

(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. Mai 2015 (14.05.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2015/067448 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 209/52 (2006.01) C07D 295/027 (2006.01)  
C07C 209/68 (2006.01) C07D 295/03 (2006.01)  
C07C 213/00 (2006.01) C07B 43/04 (2006.01)  
C07D 295/023 (2006.01) C07C 253/30 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/072109

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Oktober 2014 (15.10.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
13191498.8 5. November 2013 (05.11.2013) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE];  
Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **KADYROV, Renat** [DE/DE];  
Walter-Hesselbachstr. 190, 60389 Frankfurt (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, 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, KN, KP,  
KR, 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)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: CATALYTIC HYDROGENATION FOR THE PREPARATION OF AMINES FROM AMIDE ACETALS, KETENE  
N,O-ACETALS OR ESTER IMIDES

(54) Bezeichnung : KATALYTISCHE HYDRIERUNG ZUR HERSTELLUNG VON AMINEN AUS AMIDACETALEN, KETEN-  
N, O-ACETALEN ODER ESTERIMIDEN

(57) Abstract: The present invention relates to a process for the preparation of amines, comprising the following steps: reaction of a  
(i) amide acetal of the general formula (I), or (ii) ketene N,O-acetal of the general formula (II), or (iii) ester imide of the general  
formula (III) with H<sub>2</sub> in the presence of a hydrogenation catalyst, where catalyst and amide acetal or ketene N,O-acetal or ester imide  
are used in a molar ratio of from 1:10 to 1:100 000 and where a hydrogen pressure of from 0.1 bar to 200 bar is established and  
where a temperature in the range of from 0°C to 250°C is established.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminen, umfassend die folgenden  
Schritte: Umsetzung eines (i) Amidacetals der allgemeinen Formel (I), oder (ii) Keten-N, O-acetals der allgemeinen Formel (II), oder  
(iii) Esterimids der allgemeinen Formel (III) mit H<sub>2</sub> in Gegenwart eines Hydrierkatalysators, wobei Katalysator und Amidacetal oder  
Keten-N, O-acetal oder Esterimid in einem Mol-Verhältnis von 1:10 bis 1:100.000 eingesetzt werden und wobei ein  
Wasserstoffdruck von 0,1 bar bis 200 bar eingestellt wird und wobei eine Temperatur im Bereich von 0°C bis 250°C eingestellt  
wird.



WO 2015/067448 A1

**Katalytische Hydrierung zur Herstellung von Aminen aus Amidacetalen, Keten-N,O-acetalen oder Esterimiden**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur  
5 Herstellung von Aminen, wobei ein Amidacetal, Keten-N,O-  
acetal oder Esterimid mit H<sub>2</sub> in Gegenwart eines  
Hydrierkatalysators, wobei Katalysator und Amidacetal oder  
Keten-N,O-acetal oder Esterimid in einem Mol-Verhältnis von  
1:10 bis 1:100.000 eingesetzt werden und wobei ein  
10 Wasserstoffdruck von 0,1 bar bis 200 bar eingestellt wird  
und wobei eine Temperatur im Bereich von 0°C bis 250°C  
eingestellt wird. Die Amidacetale, Keten-N,O-acetale oder  
Esterimide können nach diesem Verfahren hochselektiv und  
unter sehr milden Bedingungen zu Aminen hydriert werden.

15

Reduktion von Amiden gehört mit zu den wichtigsten Methoden  
für die Herstellung von Aminen. Das klassische Verfahren  
basiert auf der Reduktion durch komplexe Hydride, wobei  
jedoch stöchiometrische Mengen an Hydrid erforderlich sind  
20 und die Selektivität relativ gering ist. Die Entwicklung der  
katalytischen Reduktion mit Wasserstoff bleibt bis heute eine  
der größten Herausforderungen. In der Literatur sind  
derartige Hydrierungen bekannt, jedoch sind große Mengen (15  
mol % und mehr) an Katalysator, sehr hohe Drücke und  
25 Temperaturen über 200°C notwendig, um brauchbare Ausbeuten  
zu erzielen (S. Nishimura, Handbook of Heterogeneous  
Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis 2001, pp. 406-  
411, Wiley, N.Y.,). Kürzlich wurde über die Hydrierung von  
tertiären und sekundären Amiden zu Aminen bei 120-160°C  
30 über einen bimetallischen Pd-Re-Katalysator berichten (M.  
Stein , B. Breit, Angew. Chem. 2013, 125, 2287-2290). Trotz  
etwas milderer Bedingungen wird kaum eine funktionelle

Gruppe toleriert, sogar olefinische Doppelbindungen und aromatische Ringe werden durchhydriert.

Über die Hydrogenolyse von Amidacetalen und Iminoethern ist dagegen kaum etwas bekannt. Das Patent DE 604277C (W.

5 Klempt, F. Brodkorb) beschreibt, dass die Hydrochloride der primären Iminoether durch Hydrieren in Gegenwart von Adams-Katalysator (Platinoxid) mit hohen Ausbeuten in die primären Amine umgewandelt werden können. Eine Wiederholung von Versuchsprotokoll 1 aus der Patentschrift wurde  
10 durchgeführt, und die Produkte wurden mit modernen Methoden (GC-MS und NMR) charakterisiert. Die Produktanalyse zeigte jedoch, dass unter den in DE604277C angegebenen Bedingungen zum größten Teil das Bis(dicyclohexylmethyl)amin entsteht, ein sekundäres Amin mit durchhydrierten Benzolringen  
15 (Beispiel 1 im Kapitel Ausführungsbeispiele).

In den letzten 50 Jahren nahm die Entwicklung von synthetischen Methoden zur Herstellung von Amidacetalen und Imidoestern einen breiten Aufschwung. Bekannterweise zählen heute die Amidacetale und Imidoester zu den leicht  
20 zugänglichen Substanzklassen (G. Simchen, Methoden Org. Chem., 1985, E5/1, S. 1-192 (Houben-Weyl); N. Nakajima, M. Ubukata, Science of Synthesis 2005, Vol. 22, pp. 343-360, Thieme Chemistry Stuttgart).

25 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Aminen mittels katalytischer Hydrierung von Säureamidacetalen, Keten-N,O-acetalen und Säureesterimiden mit Wasserstoff zur Verfügung zu stellen.

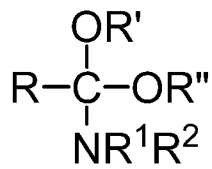
30 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Amidacetale, Keten-N,O-acetale und Esterimide unter sehr milden Bedingungen in Gegenwart von üblichen Hydrierkatalysatoren zu Aminen hydriert werden können. Dabei werden

unterschiedlichste funktionelle Gruppen toleriert, unter anderem bleiben Nitrile, Carboxyl- und Phosphon-Gruppen erhalten.

