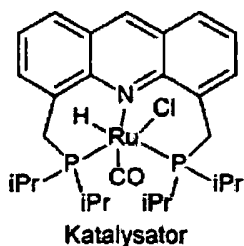
[0044] Der an das beschriebene Zentralmetall koordinierte Ligand L_4 ist ein Heteroatom enthalten in einem monodentaten Zwei-Elektronen-Donor ausgewählt aus der Gruppe CO, $PR^aR^bR^c$, NO^+ , $ASR^aR^bR^c$, $SbR^aR^bR^c$, SR^aR^b , Nitril (R^aCN), Isonitril (R^aNC), N_2 , PF_3 , CS, Heteroaryl (z. B. Pyridin, Thiophen), Tetrahydrothiophen oder N-heterocyclisches Carben.

[0045] Y ist ein monoanionischer Ligand ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Carboxylat, Trifluoressigsäure, Sulfonat, Trifluormethansulfonat, Cyanid, Hydroxid, Alkoxid, Imid; oder aber ein neutrales Solvatmolekül wie NH_3 , $NR^aR^bR^c$, $R^aR^bNSO_2R^c$. Bevorzugt ist Y ausgewählt aus der Gruppe Halogenid, Aceton, Dialkylacetone (z. B. 2-Butanon), cyclisches Keton (z. B. Cyclohexanon), THF, Anisol, DMSO, Acetonitril, Dichlormethan, Toluol, Wasser, Pyridin.

[0046] Die Reste R^3 , R^4 , R^5 , R^a , R^b und R^c sind jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, ausgewählt aus der Gruppe Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Heterocyclyl-, Heteroaryl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylaryl-, Alkylheterocyclyl- oder Alkylheteroalkyl. Bevorzugt sind die Reste R^3 , R^4 , R^5 , R^a , R^b und R^c jeweils unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, ^tButyl-, Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl- und Mesityl.

[0047] Es sei erwähnt, dass in Abhängigkeit von der gewählten Kombination aus den beschriebenen, den Katalysator bildenden Elementen dieser eine elektrische Ladung aufweisen und in Form eines mithilfe entsprechender Gegenionen gebildeten Salzes eingesetzt werden kann.

[0048] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysator die Acridin-basierte Koordinationsverbindung Carbonylchlorohydrido-[4,5-(di-*i*-propylphosphinomethylacridino)ruthenium(II)]:



Carbonylchlorohydrido-[4,5-(di-*i*-propylphosphinomethylacridino)ruthenium(II)]

[0049] Das erfindungsgemäße Verfahren kann für die direkte Aminierung von sekundären Alkoholen mit Ammoniak zu primären Aminen genutzt werden. Bevorzugt in Verfahrensschritt A) eingesetzte Alkohole weisen mindestens zwei sekundäre Hydroxygruppen auf. Dieses Polyole sind bevorzugt dadurch gekennzeichnet, dass sie nicht oder nur unzureichend unzersetzt verdampfbar und für eine Gasphasenumsetzung daher nicht geeignet sind, insbesondere weisen diese Alkohole ein zyklisches, bevorzugt ein multizyklisches Kohlenstoffgerüst auf. Solche sind beispielsweise Kohlenhydrate, Zucker, Zuckeralkohole bzw. die aus ihnen durch chemische Umsetzungen (wie z. B. Dehydratisierungen) ableitbaren Derivate, wie Aminozucker, Desoxyzucker, Glycane, Glycitol, und C- oder O-Glycoside.

[0050] Besonders bevorzugt in Verfahrensschritt A) eingesetzte Alkohole sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Dodecanol, Cyclododecanol, 4-Phenyl-2-Butanol, Isosorbid, Isomannid, Isoidit, Polypropylenglycol, Mannitol, Sorbitol, Galactitol und Alkylglycoside, wobei Isomannid, 2-Dodecanol, Cyclododecanol und 4-Phenyl-2-Butanol besonders bevorzugt eingesetzt werden. [Abb. 1](#) zeigt die durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens resultierende Intermediat- und Produktpalette ausgehend von den drei Isomeren der 1,4:3,6-Dianhydrohexitolen, welche ganz besonders bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte, sekundäre Alkohole darstellen.

