
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8006493

Nederland

⑲ NL

⑤4 Werkwijze voor de bereiding van secundaire aminen.

⑤1 Int.Cl.³: C07C 85/18, B01J 31/20, B01J 23/46.

⑦1 Aanvrager: W.R. Grace & Co. te New York.

⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8006493.

②2 Ingediend 28 november 1980.

③2 Voorrang vanaf 22 februari 1980.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 123822 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 16 september 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor de bereiding van secundaire aminen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van secundaire aminen uit olefinische koolwaterstoffen en ammoniak. Het verkregen produkt kan een lagere hydrocarbylamine of een vetzuuramine zijn, afhankelijk van het uitgangsolefine.

Lagere alifatische aminen worden in het algemeen bereid volgens één van vier commerciële processen. Volgens één proces laat men alcoholen reageren met ammoniak in aanwezigheid van een dehydrateermiddel, bijvoorbeeld aluminiumoxyde voor vormen van een primair, secundair of tertiair amine, afhankelijk van de verhouding van de toegepaste reagentia. Een tweede commerciële methode omvat laten reageren van een alcohol met ammoniak in aanwezigheid van waterstof en een hydrogeneringskatalysator, bijvoorbeeld nikkel. Deze methode geeft normaal een mengsel van aminen.

Een derde methode eist de reactie van aldehyden en butanen met ammoniak en waterstof in aanwezigheid van een hydrogeneringskatalysator, bijvoorbeeld koper of nikkel. Ook nu is het produkt een mengsel van aminen. Tenslotte, de commerciële methode voor vormen van vetzuuraminen heeft plaats door laten reageren van een vetzuur of de ester daarvan met ammoniak ter vorming van het nitril en vervolgens hydrogeneren van het nitril ter vorming van het amine. Secundaire aminen eisen het uitsluiten van water, hoge reactietemperaturen en afvoeren van residu ammoniak.

Katalytisch alkyleren van organische aminen met een olefine, koolmonoxyde en waterstof ter vorming van tertiaire aminen werd oorspronkelijk beschreven door Reppe in Experientia, Deel 5, blz. 93 (1949); Duits octrooischrift 839.800 (1952); en Liebigs Ann. Chem., Deel 582, blz. 148 (1953). De werkwijze had beperkte waarde door de vereiste toepassing van grote hoeveelheden ijzer of nikkel carbonylen als katalysator, de lage reactiesnelheid en lage opbrengsten. De werkwijze was verder gericht op de bereiding van tertiaire aminen.

Ook de Amerikaanse octrooischriften 2.422.631, 3.234.283, 3.513.200 en 4.096.150 beschrijven allen systemen, welke katalytisch alkyleren van bepaalde aminen mogelijk maken ter vorming van tertiaire aminoverbindingen.

5 Het is zeer gewenst een eenvoudige eentrapswerk-
wijze te vinden, waarmee secundaire aminen kunnen worden bereid en
waarmee verder secundaire vetzuuraminen bereid kunnen worden met
een even of oneven aantal koolstofatomen per hydrocarbylketen.

Samenvatting van de uitvinding.

10 Secundaire aminen, die bereid zijn met de werk-
wijze volgens de uitvinding, zijn zeer gewenste stoffen, die toege-
past kunnen worden als oppervlakte-actieve stoffen, flocculeermidde-
len, weekmakers, alsook tussenprodukten in de bereiding van verf-
stoffen en andere organische stoffen. Gebruikelijke methoden voor
15 bereiden van de gewenste secundaire aminen eisen meertrapssynthese-
methoden, die zowel moeilijk als duur zijn.

De uitvinding is gericht op een eentrap kataly-
tische methode voor bereiden van het gewenste secundaire amine met
hoge opbrengsten door in een vloeistofmedia een olefinische verbin-
ding, koolmonoxyde, water en ammoniak in contact te brengen in aan-
20 wezigheid van een katalytische hoeveelheid van een rhodiumverbin-
ding, die is gekozen uit metallisch rhodium, rhodiumzouten, oxyden,
carbonylen, fosfinen of liganden. De reactie wordt uitgevoerd in
een inert oplosmiddel bij temperaturen van ongeveer 50 tot 250° C
25 en bij een druk van ongeveer 30 tot ongeveer 300 atmosfeer.

Gedetailleerde beschrijving.

