

(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
14. Dezember 2017 (14.12.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/211935 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 209/88 (2006.01) C07C 211/36 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/063931

(22) Internationales Anmeldedatum:

08. Juni 2017 (08.06.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

16173915.6 10. Juni 2016 (10.06.2016) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056
Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: INGRAM, Thomas; Waldparkstr. 35, 68163
Mannheim (DE). ERNST, Martin; Beethovenstr. 3,
69121 Heidelberg (DE). PANCHENKO, Alexander; Al-
bert-Haueisen-Ring 17, 67071 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER KINZEBACH; Sternwartstra-
ße 4, 81679 München (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, 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).

(54) Title: DISCRIMINATION OF CIS- AND TRANS-1, 3-DIAMINOCYCLOHEXANES

(54) Bezeichnung: DISKRIMINIERUNG VON CIS- UND TRANS-1,3-DIAMINOCYCLOHEXANEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the discrimination of cis- and trans-1,3-diaminocyclohexanes, in which a mixture of cis- and trans-1,3-diaminocyclohexanes is reacted with carbon dioxide or a reactive carbonic acid derivative, and the urea of the cis-1,3-diaminocyclohexane is selectively obtained, which can be removed by a mechanical separating process. 4-methylcyclohexane-1,3-diamine and/or 2-methylcyclohexane-1,3-diamine, with a trans-content of 99 mol.% or more, can be obtained in this manner.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Diskriminierung von cis- und trans-1,3-Diaminocyclohexanen, setzt man ein Gemisch von cis- und trans-1,3-Diaminocyclohexanen mit Kohlendioxid oder einem reaktiven Kohlensäurederivat um und erhält selektiv den Harnstoff des cis- 1,3-Diaminocyclohexans, der durch ein mechanisches Trennverfahren abgetrennt werden kann. 4-Methylcyclohexan-1,3-diamin und/oder 2-Methylcyclohexan-1,3-diamin mit einem trans-Gehalt von 99 Mol-% oder mehr sind auf diese Weise erhältlich.



WO 2017/211935 A1

Diskriminierung von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Diskriminierung von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen, und insbesondere zur Diskriminierung und Trennung von *cis*- und *trans*-4-Methylcyclohexan-1,3-diamin bzw. *cis*- und *trans*-2-Methylcyclohexan-1,3-diamin.
- 10 1,3-Diaminocyclohexane sind beispielsweise durch Hydrierung von 1,3-Phenylendiaminen zugänglich. Ein derartiges Verfahren ist in der US 6,075,167 beschrieben. Hierbei wird ein stereoisomeres Gemisch von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen in unterschiedlichen Anteilen erhalten. Für bestimmte Anwendungen ist es erforderlich, über die reinen *cis*- bzw. *trans*-Stereoisomere zu verfügen. Da die physikalischen Ei-
- 15 genschaften der Stereoisomere sehr ähnlich sind, ist eine Trennung, z. B. durch fraktionierte Destillation, sehr aufwendig. Eine vollständige Auftrennung ist mit konventionellen Methoden praktisch unmöglich.
- Green Chem., 2007, 9, 158-161 beschreibt die Cs⁺-katalysierte Umsetzung von CO₂ und Aminen. Green Chem., 2008, 10, 465-469 beschreibt die durch ionische Flüssigkeiten katalysierte Synthese disubstituierter Harnstoffe aus Aminen und CO₂.
- 20 Gemäß Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14, 464-468 können Polyharnstoffe aus Diaminen und CO₂ in Abwesenheit von Katalysatoren und Lösungsmitteln erhalten werden.
- 25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Diskriminierung von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen anzugeben, das einfach, wirtschaftlich und effizient ist. Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, 4-Methylcyclohexan-1,3-diamin, 2-Methylcyclohexan-1,3-diamin oder Gemische davon bereitzustellen, worin die Aminogruppen bezüglich der Cyclohexan-Ringebene im Wesentlichen ausschließlich *trans* angeordnet sind.
- 30 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Diskriminierung von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen, wobei man ein Gemisch von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen mit Kohlendioxid oder einem reaktiven Kohlensäurederivat umsetzt und selektiv den Harnstoff des *cis*-1,3-Diaminocyclohexans erhält.