[0051] Das erfindungsgemäße Verfahren ist ebenso vorteilhaft für sekundäre Alkohole einzusetzen, die eine Carboxygruppe oder Estergruppe, insbesondere eine Carboxygruppe aufweisen. Bevorzugte Carboxygruppen enthaltende sekundäre Alkohole sind insbesondere alpha-Hydroxy-Carbonsäuren und OH-modifizierte, natürliche Fettsäuren, wobei die OH-modifizierten, natürlichen Fettsäuren insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe derer, die sich die Schnitten von Kokosfett, Kernölen und Ricinusöl ableiten.

[0052] Beispiele solcher eine Carboxygruppe tragenden Alkohole sind die 2-Hydroxypropionsäure (Milchsäure), 2-Hydroxy-3-methyl-butansäure, 2-Hydroxy-4-methylmercaptobutansäure, 2-Hydroxy-4-methylpentansäure, 2-Hydroxy-3-methylpentansäure, 2-Hydroxy-3-(3-indyl)propionsäure, 2-Hydroxy-3-phenylpropionsäure, 2-Hydroxy-6-amino-Hexensäure, 2-Hydroxy-5-guanidinpentansäure, 2-Hydroxy-3-(1H-imidazol-4-yl)propionsäure, 2-Hydroxy-3-(4-Hydroxyphenyl)-propionsäure, 2-Hydroxy-4-aminocarbonylbutansäure, 2,3-Dihydroxybutansäure, 2-Hydroxypentandisäure, Glycolsäure, 2,3-Dihydroxypropionsäure, 2-Hydroxy-3-mercaptopropionsäure, 2-Hydroxy-3-aminocarbonylpropionsäure und die 2-Hydroxybemsteinsäure. Bevorzugte Estergruppen enthaltende sekundäre Alkohole sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkylester, insbesondere der Methylester, Ethylester, n-Propylester und iso-Propylester, der Hydroxycarbonsäuren.

[0053] Insbesondere sind die Alkohole ausgewählt aus der Gruppe der Ester der OH-modifizierten natürlichen Fettsäuren und der Ester der alpha-Hydroxycarbonsäuren. Beispiele dieser Verbindungsklasse sind die Methylester, Ethylester, n-Propylester und iso-Propylester der 2-Hydroxypropionsäure (Milchsäure), 2-Hydroxy-3-methyl-butansäure, 2-Hydroxy-4-methylmercaptobutansäure, 2-Hydroxy-4-methylpentansäure, 2-Hydroxy-3-

methylpentansäure, 2-Hydroxy-3-(3-indyl)propionsäure, 2-Hydroxy-3-phenylpropionsäure, 2-Hydroxy-6-amino-Hexansäure, 2-Hydroxy-5-guanidinpentansäure, 2-Hydroxy-3-(1H-imidazol-4-yl)propansäure, 2-Hydroxy-3-(4-Hydroxyphenyl)-propansäure, 2-Hydroxy-4-aminocarbonylbutansäure, 2,3-Dihydroxybutansäure, 2-Hydroxypentandisäure, Glycolsäure, 2,3-Dihydroxypropansäure, 2-Hydroxy-3-mercaptopropansäure, 2-Hydroxy-3-aminocarbonylpropansäure und der 2-Hydroxybemsteinsäure.

[0054] Beispielhafte im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Alkohol-Konzentrationen bewegen sich im Bereich zwischen 0,1 und 10000 mmol/L, bevorzugt zwischen 0,1 und 1000 mmol/L und besonders bevorzugt zwischen 1 und 100 mmol/L.

[0055] Die im Verfahrensschritt A) eingesetzte fluide Phase kann von einem Lösemittel oder einem unter den Prozessbedingungen in verflüssigter oder überkritischer Form vorliegenden Gas, insbesondere Ammoniak, bzw. Mischungen aus den genannten Komponenten gebildet werden.