De uitvinding is gericht op een nieuwe eentrap-
katalytische methode voor bereiden van secundaire organische aminen
30 door in een inert oplosmiddel een olefinische verbinding in contact
te brengen met water, koolmonoxyde en ammoniak in aanwezigheid van
bepaalde rhodiumverbindingen als katalysator, zoals meer volledig
hierna zal worden beschreven.

De olefinische verbindingen, die bruikbaar zijn
35 in de bereiding van de onderhavige secundaire aminen, kunnen alle

C₂ tot C₂₀ koolwaterstoffen zijn met tenminste één olefinische groep. Er wordt de voorkeur aan gegeven, dat de olefinische verbinding een enkele olefinische groep bevat en verder, dat de olefinische groep eindstandig is. De olefinische verbinding kan alicyclische, aromatische of acyclische hydrocarbylgroepen bevatten, die gebonden zijn aan het olefinische gedeelte van de verbinding. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn etheen, propheen, buteen-1, buteen-2, penteen-2, 2-methylbuteen-1, hexeen-1, octeen-3, 2-propylhexeen-1, decen-2, dodecen-1, tetradecen-5, octadecen-1, p-methylstyreen, vinylcyclohexaan, allylcyclohexaan, styreen, α -methylstyreen, p-vinylcumeen, allylbenzeen, cyclohexeen, cyclopenteen, amylcyclohexeen, cycloocteen en dergelijke. De olefinische verbinding kan ook gesubstitueerd zijn door een groep of groepen, die inert zijn met betrekking tot de onderhavige reactie, zoals hydroxyl, carboxyl, tertiair amino, thio en dergelijke. Voorbeelden van gesubstitueerde olefinische verbindingen zijn p-dimethylaminostyreen, crotonylalcohol, allylphenol en dergelijke. De toegepaste olefinische verbinding hangt uiteraard af van de aard van het gewenste amine.

In de bereiding van het onderhavige secundaire amine volgens de onderhavige werkwijze moet worden begrepen, dat het aantal koolstofatomen in elk van de verkregen ketens één meer zal zijn dan de koolstofatomen in de toegepaste olefinische verbinding. Vetzuuraminen, inclusief die met een oneven aantal koolstofatomen in elke keten, kunnen gemakkelijk bereid worden door toepassen van een olefine met even aantal koolstofatomen als uitgangsstoffen, bijvoorbeeld dodecen-1, tetradecen-1, octadecen-1 en dergelijke. Het is bekend, dat bepaalde groepen verbindingen, zoals aminen, alcoholen, olefinen of carbonzuren, normaal gevonden of bereid worden als verbindingen met een even aantal koolstofatomen. Verbindingen met oneven aantallen, zoals vetzuuraminen met oneven aantallen zijn daarentegen niet verkrijgbaar of, op zijn best, niet gemakkelijk verkrijgbaar. De uitvinding is een unieke werkwijze voor bereiden van dergelijke niet verkrijgbare of moeilijk verkrijgbare vetzuuraminen met oneven aantal koolstofatomen uit gemakkelijk verkrijgbare olefinen met even aantal koolstofatomen in een gemakkelijk

eentrapsproces.

De uitvinding is gericht op een unieke werkwijze voor bereiden van secundaire aminen. De werkwijze eis de toepassing van bepaalde kritische reagentia, welke zijn ammoniak als de stikstofbron, water als de waterstofbron en een rhodiumverbinding, als
 5 hierna beschreven, als de katalysator.

Ammoniak is vereist als de stikstofbron, welke ofwel in vloeibare ofwel in gasvormige toestand kan zijn en kan verder ofwel anhydrisch ofwel als een waterige oplossing zijn. Onverwacht werd gevonden, dat de toepassing van ammoniak, in combinatie
 10 met de andere vereiste middelen, secundaire aminen met goede opbrengsten geeft.

Onverwacht werd gevonden, dat water in de onderhavige werkwijze werkt als een effectieve waterstofbron. De toepassing van water geeft niet de veiligheidsproblemen, die gekoppeld
 15 zijn aan waterstofgas. Water kan desgewenst worden gebruikt in combinatie met waterstofgas, hoewel slechtere opbrengsten van het gewenste produkt en veiligheidsproblemen de reactie gecompliceerder maken. Water moet daarom alleen worden toegepast of met slechts een
 20 kleine hoeveelheid waterstof. Omdat de aanwezigheid van water onverwacht de vorming van de gewenste secundaire aminen bleek te veroorzaken, zal duidelijk zijn, dat de andere reagentia en het vloeibare medium niet in droge toestand hoeven te zijn.