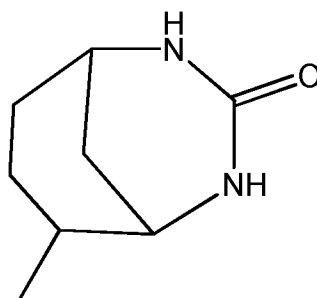
Die Konfigurationsangabe *cis* bzw. *trans* in *cis*- bzw. *trans*-1,3-Diaminocyclohexan bezieht sich auf die relative Anordnung der Aminogruppen bezüglich der Cyclohexan-Ringebene. Es ist ersichtlich, dass die Zahl der Stereoisomere höher ist, wenn neben den beiden Aminogruppen weitere Substituenten am Cyclohexanring vorliegen. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung werden diese Stereoisomere zwei Gruppen zugeordnet, nämlich einer Gruppe, in der die Aminogruppen *cis* zueinander vorliegen, und einer Gruppe, in der die Aminogruppen *trans* zueinander vorliegen.

In bestimmten Ausführungsformen trägt das 1,3-Diaminocyclohexan wenigstens eine C₁-C₆-Alkylgruppe in α -Position zu wenigstens einer Aminogruppe. Ein bevorzugtes 1,3-Diaminocyclohexan ist 4-Methylcyclohexan-1,3-diamin, 2-Methylcyclohexan-1,3-diamin oder ein Gemisch davon. Besonders bevorzugt enthält das Gemisch 50 bis 95 Gew.-% 4-Methylcyclohexan-1,3-diamin und 5 bis 50 Gew.-% 2-Methylcyclohexan-1,3-diamin, bezogen auf die Gesamtmenge an 1,3-Diaminocyclohexan.

Die Erfindung betrifft auch 4-Methylcyclohexan-1,3-diamin, 2-Methylcyclohexan-1,3-diamin oder ein Gemisch davon, mit einem *trans*-Gehalt von 99 Mol-% oder mehr, bezogen auf die Summe von 4-Methylcyclohexan-1,3-diamin und 2-Methylcyclohexan-1,3-diamin.

Es wurde gefunden, dass in einem Gemisch von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen bei Einwirkung von Kohlendioxid oder einem reaktiven Kohlensäurederivat selektiv das *cis*-Stereoisomer zum Harnstoff, nämlich dem 2,4-Diazabicyclo-[3.3.1]nonan-3-on, umgesetzt wird. Die Reaktion des *trans*-Stereoisomers mit Kohlendioxid oder einem reaktiven Kohlensäurederivat bleibt auf der Stufe des Carbamats stehen; ein intramolekularer Ringschluss erfolgt nicht. Im Zuge der Aufarbeitung, z.B. durch Abstreifen von CO₂ und/oder thermisch, kann das Carbamat des *trans*-Stereoisomers zum freien *trans*-1,3-Diaminocyclohexan rückgespalten werden.

Das Harnstoffreaktionsprodukt des *cis*-4-Methylcyclohexan-1,3-diamins ist nachstehend veranschaulicht:



Das Harnstoffderivat kann dann leicht vom *trans*-1,3-Diaminocyclohexan abgetrennt werden, z. B. durch Fällung, Kristallisation oder Destillation. In der Regel ist das Harnstoffreaktionsprodukt in wässrigen Lösungen schwer löslich und fällt aus. Durch Abkühlen kann die Fällung vervollständigt werden. Vorzugsweise umfasst die Abtrennung ein mechanisches Trennverfahren, wie Filtration, Sedimentation und/oder Zentrifugation, worunter eine Filtration bevorzugt ist.

Das reaktive Kohlensäurederivat ist z.B. ausgewählt unter Harnstoff, Kohlensäureestern, wie Dialkylcarbonaten, wie Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat; Alkylencarbonaten, wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat; und Phosgen.

Die Bedingungen der Umsetzung hängen von der Reaktivität des reaktiven Kohlensäurederivats ab. In der Regel erfolgt die Umsetzung bei erhöhter Temperatur, z. B. 25 bis 300 °C, vorzugsweise 25 bis 200 °C. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels erfolgen.

