

(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
28. Januar 2010 (28.01.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/009994 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 211/36 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/058887
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juli 2009 (13.07.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
08161177.4 25. Juli 2008 (25.07.2008) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ERNST, Martin** [DE/DE]; Alte Eppelheimer Straße 30, 69115 Heidelberg (DE). **DAHMEN, Kirsten** [DE/DE]; Herzogstr. 1, 67251 Freinsheim (DE). **OFTRING, Alfred** [DE/DE]; Im Röhricht 49, 67098 Bad Dürkheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: 3-AMINOMETHYL-1-CYCLOHEXYLAMINE, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: 3-AMINOMETHYL-1-CYCLOHEXYLAMIN UND EIN VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to 3-aminomethyl-1-cyclohexylamine and a method for the production thereof by a) reacting cyclohexenone with hydrogen cyanide in the presence of a basic catalyst, b) reacting the cyclohexanone nitrile obtained in step a) with ammonia in the presence of an imine-forming catalyst, and c) reacting the reaction mixture that is obtained in step b) and contains 3-cyanocyclohexylimine with hydrogen and ammonia on hydrogenation catalysts. The invention further relates to the use of 3-aminomethyl-1-cyclohexylamine as a curing agent for epoxy resins, as an intermediate product when producing diisocyanates, as an initiator entity when producing polyetherols, and/or as a monomer for producing polyamides.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung durch a) Umsetzung von Cyclohexanon mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines basischen Katalysators, b) durch Umsetzung des in Stufe a) erhaltenen Cyclohexanonnitrils mit Ammoniak in Gegenwart eines Iminbildungskatalysators, und c) Umsetzung des in Stufe b) erhaltenen 3-Cyanocyclohexylimin-haltigen Reaktionsgemisches mit Wasserstoff und Ammoniak an Hydrierkatalysatoren. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin als Härter für Epoxyharze, als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Diisocyanaten, als Starter bei der Herstellung von Polyetherolen und/oder als Monomer für die Polyamidherstellung.



WO 2010/009994 A2

3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin und ein Verfahren zu dessen Herstellung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin (Aminomethylcyclohexylamin, AMCHA) sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung durch a) Umsetzung von Cyclohexenon mit Cyanwasserstoff, b) anschließender Umsetzung des in Stufe a) erhaltenen Cyclohexanonitrils mit Ammoniak in Gegenwart eines Iminbildungskatalysators und c) nachfolgender Umsetzung des in Stufe b) erhaltenen 3-Cyanocyclohexyl-
- 10 imin-haltigen Reaktionsgemisches mit Wasserstoff und Ammoniak an Hydrierkatalysatoren.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin.

- 15 Cycloaliphatische Diamine finden als Härter bei Epoxyharzen, als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Diisocyanaten - die bei der Herstellung von Polyurethanen eine wichtige Rolle spielen -, als Starter bei der Herstellung von Polyetherolen sowie als Monomere für die Polyamidherstellung Verwendung.

- 20 Die Struktur des eingesetzten Diamins kann die Eigenschaften der aus den Diaminen hergestellten Polymermaterialien, wie Wetterbeständigkeit, Hydrolysebeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Lichtbeständigkeit, elektrische sowie mechanische Eigenschaften beeinflussen. Sie kann aber auch einen Einfluss auf die Verarbeitung der Diamine zu den entsprechenden Polymermaterialien- beispielsweise der Aushärtung
- 25 von Epoxyharzen - ausüben.

- Industriell eingesetzte cycloaliphatische Diamine sind beispielsweise Isophorondiamin (IPDA), Bis(4-aminocyclohexyl)methan (PACM) und 1,2-Diaminocyclohexan (DACH). PACM und DACH können durch Hydrierung der entsprechenden aromatischen Verbindungen, wie 4,4'-Diaminodiphenylmethan bzw. o-Phenylendiamin, synthetisiert werden. DACH fällt weiterhin als Nebenprodukt in der Hexamethyldiamin-Produktion an.
- 30

Bei DACH und PACM sind beide Aminogruppen direkt am aliphatischen Ring substituiert und weisen somit die gleiche, oder zumindest eine ähnliche Reaktivität auf.

- 35 Für gewisse Anwendungen und Eigenschaften kann es vorteilhaft sein, wenn die beiden Aminogruppen des Diamins eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen, da hierdurch das Verarbeitungs- und Aushärtungsverhalten beeinflusst wird. Beispielsweise sitzt bei IPDA eine Aminogruppe direkt am aliphatischen Ring während die andere Aminogruppe über eine Methylenbrücke mit dem aliphatischen Ring verknüpft ist. IPDA
- 40 wird in der Regel durch Addition von Cyanwasserstoff an Isophoron zu Isophoronitril und anschließender Hydrierung in Gegenwart von Ammoniak zu IPDA hergestellt.