5 Die technische Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Aminen umfassend die folgenden Schritte:

a. Umsetzung eines

i. Amidacetals der allgemeinen Formel (I)



10 , wobei

R ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl, CN, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CF<sub>3</sub>;

15

R' und R'' unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl; und

20

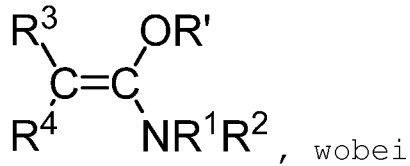
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl und (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl;

25

wobei auch aus jeweils zwei Resten ausgewählt aus R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R' und R'' gemeinsam eine (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylen-Brücke gebildet werden kann, so dass ein Ring mit insgesamt 4-11 Ringatomen entsteht; oder

ii. Keten-N,O-acetals der allgemeinen Formel (II)

30



R' ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl; und

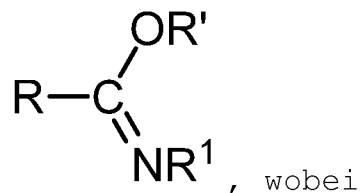
5 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl und (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl;

10 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl und (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl, CN, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl und CF<sub>3</sub>,

15 wobei auch aus jeweils zwei Resten ausgewählt aus R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R' gemeinsam eine (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylen-Brücke gebildet werden kann, so dass ein Ring mit insgesamt 3-11 Ringatomen entsteht;

oder

20 iii. Esterimids der allgemeinen Formel (III)



R' ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl;

25 R ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl,

(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl, CN, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CF<sub>3</sub>;

R<sup>1</sup> ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl;

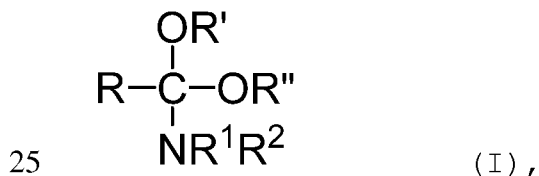
wobei auch aus jeweils zwei Resten ausgewählt aus R, R<sup>1</sup> und R' gemeinsam eine (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylen-Brücke gebildet werden kann, so dass ein Ring mit insgesamt 4-11 Ringatomen entsteht;

10

mit H<sub>2</sub> in Gegenwart eines Hydrierkatalysators, wobei Katalysator und Amidacetal oder Keten-N,O-acetal oder Esterimid in einem Mol-Verhältnis von 1:10 bis 1:100.000 eingesetzt werden und wobei ein Wasserstoffdruck von 0,1

15 bar bis 200 bar eingestellt wird und wobei eine Temperatur im Bereich von 0°C bis 250°C eingestellt wird.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff Amidacetal auf alle Arten von Amidacetalen der allgemeinen Formel (I), unabhängig davon, ob es Acetale von Mono- oder Diamiden, ob es cyclische Amidacetale oder acyclische Amidacetale sind.



25

wobei

R ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-

C<sub>14</sub>)-Aryl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl, CN, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CF<sub>3</sub>;

R' und R'' unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-

5 Heterocycloalkyl; und

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl und (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl;

10 wobei auch aus jeweils zwei Resten ausgewählt aus R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R' und R'' gemeinsam eine (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylen-Brücke gebildet werden kann, so dass ein Ring mit insgesamt 4-11 Ringatomen entsteht.

15 R ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Phenyl, Pyridyl, Naphthyl.

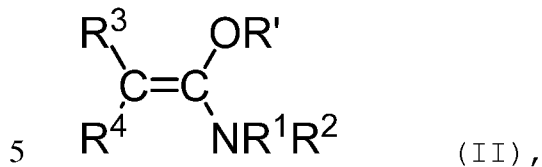
R' sind R'' bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend  
20 aus Methyl, Ethyl, Benzyl, 1,2-Ethylen;

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Butandi-1,4-yl, Pentandi-1,5-yl, Hexandi-1,6-yl und Phenyl.

25 Ein Ring wird bevorzugt zwischen den Resten R und R<sup>1</sup> oder R<sup>1</sup> und R' gebildet, wobei der Ring insgesamt bevorzugt 5, 6 oder 7 Ringatome aufweist. Bevorzugt gebildete Ringe sind Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Piperazin, Homopiperidin und Homopiperazin und deren Derivate.

30

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff Ketten-N,O-acetale auf Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



wobei

R' ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl; und  
 10 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl und (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl;

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der  
 15 Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl und (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl, CN, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl und CF<sub>3</sub>,

wobei auch aus jeweils zwei Resten ausgewählt aus R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>,  
 20 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R' gemeinsam eine (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylen-Brücke gebildet werden kann, so dass ein Ring mit insgesamt 3-11 Ringatomen entsteht.

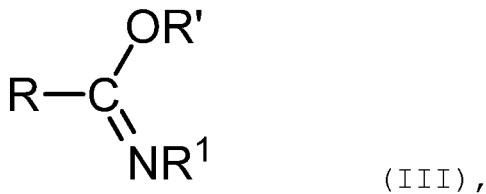
R' ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  
 25 Methyl und Ethyl;

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Butandi-1,4-yl, Pentandi-1,5-yl, Hexandi-1,6-yl und Phenyl.

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl, CN, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl und CF<sub>3</sub>.

Ein Ring wird bevorzugt zwischen den Resten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> oder  
 5 R<sup>1</sup> und R<sup>4</sup> oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gebildet, wobei der Ring insgesamt bevorzugt 5, 6 oder 7 Ringatome aufweist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff Esterimid auf Verbindungen der allgemeinen Formel  
 10 (III)



wobei

15 R' ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl;  
 R ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl  
 oder (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl, CN, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CONH-(C<sub>1</sub>-  
 20 C<sub>18</sub>)-Alkyl, CF<sub>3</sub>;  
 R<sup>1</sup> ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl;  
 wobei auch aus jeweils zwei Resten ausgewählt aus R, R<sup>1</sup> und  
 25 R' gemeinsam eine (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylen-Brücke gebildet werden kann, so dass ein Ring mit insgesamt 4-11 Ringatomen entsteht.

Der Begriff Esterimid im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst nicht die Hydrochloride der Esterimide.

- R ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Phenyl, Pyridyl, Naphthyl.
- 5 R' ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, und Benzyl;  
R<sup>1</sup> ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, n-Heptyl, n-Hexyl, n-Octyl, Benzyl und Phenyl.
- 10 Ein Ring wird bevorzugt zwischen den Resten R und R<sup>1</sup> oder R<sup>1</sup> und R' gebildet, wobei der Ring insgesamt bevorzugt 5, 6 oder 7 Ringatome aufweist.
- 15 Unter einem (C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>)-Alkylrest sind sowohl lineare als auch verzweigte Alkylreste mit 1 bis n C-Atomen zu verstehen. Bei verzweigten Alkylresten kann die Verzweigung an einem beliebigen Kohlenstoff-Atom auftreten.  
Bevorzugte (C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>)-Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl,  
20 iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl und n-Octadecyl.  
Der (C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>)-Alkylrest kann substituiert oder unsubstituiert sein.
- 25 Ein (C<sub>3</sub>-C<sub>n</sub>)-Cycloalkylrest bezeichnet ein mono-, bi- oder tricyclisches, aliphatisches System aus insgesamt 3 bis n C-Atomen, wobei jeder Ring drei-, vier-, fünf-, sechs- oder siebengliedrig sein kann. Bevorzugt sind (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-  
30 Cycloalkylreste. Besonders bevorzugte (C<sub>3</sub>-C<sub>n</sub>)-Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und 1-Adamantyl, 9-Fluorenyl.