Kohlendioxid ist das bevorzugte Reagens. Die Umsetzung mit CO₂ kann einstufig bei erhöhtem Druck durchgeführt werden, z. B. 1,5 bis 250 bar, vorzugsweise 5 bis 200 bar, besonders bevorzugt 10 bis 60 bar und erhöhter Temperatur, z. B. 25 bis 300 °C, vorzugsweise 100 bis 250 °C. Sie kann auch zweistufig durchgeführt werden, z.B. in einer Beladungsstufe bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur oder hohem Druck und niedriger Temperatur und einer Temperstufe bei höherer Temperatur und variablem Druck. Zwischen diesen Stufen kann überschüssiges CO₂ abgelassen und zurückgeführt werden. Die Reaktionsdauer bzw. Verweilzeit bei kontinuierlich durchgeführtem Verfahren kann von 0,1 bis 24 h pro Stufe betragen.

Zur Umsetzung mit CO₂ liegt das Gemisch von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen im Allgemeinen gelöst vor, muss aber nicht zwangsläufig mit einer anderen Substanz verdünnt sein. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, Alkohole, Ether. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung mit CO₂ in wässriger Lösung. Hierzu kann man eine mit Kohlendioxid beladene wässrige Lösung von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen unter Eigendruck in einem Druckgefäß erwärmen. Der CO₂-Beladungsgrad (ausgedrückt als Mol(CO₂) pro Mol(1,3-Diaminocyclohexan)) beträgt vorzugsweise wenigstens 0,5, insbesondere wenigstens 1,0.

Die Umsetzung kann auch kontinuierlich oder halbkontinuierlich durchgeführt werden. Geeignet ist eine Reaktorkaskade mit einem Vorsättigungsreaktor und einem Carboxylierungsreaktor. Im Vorsättigungsreaktor wird eine Lösung von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexan durch Einspeisen von Kohlendioxid mit Kohlendioxid vorgesättigt,

vorzugsweise bei einer Temperatur von 10 bis 50 °C, z. B. Zimmertemperatur. Die CO₂-beladene Lösung wird dann im Carboxylierungsreaktor bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur umgesetzt, wobei selektiv das *cis*-Stereoisomer zum Harnstoff reagiert.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Verfahren außerdem eine Anreicherung von *trans*-1,3-Diaminocyclohexan durch Extraktivdestillation in Gegenwart eines Extraktionsmittels. Die Anreicherung durch Extraktivdestillation erfolgt vorzugsweise vor der erfindungsgemäßen Umsetzung mit Kohlendioxid oder einem reaktiven Kohlendioxid-
10 Kohlendioxidderivat. D.h. ein bei der Extraktivdestillation erhaltenes *trans*-angereichertes 1,3-Diaminocyclohexan-Gemisch wird erfindungsgemäß mit Kohlendioxid oder einem reaktiven Kohlendioxidderivat umgesetzt, wodurch eine weitere *trans*-Anreicherung erfolgt und schließlich im Wesentlichen reines *trans*-1,3-Diaminocyclohexan erhalten werden kann.

15

Das 1,3-Diaminocyclohexan-Ausgangsgemisch der Extraktivdestillation hat bevorzugt einen Anteil an *trans*-Isomeren von 5 bis 60 Gew.-% und einen Anteil an *cis*-Isomeren von 40 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt einen Anteil an *trans*-Isomeren von 10 bis 55 Gew.-% und einen Anteil an *cis*-Isomeren von 45 bis 90 Gew.-% sowie ganz besonders bevorzugt einen Anteil an *trans*-Isomeren von 20 bis 50 Gew.-% und einen Anteil an *cis*-Isomeren von 50 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die im Ausgangsgemisch enthaltene Gesamtmenge an 1,3-Diaminocyclohexan. Im *trans*-angereicherten 1,3-Diaminocyclohexan-Gemisch ist der Anteil an *trans*-Isomeren, bezogen auf die im Gemisch enthaltene Gesamtmenge an 1,3-Diaminocyclohexan, höher als der Anteil an
20 *trans*-Isomeren im Ausgangsgemisch. Das *trans*-angereicherte 1,3-Diaminocyclohexan-Gemisch hat bevorzugt einen Anteil an *trans*-Isomeren von mehr als 60 Gew.-% und einen Anteil an *cis*-Isomeren von weniger als 40 Gew.-%, besonders bevorzugt einen Anteil an *trans*-Isomeren von 60 bis 80 Gew.-% und einen Anteil an *cis*-Isomeren von 40 bis 20 Gew.-% sowie ganz besonders bevorzugt einen Anteil an *trans*-Isomeren von 90 bis 99,99 Gew.-% und einen Anteil an *cis*-Isomeren von 10 bis 0,01 Gew.-%, jeweils bezogen auf die im *trans*-angereicherten 1,3-Diaminocyclohexan-Gemisch enthaltene Gesamtmenge an 1,3-Diaminocyclohexan.

