

(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
04. Juni 2020 (04.06.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/108980 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 211/12 (2006.01) C07D 211/70 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/080992

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. November 2019 (12.11.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

18208511.8 27. November 2018 (27.11.2018) EP

(71) Anmelder: **EVONIK OPERATIONS GMBH** [DE/DE];
Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder: **RIEB, Julia**; Frauenstrasse 30, 48143 Münster (DE). **MINKE, Katharina**; Rellinghauser Strasse 101, 45128 Essen (DE). **NEUMANN, Manfred**; Greifenberger Str. 14, 45770 Marl (DE).

(74) Anwalt: **EVONIK PATENT ASSOCIATION**; c/o Evonik Industries AG, IP Management, Bau 1042A/PB 15, Paul-Baumann-Straße 1, 45772 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

(54) Title: IMPROVED METHOD FOR PRODUCING TRIACETONDIAMINE AND THE DERIVATIVES THEREOF

(54) Bezeichnung: VERBESSERTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TRIACETONDIAMIN UND DESSEN DERIVATEN

(57) Abstract: The present invention relates to an improved method for producing triacetondiamine and the alkyl-substituted derivatives thereof. Said method is characterized in that the educt mixture is pretreated on a solid acid and/or the reaction is carried out in the presence of the solid acid.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Triacetondiamin und dessen alkylsubstituierten Derivaten. Dieses zeichnet sich dadurch aus, dass das Eduktgemisch über einer festen Säure vorbehandelt wird und/ oder die Umsetzung in Gegenwart der festen Säure erfolgt.



WO 2020/108980 A1

Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Triacetondiamin und dessen Derivaten

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Triacetondiamin (4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, CAS-Nummer: 36768-62-4; abgekürzt als „TAD“) und dessen alkylsubstituierten Derivaten. Dieses zeichnet sich dadurch aus, dass das Eduktgemisch über einer festen Säure vorbehandelt wird und/ oder die Umsetzung in Gegenwart einer festen Säure erfolgt.

10

1. Hintergrund der Erfindung

- TAD und dessen alkylsubstituierte Derivate finden vielseitige Anwendung in verschiedenen Gebieten der Technik. So werden sie als Zwischenprodukte bei der Herstellung von
- 15 UV-Stabilisatoren für Polymere, zum Beispiel Polypropylen, Polyethylen eingesetzt. Daneben können sie auch als Absorbentien von CO₂ zur Entsäuerung von Gasen eingesetzt werden (EP 1 582 250 A1, EP 2 637 766 A1).

- Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt standardmäßig durch reduktive Aminierung von
- 20 Triacetonamin (2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinon, CAS-Nummer: 826-36-8; abgekürzt als „TAA“) mit Ammoniak bzw. dem entsprechenden Amin (EP 0 302 202 A2; DE 692 20 708 T2; EP 2 085 385 A1; EP 0 857 791 B1).

- Die EP 0 863 137 A1 beschreibt die Synthese von TAD aus TAA und Ammoniak unter Katalyse
- 25 von Metalloxiden.

- Die EP 0 354 184 A2 beschreibt die Synthese von *N*-Methyl-*N*′-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3-propandiamin und -1,2-ethandiamin aus TAA und *N*-Methyl-1,3-propandiamin bzw. *N*-Methyl-1,2-ethandiamin an einem Palladium-Kohlenstoff-Trägerkatalysator.

30

Die DE 10 2016 204 929 A1 beschreibt die Umsetzung von TAA mit *N,N*-Dimethyl-1,3-propandiamin zu 4-(3-Dimethylaminopropylamino)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin unter Katalyse mit Raney-Nickel sowie entsprechende Umsetzungen ähnlicher Diamine mit TAA.

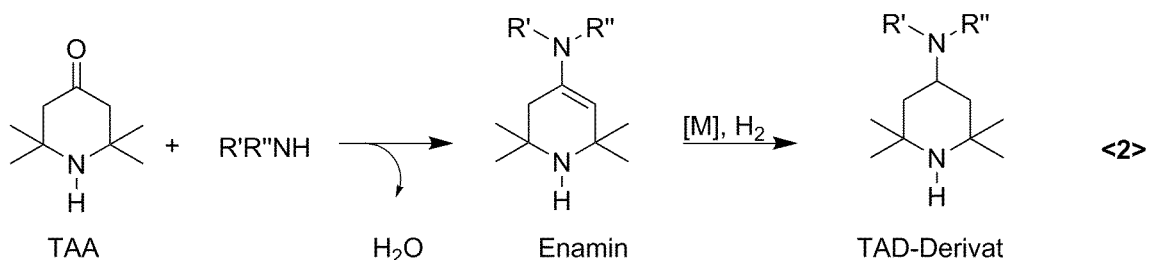
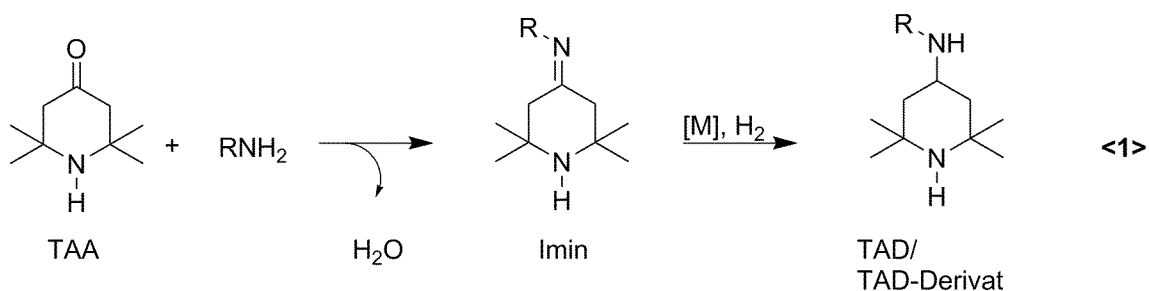
- 35 Die CN 108409637 A beschreibt die Synthese von *n*-Butyl-TAD aus TAA und *n*-Butylamin.

M. Sun, X. Du, H. Wang, Z. Wu, Y. Li, L. Chen, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 1703-1708 (im Folgenden „Sun *et al.*“) beschreiben ebenfalls die Herstellung von *n*-Butyl-TAD aus TAA und *n*-Butylamin unter Katalyse von mit Ni, Co oder Cu geträgertem γ-Al₂O₃.

Daneben können die Alkylderivate des TADs auch durch Reaktion von TAD mit dem entsprechenden Aldehyd oder Keton gewonnen werden (EP 3 048 096 A1).

- 5 Den von TAA als Edukt ausgehenden Verfahren des Standes der Technik ist gemein, dass man TAA mit einem Amin (RNH_2 ; der Rest R ist dabei z. B. ein Kohlenwasserstoffrest oder auch Wasserstoff) umsetzt. Dadurch erhält man intermediär ein Imin, welches in Anwesenheit von molekularem Wasserstoff mittels reduktiver Aminierung an einem Edelmetall- oder Nichtedelmetallkatalysator [M] (zum Beispiel Ru, Pd, Pt, Co, Ni) zum gewünschten Zielprodukt reagiert. Dabei werden hohe (EP 0 857 719 B1) oder niedrige (DE 692 20 708 T2) Wasserstoffpartialdrücke angewandt.

- 15 Das Verfahren, in denen TAA mit einem primären Amin oder Ammoniak umgesetzt wird, was zur Bildung einer Schiffschen Base (= Imin) führt, lässt sich wie im folgenden Reaktionsschema <1> gezeigt zusammenfassen (wobei R ein aliphatischer Rest oder Wasserstoff ist und [M] ein Träger- oder Vollkatalysator ist). Dementsprechend kann TAA auch mit einem sekundären Amin umgesetzt werden. Dies führt zur Bildung eines Enamins und lässt sich wie im folgenden Reaktionsschema <2> gezeigt zusammenfassen (wobei R', R'' aliphatische Reste sind und [M] ein Träger- oder Vollkatalysator ist).



20

Es besteht weiterhin das Bedürfnis nach verbesserten Verfahren, mit denen die Ausbeute an TAD und dessen alkyldsubstituierten Derivaten verbessert werden kann.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand deshalb darin, ein verbessertes Verfahren zur Synthese von TAD und dessen Derivaten zur Verfügung zu stellen, welches eine gegenüber den herkömmlichen Verfahren effizientere Umsetzung zu TAD und dessen Derivaten erbringt.

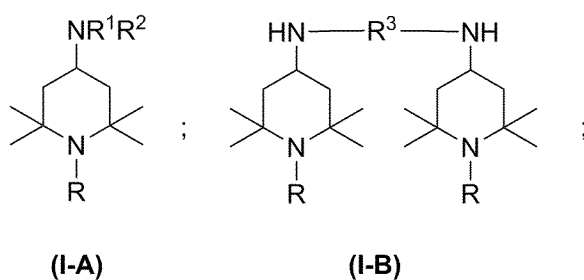
5 2. Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Es wurde nun überraschend ein Verfahren gefunden, welches die erfindungsgemäße Aufgabe löst.