Der (C<sub>3</sub>-C<sub>n</sub>)-Cycloalkylrest kann substituiert oder unsubstituiert sein.

Ein (C<sub>2</sub>-C<sub>n</sub>)-Heterocycloalkylrest bezeichnet ein mono-, bi-  
5 oder tricyclisches, aliphatisches System aus insgesamt 2 bis n C-Atomen, wobei jeder Ring drei-, vier-, fünf-, sechs- oder siebengliedrig sein kann, und wobei die Anzahl der Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe N, O, und S 1 oder 2 beträgt und die Heteroatome gleich oder verschieden  
10 sind. Bevorzugte Heterocycloalkylreste sind 2-, 3-Tetrahydrofuryl, 1-, 2-, 3-Pyrrolidinyl, 1-, 2-, 3-, 4-Piperidinyl, 1-, 2-Piperazinyl, 1-, 2-, 3-Morpholinyl, Tetrahydropyran-2 oder -3 und 2,3-Dihydrobenzothiophenyl-2 oder -3.

15 Der (C<sub>2</sub>-C<sub>n</sub>)-Heterocycloalkylrest kann substituiert oder unsubstituiert sein.

Ein (C<sub>6</sub>-C<sub>n</sub>)-Arylrest bezeichnet ein mono-, bi- und tricyclisches, aromatisches System mit 6 bis n C-Atomen,  
20 wobei jeder Ring jeweils fünf-, sechs- oder siebengliedrig sein kann. Bevorzugte (C<sub>6</sub>-C<sub>n</sub>)-Arylreste sind Phenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenantryl, Biphenyl.

Der (C<sub>6</sub>-C<sub>n</sub>)-Arylrest kann substituiert oder unsubstituiert sein.

25

Ein (C<sub>3</sub>-C<sub>n</sub>)-Heteroarylrest bezeichnet ein mono-, bi- oder tricyclisches, aromatisches System aus insgesamt 3 bis n C-Atomen, wobei jeder Ring jeweils fünf-, sechs- oder siebengliedrig sein kann, und wobei die Anzahl der  
30 Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe N, O, und S 1 oder 2 beträgt und die Heteroatome gleich oder verschieden sind. Bevorzugte (C<sub>2</sub>-C<sub>n</sub>)-Heteroarylreste sind 2-, 3-Furyl, 2-, 3-Pyrrolyl, 2-, 4-, 5-Imidazolyl, 2-, 3-Thienyl, 2-, 3-, 4-

Pyridyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-Indolyl, 3-, 4-, 5-Pyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6-Pyrimidinyl, Acridinyl, Chinolinyl, Phenantridinyl, Benzothienyl.

Der kann substituiert oder unsubstituiert sein.

5

Substituenten werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenen wie F, Cl, Br, I, und heteroatomhaltigen funktionellen Gruppen, die ein oder mehrere Atome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O, P, S, oder Si enthalten, wobei Einfach- und Mehrfachsubstitution möglich ist. Beispiele für heteroatomhaltige funktionelle Gruppen sind Carbonyl-, Carboxyl-, Sulphonat-, Phosphonat-, Hydroxyl-, Silyl-, Amino-, Ammoniumgruppen wie -OH,

15

-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyloxy

-COOH,

-NH({C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>}-Acyl),

-NH({C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>}-Acyloxy)

-N((C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkyl)({C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>}-Acyl),

20

-N({C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl)({C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>}-Acyl),

-N({C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aralkyl)({C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>}-Acyl),

-N({C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>}-Acyl)<sub>2</sub>,

-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>,

-NH({C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl)<sub>2</sub><sup>+</sup>,

25

-NH({C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl)<sub>2</sub><sup>+</sup>,

-NH({C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aralkyl)<sub>2</sub><sup>+</sup>,

-NH({C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl)({C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl)<sup>+</sup>,

-N({C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl)({C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl)<sup>+</sup>,

-N({C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl)<sub>2</sub>({C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl)<sup>+</sup>,

30

-O-C(=O)-O-{C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl,

-O-C(=O)-O-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl,

-O-C(=O)-O-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aralkyl,

-NH-C(=O)-O-{C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl,

- NH-C(=O)-O-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl,  
 -NH-C(=O)-O-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aralkyl,  
 -O-C(=O)-NH-{C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl,  
 -O-C(=O)-NH-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl,  
 5 -O-C(=O)-NH-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aralkyl,  
 -CN,  
 -SO<sub>2</sub>-O-{C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl,  
 -SO<sub>2</sub>-O-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl,  
 -SO<sub>2</sub>-O-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aralkyl,  
 10 -SO<sub>2</sub>-{C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl,  
 -SO<sub>2</sub>-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl,  
 -SO<sub>2</sub>-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aralkyl,  
 -SO-{C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl,  
 -SO-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl,  
 15 -SO-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aralkyl,  
 -Si({C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl)<sub>3</sub>,  
 -Si({C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl)<sub>3</sub>,  
 -Si({C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl)({C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl)<sub>2</sub>,  
 -Si({C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl)<sub>2</sub>({C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl),  
 20 -{C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Perfluoroalkyl,  
 -PO(O-{C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl)<sub>2</sub>,  
 -PO(O-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl)<sub>2</sub>,  
 -PO(O-{C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl)(O-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl),  
 -PO({C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl)<sub>2</sub>,  
 25 -PO({C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl)<sub>2</sub>,  
 -PO({C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl)({C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl).

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist (C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>)-Alkyloxy  
 definiert als lineare oder verzweigte (C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>)-Alkylgruppe  
 30 mit 1 bis n C-Atomen mit der Maßgabe, dass diese über ein  
 Sauerstoffatom an das diese Gruppe tragende Molekül  
 gebunden ist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist  $(C_1-C_n)$ -Acyl definiert als eine Gruppe mit der allgemeinen Struktur  $R-(C=O)-$  mit insgesamt 1 bis n Kohlenstoffatomen, wobei R ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus H,  $(C_1-C_{n-1})$ -  
5 Alkyl,  $(C_1-C_{n-1})$ -Alkenyl,  $(C_6-C_{n-1})$ -Aryl,  $(C_6-C_{n-1})$ -Heteroaryl und  $(C_2-C_{n-1})$ -Alkinyl.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist  $(C_1-C_n)$ -Acyloxy eine Gruppe mit der allgemeinen Struktur  $R'-(C=O)O-$  mit  
10 insgesamt 1 bis n Kohlenstoffatomen, wobei  $R'$  ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus H,  $(C_1-C_{n-1})$ -Alkyl,  $(C_1-C_{n-1})$ -Alkenyl,  $(C_6-C_{n-1})$ -Aryl,  $(C_6-C_{n-1})$ -Heteroaryl und  $(C_2-C_{n-1})$ -Alkinyl.