De reactie wordt uitgevoerd onder vloeistoffasecondities. Elke geschikte organische vloeistof kan worden toegepast, welke inert is voor de reactie-omstandigheden, de reagentia, de katalysator en de produkten. Voorbeelden van geschikte oplosmiddelen, die volgens de uitvinding kunnen worden toegepast, zijn koolwaterstoffen zoals de aromatische, alifatische of alicyclische koolwaterstoffen, ethers, esters enz..
 25
 30

Voorbeelden van geschikte koolwaterstoffen, die als oplosmiddel kunnen worden toegepast, omvatten aromatische koolwaterstoffen zoals benzeen, tolueen, xyleen, ethylbenzeen, tetraline enz.; alifatische koolwaterstoffen zoals butaan, pentaan, isopentaan,
 35 hexaan, isohexaan, heptaan, octaan, isooctaan, nafta, benzine,

kerosine, aardolie enz.; alicyclische koolwaterstoffen zoals cyclopentaan, cyclohexaan, methylcyclopentaan, decaline, indaan, enz..

Ook ethers kunnen worden toegepast als het reactie oplosmiddel, zoals diisopropylether, di-n-butylether, ethyleenglycoldiisobutylether, methyl-o-tolyether, ethyleenglycoldibutylether, diisoamylether, methyl-p-tolyether, methyl-m-tolyether, dichloorethylether, ethyleenglycoldiisoamylether, diethyleenglycoldiethylether, ethylbenzylether, diethyleenglycoldiethylether, diethyleenglycoldimethylether, ethyleenglycoldiethylether, ethyleenglycoldifenylether, triethyleenglycoldiethylether, diethyleenglycoldi-n-hexylether, tetraethyleenglycoldimethylether, tetraethyleenglycoldibutylether, enz..

Als het oplosmiddel kunnen ook verschillende esters worden gebruikt, zoals ethylformiaat, methylacetaat, ethylacetaat, n-propylformiaat, isopropylacetaat, ethylpropionaat, n-propylacetaat, sec.butylacetaat, isobutylacetaat, ethyl-n-butylaat, n-butylacetaat, isoamylacetaat, n-amylacetaat, ethylformiaat, ethyleenglycoldiacetaat, glycoldiformiaat, cyclohexylacetaat, furfurylacetaat, isoamyl-n-butyraat, diethyloxalaat, isoamylisovaleraat, methylbenzooat, diethylmalonaat, valerolacton, ethylbenzooat, methylsalicylaat, n-propylbenzooat, n-butyloxalaat, n-butylbenzooat, diisoamylftalaat, dimethylftalaat, diethylftalaat, benzylbenzooat, n-butylftalaat, enz.. Een geprefereerde groep van ester oplosmiddelen zijn de lactonen, bijvoorbeeld butyrolacton, valerolacton en derivaten daarvan met lagere (C_1-C_5) alkyl substituenten.

Ook alcoholen kunnen worden toegepast als reactie oplosmiddel. Bij voorkeur worden tertiaire alcoholen, zoals t.butyl of t.amylalcohol toegepast, hoewel ook C_1-C_8 primaire en secundaire alcoholen kunnen worden toegepast.

Ook tertiaire aminen kunnen worden toegepast als het reactie oplosmiddel, waarvan het stikstofatoom, bij definitie, gesubstitueerd is met drie hydrocarbylgroepen, welke inert zijn met betrekking tot de reactie, bijvoorbeeld alkyl, aryl, alkaryl, aralkylgroepen en dergelijke. Voorbeelden van geschikte tertiaire aminen zijn triethylamine, tripropylamine, triisobutylamine, trihexylamine,

triheptylamine, triamylamine, dibenzylethylamine, dibutylethylamine, dimethylpentylamine, difenylethylamine, difenylmethylamine, dimethylaniline, pyridine, dimethylpyridine, methoxypyridine, methylpyrrolidine, pyrrolidine en dergelijke. De geprefereerde oplosmiddelen
 5 zijn de tertiaire amine en in het bijzonder pyridine, aniline, gesubstitueerd pyrrolidine en de derivaten daarvan.