35

Als Extraktionsmittel kommen Verbindungen in Betracht, die mit den *cis*-Isomeren des 1,3-Diaminocyclohexans ein Schwersiederazeotrop bilden. Das Extraktionsmittel weist geeigneterweise einen Siedepunkt auf, der mindestens 5 °C über dem Siedepunkt des am niedrigsten siedenden 1,3-Diaminocyclohexan-Isomers im Ausgangsgemisch liegt. Das Extraktionsmittel liegt bei der Sumpftemperatur der Extraktivdestillation flüssig vor. Es enthält wenigstens zwei unter Hydroxy- und Aminogruppen ausgewählte funktionel-

le Gruppen im Molekül. Geeignete Extraktionsmittel unter sind unter Polyolen, Aminoalkoholen und Polyaminen ausgewählt.

Zu geeigneten Polyolen zählen Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 2-Methylpropan-1,3-diol, 1,2-Butandiol, 2,3-Butandiol, 2-Methyl-butan-1,2-diol, 3-Methylbutan-1,2-diol, 3-Methyl-1,3-butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,3-Pentandiol, 2,4-Pentandiol, 2,3-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, *cis*-1,2-Cyclopentandiol, *trans*-1,2-Cyclopentandiol, *cis*-1,2-Cyclohexandiol, *trans*-1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglycol), 1,3-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 2,4-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,3-Hexandiol, 2,4-Hexandiol, 1,3-Cyclobutandiol, 1,3-Cyclopentandiol, 1,3-Cyclohexandiol, *cis*- und *trans*-1,4-Butendiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Dimethyl-1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,4-butandiol, 1,4-Pentandiol, 2,3-Dimethyl-1,5-pentandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,3,6-Hexantriol, 1,2,3-Hexantriol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diglycerin, Sorbitol, Pentaerythrit, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol.

Zu geeigneten Aminoalkoholen zählen Diethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Propyldiethanolamin, N-Butyldiethanolamin, Triethanolamin, N-Ethylpropanolamin, N-Propylethanolamin, N,N-Dipropylethanolamin, N-Butylethanolamin, N,N-Dibutylethanolamin, Propanolamin, Dipropanolamin, N-Methyldipropanolamin, N-Propyldipropanolamin, N-Butyldipropanolamin, Tripropanolamin, Diisopropanolamin, N-Methyl-diisopropanolamin, Triisopropanolamin, N-2-Methylaminopropanol, 4-Amino-1-butanol, 4-(2-Hydroxyethyl)morpholin, Pentanolamin, Hydroxyethylpiperazin, N-(2-Hydroxyethyl)anilin, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)anilin, 3-Amino-1-propanol.

Zu geeigneten Polyaminen zählen 2-(Diisopropylamino)ethylamin, 3-(Cyclohexylamino)propylamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin, Pentamethyldiethylentriamin, 3-(2-Aminoethylamino)propylamin, Diethylentriamin, Isophorondiamin.

Ganz besonders bevorzugt sind Glycerin, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, *cis*-1,4-Butendiol, Triethylenglykol, Diglycerin, 1,5-Pentandiol, 4-(2-Hydroxyethyl)morpholin, N-(2-Hydroxyethyl)-anilin, Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin. Ganz besonders bevorzugt sind insbesondere 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol.

Bei der Extraktivdestillation kann *trans*-angereichertes 1,3-Diaminocyclohexan über Kopf erhalten werden. Besonders bevorzugt werden das Ausgangsgemisch und das Extraktionsmittel getrennt voneinander einer Destillationskolonne zugeführt. Ganz besonders bevorzugt erfolgt die Zuführung des Extraktionsmittels oberhalb der Zuführung

des Ausgangsgemischs. Die Zuführung des Extraktionsmittels und des Ausgangsgemischs kann sowohl flüssig, gasförmig, als auch flüssig siedend erfolgen.