15 Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist  $(C_2-C_n)$ -Alkenyl definiert als lineare oder verzweigte  $(C_2-C_n)$ -Alkylgruppe mit 2 bis n Kohlenstoffatomen mit der Maßgabe, dass diese eine C-C-Doppelbindung aufweist.

20 Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist  $(C_2-C_n)$ -Alkinyl definiert als lineare oder verzweigte  $(C_2-C_n)$ -Alkylgruppe mit 2 bis n Kohlenstoffatomen mit der Maßgabe, dass diese eine C-C-Dreifachbindung aufweist.

25 Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet  $(C_6-C_n)$ -Aralkyl  
eine Gruppe, die sowohl eine Alkyl- als auch eine Arylgruppe  
enthält und in Summe 6 bis n Kohlenstoffatome aufweist. Die  
30 Aralkylgruppe kann über jedes ihrer Kohlenstoffatome an das diese Gruppe tragende Molekül gebunden sein. Eine  $(C_6-C_n)$ -Aralkylgruppe kann auch mit wenigstens einem Substituenten substituiert sein, wobei die Substituenten unabhängig

voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyloxy, -NH<sub>2</sub>, -NO, -NO<sub>2</sub>, NH(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, -OH, -CF<sub>3</sub>, -C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> (wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist), NH(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Acyl, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Acyl)<sub>2</sub>, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Acyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Acyloxy, -SO<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl, -SO<sub>2</sub>-(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl, -SO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl, -SO-(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl, -PO(O-{C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl)<sub>2</sub>, -PO(O-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl)<sub>2</sub>, -PO(O-{C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl)(O-{C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl), -PO({C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl)<sub>2</sub>, -PO({C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl)<sub>2</sub>, -PO({C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>}-Alkyl)({C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>}-Aryl).

Als Hydrierkatalysator können alle dem Fachmann für diesen Zweck in Frage kommenden Hydrierkatalysatoren ausgewählt werden. Bevorzugt werden solche Hydrierkatalysatoren eingesetzt, die mindestens ein aktives Metall enthalten. Bevorzugt ist das aktive Metall eines der Gruppen VII B und/oder VIII B des Periodensystems der Elemente, wobei Edelmetalle und Ni bevorzugt sind, insbesondere sind Ru, Rh, Pd, Pt, Re und Ni bevorzugt. Die Metalle können im Hydrierkatalysator entweder (a) als solche oder in Form von Oxiden oder (b) als Metallkomplexe vorliegen. In Fall (a) kann das Metall oder Metalloxid entweder auf einem Träger aufgebracht oder als Partikel eingesetzt werden. Das Trägermaterial ist nicht beschränkt, üblicherweise werden gewöhnliche Träger wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Eisenoxid, Magnesiumoxid, Zirkoniumdioxid, Kohlenstoff oder ähnliche dem Fachmann auf dem Gebiet der

- Hydrierung bekannte Träger eingesetzt. Der Gehalt an Metall oder Metalloxid auf dem Träger wird in einem Bereich von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators gewählt. Bevorzugt wird ein Gehalt von 1 bis 5 Gew.-% Metall oder Metalloxid auf dem Träger gewählt. Beispiele für derartige Hydrierkatalysatoren sind Pt/C, Pd/C, Rh/C, Ru/C, Pd/CaCO<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Re/C, Pt/Re/C, RuO<sub>2</sub>.
- In Fall (b) können die Metalle auch in Form von Metall-Komplexen als Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Metall-Komplexe der Metalle Rh, Ir oder Ru, wie z.B. der Wilkinson-Katalysator ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder [(dppb)Rh(cod)]BF<sub>4</sub>, [Ir(PCy<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)(cod)]PF<sub>6</sub>, [Cl<sub>2</sub>Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [(dppb)Ru(metallyl)<sub>2</sub>].
- Bevorzugt wird der Hydrierkatalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pd/C, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/CaCO<sub>3</sub>, Pt/C, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Re/C, Pt/Re/C und [(dppb)Rh(cod)]BF<sub>4</sub>. Besonders bevorzugt sind 5%Pd/C, 5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5%Pd/CaCO<sub>3</sub>, 5%Pt/C, 5%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und [(dppb)Rh(cod)]BF<sub>4</sub>.
- Die Menge des Hydrierkatalysators kann vom Fachmann frei gewählt werden, wobei das Mol-Verhältnis von Hydrierkatalysator zu Amidacetal oder Keten-N,O-acetal oder Esterimid in einem Bereich von 1:10 bis 1:100.000 liegt. Weiter bevorzugt ist ein Bereich von 1:20 bis 1:10.000, besonders bevorzugt ist ein Bereich von 1:50 bis 1:2.000.
- Der Wasserstoffdruck der Reaktion wird in einem Bereich von 0,1 bis 200 bar, vorzugsweise von 0,1 bis 100 bar, und besonders bevorzugt von 0,1 bis 60 bar eingestellt.
- Die Temperatur, die während der Reaktion einzustellen ist, kann vom Fachmann bestimmt werden und liegt üblicherweise in einem Bereich von 0°C bis 250°C. Sie sollte so hoch

sein, dass die anvisierte Reaktion in ausreichend schneller Zeit abläuft, doch möglichst so niedrig sein, dass das Nebenproduktspektrum bei der erfindungsgemäßen Reaktion so gering wie möglich gehalten werden kann. Bevorzugt wird  
5 eine Temperatur aus dem Bereich von 0°C bis 120°C eingestellt. Besonders bevorzugt wird eine Temperatur aus dem Bereich von 10°C bis 100°C eingestellt, ganz besonders bevorzugt wird eine Temperatur aus dem Bereich von 20°C bis 50°C eingestellt.

10

Prinzipiell ist der Fachmann frei in der Wahl des Lösungsmittels, das er in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzen möchte. Aufgrund der Tatsache, dass die Ausgangsstoffe häufig in flüssiger Form vorliegen, kann  
15 insofern auf den Einsatz eines Lösungsmittels auch verzichtet werden. Wenn jedoch der Einsatz von Lösungsmitteln in dem erfindungsgemäßen Verfahren gewünscht ist, ist es vorteilhaft, solche Lösungsmittel heranzuziehen, die die eingesetzten Komponenten der  
20 Reaktion entsprechend gut lösen und sich im Übrigen gegenüber der erfindungsgemäßen Reaktion als inert erweisen. Als solche kommen polare oder unpolare Lösungsmittel, insbesondere u.a. Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe, Ether, Ester und Alkohole in  
25 Betracht. Bevorzugt sind dabei Alkane, Halogenalkane, einwertige und mehrwertige Alkohole, cyclische und acyclische Ether, und Ester.

Bevorzugte Lösungsmittel sind solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexan, Heptan, Octan,  
30 Dimethylglykolether (DMGE), 1,4-Dioxan, Methyl-tert-butylether (MTBE), Tetrahydrofuran (THF), Essigsäureethylester, Essigsäureisopropyl-ester, Dibutylether, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat,

Dipropylcarbonat, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, Ethylenglycol, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan. Besonders bevorzugt sind Methanol und Ethanol.