De reactie kan ook worden uitgevoerd in vloeibaar ammoniak als het oplosmiddel. Het ammoniak kan aanwezig zijn in grote overmaat met betrekking tot de andere vereiste reagentia.

10 Het toe te passen oplosmiddel wordt bepaald door het vermogen daarvan om in de vloeibare toestand te blijven bij zowel omgevings als bij reactie-omstandigheden voor vergemakkelijken van het mengen van de componenten, het solvateervermogen daarvan met betrekking tot tenminste enkele van de reagentia en het gemak
 15 van hanteren, zoals door de deskundige gemakkelijk kan worden vastgesteld.

De reactie wordt uitgevoerd onder betrekkelijk milde omstandigheden, inclusief temperaturen van ongeveer 80 tot ongeveer 250° C; bij voorkeur van ongeveer 100 tot ongeveer 200° C.
 20 Voldoende druk moet worden toegepast voor handhaven van het reactie-medium in de vloeistoffase. De reactie wordt uitgevoerd bij drukken van ongeveer 30 tot ongeveer 300 atmosfeer en bij voorkeur van ongeveer 30 tot ongeveer 100 atmosfeer. Daar de reactie exotherm is, kan de temperatuur gehandhaafd worden door geschikt koelen van alle of
 25 van een deel van de inhoud van de reactiezône. De druk kan gehandhaafd worden door de druk van het koolmonoxyde en, indien dit wordt toegepast, waterstof, dat naar de reactiezône wordt gevoerd. Desgewenst kan een geschikt inert gas, zoals stikstof, ook naar de reactiezône worden gevoerd voor aanvullen van de partiële drukken
 30 van de reactiegassen.

De verhouding van de reagentia kan sterk worden gevarieerd. De mol.verhouding van koolmonoxyde en de waterstofbron moet tenminste ongeveer 3:1 zijn. Hogere verhoudingen, zoals 5:1 en hoger, worden geprefereerd. Het koolmonoxyde kan in overmaat
 35 worden toegepast voor creëren van voldoende druk, vereist in de

reactiezone, als hiervoor beschreven. De mol.verhouding van waterstofbron en ammoniak moet tenminste 1:1 zijn. Tenslotte, moet de verhouding van olefinische binding in de olefinische verbinding tot ammoniak tenminste 2:1 zijn.

5 De vereiste katalysator voor het bevorderen van de vorming van de gewenste secundaire amineverbindingen bevat rhodiumverbindingen, die gekozen zijn uit elementair rhodium, rhodiumzouten, rhodiumoxyden, rhodiumcarbonylen, rhodiumliganden als hierna beschreven. De geprefereerde katalysatoren worden bereid uit
10 rhodiumverbindingen, waarin het rhodiumatoom de plus een valentie-toestand heeft. De exacte chemische en fysische samenstelling van het geheel, dat als de katalysator voor de onderhavige reactie werkt, is niet met zekerheid bekend vanwege de mogelijke herstructurering en/of wisselwerking van de toegepaste rhodiumverbinding en
15 de in de reactiezone aanwezige reagentia. Of de hier beschreven rhodiumverbindingen direkt werken als de katalysator of als de voorloper voor het katalysator-geheel, dat de onderhavige gewenste aminomethylering tot stand brengt, is immaterieel. De onderhavige rhodiumverbindingen zullen hierna aangeduid worden als de "katalysator", daar zij onverwacht de vorming van de gewenste secundaire
20 aminen door het onderhavige eentrapsproces bleken te bevorderen en het gewenste produkt in hoge opbrengst te geven.

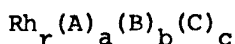
De rhodiumverbindingen, die bruikbaar zijn in de onderhavige uitvinding, moeten enige oplosbaarheid hebben in de
25 vloeibare media, waarin de onderhavige aminomethylering plaats heeft. De keuze van de vloeibare media en/of de katalysator voor de gekozen reactie, zodat de katalysator enige oplosbaarheid heeft, kan door de deskundigen met behulp van gebruikelijke methoden gemakkelijk worden bepaald.