Es wurde nämlich festgestellt, dass die Gegenwart einer festen Säure während der Umsetzung von TAA und dem entsprechenden Amin bei Katalyse durch einen Träger- oder Vollkatalysator, der ein elementares Metall umfasst, zu einem effizienteren Umsatz führt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist demnach eines zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I-A) oder (I-B) mit

15

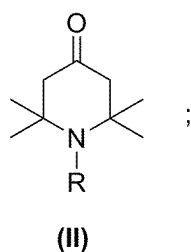


wobei R aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppe, Alkoxygruppe ausgewählt ist, und wobei R¹, R² aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppe, Dialkylaminoalkylgruppe ausgewählt sind, und wobei R³ eine Alkylengruppe ist,

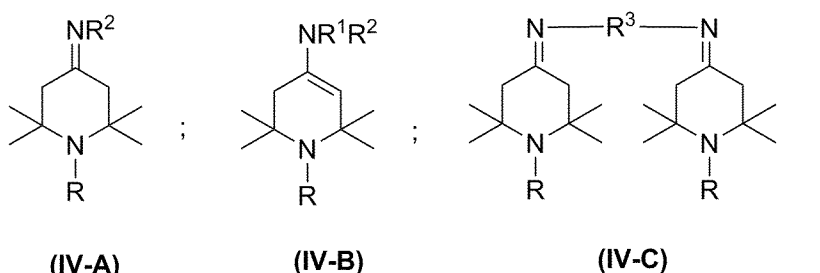
umfassend die folgenden Schritte

25

(a) Umsetzen einer Verbindung der Formel (II)



mit mindestens einem Amin, welches aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen der Formel **(III-A)** mit R^1R^2NH und Verbindungen der Formel **(III-B)** mit $H_2N-R^3-NH_2$ ausgewählt ist, in einer ersten Stufe zu einer Verbindung der Formel **(IV-A)** bzw. **(IV-B)** bzw. **(IV-C)** mit



5

(b) Umsetzen der in Schritt (a) erhaltenen Verbindung der Formel **(IV-A)** bzw. **(IV-B)** bzw. **(IV-C)** mit Wasserstoff in Gegenwart eines Voll- oder Trägerkatalysators **K₁** umfassend mindestens ein elementares Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus V, Cr, Mo, Mn, Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Cu,

10

dadurch gekennzeichnet, dass Schritt (a) und/oder Schritt (b) in Gegenwart einer festen Säure **S₁** durchgeführt wird, wobei der Voll- oder Trägerkatalysator **K₁** von **S₁** verschieden ist.

15 Die vorliegende Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, dass die Bildung der Imin- bzw. Enaminintermediate **(IV-A)**, **(IV-B)** bzw. **(I-C)** beschleunigt wird, wenn eine feste Säure **S₁** eingesetzt wird. Die schnellere Bildung der Intermediate führt gleichzeitig zu einer schnelleren Bildung der gewünschten Endprodukte **(I-A)** bzw. **(I-B)** und weniger Rückreaktionen, wodurch die Zersetzung von TAA und Bildung von Zerfallsprodukten des TAA reduziert wird.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine reduktive Aminierung dar und wird in zwei Schritten durchgeführt. Im Schritt (a) wird die Carbonylgruppe der Verbindung der Formel **(II)** mit einem Stickstoffatom desamins **(III-A)** oder **(III-B)** umgesetzt wird. Bei dieser Reaktion wird ein Wasserstoffrest der Amingruppe desamins **(III-A)** oder **(III-B)** durch den mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe verbundenen organischen Rest der Carbonylverbindung **(II)** substituiert.

25

Wird das Amin **(III-B)** eingesetzt, bildet sich dadurch am Ende des Schrittes (a) als Intermediat die Schiffsche Base der Formel **(IV-C)**.

30 Wird das Amin **(III-A)** eingesetzt und handelt es sich dabei um ein von Ammoniak verschiedenes primäres Amin, was der Fall ist, wenn R^1 ein Wasserstoffrest und R^2 kein Wasserstoffrest ist, dann bildet sich dadurch am Ende des Schrittes (a) als Intermediat die Schiffsche Base der Formel **(IV-A)**.

Wird Ammoniak als Amin **(III-A)** eingesetzt, was der Fall ist, wenn R^1 ein Wasserstoffrest und R^2 ein Wasserstoffrest ist, dann bildet sich dadurch am Ende des Schrittes (a) als Intermediat die Schiffsche Base der Formel **(IV-A)**.

- 5 Wird das Amin **(III-A)** eingesetzt und handelt es sich dabei um ein sekundäres Amin, was der Fall ist, wenn R^1 und R^2 jeweils eine Alkylgruppe oder Dialkylaminoalkylgruppe ist, dann bildet sich dadurch am Ende des Schrittes (a) als Intermediat das Enamin der Formel **(IV-B)**.

- „[...] Verbindung der Formel **(IV-A)** bzw. **(IV-B)** bzw. **(IV-C)** [...]“ in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens bedeutet demnach, dass, abhängig davon, welche der Amine **(III-A)** oder **(III-B)** eingesetzt wurde, und zusätzlich abhängig davon, ob es sich bei dem Amin **(III-A)** um ein sekundäres Amin, was der Fall für R^1 , R^2 = Alkylgruppe, Dialkylaminoalkylgruppe ist, oder primäres Amin, was der Fall für R^1 = Wasserstoff und R^2 = Alkylgruppe, Dialkylaminoalkylgruppe ist, oder Ammoniak, was der Fall für R^1 , R^2 = Wasserstoff ist, handelt, als
- 10
- 15 Intermediat eine der Schiffschen Basen **(IV-A)** oder **(IV-C)** oder ein Enamin **(IV-B)** gebildet wird.

- Dieses Intermediat wird dann im zweiten Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Wasserstoff in Gegenwart eines Voll- oder Trägerkatalysators K_1 umfassend mindestens ein elementares Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus V, Cr, Mo, Mn, Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Cu zum Produkt **(I-A)** bzw. **(I-B)** umgesetzt.
- 20

- Es hat sich überraschend gezeigt, dass der Anteil des jeweiligen Imin- bzw. Enaminintermediats **(IV-A)**, **(IV-B)** bzw. **(IV-C)** in Schritt (a) schneller erhöht bzw. in Schritt (b) stabilisiert wird, wenn der Schritt (a) bzw. (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart einer festen Säure S_1 durchgeführt wird.
- 25

Dadurch erhöht sich der Anteil der reaktiven Spezies, die in Schritt (b) dann zum gewünschten Produkt **(I-A)** bzw. **(I-B)** weiterreagieren kann, schneller.

- 30 Deshalb zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, dass Schritt (a) und/oder Schritt (b) in Gegenwart einer festen Säure S_1 durchgeführt wird.

2.1 Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens

35

Im Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Verbindung der Formel **(II)** mit mindestens einem Amin, welches aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen der Formel **(III-A)** mit R^1R^2NH und Verbindungen der Formel **(III-B)** mit $H_2N-R^3-NH_2$ ausgewählt ist, zu einer

Verbindung der Formel (IV-A) bzw. (IV-B) bzw. (IV-C) in Gegenwart einer festen Säure **S₁** umgesetzt.

Die feste Säure **S₁** ist dabei nicht weiter beschränkt, solange sie eine saure LEWIS- oder
5 BRØNSTED Gruppe aufweist, und ist insbesondere ausgewählt aus anorganischen und organischen festen Säuren. Ist die feste Säure **S₁** eine anorganische Säure, handelt es sich insbesondere bei der festen Säure **S₁** um ein Siliciumoxid oder Metalloxid, wobei das Metall bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Titan, Zirkonium ausgewählt ist. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der festen Säure **S₁** um ein Metalloxid ausgewählt aus Al₂O₃, ZrO₂,
10 SiO₂, MgO, TiO₂, bevorzugt Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, TiO₂, besonders bevorzugt um Al₂O₃.

Ist die feste Säure **S₁** eine organische Säure, ist diese bevorzugt eine organische feste Säure, die protische Säuregruppen, insbesondere ausgewählt aus Alkylsulfonsäureestergruppen, Sulfonsäureestergruppen (-SO₃⁻), Phosphorsäureestergruppen, insbesondere
15 Sulfonsäureestergruppen aufweist.

Besonders bevorzugt ist die feste Säure **S₁**, wenn es sich dabei um eine organische feste Säure handelt, ausgewählt aus

- 20 - Polymerharz, insbesondere Polystyrol oder Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, bevorzugt Polystyrol, welches protische Säuren, insbesondere -SO₃⁻-Gruppen, als funktionelle Gruppen aufweist (käuflich erwerblich als „Amberlyst® 15“, „Amberlite® 200“, „Lewatit® SP 120“ bzw. „Lewatit® K2621“); daneben ist auch Polystyrolsulfonat mit der CAS-Nummer: 28210-41-5 einsetzbar;
- 25 - protische Säuren, insbesondere Sulfonsäure, in polymerer Form, welche gegebenenfalls perfluoriert ist (beschrieben in DE 10 2010 062 804 A1, US 4,831,146). Diese sind besonders bevorzugt ein sulfoniertes Tetrafluorethylen (CAS-Nummer: 31175-20-9) oder eine feste geträgerte perfluorierte Sulfonsäure in polymerer Form mit Siliciumdioxid als Trägermaterial. Derartige Katalysatoren sind unter anderem unter den Handelsnamen
30 Nafion®, Aciplex® F, Femion®, Neosepta®, Fumion® F erhältlich. Ein bevorzugter Katalysator ist Nafion® SAC-13. Bei Nafion® SAC-13 handelt es sich um poröse Siliciumdioxidpartikel, auf dem Nafion® in einer Beladung von etwa 13 Gew.-% adsorbiert worden ist;
- Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonsäure), vertrieben als PolyAMPS® von
35 Lubrizol.