- 5 Es ist vorteilhaft wasserfrei zu arbeiten, so dass bevorzugt wasserfreies Lösungsmittel eingesetzt wird.

Zur Herstellung von Amidacetalen, Keten-N,O-acetalen und Esterimiden können außerdem alle dem Fachmann für diesen  
10 Zweck in Frage kommenden Reaktionen ausgewählt werden. Amidacetale können z.B. durch den Austausch von Aminen und Acetalen generiert werden, während Esterimide z.B. durch Alkoholyse von Chloriminen generiert werden können.

- 15 Eine besondere Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aminen, wobei der Hydrierkatalysator mindestens ein aktives Metall enthält.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung ist ein  
20 Verfahren zur Herstellung von Aminen, wobei der Hydrierkatalysator mindestens ein aktives Metall der Gruppe VII B und/oder VIII B des Periodensystems der Elemente enthält.

- 25 Eine besondere Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aminen, wobei die Umsetzung in einem Lösungsmittel durchgeführt wird.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung ist ein  
30 Verfahren zur Herstellung von Aminen, wobei das Lösungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Kohlenwasserstoffen, Chlorkohlenwasserstoffen, Ethern, Estern und Alkoholen.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aminen, wobei wasserfreies Lösungsmittel eingesetzt wird.

5

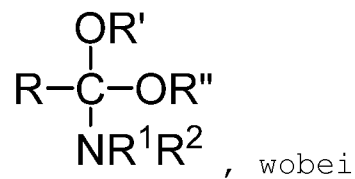
Eine weitere besondere Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aminen, wobei die Umsetzung ohne Lösungsmittel durchgeführt wird.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Amin erhältlich durch ein Verfahren umfassend die folgenden Schritte:

a. Umsetzung eines

i. Amidacetals der allgemeinen Formel (I),

15



20

R ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl, CN, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CF<sub>3</sub>;

25

R' und R'' unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl;

und

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>)-

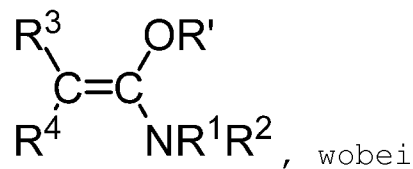
Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl und (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl;

wobei auch aus jeweils zwei Resten ausgewählt aus R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R' und R''

5 gemeinsam eine (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylen-Brücke gebildet werden kann, so dass ein Ring mit insgesamt 4-11 Ringatomen entsteht;

oder

10 ii. Keten-N,O-acetals der allgemeinen Formel (II),



15 R' ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl; und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl und (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl;

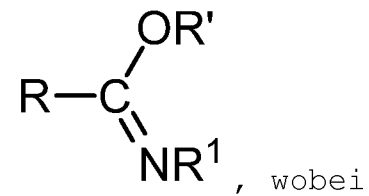
20 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl und (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl, CN, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl und CF<sub>3</sub>,

30 wobei auch aus jeweils zwei Resten ausgewählt aus R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R'

gemeinsam eine (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylen-Brücke gebildet werden kann, so dass ein Ring mit insgesamt 3-11 Ringatomen entsteht;  
oder

5

iii. Esterimids der allgemeinen Formel (III)



10

R' ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl;

15

R ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl, CN, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CF<sub>3</sub>;

20

R<sup>1</sup> ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl;

25

wobei auch aus jeweils zwei Resten ausgewählt aus R, R<sup>1</sup> und R' gemeinsam eine (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylen-Brücke gebildet werden kann, so dass ein Ring mit insgesamt 4-11 Ringatomen entsteht;

mit H<sub>2</sub> in Gegenwart eines Hydrierkatalysators, wobei Katalysator und Amidacetal oder Keten-N,O-acetal oder Esterimid in einem Mol-Verhältnis von 1:10 bis 1:100.000 eingesetzt werden und wobei ein Wasserstoffdruck von 0,1

30

bar bis 200 bar eingestellt wird und wobei eine Temperatur im Bereich von 0°C bis 250°C eingestellt wird.

Bevorzugte Reaktionsbedingungen bei der Hydrierung können  
5 Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1: Bevorzugte Reaktionsbedingungen bei der Hydrierung.

Druck	Temperatur	Hydrier- katalysator	Lösungsmittel	Mol- Verhältnis Katalysator : Edukt
0,1- 200	0°C-250°C	[a]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 200	0°C-250°C	[a]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 200	0°C-120°C	[a]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 200	0°C-120°C	[a]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 200	10°C-100°C	[a]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 200	10°C-100°C	[a]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 100	0°C-250°C	[a]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 100	0°C-250°C	[a]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 100	0°C-120°C	[a]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 100	0°C-120°C	[a]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 100	10°C-100°C	[a]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 100	10°C-100°C	[a]	nein	1:10- 1:100.000
0,1-60	0°C-250°C	[a]	ja	1:10- 1:100.000
0,1-60	0°C-250°C	[a]	nein	1:10- 1:100.000

0,1-60	0°C-120°C	[a]	ja	1:10- 1:100.000
0,1-60	0°C-120°C	[a]	nein	1:10- 1:100.000
0,1-60	10°C-100°C	[a]	ja	1:10- 1:100.000
0,1-60	10°C-100°C	[a]	nein	1:10- 1:100.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°C-50°C	[a]	ja	1:10- 1:100.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°-50°C	[a]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 200	0°C-250°C	[b]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 200	0°C-250°C	[b]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 200	0°C-120°C	[b]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 200	0°C-120°C	[b]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 200	10°C-100°C	[b]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 200	10°C-100°C	[b]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 100	0°C-250°C	[b]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 100	0°C-250°C	[b]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 100	0°C-120°C	[b]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 100	0°C-120°C	[b]	nein	1:10- 1:100.000

0,1- 100	10°C-100°C	[b]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 100	10°C-100°C	[b]	nein	1:10- 1:100.000
0,1-60	0°C-250°C	[b]	ja	1:10- 1:100.000
0,1-60	0°C-250°C	[b]	nein	1:10- 1:100.000
0,1-60	0°C-120°C	[b]	ja	1:10- 1:100.000
0,1-60	0°C-120°C	[b]	nein	1:10- 1:100.000
0,1-60	10°C-100°C	[b]	ja	1:10- 1:100.000
0,1-60	10°C-100°C	[b]	nein	1:10- 1:100.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°C-50°C	[b]	ja	1:10- 1:100.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°-50°C	[b]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 200	0°C-250°C	[c]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 200	0°C-250°C	[c]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 200	0°C-120°C	[c]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 200	0°C-120°C	[c]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 200	10°C-100°C	[c]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 200	10°C-100°C	[c]	nein	1:10- 1:100.000