30 De katalysator, die bruikbaar is gebleken in de onderhavige werkwijze kan een rhodiumzout van een anorganisch zuur zijn, bijvoorbeeld rhodiumchloride, rhodiumnitraat, rhodiumsulfaat, rhodiumperchloraat en dergelijke of van een organisch zuur zoals rhodiumacetaat en dergelijke. De rhodiumzouten zijn bekende commerciële
35 produkten, die op gebruikelijke wijze worden bereid door

de reactie van rhodiumoxyde met een rhodiumzuur. Het zout kan in de anhydrische toestand of als een gehydrateerd zout worden toegepast. De voorkeur wordt gegeven aan de gehydrateerde zouten.

De katalysator van de onderhavige werkwijze kan
 5 een rhodiumligand zijn. Het ligand kan worden bereid in coördinatie met de rhodium in elke van de valentietoestanden; dat wil zeggen 0 of plus 1, 2 of 3. Het ligandgedeelte wordt bereid uit chemische gedeelten, die niet-gepaarde elektronen bevatten, zoals atomen, gekozen uit stikstof, zuurstof, fosfor of zwavel of die
 10 onverzadiging bevatten. Het ligand kan in de vorm van een carbonyl zijn; een olefine zoals etheen, buteen en dergelijke, diolefinen zoals norbornodien, cyclooctadien-1,5 en dergelijke; alifatische aromatische, arylalifatische fosfieten, zoals triethylfosfiet, tributylfosfiet, trimethylfosfiet, trifenylfosfiet, dimethylfenyl-
 15 fosfiet, tritolylfosfiet, tribenzylfosfiet, ditolylfenylfosfiet en dergelijke; alifatische en cyclische ethers, zoals dimethyl en diethyloxyde, dioxan, dialkylethylglycolen, acetylaceton en dergelijke; primaire, secundaire en tertiaire aminen, dialkyl, aryl, alkaryl, aralkyl, cycloalkylgroepen of mengsels daarvan bevatten,
 20 zoals trimethylamine, diethylamine, toluidine en dergelijke; heterocyclische basen zoals pyridine, bipyridine en dergelijke; ammoniak, sulfiden zoals dialkyl, diaryl, alicyclische heterocyclische sulfiden en dergelijke; en mengsels van de ligandcomponenten met rhodium. Het ligand wordt gevormd uit niet geladen ligandcom-
 25 ponenten met geladen rhodium, wordt de verbinding gevormd in een stabiele neutrale toestand met een anion zoals een chlorideperchloraat, nitraat, hexafluorfosfaat en dergelijke.

De katalysatormaterialen, die bruikbaar zijn in de onderhavige werkwijze, kunnen algemeen worden weergegeven door
 30 de formule



waarin A een anion van een anorganisch zout voorstelt, zoals nitro, sulfo, halogeen, in het bijzonder chloor, en dergelijke; B een chemisch gedeelte voorstelt, dat een deel bevat met tenminste één
 35 paar niet gepaarde elektronen zoals carbonyl, olefine, fosfiet,

ethers, aminen, sulfiden en mengsels daarvan; C een anion voorstelt, dat een neutrale verbinding kan vormen, zoals chloride, hexafluor-fosfiet en dergelijke; a, b en c elk gehele getallen voorstellen, inclusief 0 en r een geheel getal is van 1 of groter.

5 Het ligand kan direkt aan het reactiemedium worden toegevoegd en/of in het medium worden gebracht als een complex van de ligand voorloper met het rhodiumzout, chelaat, hydride of carbonyl. De geschikte voorloper van het gewenste ligand kan bijvoorbeeld in de reactiezone worden gebracht met een rhodium voorloper, bijvoorbeeld rhodiumoxyde, een rhodiumcarbonyl als dirhodium-
10 dichloortetracarbonyl en dergelijke.

De rhodiumverbinding, die bruikbaar is in de onderhavige uitvinding, kan metallisch rhodium zijn. Het metallisch rhodium kan in elke vorm zijn, zoals een poederband, of als bekleding aangebracht op een inerte drager. De inerte drager kan elke
15 gebruikelijke katalytische drager zijn, welke bekend zijn, bijvoorbeeld die bereid uit aluminiumoxyde, koolstof of een metaaloxys, zoals bijvoorbeeld een alkali of aardalkalimetaaloxys en dergelijke. De bekleding van metallisch rhodium kan plaats hebben door afzetten
20 uit damp of volgens een andere gebruikelijke methode en het moet aanwezig zijn in 2-8 gew.% van de inerte drager. Metallisch rhodium heeft op zich geen oplosbaarheid in de vloeibare media, die voor toepassing worden beoogd, maar aangenomen wordt, dat metallisch rhodium reageert met enkele van de componenten in de reactiezone
25 onder vorming van een oplosbaar produkt, dat in feite de gewenste aminomethylering doet verlopen. Het metallisch rhodium is waarschijnlijk een voorloper voor het werkelijke katalytische geheel voor de onderhavige werkwijze.