Eine solche organische feste Säure als **S₁** ist besonders bevorzugt ein Polymerharz, welches insbesondere Polystyrol oder Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, bevorzugt Polystyrol, und protische

Säuren, insbesondere -SO_3^- -Gruppen, als funktionelle Gruppen aufweist (käuflich erwerblich als „Amberlyst® 15“, „Amberlite® 200“, „Lewatit® SP 120“ bzw. „Lewatit® K2621“).

Das Verhältnis der molaren Mengen an in Schritt (a) eingesetzten Reaktanden **(II)** und **(III-A)** bzw. **(III-B)** ist grundsätzlich nicht beschränkt.

Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen und ist deswegen bevorzugt, dass im Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens für jedes Mol Amin der Formel **(III-A)** 0.1 bis 1.25 Mol, bevorzugt 0.25 bis 1.25 Mol, bevorzugter 0.5 bis 1 Mol, noch bevorzugter 0.83 bis 1 Mol, am bevorzugtesten 0.95 bis 1 Mol der Verbindung **(II)** eingesetzt werden. Die so errechnete molare Menge der Verbindung der Formel **(II)** sei als $T_{(II)}^A$ abgekürzt.

Es hat sich außerdem als vorteilhaft erwiesen und ist deshalb bevorzugt, dass im Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens für jedes Mol Amin der Formel **(III-B)** 0.45 bis 2.5 Mol, bevorzugt 0.5 bis 1.66 Mol, bevorzugter 0.5 bis 0.95 Mol, noch bevorzugter 0.5 Mol bis 0.66 Mol, und am bevorzugtesten 0.5 Mol der Verbindung **(II)** eingesetzt werden. Die so errechnete molare Menge der Verbindung der Formel **(II)** sei als $T_{(II)}^B$ abgekürzt.

Es versteht sich von selbst, dass sich die molare Gesamtmenge der in Schritt (a) eingesetzten Verbindung der Formel **(II)**, abgekürzt als $T_{(II)}$, sich aus der Summe der so in Bezug auf **(III-A)** errechneten Menge an Verbindung der Formel **(II)** und der so in Bezug auf **(III-B)** errechneten Menge an Verbindung der Formel **(II)** ergibt, sich also gemäß $T_{(II)} = T_{(II)}^A + T_{(II)}^B$ errechnet.

Der Druck in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist nicht beschränkt und liegt insbesondere im Bereich von 1 bar bis 500 bar, bevorzugt im Bereich 10 bar bis 350 bar, bevorzugter im Bereich von 25 bar bis 300 bar, noch bevorzugter 75 bar bis 200 bar, noch mehr bevorzugter 100 bar bis 150 bar.

Die Temperatur in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist nicht beschränkt und liegt bevorzugt im Bereich von 20 °C bis 350 °C, bevorzugter im Bereich von 50 °C bis 150 °C, noch bevorzugter im Bereich von 50 °C bis 120 °C, noch mehr bevorzugter im Bereich von 50 °C bis 80 °C, am bevorzugtesten im Bereich von 60 °C bis 70 °C.

Im Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt Wasser zugefügt. Es hat sich überraschend gezeigt, dass dies zu einer weiteren Erhöhung der Geschwindigkeit der Bildung der Schiffschen Base bzw. des Enamins führt. Wird Wasser zugegeben, werden bevorzugt zwischen 0.1 bis 1, bevorzugt 0.15 bis 0.8, bevorzugter 0.165 bis 0.7, noch bevorzugter 0.3 bis 0.6 molare Äquivalente an Wasser, bezogen auf die molare Menge an eingesetzter Verbindung der Formel **(II)**, zugegeben.

Weiterhin überraschend war, dass diese Verbesserung dann auch erhalten bleibt, wenn zwischen Schritt (a) und Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens das zugegebene Wasser entfernt wird. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt
5 zwischen Schritt (a) und Schritt (b) die Entfernung von Wasser, noch mehr bevorzugt durch Destillation.

10 2.2 Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens

Im Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt (a) erhaltene Schiffsche Base **(IV-A)** bzw. **(IV-C)** bzw. das Enamin **(IV-B)** dann mit Wasserstoff in Gegenwart eines Voll- oder Trägerkatalysators **K₁** umfassend mindestens ein elementares Metall ausgewählt aus der Gruppe
15 bestehend aus V, Cr, Mo, Mn, Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Cu umgesetzt. Der Katalysator **K₁** ist insbesondere ein Voll- oder Trägerkatalysator umfassend mindestens ein elementares Metall, welches aus der Gruppe bestehend aus Pd, Pt, Ni, Co ausgewählt ist, noch bevorzugter ausgewählt aus Palladium auf Kohleträger, bei dem es sich insbesondere um Aktivkohle handelt, oder Raney-Nickel.

20

Es versteht sich von selbst, dass der Voll- oder Trägerkatalysator **K₁** von **S₁** verschieden ist. Dies bedeutet insbesondere in den Fällen, in denen **K₁** ein Trägerkatalysator ist, dass **S₁** nicht derselbe Trägerkatalysator ist, sondern beispielsweise nur der Träger aus **K₁** ohne ein darauf geträgertes elementares Metall. Somit ist bevorzugt in den Fällen, in denen der Träger von **K₁** ein Metalloxid
25 ist, **S₁** dasselbe Metalloxid oder ein anderes Metalloxid, wobei es besonders bevorzugt ist, dass es ein anderes Metalloxid ist.

„Dasselbe Metalloxid“ bezieht sich dabei nur auf die Fälle, in denen **K₁** und **S₁** dasselbe Metalloxid desselben Typs umfassen. Handelt es sich um ein Metalloxid, welches in **K₁** und **S₁** dieselbe
30 chemische Struktur hat, aber in verschiedenen Typen vorliegt, handelt es sich erfindungsgemäß um ein „anderes Metalloxid“. Beispielsweise kann **K₁** einen Träger aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ umfassen und **S₁** $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sein oder umgekehrt. Genauso kann **K₁** einen Träger aus TiO_2 mit Anatas-Struktur umfassen und **S₁** TiO_2 mit Rutil-Struktur sein oder umgekehrt.

35 Die Verschiedenheit von **K₁** von **S₁** und die Tatsache, dass **K₁** ein elementares Metall umfasst, spiegeln die Erfindung wieder: Es wurde nämlich überraschend festgestellt, dass bei solchen Katalysatoren, welche elementare Metalle aufweisen, wie der Trägerkatalysator oder Vollkatalysator **K₁** der vorliegenden Erfindung, es sich als vorteilhaft erweist, zusätzlich eine feste Säure zuzugeben.

In den Verfahren des Standes der Technik unterbleibt eine solche Zugabe einer festen Säure **S₁**, wie zum Beispiel bei Sun *et al.* oder DE 1 2016 204929 A1, oder es werden Katalysatoren umfassend nicht elementare Metalle, wie zum Beispiel bei der EP 0 863 137 A1 eingesetzt, bei der
5 die zusätzliche Zugabe von festen Säuren gar nicht erst nötig ist, da die Metalloxidkatalysatoren schon selbst sauer sind. Eine Zugabe von festen Säuren würde bei diesen deshalb nicht den gleichen Effekt erbringen, wie er überraschenderweise in der vorliegenden Erfindung für Träger- und Vollkatalysatoren **K₁** umfassend elementare Metalle zu beobachten ist.

10 Als Katalysator **K₁** werden insbesondere in dem erfindungsgemäßen Verfahren Trägerkatalysatoren mit den elementaren Katalysatormetallen Palladium und/oder Platin und/oder Kobalt und/oder Nickel eingesetzt. Als Trägermaterialien für die Trägerkatalysatoren wird insbesondere Aluminiumoxid, das bevorzugt eine spezifischen Oberfläche von 100 bis 350 m²/g aufweist, oder es werden insbesondere Silikate, die bevorzugt eine spezifischen Oberfläche von
15 400 bis 800 m²/g aufweisen, oder insbesondere Aluminiumsilikate, die bevorzugt eine spezifische Oberfläche von 200 bis 600 m²/g aufweisen, oder insbesondere Kieselgur, der bevorzugt eine spezifische Oberfläche von 2 bis 35 m²/g aufweist, oder insbesondere Aktivkohle, die bevorzugt eine spezifischen Oberfläche von 800 bis 1200 m²/g aufweist, oder insbesondere Nickel- oder Kobaltoxid, das bevorzugt eine spezifische Oberfläche von 400 bis 900 m²/g aufweist, oder es
20 werden insbesondere Zeolithe, die bevorzugt eine spezifische Oberfläche von 400 bis 900 m²/g aufweisen, eingesetzt. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt als **K₁** eingesetzten Trägerkatalysatoren weisen insbesondere von 0.5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0.7 bis 5 Gew.-% mindestens eines elementaren Katalysatormetalls ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kobalt, Nickel, Platin, Palladium, und besonders bevorzugt Palladium, auf.

25 Handelt es sich bei dem Katalysator **K₁** um einen Trägerkatalysator, wird dieser bevorzugt in einer Menge von 0.3 bis 15 Gew.-%, bevorzugt von 0.5 bis 12 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller in Schritt (a) eingesetzten Verbindungen der Formel (II), eingesetzt.