0,1- 100	0°C-250°C	[c]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 100	0°C-250°C	[c]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 100	0°C-120°C	[c]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 100	0°C-120°C	[c]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 100	10°C-100°C	[c]	ja	1:10- 1:100.000
0,1- 100	10°C-100°C	[c]	nein	1:10- 1:100.000
0,1-60	0°C-250°C	[c]	ja	1:10- 1:100.000
0,1-60	0°C-250°C	[c]	nein	1:10- 1:100.000
0,1-60	0°C-120°C	[c]	ja	1:10- 1:100.000
0,1-60	0°C-120°C	[c]	nein	1:10- 1:100.000
0,1-60	10°C-100°C	[c]	ja	1:10- 1:100.000
0,1-60	10°C-100°C	[c]	nein	1:10- 1:100.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°C-50°C	[c]	ja	1:10- 1:100.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°-50°C	[c]	nein	1:10- 1:100.000
0,1- 200	0°C-250°C	[a]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 200	0°C-250°C	[a]	nein	1:20-1:10.000

0,1- 200	0°C-120°C	[a]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 200	0°C-120°C	[a]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 200	10°C-100°C	[a]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 200	10°C-100°C	[a]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 100	0°C-250°C	[a]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 100	0°C-250°C	[a]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 100	0°C-120°C	[a]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 100	0°C-120°C	[a]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 100	10°C-100°C	[a]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 100	10°C-100°C	[a]	nein	1:20-1:10.000
0,1-60	0°C-250°C	[a]	ja	1:20-1:10.000
0,1-60	0°C-250°C	[a]	nein	1:20-1:10.000
0,1-60	0°C-120°C	[a]	ja	1:20-1:10.000
0,1-60	0°C-120°C	[a]	nein	1:20-1:10.000
0,1-60	10°C-100°C	[a]	ja	1:20-1:10.000
0,1-60	10°C-100°C	[a]	nein	1:20-1:10.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°C-50°C	[a]	ja	1:20-1:10.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°C-50°C	[a]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 200	0°C-250°C	[b]	ja	1:20-1:10.000

0,1- 200	0°C-250°C	[b]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 200	0°C-120°C	[b]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 200	0°C-120°C	[b]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 200	10°C-100°C	[b]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 200	10°C-100°C	[b]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 100	0°C-250°C	[b]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 100	0°C-250°C	[b]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 100	0°C-120°C	[b]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 100	0°C-120°C	[b]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 100	10°C-100°C	[b]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 100	10°C-100°C	[b]	nein	1:20-1:10.000
0,1-60	0°C-250°C	[b]	ja	1:20-1:10.000
0,1-60	0°C-250°C	[b]	nein	1:20-1:10.000
0,1-60	0°C-120°C	[b]	ja	1:20-1:10.000
0,1-60	0°C-120°C	[b]	nein	1:20-1:10.000
0,1-60	10°C-100°C	[b]	ja	1:20-1:10.000
0,1-60	10°C-100°C	[b]	nein	1:20-1:10.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°C-50°C	[b]	ja	1:20-1:10.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°-50°C	[b]	nein	1:20-1:10.000

0,1- 200	0°C-250°C	[c]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 200	0°C-250°C	[c]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 200	0°C-120°C	[c]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 200	0°C-120°C	[c]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 200	10°C-100°C	[c]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 200	10°C-100°C	[c]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 100	0°C-250°C	[c]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 100	0°C-250°C	[c]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 100	0°C-120°C	[c]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 100	0°C-120°C	[c]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 100	10°C-100°C	[c]	ja	1:20-1:10.000
0,1- 100	10°C-100°C	[c]	nein	1:20-1:10.000
0,1-60	0°C-250°C	[c]	ja	1:20-1:10.000
0,1-60	0°C-250°C	[c]	nein	1:20-1:10.000
0,1-60	0°C-120°C	[c]	ja	1:20-1:10.000
0,1-60	0°C-120°C	[c]	nein	1:20-1:10.000
0,1-60	10°C-100°C	[c]	ja	1:20-1:10.000
0,1-60	10°C-100°C	[c]	nein	1:20-1:10.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°C-50°C	[c]	ja	1:20-1:10.000

40 bar H <sub>2</sub>	20°-50°C	[c]	nein	1:20-1:10.000
0,1- 200	0°C-250°C	[a]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 200	0°C-250°C	[a]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 200	0°C-120°C	[a]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 200	0°C-120°C	[a]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 200	10°C-100°C	[a]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 200	10°C-100°C	[a]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 100	0°C-250°C	[a]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 100	0°C-250°C	[a]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 100	0°C-120°C	[a]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 100	0°C-120°C	[a]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 100	10°C-100°C	[a]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 100	10°C-100°C	[a]	nein	1:50-1:2.000
0,1-60	0°C-250°C	[a]	ja	1:50-1:2.000
0,1-60	0°C-250°C	[a]	nein	1:50-1:2.000
0,1-60	0°C-120°C	[a]	ja	1:50-1:2.000
0,1-60	0°C-120°C	[a]	nein	1:50-1:2.000
0,1-60	10°C-100°C	[a]	ja	1:50-1:2.000
0,1-60	10°C-100°C	[a]	nein	1:50-1:2.000

40 bar H <sub>2</sub>	20°C-50°C	[a]	ja	1:50-1:2.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°-50°C	[a]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 200	0°C-250°C	[b]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 200	0°C-250°C	[b]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 200	0°C-120°C	[b]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 200	0°C-120°C	[b]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 200	10°C-100°C	[b]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 200	10°C-100°C	[b]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 100	0°C-250°C	[b]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 100	0°C-250°C	[b]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 100	0°C-120°C	[b]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 100	0°C-120°C	[b]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 100	10°C-100°C	[b]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 100	10°C-100°C	[b]	nein	1:50-1:2.000
0,1-60	0°C-250°C	[b]	ja	1:50-1:2.000
0,1-60	0°C-250°C	[b]	nein	1:50-1:2.000
0,1-60	0°C-120°C	[b]	ja	1:50-1:2.000
0,1-60	0°C-120°C	[b]	nein	1:50-1:2.000
0,1-60	10°C-100°C	[b]	ja	1:50-1:2.000

0,1-60	10°C-100°C	[b]	nein	1:50-1:2.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°C-50°C	[b]	ja	1:50-1:2.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°-50°C	[b]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 200	0°C-250°C	[c]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 200	0°C-250°C	[c]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 200	0°C-120°C	[c]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 200	0°C-120°C	[c]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 200	10°C-100°C	[c]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 200	10°C-100°C	[c]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 100	0°C-250°C	[c]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 100	0°C-250°C	[c]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 100	0°C-120°C	[c]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 100	0°C-120°C	[c]	nein	1:50-1:2.000
0,1- 100	10°C-100°C	[c]	ja	1:50-1:2.000
0,1- 100	10°C-100°C	[c]	nein	1:50-1:2.000
0,1-60	0°C-250°C	[c]	ja	1:50-1:2.000
0,1-60	0°C-250°C	[c]	nein	1:50-1:2.000
0,1-60	0°C-120°C	[c]	ja	1:50-1:2.000
0,1-60	0°C-120°C	[c]	nein	1:50-1:2.000