[0056] Als Lösungsmittel können in diesem Zusammenhang Wasser, oder organische Lösungsmittel oder Mischungen derselben eingesetzt werden, diese Mischungen können eine homogene Lösung oder aber auch eine Emulsion darstellen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz mindestens eines organischen Lösungsmittels. Eine nicht als Limitierung anzusehende Auswahl geeigneter organischer Lösmittel umfasst Benzol, Toluol, die Xylol-Isomere, Mesitylen, Dioxan, THF, Dimethoxyethan, Anisol und Cyclohexan.

[0057] Als im Verfahrensschritt B) eingesetzter Ammoniak oder eine Ammoniak freisetzende Verbindungen wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung insbesondere auch flüssiger oder überkritischer Ammoniak und/oder eine Lösung von Ammoniumsalzen in einem Lösungsmittel (wie z. B. auch Ammoniumhydroxid in Wasser) verstanden. Bevorzugt wird in Verfahrensschritt B) als freier Ammoniak gasförmiger oder verflüssigter Ammoniak eingesetzt.

[0058] In einer bevorzugten Ausführungsform wird Verfahrensschritt B) bei Überdruck, bezogen auf Atmosphärendruck, durchgeführt. Beispielhafte Drücke im erfindungsgemäßen Verfahren liegen im Bereich zwischen 1 und 1000 bar, bevorzugt zwischen 5 und 500 bar, besonders bevorzugt zwischen 5 und 100 bar und ganz besonders bevorzugt zwischen 20 und 50 bar. Der Druck kann durch Einpressen des Ammoniaks und/oder eines weiteren Gases, insbesondere eines Inertgases wie beispielsweise Stickstoff oder Argon, aufgebaut werden, wobei der Druckaufbau durch Gasmischungen der beiden bevorzugt ist.

[0059] Die das erfindungsgemäße Verfahren beschreibenden Temperaturen in Verfahrensschritt B) bewegen sich in einem solchen Bereich, der die aufgrund thermischer Belastung zur Bildung von Nebenprodukten führenden Zersetzungsreaktionen von sekundärem Alkohol, primärem Amin und allen weiteren im Zuge des Verfahrens auftretenden Intermediaten auf ein Minimum beschränkt. Beispielhaft bewegen sich die Temperaturen in einem Bereich zwischen 80 und 220°C, bevorzugt zwischen 100 und 200°C und besonders bevorzugt zwischen 120 und 170°C, gemessen in der fluiden Phase.

[0060] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Verfahren in Abwesenheit von Wasserstoff durchgeführt wird, wobei unter Abwesenheit von Wasserstoff verstanden wird, dass kein Wasserstoff zusätzlich zur Reaktion zugeführt wird; gegebenenfalls in der Luft enthaltene Spuren von Wasserstoff bzw. der unter den Reaktionsbedingungen aus dem Substrat gebildete Wasserstoff gelten als „in Abwesenheit von Wasserstoff“ im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Kurze Beschreibung der Abbildungen

[0061] [Abb. 1](#): Schema der direkten Aminierung von Dianhydrohexitolen

Beispiele

Beispiel 1: Direkte einstufige Aminierung von Isomannid mit Ammoniak an heterogenen Katalysatoren, Vergleichsbeispiel

[0062] In einem Hochdruckreaktor mit Propellerrührer und Innenkühlschlange werden 1.45 g Isomannid (10 mmol) und 2,78 g eines Katalysators basierend auf Ni/Al₂O₃ vorgelegt und im geschlossenen und gasdichten Reaktor bei Raumtemperatur mit Stickstoff gespült. Danach werden innerhalb von 25 Minuten 250 mL flüssiger Ammoniak (10 mol) zudosiert und die Reaktionsmischung in Stufen zunächst auf 150°C (140 bar), dann auf 185°C (260 bar) aufgeheizt. Nach 90 Minuten Reaktionszeit wird der Reaktor abgekühlt, entspannt, die Reak-

tionsmischung in Ethanol aufgenommen und filtriert. Mit einem Katalysator basierend auf elementarem Nickel kann keine Umsetzung von Isomannid beobachtet werden.