30 Handelt es sich bei dem Katalysator **K₁** um einen Vollkatalysator, wird dieser bevorzugt in einer Menge von 0.5 bis 17 Gew.-%, bevorzugter von 1 bis 12 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1.5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller in Schritt (a) eingesetzten Verbindungen der Formel (II), eingesetzt.

35 Bevorzugt werden als Vollkatalysatoren Katalysatoren vom Typ Raney mit den Aktivmetallen Kobalt und/oder Nickel, noch bevorzugter Nickel, in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Insbesondere werden Vollkatalysatoren vom Typ Raney eingesetzt.

Katalysatoren vom Typ Raney sind dem Fachmann bekannt und werden hergestellt, in dem Metalllegierungen eingesetzt werden, die einen Gehalt von 30 bis 60 Gew.-% an Nickel und/oder Kobalt oder ein anderes Metall ausgewählt aus V, Cr, Mo, Mn, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Cu und von 70 bis 40 Gew.-% an Aluminium aufweisen. Durch Herauslösen des Aluminiums wird ein
5 aktiver Katalysator erzeugt, wobei der Rest-Aluminiumgehalt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20 Gew.-% und bevorzugt im Bereich von 5 bis 10 Gew.-% liegt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren findet erst eine Umsetzung der Edukte **(II)** und mindestens eine
10 Amins, welches aus der Gruppe bestehend aus **(III-A)** und **(III-B)** ausgewählt ist, zu **(IV-A)** bzw. **(IV-B)** bzw. **(IV-C)** statt. Diese Reaktionsmischung wird dann mit Wasserstoff am Katalysator **K₁** zum jeweiligen Produkt **(II-A)** bzw. **(II-B)** umgesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Amin
15 um eines der Formel **(III-A)** mit R^1R^2NH , wobei R^1 und R^2 jeweils ein Wasserstoffrest sind, und bei R in Formel **(II)** um einen Wasserstoffrest, und bei **K₁** um den Vollkatalysator Raney-Nickel.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Amin
20 um eines der Formel **(III-B)** mit $H_2N-R^3-NH_2$, R^3 = Hexamethyldiamin und bei R in Formel **(II)** um einen Wasserstoffrest, und bei **K₁** um einen Trägerkatalysator umfassend Pd, wobei der Träger aus der Gruppe bestehend aus Al_2O_3 , Kohle, TiO_2 ausgewählt ist.

Die Temperatur in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist nicht weiter beschränkt und liegt bevorzugt im Bereich von 20 °C bis 350 °C, bevorzugter im Bereich von 50 °C bis 300 °C,
25 noch bevorzugter im Bereich von 50 °C bis 250 °C, noch mehr bevorzugter im Bereich von 70 °C bis 220 °C, am bevorzugtesten im Bereich von 80 °C bis 180 °C.

Der Druck in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist nicht weiter beschränkt und liegt bevorzugt im Bereich von 2 bar bis 500 bar, bevorzugter im Bereich von 5 bar bis 350 bar, noch
30 bevorzugter im Bereich von 10 bar bis 350 bar, noch mehr bevorzugter im Bereich von 25 bar bis 300 bar.

Der Schritt (b) kann auch wie im Verfahren gemäß EP 2 085 385 A1 beschrieben durchgeführt werden.
35

2.3 Kennzeichnender Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass Schritt (a) und/oder Schritt (b) in Gegenwart der festen Säure **S₁** durchgeführt wird, die von **K₁** verschieden ist. Die feste Säure **S₁**

kann beispielsweise bei der Umsetzung der Edukte in Schritt (a) zugegeben werden und/oder in Schritt (b) bei der Umsetzung der Schiffschen Base bzw. des Enamins zum Produkt **(I-A)** bzw. **(I-B)**.

- 5 Das Gesamtgewicht (in kg) der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Säure **S₁** ist nicht weiter beschränkt und beträgt bevorzugt die 0.1 bis 10, bevorzugter 0.5 bis 10, noch bevorzugter die 1 bis 9, noch mehr bevorzugter die 2 bis 8, noch viel mehr bevorzugter die 3 bis 7, noch viel mehr bevorzugter die 4 bis 6, am bevorzugtesten die 5-fache Menge des Gewichts des im Verfahren eingesetzten Katalysators **K₁**.

10

Alternativ kann die Gesamtmenge der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Säure **S₁** so eingestellt werden, dass das Verhältnis aus dem Gesamtgewicht der eingesetzten festen Säure **S₁** zum Gesamtgewicht aller eingesetzten Verbindungen der Formel **(II)** im Bereich 0.1 : 1 bis 50 : 1, bevorzugt im Bereich 0.16 : 1 bis 20 : 1, bevorzugter im Bereich 0.5 : 1 bis 10 : 1, noch bevorzugter im Bereich 2 : 1 bis 5 : 1 liegt.

15

Demnach ergeben sich die folgende bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens:

- 20 1) In der ersten bevorzugten Ausführungsform liegen die feste Säure **S₁** und der Voll- oder Trägerkatalysator **K₁** gemischt vor, und die Edukte **(II)** und **(III-A)** bzw. **(III-B)** werden an dieser Mischung umgesetzt. Dadurch finden Schritt (a) und Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens unmittelbar hintereinander statt und werden beide in Gegenwart der festen Säure **S₁** durchgeführt.
- 25 2) In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform wird Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart der festen Säure **S₁** durchgeführt.
- 30 a. Dies ist beispielsweise bei kontinuierlicher Verfahrensweise möglich, bei der ein Eduktstrom die Füllung eines Reaktors aus fester Säure **S₁** durchläuft, wobei bei Durchlaufen der Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt wird, und der so erhaltene Strom umfassend die Schiffsche Base bzw. das Enamin einen mit Katalysator **K₁** gefüllten Bereich durchläuft.
- 35 b. Genauso könnte ein Eduktstrom einen ersten Reaktor mit fester Säure **S₁** durchlaufen, wobei bei Durchlaufen der Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt wird, und der so erhaltene Strom umfassend die Schiffsche Base bzw. das Enamin einen mit Katalysator **K₁** gefüllten zweiten Reaktor durchlaufen.

In diesen Ausführungsformen 2.a) und 2.b) finden die Schritte (a) und (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens räumlich getrennt voneinander statt.

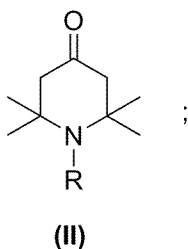
- 3) In einer weiteren alternativen bevorzugten Ausführungsform wird Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart der festen Säure **S**₁ durchgeführt. Dies ist beispielsweise bei kontinuierlicher Verfahrensweise möglich, bei der ein Eduktstrom einen Teil eines Reaktors, der keine feste Säure **S**₁ enthält, durchläuft, wobei bei Durchlaufen des nicht mit fester Säure **S**₁ gefüllten Teils der Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt wird. Der so erhaltene Strom umfassend die Schiffsche Base bzw. das Enamin wird dann einem mit einer Mischung aus Katalysator **K**₁ und fester Säure **S**₁ gefüllten Bereich zugeführt, wo dann die weitere Reaktion stattfindet.

2.4 Allgemeine Vorschriften

2.4.1 Edukte

15

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Edukte sind die Verbindung der Formel (II)



- 20 und mindestens ein Amin, welches aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen der Formel (III-A) mit R¹R²-NH und Verbindungen der Formel (III-B) mit H₂N-R³-NH₂ ausgewählt ist.

- Dabei ist R aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppe, Alkoxygruppe ausgewählt. Bevorzugt ist R aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppe mit 1 bis 10, bevorzugter 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppe mit 1 bis 10, bevorzugter 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt. Am bevorzugtesten ist R Wasserstoff.

- R³ ist eine Alkylengruppe, bevorzugt mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, am bevorzugtesten *n*-Hexylen.

30

R¹, R² sind unabhängig voneinander jeweils aus der Gruppe bestehend aus

Wasserstoff;

Alkylgruppe mit bevorzugt 1 bis 10, bevorzugter 1 bis 6, noch bevorzugter 4 Kohlenstoffatomen, wobei es sich bei der Alkylgruppe am bevorzugtesten um Methyl oder *n*-Butyl handelt,

5

Dialkylaminoalkylgruppe mit bevorzugt 3 bis 10, bevorzugter 3 bis 7, noch bevorzugter 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei es sich bei der Dialkylaminoalkylgruppe am bevorzugtesten um 3-Dimethylamino-propylgruppe handelt;

10 ausgewählt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist R^1 aus der Gruppe bestehend aus

Wasserstoff;

15

Alkylgruppe mit bevorzugt 1 bis 10, bevorzugter 1 bis 6, noch bevorzugter 4, Kohlenstoffatomen, wobei es sich bei der Alkylgruppe am bevorzugtesten um Methyl oder *n*-Butyl handelt,

20

Dialkylaminoalkylgruppe mit bevorzugt 3 bis 10, bevorzugter 3 bis 7, noch bevorzugter 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei es sich bei der Dialkylaminoalkylgruppe am bevorzugtesten um 3-Dimethylamino-propylgruppe handelt;

ausgewählt,

25

und R^2 ist aus der Gruppe bestehend aus

Alkylgruppe mit bevorzugt 1 bis 10, bevorzugter 1 bis 6, noch bevorzugter 4, Kohlenstoffatomen, wobei es sich bei der Alkylgruppe am bevorzugtesten um Methyl oder *n*-Butyl handelt,

30

Dialkylaminoalkylgruppe mit bevorzugt 3 bis 10, bevorzugter 3 bis 7, noch bevorzugter 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei es sich bei der Dialkylaminoalkylgruppe am bevorzugtesten um 3-Dimethylamino-propylgruppe handelt;

35

ausgewählt.