0,1-60	10°C-100°C	[c]	ja	1:50-1:2.000
0,1-60	10°C-100°C	[c]	nein	1:50-1:2.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°C-50°C	[c]	ja	1:50-1:2.000
40 bar H <sub>2</sub>	20°-50°C	[c]	nein	1:50-1:2.000

[a] = Hydrierkatalysator mit mindestens einem aktiven Metall der Gruppe VII B und/oder VIII B des Periodensystems der Elemente

[b] = Pd/C, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/CaCO<sub>3</sub>, Pt/C, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Re/C, Pt/Re/C oder [(dppb)Rh(cod)]BF<sub>4</sub>

[c] = 5%Pd/C, 5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5%Pd/CaCO<sub>3</sub>, 5%Pt/C, 5%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder [(dppb)Rh(cod)]BF<sub>4</sub>

5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geht man im Allgemeinen  
so vor, dass man in einem Autoklaven das Amidacetal oder  
Esterimid oder Keten-N,O-acetal und den Hydrierkatalysator  
in dem genannten Mol-Verhältnis mit einer geeigneten Menge  
Lösungsmittel vermischt. Anschließend wird der Autoklav  
10 mehrmals mit Wasserstoff gespült und die Mischung bei  
geeignetem Druck hydriert. Nachdem der Wasserstoffdruck  
abgelassen wurde, wird die Reaktionsmischung abfiltriert  
und das Filtrat nach dem Fachmann bekannten Verfahren  
aufgearbeitet.

15

## 5 Ausführungsbeispiele

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken.

### 10 Beispiel 1 (Wiederholung des Versuchs 1 aus der Patentschrift DE-604277 (1934)):

In einem 300 ml Autoklav wird Benzyliminoethylether Hydrochlorid (37 g, 0.2 mol) in 30 mL gekühltem absolutem Ethanol suspendiert und nach Zugabe von 0.5 g Platinoxid  
15 (Adams)-Katalysator mit Wasserstoff gespült, anschließend wurden 40 bar Wasserstoff aufgepresst und bei 30°C und konstantem Druck 12 Stunden gerührt. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der  
20 Produkt wird mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet, das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, und der Rückstand wird mittels GC-MS und NMR Spektroskopie analysiert. Das Gemisch besteht aus 2% Benzylamin, 21 % (Cyclohexylmethyl)amin und  
25 77% Di-(cyclohexylmethyl)amin.

### Beispiele 2-19:

In einem 10 ml Autoklav wird ein Amidacetal (5mmol) in 5mL absolutem Methanol gelöst, nach Zugabe von 1 mol%  
30 Katalysator wird mit Wasserstoff gespült. Anschließend werden 40 bar Wasserstoff aufgepresst, und es wird bei 25°C und konstantem Druck gerührt, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr zu erkennen ist (1-2 h). Die Reaktionslösung wird nach Abfiltrieren vom Katalysator mit 10 ml 1M HCl Lösung in  
35 Methanol versetzt, das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand wird mit Ether

5 versetzt. Das feste Amin-hydrochlorid wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

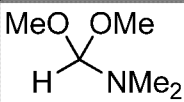
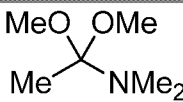
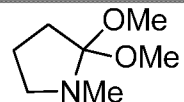
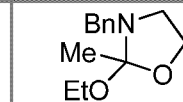
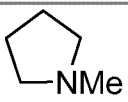
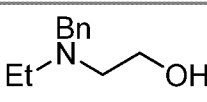
Beispiele 20-25:

In einem Autoklav wird 2-Ethoxy-2-methyl-3-benzyl-oxazolidin (5.55 g, 25 mmol) in 25mL absolutem Ethanol  
 10 gelöst und nach Zugabe von 1 mol% Katalysator mit Wasserstoff gespült. Anschließend werden 40 bar Wasserstoff aufgedrückt, und es wird bei 25°C und konstantem Druck gerührt, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr zu erkennen ist (2-3 h). Nach Abtrennen vom Katalysator und Destillieren  
 15 erhält man N-Benzyl-2-(ethylamino)ethanol: Kp 63°C/0.03 mbar; Rf = 0.33 in Ethylacetat; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.33-7.37 (m, 4H), 7.27-7.30 (m, 1H), 3.66 (s, 2H), 3.60 (t, J = 5.4, 2H), 2.96 (br. s, OH), 2.69 (t, J = 5.4, 2H), 2.61 (q, J = 7.2, 2H), 1.10 (t, J = 7.2, 3H).

20

Die eingesetzten Katalysatoren und Ausbeuten der Beispiele 2-25 können Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2: Ausbeuten der Beispiele 2-25.

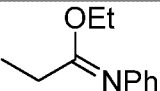
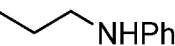
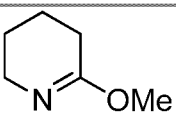
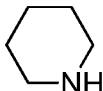
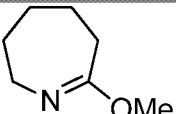
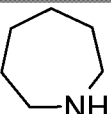
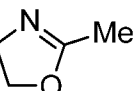
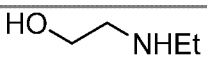
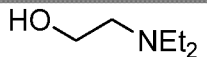
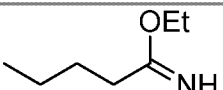
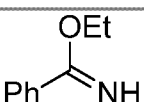
Beispiele	2-7	8-13	14-19	20-25
Amidacetal				
Amin	NMe <sub>3</sub>	EtNMe <sub>2</sub>		
5%Pd/C	60 %	84 %	74 %	80 %
5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 %	99 %	64 %	50 %
5%Pd/CaCO <sub>3</sub>	74 %	93 %	69 %	40 %
5%Pt/C	78 %	82 %	99 %	82 %
5%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83 %	80 %	76 %	22 %
[(dppb)Rh(cod)]BF <sub>4</sub>	96 %	97 %	95 %	97 %

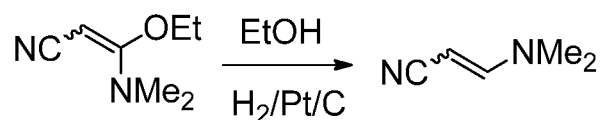
5 Beispiele 26-31:

In einem Autoklav wird ein Esterimid (25 mmol) in 25 mL absolutem Methanol oder Ethanol gelöst und nach Zugabe von 5% Pt/C (975 mg, 1 mol%) mit Wasserstoff gespült.

Anschließend werden 40 bar Wasserstoff aufgepresst, und es wird bei 25°C und konstantem Druck 16 Stunden gerührt. Nach Abtrennen vom Katalysator wird das Filtrat destilliert. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten können Tabelle 3 entnommen werden.

