

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1 CH 664 361 A5

⑤1 Int. Cl.4: C 07 D 211/58

// (C 07 D 211/58, 211:12)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①2 PATENTSCHRIFT A5

②1 Gesuchsnummer: 2494/85

②2 Anmeldungsdatum: 12.06.1985

②4 Patent erteilt: 29.02.1988

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 29.02.1988⑦3 Inhaber:
Nauchno-Issledovatsky Institut Khimikatov
Dlya Polimernykh Materialov, Tambov (SU)⑦2 Erfinder:
Popova, Zinaida Grigorievna, Tambov (SU)
Tatsitov, Vitaly Ivanovich, Tambov (SU)
Paramonov, Vladimir Ivanovich, Tambov (SU)
Filina, Raisa Dmitrievna, Tambov (SU)
Gents, Vladimir Khristianovich, Tambov (SU)
Bukatin, Viktor Mikhailovich, Tambov (SU)
Pankova, Tatyana Anatolievna, Tambov (SU)⑦4 Vertreter:
Patentanwälte Schaad, Balass & Partner, Zürich

⑤4 Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

⑤7 Das Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin besteht darin, dass man 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin einer Umsetzung mit Ammoniak und Wasserstoff bei einer Temperatur von 100 bis 135 °C und einem Druck von 1 bis 2,5 MPa unterwirft. Die genannte Umsetzung erfolgt im wässrigen Medium in Gegenwart von Hydrierkatalysator und Alkali- oder Erdalkalihydroxiden. Die angegebenen Hydroxide werden in einer Menge von 1 bis 2 %, bezogen auf die Masse des Hydrierkatalysators, genommen.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin durch Umsetzung von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin mit Ammoniak und Wasserstoff bei einer erhöhten Temperatur und einem erhöhten Druck in Gegenwart eines Hydrierkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass der Prozess bei einer zwischen 100 und 135 °C liegenden Temperatur, unter Drücken von 1 bis 25 MPa im wässrigen Medium in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, genommen in einer Menge von 1 bis 2%, bezogen auf die Masse des Hydrierkatalysators, durchgeführt wird.

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

Das genannte 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin wird als Ausgangsprodukt bei der Synthese von nichtverfärbenden Lichtstabilisatoren für polymere Werkstoffe weitgehend angewendet.

Es ist bekannt, dass polymere Werkstoffe unter Einwirkung der Ultraviolettstrahlung abgebaut werden, was die Betriebseigenschaften verschlechtert und die Lebensdauer von Erzeugnissen aus polymeren Werkstoffen verkürzt. Um den Abbau zu verhindern, werden Sonderzusätze, Lichtstabilisatoren zugegeben.

Traditionelle Klassen von Lichtstabilisatoren stellen Derivate von p-Hydroxybenzophenon und p-Hydroxybenzotriazol dar. Als besonders aussichtsreiche Klasse von Lichtstabilisatoren gelten sterisch gehinderte Amine insbesondere Derivate von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin. Die Stabilisatoren dieser Klasse kennzeichnen sich durch eine bedeutend hohe Wirksamkeit, welche die Wirksamkeit von traditionellen Lichtstabilisatoren aus der Klasse von p-Hydroxybenzophenon und p-Hydroxybenzotriazol auf das Mehrfache übersteigt. Fehlen der verfärbenden Wirkung auf das Polymer, Kombination von licht- und wärmestabilisierenden Eigenschaften in einer Reihe von Fällen.

Bekannt ist ein Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin durch Umsetzung von 1,1,5,5-Tetramethyl-1,4-dipentadien-3-on, Ammoniak und Wasserstoff (DE-OS Nr. 2 412 750). Das Verfahren besteht darin, dass die angegebenen Reagenzien bei einer Temperatur von 80 bis 200 °C (vorteilhaft bei einer Temperatur von 110 bis 150 °C), Drücken von 8 bis 15 MPa (vorteilhaft bei Drücken von 10 bis 18 MPa) unter 8- bis 10fachem Ammoniaküberschuss, bezogen auf 1,1,5,5-Tetramethyl-1,4-dipentadien-3-on, einer Umsetzung unterworfen werden. Das Verfahren geht in einem Lösungsmittel (bevorzugt im Methanol) in Gegenwart eines Hydrierkatalysators vor sich. Als Katalysator verwendet man die Metalle der VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente und Verbindungen derselben (bevorzugt Nickel, Kobalt, Eisen, Platin). Das Endprodukt wird durch Rektifikation isoliert.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens wird das Endprodukt in einer niedrigen Ausbeute hergestellt, die 71%, bezogen auf 1,1,5,5-Tetramethyl-1,4-dipentadien-3-on nicht übersteigt. Die Technologie der Herstellung von 1,1,5,5-Tetramethyl-1,4-dipentadien-3-on als Ausgangsstoff ist ausserdem sehr kompliziert, was sich auf dem genannten Verfahren zur Herstellung des Endprodukts vom ökonomischen Standpunkt aus negativ auswirkt.