Im Sinne der Erfindung ist eine Alkylgruppe verzweigt oder unverzweigt und weist bevorzugt 1 bis 30, bevorzugter 1 bis 12, noch bevorzugter 1 bis 8, noch mehr bevorzugter 1 bis 6, am bevorzugtesten 1 bis 4, Kohlenstoffatome auf.

- 5 Im Sinne der Erfindung ist eine „unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen“ insbesondere ausgewählt aus Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *sec*-Butyl, *iso*-Butyl, *tert*-Butyl, *n*-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, *n*-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, *n*-Heptyl, *n*-Octyl, *n*-Nonyl, *n*-Decyl, *n*-Undecyl, *n*-Dodecyl, *n*-Tridecyl, *n*-Tetradecyl, *n*-Pentadecyl, *n*-Hexadecyl, *n*-Heptadecyl, *n*-Octadecyl, *n*-Nonadecyl, *n*-Eicosyl, *n*-Heneicosyl, *n*-Docosyl, *n*-Tricosyl, *n*-Tetracosyl, *n*-Pentacosyl, *n*-Hexacosyl, *n*-Heptacosyl, 15 *n*-Octocosyl, *n*-Nonacosyl, *n*-Tricontyl.

- Im Sinne der Erfindung ist eine „unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen“ insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *sec*-Butyl, *iso*-Butyl, *tert*-Butyl, *n*-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 20 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, *n*-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, *n*-Heptyl, *n*-Octyl, *n*-Nonyl, *n*-Decyl, *n*-Undecyl, *n*-Dodecyl.

25

- Im Sinne der Erfindung ist eine „unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen“ insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *sec*-Butyl, *iso*-Butyl, *tert*-Butyl, *n*-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, *n*-Hexyl, 30 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, *n*-Heptyl, *n*-Octyl, *n*-Nonyl, *n*-Decyl.

- 35 Im Sinne der Erfindung ist eine „unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen“ insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *sec*-Butyl, *iso*-Butyl, *tert*-Butyl, *n*-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, *n*-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl,

1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, *n*-Heptyl, *n*-Octyl.

- 5 Im Sinne der Erfindung ist eine „unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen“ insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *sec*-Butyl, *iso*-Butyl, *tert*-Butyl, *n*-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, *n*-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl,
- 10 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl.

- Im Sinne der Erfindung ist eine „unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen“ insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *sec*-Butyl, *iso*-Butyl, *tert*-Butyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, *n*-Butyl, bevorzugter *n*-Butyl.
- 15

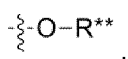
- Eine Alkylengruppe ist ein zweiwertiger verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest der allgemeinen Formel $-C_xH_{2x}$. Die Kette an Kohlenstoffatomen „ $-C_xH_{2x}$ “ kann dabei linear sein, dann handelt es sich um eine unverzweigte Alkylengruppe. Sie kann aber auch Verzweigungen aufweisen, dann handelt es sich um eine verzweigte Alkylengruppe. Dabei ist *x* eine ganze Zahl.
- 20

- x* ist bei einer unverzweigten oder verzweigten Alkylengruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ausgewählt aus dem Bereich 1 bis 30.
- 25

- x* ist bei einer unverzweigten oder verzweigten Alkylengruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ausgewählt aus dem Bereich 1 bis 12.
- 30

- x* ist bei einer unverzweigten oder verzweigten Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt aus dem Bereich 1 bis 6.
- 35

- Im Sinne der Erfindung ist eine „Alkoxygruppe“ unverzweigt oder verzweigt. Es handelt sich dabei um einen organischen Rest der chemischen Struktur



in welchem R** eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe ist. Bei einer „unverzweigten oder verzweigten Alkoxygruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen“ ist R** eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen.

Bei einer „unverzweigten oder verzweigten Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen“ ist R** eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen.

- 5 Im Sinne der Erfindung ist eine „Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen“ insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methoxy, Ethoxy, *n*-Propoxy, *iso*-Propoxy, *n*-Butoxy, *sec*-Butoxy, *iso*-Butoxy, *tert*-Butoxy, *n*-Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, *n*-Hexoxy, 1-Methylpentoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy, 1,1-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy, 1-Ethyl-2-methylpropoxy, *n*-Heptoxy, *n*-Octoxy, *n*-Nonoxy, *n*-Decoxy.
- 10

- Im Sinne der Erfindung ist eine „Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen“ insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methoxy, Ethoxy, *n*-Propoxy, *iso*-Propoxy, *n*-Butoxy, *sec*-Butoxy, *iso*-Butoxy, *tert*-Butoxy, *n*-Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, *n*-Hexoxy, 1-Methylpentoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy, 1,1-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy, 1-Ethyl-2-methylpropoxy.
- 15
- 20

- Eine Dialkylaminoalkylgruppe ergibt sich aus eine Alkylgruppe durch Substitution eines Wasserstoffatoms der Alkylgruppe durch eine Dialkylaminogruppe, bevorzugt durch eine Dimethylaminogruppe.
- 25

Bei einer Dialkylaminoalkylgruppe mit 3 bis 10 bzw. 3 bis 7 bzw. 5 bis 6 Kohlenstoffatomen liegt die Summe aller Kohlenstoffatome (also sowohl den am Aminorest gebundenen als auch den übrigen) bei 3 bis 10 bzw. 3 bis 7 bzw. 5 bis 6.

- 30 Die im Sinne der Erfindung bevorzugte Dialkylaminoalkylgruppe ist die 3-Dimethylaminopropylgruppe.

2.4.2 Organische Lösungsmittel

- 35 Wie vorstehend beschrieben, kann im erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt (a) Wasser eingesetzt werden. Es kann auch im Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens Wasser eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne den Einsatz organischer Lösungsmittel oder auch in mindestens einem organischen Lösungsmittel durchgeführt werden, bevorzugt in mindestens einem organischen Lösungsmittel. Als organische Lösungsmittel eignen sich dabei alle Lösungsmittel, in denen sich die Reaktanden gut lösen und welche keinen störenden Einfluss auf das erfindungsgemäße Verfahren haben. Insbesondere ist das organische Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatische Lösungsmittel, aromatische Lösungsmittel, Ether, halogenierte Lösungsmittel, Amide, Thioverbindungen, Carbonsäuren, Alkohole; bevorzugt ist das Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatische Lösungsmittel, aromatische Lösungsmittel, Ether, Alkohole; bevorzugter ist das Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ether, Alkohole; noch bevorzugter ist das Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkohole, noch bevorzugter Methanol oder *n*-Butanol.

Aliphatische Lösungsmittel sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Petrolether.

Aromatische Lösungsmittel sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Cumol, Brombenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Furan.

Ether sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Methyl-*tert*-Butylether, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldiethylether, Triethylenglykolmonomethylether, Triethylenglykolmonoethylether, Triethylenglykoldimethylether, Triethylenglykoldiethylether, Polyethylenglykolmonomethylether, Polyethylenglykolmonoethylether, Polyethylenglykoldimethylether, Polyethylenglykoldiethylether, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxan, Tetrahydrofuran.

Halogenierte Lösungsmittel sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan.

Amide sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dimethylformamid, Dimethylacetamid.

Thioverbindungen sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dimethylsulfoxid, Sulfolan.

Carbonsäuren sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Butansäure, Pentansäure.

Alkohole, sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Methanol, Ethanol, Propanol, *iso*-Propanol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Glycerin, *n*-Butanol, *sec*-Butanol, *iso*-Butanol, *tert*-Butanol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, *tert*-Amylalkohol, 1,2-Pentandiol, 1,3-Pentandiol, 1,4-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, Cyclopentanol, Hexanol, Cyclohexanol, Heptanol, Octanol, Nonanol, Decanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Benzylalkohol, Phenol; bevorzugt ausgewählt aus Methanol, Ethanol, *n*-Propanol, *iso*-Propanol, *n*-Butanol, bevorzugter ausgewählt aus Methanol, *n*-Butanol, noch bevorzugter *n*-Butanol.

- 10 Wird ein organisches Lösungsmittel eingesetzt, ist es besonders bevorzugt, einen Alkohol einzusetzen.

Ein Arbeiten ohne organisches Lösungsmittel ist dann besonders vorteilhaft und bevorzugt, wenn eine Verbindung der Formel **(I-B)** hergestellt wird.

15

2.4.3 Reaktionsführung

Das erfindungsgemäße Verfahren kann im Batchbetrieb oder kontinuierlich durchgeführt werden, wird aber bevorzugt im Batchbetrieb durchgeführt.

20

Bei der Durchführung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Edukte vor dem Schritt (a) zu mischen und als Mischung in Gegenwart der festen Säure **S₁** zur Verbindung der Formel **(IV-A)** bzw. **(IV-B)** bzw. **(IV-C)** umzusetzen. Diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem die Edukte, also die Verbindung der Formel **(II)** und das Amin der Formel **(III-A)** mit **R¹R²-NH₂** bzw. der Formel **(III-B)** mit **H₂N-R³-NH₂** in Schritt (a) als Mischung in Gegenwart einer festen Säure **S₁** zur Verbindung der Formel **(IV-A)** bzw. **(IV-B)** bzw. **(IV-C)** umgesetzt werden, ist deshalb bevorzugt.