Beispiel 2: Direkte einstufige Aminierung von Isomannid mit Ammoniak an Koordinationsverbindungen monodentater Liganden ($V_{\text{Fl}}/V_{\text{Gas}} = 0.35$, erfindungsgemäßes Beispiel)

[0063] Unter einer Argon-Atmosphäre werden 1.461 g (10 mmol) Isomannid, 0.1 mmol $[\text{Ru}(\text{p-cym})\text{Cl}_2]_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ und 25 ml 2-Methyl-2-butanol als Lösungsmittel in den Glaseinsatz eines 100 ml Hastelloy-Autoklaven gegeben. Der Autoklav wird verschlossen, dreimal je 20 bar Argon aufgepresst und entspannt und erneut 15 bar Argon aufgepresst. Danach werden 235.2 mmol Ammoniak in den Autoklaven eingefüllt (insgesamt gilt $V_{\text{Fl}}/V_{\text{Gas}} = 0.35$). Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (600 rpm), anschließend unter Rühren auf 140°C erhitzt und 24 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur, vorsichtigem Entspannen des Ansatzes und dreimaligem Aufpressen von 20 bar Argon mit nachfolgendem Entspannen wird der Autoklav geöffnet, das Reaktionsgemisch durch Kieselgur filtriert und das Filtrat zur Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum am Rotationsverdampfer eingeengt. Es wurde die Bildung des korrespondierenden Monoaminoalkohols nachgewiesen.

Beispiel 3: Direkte einstufige Aminierung von 2-Dodecanol mit Ammoniak an einem Ruthenium-Pincer-Komplex ($V_{\text{Fl}}/V_{\text{Gas}} = 0.3$, erfindungsgemäß)

[0064] Unter einer Argon-Atmosphäre werden 1.863 g (10 mmol) 2-Dodecanol, 0.030 g (0.05 mmol) Carbonylchlorohydrido-[4,5-(di-i-propylphosphinomethylacridino)ruthenium(II)] als Katalysator und 25 ml 2-Methyl-2-butanol als Lösungsmittel in den Glaseinsatz eines 100 ml Hastelloy-Autoklaven gegeben. Der Autoklav wird verschlossen, dreimal je 20 bar Argon aufgepresst und entspannt und erneut 15 bar Argon aufgepresst. Danach werden 2 g (117.6 mmol) flüssiger Ammoniak in den Autoklaven eingefüllt (insgesamt gilt $V_{\text{Fl}}/V_{\text{Gas}} = 0.3$). Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (600 rpm), anschließend unter Rühren auf 170°C Innentemperatur erhitzt und 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur, vorsichtigem Entspannen des Ansatzes und dreimaligem Aufpressen von 20 bar Argon mit nachfolgendem Entspannen wird der Autoklav geöffnet, das Reaktionsgemisch durch Kieselgur filtriert und das Filtrat zur Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum am Rotationsverdampfer eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation im Vakuum gereinigt. Man erhält 1.241 g 2-Dodecylamin (Ausbeute: 67% der Theorie; Siedebereich: 170–180°C Luftbadtemperatur bei 11 mbar).

Beispiel 4: Direkte einstufige Aminierung von Cyclododecanol mit Ammoniak an einem Ruthenium-Pincer-Komplex ($V_{\text{Fl}}/V_{\text{Gas}} = 0.3$, erfindungsgemäß).