- 5 *trans*-angereichertes 1,3-Diaminocyclohexan wird üblicherweise am Kopf der Kolonne als Destillat oder als Seitenstrom abgezogen. Wird das *trans*-angereicherte 1,3-Diaminocyclohexan im Seitenstrom abgezogen, so befindet sich die Seitenabzugsstelle bevorzugt mindestens 1, besonders bevorzugt mindestens 5 theoretische Stufen über der Zulaufstelle des Extraktionsmittels.
- 10 Der Anteil an Extraktionsmittels im *trans*-angereicherten 1,3-Diaminocyclohexan ist üblicherweise dann gering, wenn eine Kolonne mit einer hohen Trennleistung eingesetzt wird und ausreichend viele Trennstufen zwischen der Zuführung des Extraktionsmittels und dem Abzug des *trans*-angereicherten 1,3-Diaminocyclohexans (im Destillat und/oder Seitenabzug) liegen. Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Anteils an Extraktionsmittels im *trans*-angereicherten 1,3-Diaminocyclohexan besteht da-
- 15 rin, einen zweiten Destillationsschritt durchzuführen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher veranschaulicht:

20

Es werden folgende Abkürzungen verwendet:

MDACH: 4-Methylcyclohexan-1,3-diamin

Beispiel 1: Umsetzung von *cis*-MDACH in Harnstoff in Anwesenheit von CO₂

25

Wässrige Mischungen bestehend aus 10 Gew% MDACH (60% *cis*-Isomere/ 40% *trans*-Isomere) wurden angesetzt. Jeweils 8 ml einer unbeladenen sowie mit 15 Nm³/t CO₂ beladenen Mischung wurden mit Stickstoff inertisiert und in 10 ml Edelstahl (1.4571) Autoklaven eingefüllt. Anschließend wurden die Autoklaven verschlossen, in

30 einem Ölbad auf 160 °C aufgeheizt und dort über 5 Tage bei 160°C temperiert. Nach Abkühlen der Autoklaven wurden diese geöffnet und beprobt. Hierzu wurde zunächst das restliche CO₂ aus der Lösung mit N₂ gestrippt und anschließend die nahezu sauergasfreien Lösungen im Gaschromatographen auf den Amingehalt und gebildete Nebenkomponenten hin untersucht. Die Zusammensetzung der Proben ist in Tabelle 1

35 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammensetzung 10% MDACH Lösungen (GC-Flächen bezogen, ohne Wasser). A: unbehandelt, B: 125 h bei 160°C ohne CO₂, C: 125 h bei 160°C mit CO₂.

Probenbezeichnung	A	B	C
Summe MDACH <i>cis</i> Isomere	61,65	61,47	34,18
Summe MDACH <i>trans</i> Isomere	38,35	38,53	38,17
Harnstoff	0	0	27,65

Beispiel 2: Vergleich verschiedener MDACH Konzentrationen bei unterschiedlichen
5 CO₂ Beladungen.

Durch Extraktivdestillation mit 1,3-Propylenglycol als Extraktionsmittel wurde trans-angereichertes MDACH (20% *cis*-Isomere/ 80% *trans*-Isomere) erhalten. Wässrige Mischungen bestehend aus 10, 30 und 50 Gew% MDACH (20% *cis*-Isomere/ 80%
10 *trans*-Isomere) wurden angesetzt. Jeweils 8 ml Lösung mit unterschiedlichen Beladungen (Details siehe Tabelle 2) wurden mit Stickstoff inertisiert und in 10 ml Edelstahl (1.4571) Autoklaven eingefüllt. Anschließend wurden die Autoklaven verschlossen, in einem Ölbad auf 160 °C aufgeheizt und dort über 5 Tage bei 160 °C temperiert. Nach Abkühlen der Autoklaven wurden diese geöffnet und beprobt. Hierzu wurde zunächst
15 das restliche CO₂ aus den Lösungen mit N₂ gestrippt und anschließend die nahezu sauerstofffreien Lösungen im Gaschromatographen auf den Amingehalt und gebildete Nebenkompenten hin untersucht. Die Zusammensetzung der Proben ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

20 Tabelle 2: Zusammensetzung versch. MDACH Lösungen (GC-Flächen bezogen, ohne Wasser), mit unterschiedlichen initialen MDACH Konzentrationen und CO₂-Beladungen.