De katalysator bleek effectief voor het vormen
30 van de gewenste polymere aminen als hiervoor beschreven, wanneer hij wordt toegepast in een molaire verhouding van rhodiumatoom/olefinebinding van ongeveer 1×10^{-4} tot $2,5 \times 10^{-3}$ en bij voorkeur van ongeveer 1×10^{-4} tot 1×10^{-3} . Het meeste geprefereerde traject op grond van zowel werkzaamheid als economie is van 5×10^{-4} tot
35 1×10^{-3} . Hoewel grotere hoeveelheden katalysator kunnen worden

toegepast, is dit niet noodzakelijk gebleken.

De rhodiumkatalysatoren, die bruikbaar gebleken zijn in de onderhavige uitvinding, kunnen worden toegepast in combinatie met andere metaalcomplexen, waarvan bekend is dat ze aminomethylering tot stand brengen, bijvoorbeeld ijzer of kobaltcarbonyl complexen en dergelijke, hoewel normaal slechtere resultaten worden verkregen. Er wordt daarom de voorkeur aan gegeven, dat de rhodiumkatalysator de enige of voornaamste katalysator is, die in de onderhavige reactie wordt toegepast.

De geprefereerde rhodiumkatalysatoren zijn die, welke rhodium in de plus 1 valentietoestand hebben en complexen hebben gevormd met een carbonyl of diolefine of beide.

De werkwijze wordt uitgevoerd door de hiervoor beschreven reagentia en de katalysator in contact te brengen in een vat, dat bij voorkeur aangepast is voor gasinjectie, bewegen en verhitten. De vloeistofmedia worden eerst ingebracht, gevolgd door de monomere olefinische verbinding en de rhodiumkatalysator. Water wordt toegevoegd tezamen met de andere componenten. Wanneer ammoniak niet wordt gebruikt als een vloeistofmedium, wordt het aan het reactievat toegevoegd, ofwel als gas, ofwel als vloeistof. De reactie wordt uitgevoerd onder verhoogde temperatuur en druk. Het vat wordt gesloten en op een bepaalde druk gebracht met koolmonoxyde alleen of aangevuld met een inert gas. De reactor en de inhoud daarvan worden op de gewenste hoge temperatuur gehouden gedurende een voldoende tijd om de vorming van het gewenste secundaire amine tot stand te brengen, hetgeen normaal plaats heeft in een tijd van ongeveer 15 min. tot ongeveer 10 uren, waarbij van ongeveer 30 min. tot 5 uren voldoende zijn en in de meeste gevallen de voorkeur verdienen. Het vat wordt vervolgens gekoeld en, waar geschikt, ontgast en het polymere produkt wordt gewonnen volgens een standaard methode, bijvoorbeeld door precipiteren in een niet-oplosmiddel, extraheren en drogen onder vacuum. Het verkregen produkt kan een mengsel van secundair amine met kleine hoeveelheden primair en tertiair amine zijn. Het scheiden kan plaats hebben volgens standaard methoden, bijvoorbeeld door destilleren of gefractioneerdprecipiteren.

De hoeveelheid gewenst produkt kan bepaald worden volgens standaard analytische methoden.

De volgende voorbeelden worden uitsluitend ter toelichting gegeven en zijn niet bedoeld voor beperken van de uitvinding. Alle delen en percentages zijn gewichtsdel en gewichtspercentages, tenzij anders is vermeld.

Voorbeeld I

In een roestvrij stalen schommela autoclaaf werden
 10 gebracht 10,13 dln. cyclohexaan, 23,9 dln. vloeibaar ammoniak, 4,5 dln. water, 16,4 dln. N-methylpyrrolidine en 0,071 dl. rhodiumoxyde. De autoclaaf werd gesloten en met koolmonoxyde bij 25° C op een druk van 102 kg/cm² gebracht. De autoclaaf werd geplaatst in een olieschudbad en 4 uren gehouden op 170° C.