15 Tabelle 3: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Beispiele 26-31.

Beispiel	Esterimid	Produkt	Lösemittel	Ausbeute, %
26			EtOH	86
27			MeOH	84
28			MeOH	85
29			-	60
			-	19
30		$(C_5H_{11})_2NH$	EtOH	88
31		$Bn_2NH$	EtOH	85

Beispiel 32:

5

In einem Autoklav wird 2-Dimethylamino-2-ethoxy-1-cyanoethylen (7 g, 50 mmol) in 20 mL absolutem Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 5% Pt/C (975 mg, 0.5mol%) wird der Autoklav mit Wasserstoff gespült, anschließend werden 40  
10 bar Wasserstoff aufgepresst, und es wird bei 50°C und konstantem Druck 16 Stunden gerührt. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in Diethylether aufgenommen, mit konzentrierter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach  
15 Destillieren erhält man 3.1 g (65%) von 3-(Dimethylamino)acrylonitril; K<sub>p</sub> = 66°C/0.1mbar, <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (bevorzugte isomer) δ6.95 (d, J = 13.6, 1H), 3.70 (d, J = 13.5, 1H), 2.86 (br. s, 6H).

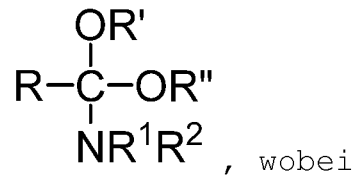
20

## 5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aminen umfassend die folgenden Schritte:

a. Umsetzung eines

10 i. Amidacetals der allgemeinen Formel (I),



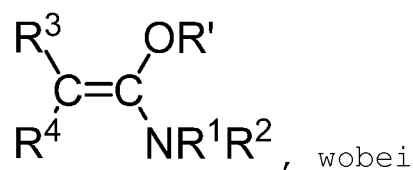
15 R ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl, CN, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CF<sub>3</sub>;

20 R' und R'' unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl; und

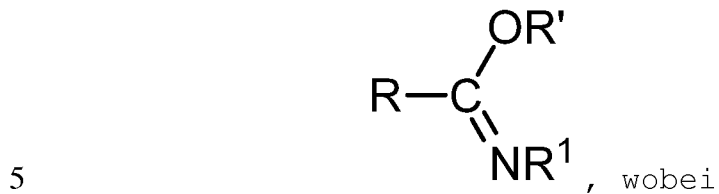
25 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl und (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl;

30 wobei auch aus jeweils zwei Resten ausgewählt aus R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R' und R'' gemeinsam eine (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylen-Brücke gebildet werden kann, so dass ein Ring mit insgesamt 4-11 Ringatomen entsteht; oder

- 5 ii. Keten-N,O-acetals der allgemeinen Formel (II),



- 10 R' ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl; und
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl und (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl;
- 15 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl und (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl, CN, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl und CF<sub>3</sub>,
- 20 wobei auch aus jeweils zwei Resten ausgewählt aus R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R' gemeinsam eine (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylen-Brücke gebildet werden kann, so dass ein Ring mit insgesamt 3-11 Ringatomen entsteht;
- 25 oder
- 30 iii. Esterimids der allgemeinen Formel (III)



- 10 R' ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl;
- 10 R ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl, CN, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, CF<sub>3</sub>;
- 15 R<sup>1</sup> ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>)-Heterocycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>)-Heteroaryl;
- 20 wobei auch aus jeweils zwei Resten ausgewählt aus R, R<sup>1</sup> und R' gemeinsam eine (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylen-Brücke gebildet werden kann, so dass ein Ring mit insgesamt 4-11 Ringatomen entsteht;
- 25 mit H<sub>2</sub> in Gegenwart eines Hydrierkatalysators, wobei Katalysator und Amidacetal oder Keten-N,O-acetal oder Esterimid in einem Mol-Verhältnis von 1:10 bis 1:100.000 eingesetzt werden und wobei ein Wasserstoffdruck von 0,1 bar bis 200 bar eingestellt wird und wobei eine Temperatur im
- 30 Bereich von 0°C bis 250°C eingestellt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Hydrierkatalysator mindestens ein aktives Metall enthält.

5

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei das aktive Metall ein Metall der Gruppe VII B und/oder VIII B des Periodensystems der Elemente ist.

10

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-3, wobei die Umsetzung in einem Lösungsmittel durchgeführt wird.

15

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei das Lösungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Kohlenwasserstoffen, Chlorkohlenwasserstoffen, Ethern, Estern und Alkoholen.

20

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei wasserfreies Lösungsmittel eingesetzt wird.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-3, wobei die Umsetzung ohne Lösungsmittel durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/072109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C07C209/52 C07C209/68 C07C213/00 C07D295/023 C07D295/027  
 C07D295/03 C07B43/04 C07C253/30  
 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 C07D C07B

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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 604 277 C (KOHLENTECHNIK GMBH) 18 October 1934 (1934-10-18) cited in the application the whole document	1-7
A	MARIO STEIN ET AL: "Catalytic Hydrogenation of Amides to Amines under Mild Conditions", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 52, no. 8, 18 February 2013 (2013-02-18), pages 2231-2234, XP055107456, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201207803 cited in the application the whole document	1-7
	----- -/--	

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  16 December 2014	Date of mailing of the international search report  23/12/2014
---	--

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  Zervas, Brigitte
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/072109

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>SASHIDA H ET AL: "STUDIES ON DIAZEPINES. XXIX.1) SYNTHESIS OF 3H- AND 5H-1,4-BENZODIAZEPINES FROM 3-AZIDOQUINOLINES", CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN, PHARMACEUTICAL SOCIETY OF JAPAN, JP, vol. 10, no. 35, 1 January 1987 (1987-01-01), pages 4110-4116, XP001084322, ISSN: 0009-2363 Seite 4111, Reaktionsschema 2; Seite 4112, Reaktionsschema 5; Seite 4115, Zeile 3 - Zeile 21</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/072109

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 604277	C	18-10-1934	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C07C209/52	C07C209/68	C07C213/00	C07D295/023	C07D295/027
	C07D295/03	C07B43/04	C07C253/30		
ADD.					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)					
C07C C07D C07B					
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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
X	DE 604 277 C (KOHLENTECHNIK GMBH) 18. Oktober 1934 (1934-10-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-7			
A	MARIO STEIN ET AL: "Catalytic Hydrogenation of Amides to Amines under Mild Conditions", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, Bd. 52, Nr. 8, 18. Februar 2013 (2013-02-18), Seiten 2231-2234, XP055107456, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201207803 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-7			
	----- -/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts			
16. Dezember 2014		23/12/2014			
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  Zervas, Brigitte			

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>SASHIDA H ET AL: "STUDIES ON DIAZEPINES. XXIX.1) SYNTHESIS OF 3H- AND 5H-1,4-BENZODIAZEPINES FROM 3-AZIDOQUINOLINES", CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN, PHARMACEUTICAL SOCIETY OF JAPAN, JP, Bd. 10, Nr. 35, 1. Januar 1987 (1987-01-01), Seiten 4110-4116, XP001084322, ISSN: 0009-2363 Seite 4111, Reaktionsschema 2; Seite 4112, Reaktionsschema 5; Seite 4115, Zeile 3 - Zeile 21</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/072109

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 604277	C	18-10-1934	KEINE