Bekannt ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin durch Umsetzung von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin (Triazetonamin) mit Wasserstoff und Ammoniak (reduzierende Aminierung) (DE-PS Nr. 3 003 843). Der Prozess kann nach diesem Verfahren sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich

durchgeführt werden. Der Prozess wird bei einer erhöhten Temperatur bis 220 °C unter einem erhöhten Druck von 15 bis 50 MPa in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise Methanol, in Gegenwart eines Hydrierkatalysators durchgeführt. Als Katalysator dienen die Metalle der VIII. Gruppe des Periodensystems, beispielsweise Nickel, Kobalt, Eisen, Platin und Verbindungen derselben. Das Endprodukt wird durch Rektifikation isoliert.

Das beschriebene Verfahren unterscheidet sich vorteilhaft von dem vorhergehenden dadurch, dass als Ausgangsstoff das ökonomisch vorteilhaftere 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin dient. Bei der Durchführung dieses Verfahrens beträgt die Ausbeute an Endprodukt 95%, bezogen auf 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin. Der Prozess verläuft aber unter harten Bedingungen, erfordert die Anwendung von Hochtemperaturen und -drücken, was ihn energieaufwendig, brand- und explosionsgefährlich macht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, solch ein Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin zu entwickeln, das das Endprodukt nach einer einfacheren Technologie in einer ausreichend hohen Ausbeute herzustellen ermöglicht und ökonomisch von Nutzen ist.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass ein Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin durch Umsetzung von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin, Ammoniak und Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen und erhöhten Drücken in Gegenwart eines Hydrierkatalysators vorgeschlagen wird, bei dem erfindungsgemäss der Prozess bei einer Temperatur von 100 bis 135 °C, einem Druck von 1 bis 25 MPa im wässrigen Medium in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, genommen in einer Menge von 1 bis 2%, bezogen auf die Masse des Hydrierkatalysators, durchgeführt wird.

Der gewählte Bereich von Temperaturen und Drücken bewirkt die maximale Ausbeute an Endprodukt und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Das Herabsetzen der unteren Temperatur- und Druckwerte führt zur Verlängerung der Reaktionszeit, was die Bildung bedeutender Mengen von Nebenprodukten und die Verminderung der Endproduktausbeute zur Folge hat. Die Erhöhung der oberen Werte dieser Parameter ist unwirtschaftlich.

Als Hydrierkatalysatoren kann man die allbekannten Hydrierkatalysatoren beispielsweise die Metalle der VIII. Gruppe des Periodensystems (Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium und andere) anwenden, wobei sie sowohl einzeln als auch auf einem Träger aufgebracht, eingesetzt werden. Als Träger können Kohle, Silikate, Aluminiumoxide und andere in Frage kommen. Der Katalysator wird in üblichen Mengen für die reduzierende Aminierung genommen, die 1 bis 30 Masse%, vorzugsweise 10 bis 20%, bezogen auf 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin, betragen.

Die Durchführung des Verfahrens in Gegenwart von Alkali- und Erdalkalihydroxiden erhöht die Selektivität derselben, setzt die Bildung von Reaktionsnebenprodukten herab. Als Alkali- und Erdalkalihydroxide kommen zum Beispiel Natrium-, Kalzium-, Kalium-, Lithiumhydroxide und andere in Frage. Durch die Verwirklichung des Prozesses im wässrigen Medium kann man den Ammoniakverbrauch vermindern, den Druck senken und die Prozessdauer verkürzen. Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin ermöglicht das Endprodukt in einer ausreichend hohen Ausbeute von etwa 90 bis 95% nach einer einfachen Technologie zu gewinnen. Die Ausnutzung von Wasser als Lösungsmittel und die Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden gestattet

– um das 15- bis 20fache den Druck, bei dem der Prozess stattfindet, zu senken, was die Sicherheit des Prozesses erhöht und seine Energiekapazität herabsetzt;

– um das 3- bis 10fache den Ammoniakverbrauch zu vermindern, was das System zu seiner Gewinnung wesentlich vereinfacht;

– mehr als um das 2fache die Prozessdauer zu verkürzen, was die Abnahme des Endprodukts in der Zeiteinheit bedeutend vergrößert und die Leistung der Anlage steigt.

Das Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin ist technologisch leicht auszuführen und wird wie folgt verwirklicht.

In einen mit Rührwerk versehenen Normalautoklaven bringt man 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin, wässrige Ammoniaklösung, Hydrierkatalysator und Alkali- oder Erdalkalihydroxid ein.

Der Autoklaveneinhalt wird hermetisiert, mit Stickstoff, dann mit Wasserstoff gespült und beim arbeitenden Rührwerk auf eine zwischen 100 und 135 °C liegende Temperatur erhitzt. Der Autoklavendruck nimmt dabei zuerst auf 1 bis 1,7 MPa zu und beginnt dann wegen des einsetzenden Prozesses der reduzierenden Aminierung abzufallen. Mit Hilfe eines Wasserstoffdruckminderers wird der Wasserstoffdruck im Autoklaven zwischen 1 und 2,5 MPa konstantgehalten. Das Abklingen der Reaktion wird nach dem Unterbrechen der Wasserstoffaufnahme bestimmt. Der Prozess dauert 20 bis 30 Minuten. Nach dem Abklingen der Reaktion kühlt man den Autoklaveneinhalt auf Temperaturen von 20 bis 25 °C durch die Wasserzufuhr in den Autoklavemantel ab und entspannt den Druck. Das Reaktionsgut wird von dem Katalysator dekantiert und fraktioniert, wobei eine bei einer Temperatur von 78 bis 79 °C siedende Fraktion (9,31·10⁻⁴ MPa) gesammelt wird. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 30 90 bis 95%.