De autoclaaf werd gekoeld, ontgast en het produkt
 15 werd uit de autoclaaf verwijderd door wassen met diethylether. De ether wasvloeistoffen werden verzameld en onder vacuum verdampt. Het produkt werd geanalyseerd en bleek hoofdzakelijk secundair amine te zijn met kleine hoeveelheden primaire en tertiaire amine
 20 bijprodukten. De mol. verhouding van secundair en primair amine was 27 en de molaire snelheid van secundair tot tertiair amine was 13.

Voorbeeld II

De werkwijze van voorbeeld I werd herhaald, met
 25 dien verstande, dat de rhodiumoxydekatalysator werd vervangen door tris(dimethylfenylfosfine)norbornadieen rhodium(I)hexafluorfosfaat, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh Cl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ en $\text{Rh Cl}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$, die allen in de handel verkrijgbaar zijn. Het verkregen produkt is hoofdzakelijk secundair amine, overeenkomend met dat verkregen in
 30 voorbeeld I.

Voorbeeld III

De werkwijze van voorbeeld I werd herhaald, met
 dien verstande, dat het cyclohexeen vervangen werd door n-hexaan.
 35 Het produkt bleek na analyse hoofdzakelijk het secundaire amine

diheptylamine te zijn met kleine hoeveelheden primaire en tertiaire amine.

Voorbeeld IV

- 5 De werkwijze van voorbeeld I werd herhaald, met dien verstande, dat het olefine in de handel verkrijgbaar dodeceen is. Het verkregen produkt is volgens analyse di(tridecyl)amine, een secundair amine met een keten met oneven aantal koolstofatomen.

10

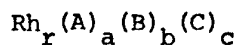
8006493

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van secundaire aminoverbindingen, met het kenmerk, dat in een reactiezône met elkaar in contact worden gebracht een inert vloeistofmedium, een
 5 olefinische verbinding, koolmonoxyde, ammoniak en water bij een temperatuur van ongeveer 50-250° C en bij een druk van ongeveer 2,1-21 kg/cm² in aanwezigheid van een katalytische hoeveelheid van een katalysator, die in wezen bestaat uit een rhodiumatoom bevattende verbinding, gekozen uit metallisch rhodium, rhodiumzouten, rhodium-
 10 carbonylen, rhodiumoxyden en liganden daarvan; en het gevormde secundaire amineprodukt wordt gewonnen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de rhodiumverbinding een ligandgedeelte bevat, welk ligandgedeelte tenminste één atoom bevat, gekozen uit zuurstof, zwavel,
 15 fosfor, stikstof en olefinische onverzadiging.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de katalysator een rhodiumatoom bevattende verbinding is met de algemene formule



20 waarin A halogeen, nitro, sulfo voorstelt; B een chemisch gedeelte voorstelt, dat tenminste één paar niet-gepaarde elektronen bevat, gekozen uit carbonylen, olefinen, fosfieten, ethers, aminen, sulfiden en mengsels daarvan; en C een neutrale verbinding is die een anion vormt, r een geheel getal is van 1 of groter en a, b en c
 25 elk gehele getallen zijn, inclusief nul.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de olefinische verbinding een C₂ tot C₂₀ mono-olefine is.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de rhodiumverbinding aanwezig is in een zodanige hoeveelheid,
 30 dat de molaire verhouding van rhodiumatomen en olefinebinding is van ongeveer 1 x 10⁻⁴ tot 2,5 x 10⁻³.

6. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de druk ongeveer 2,1-7 kg/cm² is.

7. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk,
 35 dat de molaire verhouding van koolmonoxyde en waterstofbron

tenminste ongeveer 1:1 is, van waterstofbron en ammoniak tenminste 1:1 is en van olefinebinding en ammoniak tenminste 2:1 is.

- 5 8. Werkwijze volgens conclusie 1, 5 of 7, met
het kenmerk, dat verder een metaalcarbonyl, gekozen uit ijzercarbonyl en kobaltcarbonyl, in de reactiezône aanwezig is in een kleine hoeveelheid, gebaseerd op het gewicht van de rhodiumkatalysator en waterstofgas aanwezig is in een kleine hoeveelheid, gebaseerd op de hoeveelheid water.