[0065] Unter einer Argon-Atmosphäre werden 1.843 g (10 mmol) Cyclododecanol, 0.030 g (0.05 mmol) Carbonylchlorohydrido-[4,5-(di-i-propylphosphinomethylacridino)ruthenium(II)] als Katalysator und 25 ml 2-Methyl-2-butanol als Lösungsmittel in den Glaseinsatz eines 100 ml Hastelloy-Autoklaven gegeben. Der Autoklav wird verschlossen, dreimal je 20 bar Argon aufgepresst und entspannt und erneut 15 bar Argon aufgepresst. Danach werden 2 g (117.6 mmol) flüssiger Ammoniak in den Autoklaven eingefüllt (insgesamt gilt $V_{\text{Fl}}/V_{\text{Gas}} = 0.3$). Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (600 rpm), anschließend unter Rühren auf 170°C Innentemperatur erhitzt und 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur, vorsichtigem Entspannen des Ansatzes und dreimaligem Aufpressen von 20 bar Argon mit nachfolgendem Entspannen wird der Autoklav geöffnet, das Reaktionsgemisch durch Kieselgur filtriert und das Filtrat zur Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum am Rotationsverdampfer eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation im Vakuum gereinigt. Man erhält 1.427 g Cyclododecylamin (Ausbeute: 78% der Theorie, Siedebereich 175–180°C Luftbadtemperatur bei 6 mbar).

Beispiel 5: Direkte einstufige Aminierung von 4-Phenol-2-Butanol mit Ammoniak an einem Ru-Pincer-Komplex ($V_{\text{Fl}}/V_{\text{Gas}} = 0.3$, erfindungsgemäß)

[0066] Unter einer Argon-Atmosphäre werden 1.502 g (10 mmol) 4-Phenyl-2-butanol, 0.030 g (0.05 mmol) Carbonylchlorohydrido-[4,5-(di-i-propylphosphinomethylacridino)ruthenium(II)] als Katalysator und 25 ml 2-Methyl-2-butanol als Lösungsmittel in den Glaseinsatz eines 100 ml Hastelloy-Autoklaven gegeben. Der Autoklav wird verschlossen, dreimal je 20 bar Argon aufgepresst und entspannt und erneut 15 bar Argon aufgepresst. Danach werden 2 g (117.6 mmol) flüssiger Ammoniak in den Autoklaven eingefüllt (insgesamt gilt $V_{\text{Fl}}/V_{\text{Gas}} = 0.3$). Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (600 rpm), anschließend unter Rühren auf 170°C Innentemperatur erhitzt und 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur, vorsichtigem Entspannen des Ansatzes und dreimaligem Aufpressen von 20

bar Argon mit nachfolgendem Entspannen wird der Autoklav geöffnet, das Reaktionsgemisch durch Kieselgur filtriert und das Filtrat zur Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation im Vakuum gereinigt. Man erhält 0.945 g 4-Phenyl-2-butylamin (Ausbeute: 63% der Theorie, Siedebereich: 135–140°C Luftbadtemperatur bei 8 mbar).

Beispiel 6: Direkte einstufige Aminierung von Isomannid mit Ammoniak
an einem Ru-Pincer-Komplex, (erfindungsgemäß, $V_{\text{Fl}}/V_{\text{Gas}} = 0.35$)

[0067] Unter einer Argon-Atmosphäre werden 1.461 g (10 mmol) Isomannid, 0.061 g (0.1 mmol) Carbonylchlorohydrido-[4,5-(di-i-propylphosphinomethylacridino)ruthenium(II)] als Katalysator und 25 ml 2-Methyl-2-butanol als Lösungsmittel in den Glaseinsatz eines 100 ml Hastelloy-Autoklaven gegeben. Der Autoklav wird verschlossen, dreimal je 20 bar Argon aufgepresst und entspannt und erneut 15 bar Argon aufgepresst. Danach werden 4 g (235.2 mmol) flüssiger Ammoniak in den Autoklaven eingefüllt (insgesamt gilt $V_{\text{Fl}}/V_{\text{Gas}} = 0.35$). Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (600 rpm), anschließend unter Rühren auf 170°C Innentemperatur erhitzt und 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur, vorsichtigem Entspannen des Ansatzes und dreimaligem Aufpressen von 20 bar Argon mit nachfolgendem Entspannen wird der Autoklav geöffnet, das Reaktionsgemisch durch Kieselgur filtriert und das Filtrat zur Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation im Vakuum gereinigt. Man erhält 1,290 g eines Gemisches der Diamine Diaminoisomannid, Diaminoisosorbid und Diaminoisolidid im Verhältnis 50:41:9 (Ausbeute: 90% der Theorie, Siedebereich 185–190°C Luftbadtemperatur bei 10 mbar).