	A	B	C	D	C
Gehalt MDACH in Wasser [Gew%]	10	10	10	30	50
125 h bei 160 °C	nein	ja	ja	ja	ja
CO ₂ -Beladung [Nm ³ /t]	0	15	27	69	100
Summe MDACH <i>cis</i> Isomere	19,23	4,92	1,23	1,51	0,11
Summe MDACH <i>trans</i> Isomere	80,61	79,55	79,06	71,81	64,63
Harnstoff	0	15,53	19,71	26,68	35,26
<i>trans</i> -Isomer bezogen auf <i>cis</i> - und <i>trans</i> -MDACH	80,7%	94,2%	98,4%	97,9%	99,8%

Beispiel 3: Vergleich verschiedener Reaktionszeiten

- 5 Wässrige Mischungen bestehend aus 10 Gew% MDACH (60% *cis*-Isomere/ 40% *trans*-Isomere) wurden angesetzt. Jeweils 8 ml voll beladener Lösung (27 Nm³/t) wurden mit Stickstoff inertisiert und in 10 ml Edelstahl (1.4571) Autoklaven eingefüllt. Anschließend wurden die Autoklaven verschlossen, in einem Ölbad auf 160°C aufgeheizt und dort über 2, 4 und 6 Tage bei 160°C temperiert. Nach Abkühlen der Autoklaven
- 10 wurden diese geöffnet und beprobt. Hierzu wurde zunächst das restliche CO₂ aus den Lösungen mit N₂ gestrippt und anschließend die nahezu sauerstofffreien Lösungen im Gaschromatographen auf den Amingehalt und gebildete Nebenkomponenten hin untersucht. Die Zusammensetzung der Proben ist in Tabelle 3 zusammengefasst.
- 15 Tabelle 3: Zusammensetzung von MDACH Lösungen (GC-Flächen bezogen, ohne Wasser), nach unterschiedlichen Versuchszeiten, T =160°C, Initiale CO₂-Beladung: 27 Nm³/t.

	A	B	C	D
Dauer Begasung mit CO ₂ [h]	0	48	96	144
Summe MDACH <i>cis</i> Isomere	62,13	40,60	26,42	16,80
Summe MDACH <i>trans</i> Isomere	37,87	38,15	38,11	36,93
Harnstoff	0	21,25	35,46	46,27

20

Beispiel 4:

- In einem 160 mL Autoklaven aus Edelstahl mit einem Schrägblattrührer wurden 12 g MDACH in 28 g Wasser gelöst. Der Autoklav wurde verschlossen und auf 25°C temperiert. Unter Rühren mit 500 Umdrehungen/Min. wurden 60 bar CO₂ aufgepresst und der
- 25 Druck konstant gehalten, indem weiteres CO₂ zudosiert wurde, wenn der Druck abnahm. Nach einer Stunde Rühren wurde der Druck auf 2 bar entspannt. Anschließend wurde die Temperatur unter Rühren bei 200 U/min auf 180°C erhöht und nach Erreichen dieser Temperatur wurde 20h bei 500 U/min weitergerührt. Nach vollendeter Reaktionszeit wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und entspannt. Der teilweise feste
- 30 Inhalt wurde in eine Flasche überführt. Diese Prozedur wurde zwei Mal wiederholt, dann wurden die vereinigten Reaktionsausträge aus den drei Versuchen über eine Filternutsche abgesaugt und der Filterkuchen mit 2x20 mL Eiswasser gewaschen. Nach Trocknung des so erhaltenen wasserfeuchten Filterkuchens im Vakuum für 17 h

wurden 16,3 g Harnstoff gewonnen. Der Gehalt an Harnstoff laut GC-Analytik betrug 98,1%, der Rest bestand aus MDACH.

Beispiel 5:

- 5 In einem 160 mL Autoklaven aus Edelstahl mit einem Schrägblattrührer wurden 12 g MDACH in 28 g Wasser gelöst. Der Autoklav wurde verschlossen und auf 25°C temperiert. Unter Rühren mit 500 Umdrehungen/Min. wurden 60 bar CO₂ aufgedrückt und der Druck konstant gehalten, indem weiteres CO₂ zudosiert wurde, wenn der Druck abnahm. Nach einer Stunde Rühren wurde der Druck auf 2 bar entspannt. Anschließend
- 10 wurde die Temperatur unter Rühren bei 200 U/min auf 160°C erhöht und nach Erreichen dieser Temperatur wurde 14h bei 500 U/min weitergerührt. Nach dieser Zeit wurde eine Probe per GC analysiert. Das *cis/trans* Verhältnis betrug 4,1:95,9. Der Autoklavinhalt wurde noch einmal behandelt wie oben beschrieben und wieder 14 h getempert. Danach betrug das Verhältnis von *cis* zu *trans*-Isomer 0,2:99,8. Die Mischung der
- 15 Produkte bestand aus 80% MCDA, 15,3% cis-Harnstoff und 4,7% sonstigen Produkten, deren Identität nicht aufgeklärt worden war.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Diskriminierung von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen, wobei man ein Gemisch von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen mit Kohlendioxid oder einem reaktiven Kohlensäurederivat umsetzt und selektiv den Harnstoff des *cis*-1,3-Diaminocyclohexans erhält.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das reaktive Kohlensäurederivat ausgewählt ist unter Harnstoff, Kohlensäureestern und Phosgen.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man den Harnstoff des *cis*-1,3-Diaminocyclohexans abtrennt.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Abtrennung ein mechanisches Trennverfahren umfasst.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Umsetzung mit Kohlendioxid oder dem reaktiven Kohlensäurederivat in wässriger Lösung erfolgt.
20
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man eine mit Kohlendioxid beladene wässrige Lösung von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen unter Eigendruck in einem Druckgefäß erwärmt.
- 25 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, außerdem umfassend eine Anreicherung von *trans*-1,3-Diaminocyclohexan durch Extraktivdestillation in Gegenwart eines Extraktionsmittels.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Extraktionsmittel unter Polyolen, Aminoalkoholen und Polyaminen ausgewählt ist.
30
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das 1,3-Diaminocyclohexan wenigstens eine C₁-C₆-Alkylgruppe in α -Position zu wenigstens einer Aminogruppe trägt.
35
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das 1,3-Diaminocyclohexan 4-Methylcyclohexan-1,3-diamin, 2-Methylcyclohexan-1,3-diamin oder ein Gemisch davon ist.

11. 4-Methylcyclohexan-1,3-diamin, 2-Methylcyclohexan-1,3-diamin oder Gemisch davon, mit einem *trans*-Gehalt von 99 Mol-% oder mehr, bezogen auf die Summe von 4-Methylcyclohexan-1,3-diamin und 2-Methylcyclohexan-1,3-diamin.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/063931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C209/88 C07C211/36
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	F. R. HEWGILL ET AL: "171. The epimeric ()-1 : 3-diaminocyclohexanes", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, vol. 0, no. 0, 1 January 1956 (1956-01-01), pages 805-808, XP055319089, LETCHWORTH; GB ISSN: 0368-1769, DOI: 10.1039/JR9560000805 the whole document -----	1,11
A	EP 2 905 272 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 12 August 2015 (2015-08-12) the whole document -----	11
A	EP 2 905 273 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 12 August 2015 (2015-08-12) the whole document -----	11



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

3 August 2017

Date of mailing of the international search report

10/08/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de Nooy, Arjan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/063931

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2905272	A1	12-08-2015	CN 104817459 A 05-08-2015
		EP 2905272 A1 12-08-2015	
		ES 2614356 T3 30-05-2017	
		US 2015218083 A1 06-08-2015	

EP 2905273	A1	12-08-2015	CN 104817460 A 05-08-2015
		EP 2905273 A1 12-08-2015	
		US 2015218082 A1 06-08-2015	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C209/88 C07C211/36
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	F. R. HEWGILL ET AL: "171. The epimeric ()-1 : 3-diaminocyclohexanes", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, Bd. 0, Nr. 0, 1. Januar 1956 (1956-01-01), Seiten 805-808, XP055319089, LETCHWORTH; GB ISSN: 0368-1769, DOI: 10.1039/JR9560000805 das ganze Dokument	1,11
A	----- EP 2 905 272 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 12. August 2015 (2015-08-12) das ganze Dokument	11
A	----- EP 2 905 273 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 12. August 2015 (2015-08-12) das ganze Dokument	11



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

3. August 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/08/2017

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

de Nooy, Arjan

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/063931

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 2905272	A1	12-08-2015	CN	104817459 A	05-08-2015
			EP	2905272 A1	12-08-2015
			ES	2614356 T3	30-05-2017
			US	2015218083 A1	06-08-2015

EP 2905273	A1	12-08-2015	CN	104817460 A	05-08-2015
			EP	2905273 A1	12-08-2015
			US	2015218082 A1	06-08-2015