25

2.4.4 Bevorzugte Ausführungsformen an Edukten

30

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Verbindung der Formel **(II)** um Triacetonamin, und bei dem Amin der Formel **(III-A)** um Ammoniak, 3-Dimethylaminopropylamin, *n*-Butylamin, Dimethylamin, und bei dem Amin der Formel **(III-B)** um Hexamethyldiamin.

35 2.4.5 Reinigung der in Schritt (b) erhaltenen Produkte

Nach Durchführung des Schrittes (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man das gewünschte Produkt **(I-A)** bzw. **(I-B)**.

Dieses kann mit dem Fachmann geläufigen Methoden weiter gereinigt werden.

Bevorzugt ist eine Reinigungsmethode ausgewählt aus Kristallisation, Destillation.

5

Es hat sich jedoch die Destillation als besonders vorteilhaft herausgestellt, da mit dieser eine besonders effiziente Reinigung möglich ist. Die konkret anzuwendenden Destillationsbedingungen hängen vom Siedepunkt der jeweiligen Substanz ab und können routinemäßig vom Fachmann bestimmt werden. Bevorzugt wird die Destillation bei einem Druck von 1 bis 50 mbar, bevorzugter

10 2 bis 40 mbar durchgeführt.

3. Beispiele

3.1 Umsetzung von Triacetonamin mit *n*-Butylamin zur entsprechenden Schiffschen Base

5 Vergleichsbeispiel **V1** mit *n*-Butylamin (ohne Al₂O₃ und ohne H₂O):

30.1 g Triacetonamin (0.21 mol, CAS-Nummer: 768-66-1) wurden im Kolben vorgelegt und auf 50 °C temperiert. Dann wurden binnen 1 min 15.4 g *n*-Butylamin (0.21 mol, CAS-Nummer: 109-73-9) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde noch weitere 3.5 h bei 50 °C gerührt, jede
10 halbe Stunde eine Probe genommen und nach der Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur auf die Zusammensetzung analysiert. Die Analytik erfolgte pur auf einem Gaschromatographen Agilent 6850 auf einer HP50+ Säule. Die Auswertung erfolgte in GC-% area. Tabelle 1 gibt den so ermittelten Anteil an Schiffscher Base des *n*-Butyl-TADs (abgekürzt in der Tabelle 1 als „SB-*n*-Butyl-TAD“, entspricht Formel (**IV-A**) mit R = H, R² = *n*-Butyl) wieder.

15

Vergleichsbeispiel **V2** mit *n*-Butylamin (ohne Al₂O₃ und mit H₂O):

30.1 g Triacetonamin (0.21 mol, CAS-Nummer: 768-66-1) und 0.6 g H₂O (33.3 mmol) wurden im Kolben vorgelegt und auf 50 °C temperiert. Dann wurden binnen 1 min 15.4 g *n*-Butylamin
20 (0.21 mol, CAS-Nummer: 109-73-9) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde noch weitere 3.5 h bei 50 °C gerührt, jede halbe Stunde eine Probe genommen und nach der Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur auf die Zusammensetzung analysiert. Die Analytik erfolgte pur auf einem Gaschromatographen Agilent 6850 auf einer HP50+ Säule. Die Auswertung erfolgte in GC-% area. Tabelle 1 gibt den so ermittelten Anteil an Schiffscher Base des *n*-Butyl-TADs (abgekürzt in der
25 Tabelle 1 als „SB-*n*-Butyl-TAD“, entspricht Formel (**IV-A**) mit R = H, R² = *n*-Butyl) wieder.

Erfinderisches Beispiel **E1** mit *n*-Butylamin (mit Al₂O₃ und H₂O):

30.1 g Triacetonamin (0.21 mol, CAS-Nummer: 768-66-1), 0.6 g H₂O (33.3 mmol) und
30 5 g Aluminiumoxid (BASF DD-6) wurden im Kolben vorgelegt und auf 50 °C temperiert. Dann wurden binnen 1 min 15.4 g *n*-Butylamin (0.21 mol, CAS-Nummer: 109-73-9) zugegeben. Nach dem Ende der Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch weitere 3.5 h bei 50 °C gerührt, jede halbe Stunde eine Probe genommen und nach der Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur auf die Zusammensetzung analysiert. Die Analytik erfolgte pur auf einem Gaschromatographen Agilent
35 6850 auf einer HP50+ Säule. Die Auswertung erfolgte in GC-% area. Tabelle 1 gibt den so ermittelten Anteil an Schiffscher Base des *n*-Butyl-TADs (abgekürzt in der Tabelle 1 als „SB-*n*-Butyl-TAD“, entspricht Formel (**IV-A**) mit R = H, R² = *n*-Butyl) wieder.

Erfinderisches Beispiel **E2** mit *n*-Butylamin (mit Al₂O₃ und ohne H₂O):

- 30.1 g Triacetonamin (0.21 mol, CAS-Nummer: 768-66-1) und 5 g Aluminiumoxid (BASF DD-6) wurden im Kolben vorgelegt und auf 50 °C temperiert. Dann wurden binnen 1 min 15.4 g *n*-Butylamin (0.21 mol, CAS-Nummer: 109-73-9) zugegeben. Nach dem Ende der Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch weitere 3.5 h bei 50 °C gerührt, jede halbe Stunde eine Probe genommen und nach der Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur auf die Zusammensetzung analysiert. Die Analytik erfolgte pur auf einem Gaschromatographen Agilent 6850 auf einer HP50+ Säule. Die Auswertung erfolgte in GC-% area. Tabelle 1 gibt den so ermittelten Anteil an Schiffischer Base des *n*-Butyl-TADs (abgekürzt in der Tabelle 1 als „SB-*n*-Butyl-TAD“, entspricht Formel (**IV-A**) mit R = H, R² = *n*-Butyl) wieder.

Tabelle 1

Zeitpunkt der Probenentnahme	V1: Gehalt an SB- <i>n</i> -ButylTAD [GC-area%] ohne Al ₂ O ₃ , ohne H ₂ O	V2: Gehalt an SB- <i>n</i> -ButylTAD [GC-area%] ohne Al ₂ O ₃ , mit H ₂ O	E2: Gehalt an SB- <i>n</i> -ButylTAD [GC-area%] mit Al ₂ O ₃ , ohne H ₂ O	E1: Gehalt an SB- <i>n</i> -ButylTAD [GC-area%] mit Al ₂ O ₃ , mit H ₂ O
0 h	0.00	4.82	3.00	2.78
0.5 h	16.43	27.94	41.21	44.94
1.0 h	26.68	44.59	63.43	65.99
1.5 h	36.33	56.73	74.89	75.33
2.0 h	44.02	65.73	79.90	79.34
2.5 h	n.d	71.48	81.94	80.53
3.0 h	55.59	75.61	82.99	80.24
3.5 h	60.36	77.80	n.d.	n.d

- 15 „n.d.“ = „nicht bestimmt“

- Die Bildung der Schiffischen Base aus *n*-Butylamin und TAA erfolgt durch die Zugabe von H₂O und Aluminiumoxid (**E1**) wesentlich schneller. Noch schneller verläuft die Reaktion mit dem Träger allein, also ohne H₂O (**E2**). Da das Gleichgewicht dadurch schneller erreicht wird, kann im Betrieb durch entsprechende Katalysatorschichtung die Raum-Zeit-Ausbeute an Produkt erhöht werden.

3.2 Umsetzung von Triacetonamin mit Dimethylamin zum entsprechenden Enamin

Wenn die Beispiele **E1**, **E2**, **V1** und **V2** mit Dimethylamin (CAS-Nummer: 124-40-3) an Stelle von *n*-Butylamin wie nachfolgend für die Beispiele **E3**, **E4**, **V3** und **V4** beschrieben wiederholt werden,
5 so ist eine Erhöhung der Bildung des entsprechenden Enamins aus Triacetonamin und Dimethylamin [entspricht Formel **(IV-B)** mit $R = H$, $R^1 = \text{Methyl}$, $R^2 = \text{Methyl}$] bei den Versuchen **E3** und **E4** gegenüber **V3** bzw. **V4** zu beobachten.

10 Vergleichsbeispiel **V3**:

Vergleichsbeispiel **V1** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.21 mol Dimethylamin eingesetzt werden.

15

Vergleichsbeispiel **V4**:

Vergleichsbeispiel **V2** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.21 mol Dimethylamin eingesetzt werden.

20

Erfinderisches Beispiel **E3**:

Das erfinderische Beispiel **E1** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.21 mol
25 Dimethylamin eingesetzt werden.

Erfinderisches Beispiel **E4**:

30 Das erfinderische Beispiel **E2** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.21 mol Dimethylamin eingesetzt werden.

35

3.3 Umsetzung von Triacetonamin mit Hexamethyldiamin zur entsprechenden Schiffschen Base

Wenn die Beispiele **E1**, **E2**, **V1** und **V2** mit Hexamethyldiamin (CAS-Nummer: 124-09-4) an Stelle von *n*-Butylamin wie nachfolgend für die Beispiele **E5**, **E6**, **V5** und **V6** beschrieben wiederholt werden, so ist eine Erhöhung der Bildung der entsprechenden Schiffschen Base aus Triacetonamin und Hexamethyldiamin [entspricht Formel (**IV-C**) mit R = H, R³ = Hexylen] bei den Versuchen **E5** und **E6** gegenüber **V5** bzw. **V6** zu beobachten.