Beispiel 7: Direkte einstufige Aminierung von Tripropylenglycol mit Ammoniak
an einem homogenen Rutheniumkatalysator (erfindungsgemäß; $V_{\text{Fl}}/V_{\text{Gas}} = 0.3$)

[0068] Unter einer Argon-Atmosphäre werden 0.961 g (5 mmol) Tripropylenglycol, 0.0305 g (0.05 mmol) Carbonylchlorohydrido-[4,5-(di-i-propylphosphinomethylacridino)ruthenium(II)] als Katalysator und 25 ml 2-Methyl-2-butanol als Lösungsmittel in den Glaseinsatz eines 100 ml Hastelloy-Autoklaven gegeben. Der Autoklav wird verschlossen, dreimal je 20 bar Argon aufgepresst und entspannt und erneut 15 bar Argon aufgepresst. Danach werden 2 g (2.95 mL; 117 mmol) flüssiger Ammoniak in den Autoklaven eingefüllt (insgesamt gilt $V_{\text{Fl}}/V_{\text{Gas}} = 0.3$). Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (600 rpm), anschließend unter Rühren auf 170°C Innentemperatur erhitzt und 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, wobei sich ein Druck von 45 bar einstellt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur, vorsichtigem Entspannen des Ansatzes und dreimaligem Aufpressen von 20 bar Argon mit nachfolgendem Entspannen wird der Autoklav geöffnet, das Reaktionsgemisch durch Kieselgur filtriert und das Filtrat zur Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation im Vakuum gereinigt. Man erhält das Diamin des Tripropylenglycols mit einer Ausbeute von 91% der Theorie, Siedebereich 90–95°C Luftbadtemperatur bei 10 mbar).