Zum besseren Verstehen der vorliegenden Erfindung werden folgende konkrete Beispiele angeführt.

Beispiel 1

In einen Autoklaven, versehen mit einem Rührwerk, einem Manometer und einem Thermometer, bringt man 310 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin, 410 ml 25%ige wässrige Ammoniaklösung, 31 g Raney-Nickel und 0,62 g Natriumhydroxid ein. Der Autoklav wird hermetisiert, zweimal mit Stickstoff, dann mit Wasserstoff gespült, und im Autoklaven wird ein Wasserstoffdruck von 1 MPa erzeugt. Beim arbeitenden Rührwerk wird die Temperatur auf 100 °C durch die Zufuhr von Wasserdampf in den Autoklavemantel erhöht. Der Autoklavendruck nimmt dabei zuerst auf 1 MPa zu und beginnt dann wegen der einsetzenden Reaktion der reduzierenden Aminierung abzufallen. Mit Hilfe eines Wasserstoffdruckminderers wird der Wasserstoffdruck im Autoklaven bei 1,5 MPa konstantgehalten. Den Reaktionsablauf überwacht man nach dem Druckabfall im Reaktor im Falle der zeitweiligen Unterbrechung der Wasserstoffzufuhr in den Reaktor. Die Beendigung der Reaktion wird nach dem Unterbrechen der Wasserstoffaufnahme bestimmt. Die Reaktion der reduzierenden Aminierung dauert 30 Minuten. Nach der Beendigung der Reaktion kühlt man den Autoklaveneinhalt auf 25 °C durch die Wasserzufuhr in den Autoklavemantel ab und entspannt den Druck. Das Reaktionsgut

wird von dem Katalysator dekantiert und fraktioniert, wobei eine Fraktion im Siedebereich von 78 bis 79 °C/9,31·10⁻⁴ MPa gesammelt wird. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 294 g (94,0% der Theorie, bezogen auf 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin), $n_D^{20} = 1,4700$, $d_4^{20} = 0,8963$.

Beispiel 2

Das Endprodukt wird unter den Bedingungen des Beispiels 1 hergestellt, mit dem Unterschied aber, dass der Prozess bei 120 °C, 2,5 MPa Druck unter Anwendung von Nickel auf Kieselgur in einer Menge von 64 g als Hydrierkatalysator durchgeführt wird.

Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 294 g (94,0% der Theorie, bezogen auf 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin), $n_D^{20} = 1,4710$, $d_4^{20} = 0,8966$.

Beispiel 3

Das Endprodukt wird unter den Bedingungen des Beispiels 1 hergestellt, mit dem Unterschied aber, dass der Prozess bei 135 °C, 1 MPa Druck unter Anwendung von Raney-Kobalt in einer Menge von 46,5 g als Hydrierkatalysator und 2,5fachem Ammoniaküberschuss je 1 Mol 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin durchgeführt wird.

Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 291,7 g (93,2% der Theorie, bezogen auf 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin), $n_D^{20} = 1,4699$, $d_4^{20} = 0,8950$.

Beispiel 4

Das Endprodukt wird unter den Bedingungen des Beispiels 1 hergestellt, mit dem Unterschied aber, dass der Prozess in Gegenwart von 0,31 g Kalziumhydroxid und 2,5fachem Ammoniaküberschuss je 1 Mol 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin durchgeführt wird. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 290,1 g (93,0% der Theorie, bezogen auf 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin), $n_D^{20} = 1,4699$, $d_4^{20} = 0,8961$.

Beispiel 5

Das Endprodukt wird unter den Bedingungen des Beispiels 1 hergestellt, mit dem Unterschied aber, dass der Prozess in Gegenwart von 0,54 g Kaliumhydroxid und 3,5fachem Ammoniaküberschuss je 1 Mol 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin durchgeführt wird. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 297,4 g (95,0% der Theorie, bezogen auf 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin), $n_D^{20} = 1,4718$; $d_4^{20} = 0,8965$.

Beispiel 6

Das Endprodukt wird unter den Bedingungen des Beispiels 1 hergestellt, mit dem Unterschied aber, dass der Prozess bei 125 °C, 1 MPa Druck in Gegenwart von 0,46 g Lithiumhydroxid und 3,5fachem Ammoniaküberschuss je 1 Mol 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin durchgeführt wird. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 296,7 g (94,8% der Theorie, bezogen auf 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidin), $n_D^{20} = 1,4691$, $d_4^{20} = 0,8967$.