10 Vergleichsbeispiel **V5**:

Vergleichsbeispiel **V1** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.105 mol Hexamethyldiamin eingesetzt werden.

15

Vergleichsbeispiel **V6**:

Vergleichsbeispiel **V2** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.105 mol Hexamethyldiamin eingesetzt werden.

20

Erfinderisches Beispiel **E5**:

Das erfinderische Beispiel **E1** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.105 mol Hexamethyldiamin eingesetzt werden.

25

Erfinderisches Beispiel **E6**:

30 Das erfinderische Beispiel **E2** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.105 mol Hexamethyldiamin eingesetzt werden.

3.4 Umsetzung von Triacetonamin mit 3-Aminopropyldimethylamin zur entsprechenden Schiffschen Base

5 Wenn die Beispiele **E1**, **E2**, **V1** und **V2** mit 3-Aminopropyldimethylamin (CAS-Nummer: 109-55-7) an Stelle von *n*-Butylamin wie nachfolgend für die Beispiele **E7**, **E8**, **V7** und **V8** beschrieben wiederholt werden, so ist eine Erhöhung der Bildung der entsprechenden Schiffschen Base aus Triacetonamin und 3-Aminopropyldimethylamin [entspricht Formel **(IV-A)** mit $R = H$, $R^2 = 3$ -Dimethylaminopropylgruppe] bei den Versuchen **E7** und **E8** gegenüber **V7** bzw. **V8** zu beobachten.

10

Vergleichsbeispiel **V7**:

15 Vergleichsbeispiel **V1** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.21 mol 3-Aminopropyldimethylamin eingesetzt werden.

Vergleichsbeispiel **V8**:

20 Vergleichsbeispiel **V2** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.21 mol 3-Aminopropyldimethylamin eingesetzt werden.

Erfinderisches Beispiel **E7**:

25

Das erfinderische Beispiel **E1** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.21 mol 3-Aminopropyldimethylamin eingesetzt werden.

30 Erfinderisches Beispiel **E8**:

Das erfinderische Beispiel **E2** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.21 mol 3-Aminopropyldimethylamin eingesetzt werden.

3.5 Umsetzung von Triacetonamin mit Ammoniak zur entsprechenden Schiffschen Base

Wenn die Beispiele **E1**, **E2**, **V1** und **V2** mit Ammoniak an Stelle von *n*-Butylamin wie nachfolgend für die Beispiele **E9**, **E10**, **V9** und **V10** beschrieben wiederholt werden, so ist eine Erhöhung der Bildung der entsprechenden Schiffschen Base aus Triacetonamin und Ammoniak [entspricht Formel (**IV-A**) mit $R = H$, $R^2 = H$] bei den Versuchen **E9** und **E10** gegenüber **V9** bzw. **V10** in situ zu erwarten. Im Falle des Ammoniaks erfolgt der Nachweis der Schiffschen Base indirekt über die Ausbeute an TAD, da die Schiffsche Base schnell zu TAD weiter reagiert.

10 Vergleichsbeispiel **V9**:

Vergleichsbeispiel **V1** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.21 mol gasförmiger Ammoniak eingesetzt werden und bis darauf, dass der Nachweis der Schiffschen Base aus TAA und Ammoniak via GC indirekt über das Endprodukt TAD, zum dem die Schiffsche Base weiterreagiert, erfolgt.

Vergleichsbeispiel **V10**:

20 Vergleichsbeispiel **V2** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.21 mol gasförmiger Ammoniak eingesetzt werden und bis darauf, dass der Nachweis der Schiffschen Base aus TAA und Ammoniak via GC indirekt über das Endprodukt TAD, zum dem die Schiffsche Base weiterreagiert, erfolgt.

25

Erfinderisches Beispiel **E9**:

Das erfinderische Beispiel **E1** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.21 mol gasförmiger Ammoniak eingesetzt werden und bis darauf, dass der Nachweis der Schiffschen Base aus TAA und Ammoniak via GC indirekt über das Endprodukt TAD, zum dem die Schiffsche Base weiterreagiert, erfolgt.

Erfinderisches Beispiel **E10**:

35

Das erfinderische Beispiel **E2** wird wiederholt, nur dass anstatt 0.21 mol *n*-Butylamin 0.21 mol gasförmiger Ammoniak eingesetzt werden und bis darauf, dass der Nachweis der Schiffschen Base aus TAA und Ammoniak via GC indirekt über das Endprodukt TAD, zum dem die Schiffsche Base weiterreagiert, erfolgt.

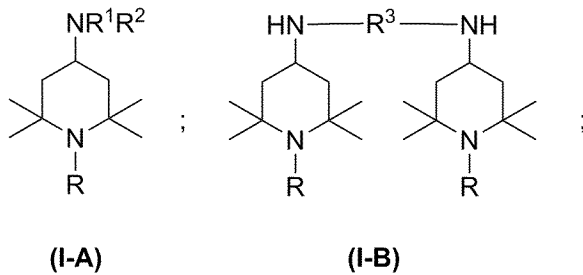
3.6 Umsetzung zum entsprechenden TAD-Derivat

- Die in den Versuchen **E1** bis **E10** erhaltenen Reaktionsmischungen werden dann an
- 5 Trägerkatalysatoren (z.B. Pd auf einem Träger ausgewählt aus Kohle, Al_2O_3 , TiO_2) oder
Vollkatalysatoren (zum Beispiel Raney-Nickel oder Raney-Cobalt) gemäß den vorbeschriebenen
Bedingungen oder dem Fachmann bekannten Bedingungen (z.B. EP 2 085 385 A1) umgesetzt.
Dabei wird festgestellt, dass sich die Erhöhung des Anteils der Schiffschen Base oder des
Enamins in einer Erhöhung von TAD oder dem entsprechenden TAD-Derivat auswirkt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel **(I-A)** oder **(I-B)** mit

5



wobei

10 R aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppe, Alkoxygruppe ausgewählt ist,

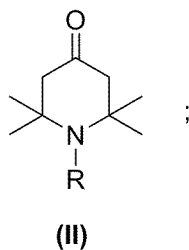
und wobei R¹, R² unabhängig voneinander jeweils aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppe, Dialkylaminoalkylgruppe ausgewählt sind,

15 und wobei R³ eine Alkylengruppe ist,

umfassend die folgenden Schritte

(a) Umsetzen einer Verbindung der Formel **(II)**

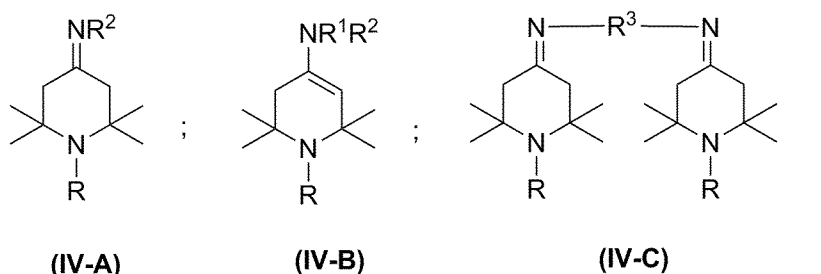
20



mit mindestens einem Amin, welches aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen der Formel **(III-A)** mit R¹R²NH und Verbindungen der Formel **(III-B)** mit H₂N-R³-NH₂ ausgewählt ist, in einer

25 ersten Stufe zu einer Verbindung der Formel **(IV-A)** bzw. **(IV-B)** bzw. **(IV-C)** mit

28



- (b) Umsetzen der in Schritt (a) erhaltenen Verbindung der Formel **(IV-A)** bzw. **(IV-B)** bzw. **(IV-C)** mit Wasserstoff in Gegenwart eines Voll- oder Trägerkatalysators **K₁** umfassend mindestens ein elementares Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus V, Cr, Mo, Mn, Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Cu,

dadurch gekennzeichnet, dass Schritt (a) und/oder Schritt (b) in Gegenwart einer festen Säure **S₁** durchgeführt wird, wobei **K₁** von **S₁** verschieden ist.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt (a) Wasser zugefügt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Menge des in Schritt (a) zugefügten Wassers bezogen auf die Menge der Verbindung **(II)** zwischen 0.1 bis 1 molaren Äquivalenten liegt.

15

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bevorzugt nach einem der Ansprüche 2 bis 3, wobei zwischen Schritt (a) und Schritt (b) Wasser entfernt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Entfernung des Wassers durch Destillation erfolgt.

20

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei es sich bei der festen Säure **S₁** um Siliciumoxid oder ein Metalloxid handelt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei es sich bei der festen Säure **S₁** um eine organische feste Säure, die protische Säuregruppen ausgewählt aus Alkylsulfonsäureestergruppen, Sulfonsäureestergruppen, Phosphorsäureestergruppen aufweist, handelt.

25

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei im Schritt (a) 0.1 bis 1.25 Mol an Verbindung der Formel **(II)** für jedes Mol Amin der Formel **(III-A)** eingesetzt wird, und 0.45 bis 2.5 Mol der Verbindung der Formel **(II)** für jedes Mol Amin der Formel **(III-B)** eingesetzt wird.