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

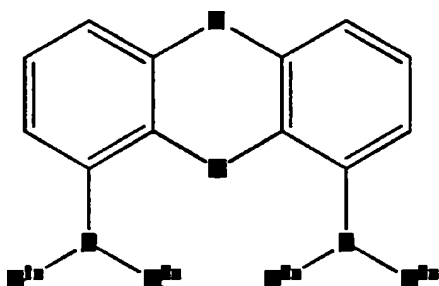
- US 4314084 [0005]
- US 5530127 [0005]
- US 5932769 [0005]
- FR 1347648 [0005]
- US 3270059 [0005]
- US 4111840 [0005]
- US 4123462 [0005]
- DE 1667193 [0005]
- DE 19507007 [0009]
- WO 2010018570 [0011]
- DE 3903367 [0014]
- DE 1570542 [0015]
- US 4153581 [0016]
- DE 1543377 [0017]
- RO 63243 [0017]
- DE 1278432 [0017]
- DE 19859776 [0018]
- DE 102006061045 [0018]
- DE 102006061042 [0018]
- WO 2008072428 [0018]
- WO 2007077903 [0018]
- WO 2008/145921 [0020]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Fischer et al. (J. Catal., 1999, 182, 289–291 [0005])
- Jenzer et al. (Catal. Lett., 1999, 61, 111–114) [0005]
- Sun et al. (Tetrahedron Lett., 2007, 48, 7745–7746) [0008]
- Fabiano et al. (Synlett, 1987, 1987, 190–192) [0008]
- Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 8661–8664 [0010]
- Beller, M. et al., ChemSusChem, 2009, 2, 551–557 [0012]
- Baiker et al. (J. Mol. Catal. A: Chem., 1999, 149, 197–204) [0012]
- Imm et al. (S. Imm, S. Bahn, L. Neubert, H. Neumann, M. Beller, Angew. Chem. 2010, 122(44), 8303–6) [0013]
- D. Pinggen, C. Müller, D. Vogt, Angew. Chem. 2010, 122(44), 8307–10 [0013]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von primären Aminen umfassend die Verfahrensschritte
 A) Bereitstellung einer Lösung eines sekundären Alkohols in einer fluiden, nicht gasförmigen Phase,
 B) in Kontakt Bringen der Phase mit freiem Ammoniak und/oder mindestens einer Ammoniak freisetzenden Verbindung und eines homogenen Katalysators und gegebenenfalls
 C) Isolierung des in Verfahrensschritt B) gebildeten primären Amins,
dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis des Volumens der Flüssigphase zu dem Volumen der Gasphase im Verfahrensschritt B größer oder gleich 0,25 ist und/oder dass der Ammoniak in Verfahrensschritt B) bezogen auf die Hydroxylgruppen im sekundären Alkohol in einem molaren Verhältnis von mindestens 5 zu 1 eingesetzt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als homogener Katalysator mindestens einer ausgewählt aus Alkalimetall-, Aluminium- und Lanthanid-Alkoxiden, anorganischen Verbindungen von Edelmetallen oder mono- oder multimetallischen, ein- oder mehrkernigen Koordinationsverbindungen von einem oder mehreren Edelmetallen ausgewählt aus den Elementen Ruthenium, Iridium, Rhodium, Osmium, Palladium, Platin und Eisen eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der in Verfahrensschritt A) eingesetzte Alkohol mindestens zwei sekundäre Hydroxygruppen aufweist.
4. Verfahren gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der in Verfahrensschritt A) eingesetzte Alkohol ein zyklisches oder multizyklisches Kohlenstoffgerüst aufweist.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der in Verfahrensschritt A) eingesetzte Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: 2-Dodecanol, Cyclododecanol, 4-Phenyl-2-Butanol, Isosorbid, Isomannid, Isoidit, Polypropylenglycol, Mannitol, Sorbitol, Galactitol und Alkylglycoside.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der in Verfahrensschritt A) eingesetzte Alkohol ausgewählt ist aus alpha-Hydroxy-Carbonsäuren und OH-modifizierten, natürlichen Fettsäuren.
7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt B) flüssiger oder überkritischer Ammoniak und/oder eine Lösung von Ammoniumsalzen in einem Lösungsmittel eingesetzt werden.
8. Verfahren gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt B) bei Überdruck durchgeführt wird.
9. Verfahren gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt B) in einem Temperaturbereich zwischen 80 und 220°C durchgeführt wird.
10. Verfahren gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als homogener Katalysator ein Hydroformylierungskatalysator, insbesondere ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens einen Xantphos-Liganden der allgemeinen Formel 1 und eine Übergangsmetallverbindung

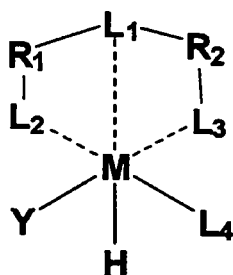


allgemeine Formel 1

wobei R^{1a} , R^{2a} , R^{3a} und R^{4a} unabhängig voneinander gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Phenyl, tert. Butyl, Isopropyl, und A ausgewählt aus der Gruppe enthaltend $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)-$, eingesetzt wird.

11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als homogener Katalysator mindestens ein Pincer-Katalysator eingesetzt wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als homogener Katalysator mindestens eine Koordinationsverbindung von Übergangsmetallen der allgemeinen Struktur A)

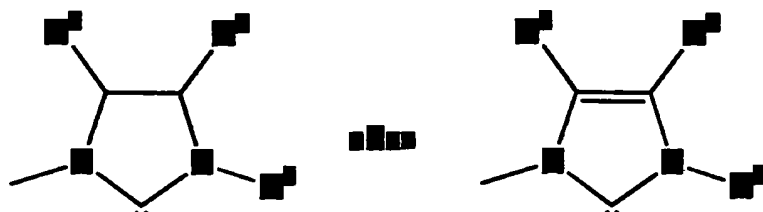


allgemeine Struktur A)

als Katalysator eingesetzt werden, wobei M ein Übergangsmetall ist,

L_1 ein als Ligand für das Zentralatom M dienendes Heteroatom ist,

L_2 und L_3 jeweils weitere Heteroatome, die in Molekülresten enthalten sind, welche unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Phosphin (PR^aR^b), Amin (NR^aR^b), Imin, Sulfid (SR^a), Thiol (SH), Sulfoxid ($\text{S}(=\text{O})\text{R}^a$), Heteroaryl enthaltend mindestens ein Atom ausgewählt aus Stickstoff oder Schwefel, Arsin (AsR^aR^b), Stibin (SbR^aR^b) und N-heterocyclisches Carben repräsentiert durch die Strukturen



sind,

L_4 ein Heteroatom enthalten in einem monodentaten Zwei-Elektronen-Donor ausgewählt aus der Gruppe CO, $\text{PR}^3\text{R}^b\text{R}^c$, NO^+ , $\text{AsR}^a\text{R}^b\text{R}^c$, $\text{SbR}^a\text{R}^b\text{R}^c$, SR^3R^b , Nitrit (R^yCN), Isonitril (R^aNC), N_2 , PF_3 , CS, Heteroaryl (z. B. Pyridin, Thiophen), Tetrahydrothiophen oder N-heterocyclisches Carben ist,

Y ein monoanionischer Ligand ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Carboxylat, Trifluoracetat, Sulfonat, Trifluormethansulfonat, Cyanid, Hydroxid, Alkoxid, Imid oder aber ein neutrales Solvatmolekül ist,

R_1 und R_2 zweibindige organische Reste sind und

R^3 , R^4 , R^5 , R^a , R^b und R^c jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Heterocycl-, Heteroaryl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylaryl-, Alkylheterocycl- oder Alkylheteroalkyl, eingesetzt wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass als homogener Katalysator Carbonylchlorohydrido-[4,5-(di-*i*-propylphosphinomethylacridino)ruthenium(II)] eingesetzt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

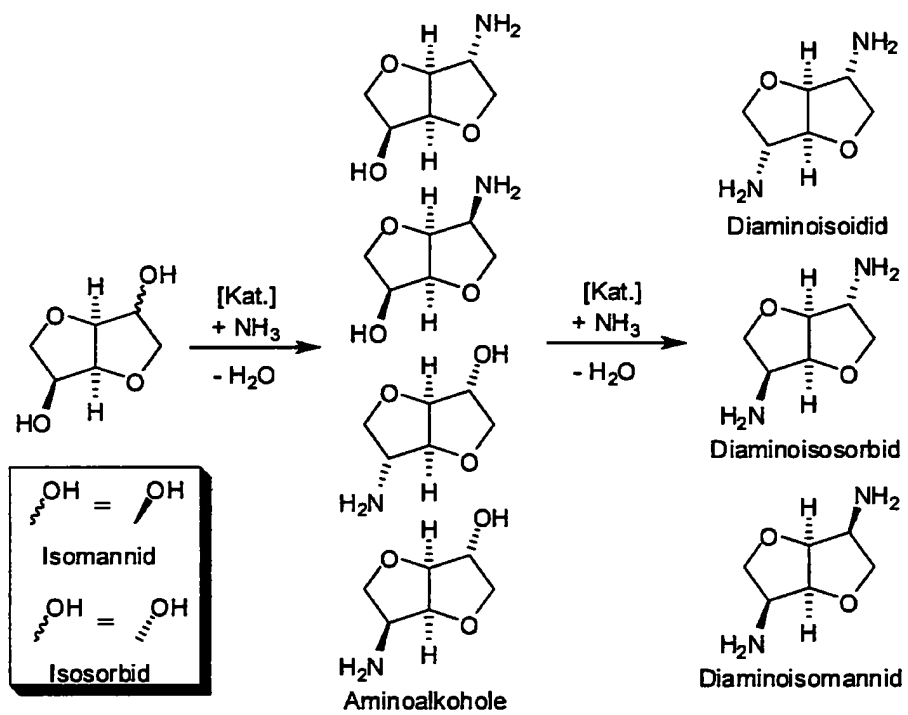


Abbildung 1