30

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Druck in Schritt (b) im Bereich von 2 bar bis 500 bar liegt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Temperatur in Schritt (b) im Bereich 20 °C bis 350 °C liegt.
- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Voll- oder Trägerkatalysator **K₁** mindestens ein elementares Metall, welches aus der Gruppe bestehend aus Pd, Pt, Ni, Co ausgewählt ist, umfasst.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei Schritt (a) in Gegenwart der festen Säure **S₁** durchgeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die feste Säure **S₁** und der Voll- oder Trägerkatalysator **K₁** räumlich getrennt vorliegen.
- 15 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Amin in Schritt (a) aus der Gruppe bestehend aus Ammoniak, Dimethylamin, *n*-Butylamin, Hexamethyldiamin, 3-Dimethylamino-propylamin ausgewählt ist.
- 20 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Verhältnis aus dem Gesamtgewicht der eingesetzten festen Säure **S₁** zum Gesamtgewicht aller eingesetzten Verbindungen der Formel (II) im Bereich 0.1 : 1 bis 50 : 1 liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/080992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07D 211/12(2006.01)i; C07D 211/70(2006.01)i 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) C07D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MENG SUN ET AL. "Reductive Amination of Triacetoneamine with-Butylamine Over Cu-Cr-La/[gamma]-AlO" <i>CATALYSIS LETTERS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE</i> , Vol. 141, No. 11, 21 September 2011 (2011-09-21), pages 1703-1708 DOI: 10.1007/S10562-011-0699-7 ISSN: 1572-879X, XP019971442 paragraph [02.3] - paragraph [03.1]; tables 1, 2 diagram 1; page 1704 paragraph [3.3.4]	1-6,8-15
X	EP 0863137 A1 (BASF AG [DE]) 09 September 1998 (1998-09-09)	1,2,6,9-15
Y	claims 1-3 examples 1-3	3-5,8
Y	DE 69220708 T2 (CIBA GEIGY AG [CH]) 02 January 1998 (1998-01-02) examples 1-3	1-15
Y	EP 0354184 A2 (CIBA GEIGY AG [CH]; CIBA GEIGY SPA [IT]) 07 February 1990 (1990-02-07) examples 1-2	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 08 January 2020		Date of mailing of the international search report 28 January 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Brandstetter, T Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/080992

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 102016204929 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 28 September 2017 (2017-09-28) paragraph [0092]	1-15
Y	EP 0449089 A1 (BASF AG [DE]) 02 October 1991 (1991-10-02) claim 1 example 1	1-6,8-15
Y	HELMUT QUAST ET AL. "Cyclopropanimine durch Photolyse von Pyrazolin-imininen; thermische Realition eines angeregten Zustands" <i>ANGEWANDTE CHEMIE</i> , DE, Vol. 92, No. 1, 01 January 1980 (1980-01-01), pages 55-56 ISSN: 0044-8249, XP055542583 1st paragraph of the left-hand column; page 56	1-6,8-15
Y	H QUAST ET AL. "Imin-Enamin-Tautomerie unkonjugierter N-Cycloalkyliden-tert- butylamine" <i>CHEMISCHE BERICHTE</i> , Vol. 108, 01 January 1975 (1975-01-01), pages 2574-2579 XP055543497 5th paragraph; page 2578	1-6,8-15
X Y	EP 0042119 A2 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE]) 23 December 1981 (1981-12-23) examples 4, 10 page 3, line 6 - line 26	1,7-14 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/080992

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
EP	0863137	A1	09 September 1998	CZ	294730	B6	16 March 2005
				DE	19709260	A1	10 September 1998
				EP	0863137	A1	09 September 1998
				ES	2234045	T3	16 June 2005
				JP	H10291976	A	04 November 1998
				SK	31098	A3	07 October 1998
DE	69220708	T2	02 January 1998	BR	9200365	A	13 October 1992
				CA	2060546	A1	06 August 1992
				DE	69220708	D1	14 August 1997
				DE	69220708	T2	02 January 1998
				EP	0508940	A1	14 October 1992
				ES	2106158	T3	01 November 1997
				IT	1247834	B	02 January 1995
				JP	3151540	B2	03 April 2001
				JP	H0586029	A	06 April 1993
				KR	187321	B1	01 May 1999
EP	0354184	A2	07 February 1990	CA	1337987	C	23 January 1996
				DE	68927787	D1	03 April 1997
				DE	68927787	T2	28 August 1997
				EP	0354184	A2	07 February 1990
				IT	1227333	B	08 April 1991
				JP	2849829	B2	27 January 1999
				JP	H02104574	A	17 April 1990
DE	102016204929	A1	28 September 2017	NONE			
EP	0449089	A1	02 October 1991	CA	2039328	A1	01 October 1991
				DE	4010227	A1	02 October 1991
				DE	59100830	D1	24 February 1994
				EP	0449089	A1	02 October 1991
				ES	2047961	T3	01 March 1994
				JP	2965727	B2	18 October 1999
				JP	H04221350	A	11 August 1992
				US	5371292	A	06 December 1994
EP	0042119	A2	23 December 1981	DE	3021955	A1	24 December 1981
				EP	0042119	A2	23 December 1981
				JP	H0215530	B2	12 April 1990
				JP	S5728030	A	15 February 1982
				US	4429157	A	31 January 1984

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D211/12 C07D211/70
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	MENG SUN ET AL: "Reductive Amination of Triacetoneamine with-Butylamine Over Cu-Cr-La/[gamma]-Al₂O₃", CATALYSIS LETTERS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, Bd. 141, Nr. 11, 21. September 2011 (2011-09-21), Seiten 1703-1708, XP019971442, ISSN: 1572-879X, DOI: 10.1007/S10562-011-0699-7 Absatz [02.3] - Absatz [03.1]; Tabellen 1, 2 Schema 1; Seite 1704 Absatz [3.3.4] ----- -/-	1-6,8-15



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

8. Januar 2020

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/01/2020

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

Brandstetter, T

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 863 137 A1 (BASF AG [DE]) 9. September 1998 (1998-09-09)	1,2,6, 9-15
Y	Ansprüche 1-3 Beispiele 1-3	3-5,8
Y	----- DE 692 20 708 T2 (CIBA GEIGY AG [CH]) 2. Januar 1998 (1998-01-02) Beispiele 1-3	1-15
Y	----- EP 0 354 184 A2 (CIBA GEIGY AG [CH]; CIBA GEIGY SPA [IT]) 7. Februar 1990 (1990-02-07) Beispiele 1-2	1-15
Y	----- DE 10 2016 204929 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 28. September 2017 (2017-09-28) Absatz [0092]	1-15
Y	----- EP 0 449 089 A1 (BASF AG [DE]) 2. Oktober 1991 (1991-10-02) Anspruch 1 Beispiel 1	1-6,8-15
Y	----- HELMUT QUAST ET AL: "Cyclopropanimine durch Photolyse von Pyrazolin-iminen; thermische Realition eines angeregten Zustands", ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 92, Nr. 1, 1. Januar 1980 (1980-01-01) , Seiten 55-56, XP055542583, DE ISSN: 0044-8249 1.Absatz der linken Spalte; Seite 56	1-6,8-15
Y	----- H QUAST ET AL: "Imin-Enamin-Tautomerie unkonjugierter N-Cycloalkyliden-tert-butylamine", CHEMISCHE BERICHTE, Bd. 108, 1. Januar 1975 (1975-01-01), Seiten 2574-2579, XP055543497, 5. Absatz; Seite 2578	1-6,8-15
X	----- EP 0 042 119 A2 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE]) 23. Dezember 1981 (1981-12-23)	1,7-14
Y	Beispiele 4, 10 Seite 3, Zeile 6 - Zeile 26 -----	7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/080992

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0863137	A1	09-09-1998	CZ 294730 B6 16-03-2005
		DE 19709260 A1 10-09-1998	
		EP 0863137 A1 09-09-1998	
		ES 2234045 T3 16-06-2005	
		JP H10291976 A 04-11-1998	
		SK 31098 A3 07-10-1998	

DE 69220708	T2	02-01-1998	BR 9200365 A 13-10-1992
		CA 2060546 A1 06-08-1992	
		DE 69220708 D1 14-08-1997	
		DE 69220708 T2 02-01-1998	
		EP 0508940 A1 14-10-1992	
		ES 2106158 T3 01-11-1997	
		IT 1247834 B 02-01-1995	
		JP 3151540 B2 03-04-2001	
		JP H0586029 A 06-04-1993	
		KR 187321 B1 01-05-1999	

EP 0354184	A2	07-02-1990	CA 1337987 C 23-01-1996
		DE 68927787 D1 03-04-1997	
		DE 68927787 T2 28-08-1997	
		EP 0354184 A2 07-02-1990	
		IT 1227333 B 08-04-1991	
		JP 2849829 B2 27-01-1999	
		JP H02104574 A 17-04-1990	

DE 102016204929	A1	28-09-2017	KEINE

EP 0449089	A1	02-10-1991	CA 2039328 A1 01-10-1991
		DE 4010227 A1 02-10-1991	
		DE 59100830 D1 24-02-1994	
		EP 0449089 A1 02-10-1991	
		ES 2047961 T3 01-03-1994	
		JP 2965727 B2 18-10-1999	
		JP H04221350 A 11-08-1992	
		US 5371292 A 06-12-1994	

EP 0042119	A2	23-12-1981	DE 3021955 A1 24-12-1981
		EP 0042119 A2 23-12-1981	
		JP H0215530 B2 12-04-1990	
		JP S5728030 A 15-02-1982	
		US 4429157 A 31-01-1984	