In EP-A1-0394058 werden ebenfalls cycloaliphatische Diamine mit unterschiedlich reaktiven Aminogruppen offenbart. Durch Nitrierung von Alkylphenylketonen werden Nitrophenylalkylketone erhalten, welche in Gegenwart von Wasserstoff und Ammoniak zu (Aminophenyl)alkylaminen umgesetzt werden. Diese werden anschließend zu den entsprechenden (Aminocyclohexyl)alkylaminen reduziert. Die Ausbeute in der letzten Hydrierstufe liegt ungefähr bei 80 bis 90%.

In EP-A1-0895984 wird die Herstellung von cycloaliphatischen Diaminen mit Aminogruppen unterschiedlicher Reaktivität durch reduktive Aminierung von alkylsubstituierten 3-Formylcycloalkanonen beschrieben. Alkylsubstituierte 3-Formylcycloalkanone sind wiederum durch Umsetzung von alkylsubstituierten Cycloalkanonen und Formaldehyd erhältlich. Ausgehend von den eingesetzten Cycloalkanonen liegt die Ausbeute an alkylsubstituierten, cycloaliphatischen Diaminen im Bereich von 50 bis 60%.

Sowohl IPDA, als auch die in EP-A-0394058 offenbarten (Aminocyclohexyl)alkylamine sowie die in EP-A1-0895984 offenbarten alkylsubstituierten cycloaliphatischen Diamine weisen einen oder mehrere Alkylsubstituenten auf.

Für viele Anwendungen kann es von Vorteil sein, ein cycloaliphatisches Diamin ohne Alkyl-Verzweigungen einzusetzen.

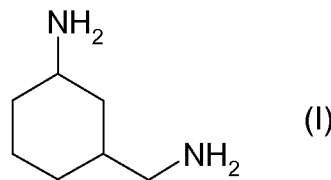
Beispielsweise werden beim Einsatz von Diaminen als Härter bei Epoxyharzen, als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Polyurethanen, als Starter bei der Herstellung von Polyetherolen sowie als Monomer für die Polyamidherstellung, aufgrund der vielfältigen Anforderungen und der unterschiedlichen Einsatzgebiete eine Variation an verschiedenen Grundbausteinen benötigt, um gezielt Eigenschaften, wie Wetterbeständigkeit, Hydrolysebeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Lichtbeständigkeit, elektrische sowie mechanische Eigenschaften, einstellen und beeinflussen zu können.

Insbesondere sollten im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein cycloaliphatisches Diamin zur Verfügung gestellt werden, das eine im Vergleich zu IPDA unterschiedliche Viskosität bzw. Löslichkeit aufweist und somit ein anderes Phasenverhalten zu anderen Epoxyharzkomponenten, beispielsweise Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA), aufzeigt, da hierdurch eine höhere Flexibilität bei der Formulierung von Epoxyharzen ermöglicht wird.

Weiterhin sollte mit dieser Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin (AMCHA) zur Verfügung gestellt werden, das es ermöglicht hohe Raum-Zeit-Ausbeuten zu erzielen und das Isomerenverhältnis von cis-Aminomethylcyclohexylamin und trans-Aminomethylcyclohexylamin durch Steuerung der Reaktionsbedingungen innerhalb bestimmter Grenzen zu beeinflussen, da sich die Isomere hinsichtlich ihrer Reaktivitäten unterscheiden. Insbesondere sollte dieses Verfahren ermöglichen ein hohes Verhältnis von cis- zu trans-Isomeren (CTV) zu erzielen.

Zudem sollte ein Verfahren zur Herstellung von AMCHA zur Verfügung gestellt werden, bei dem nur wenig Nebenprodukte gebildet werden, die schwer aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen sind, beispielsweise die Bildung von Dimeren, die bei der reduktiven Aminierung durch Kopplung von zwei Nitril- oder Ketogruppen unterschiedlicher Moleküle entstehen können. Insbesondere sollte ein hoher Nitrilumsatz bzw. Sättigungsgrad des Reaktionsproduktes erzielt werden, da Nitrilamine oder Aminoimine die Eigenschaften der polymeren Materialien verschlechtern und C-C-Doppelbindungen die Farbechtheit beeinträchtigen können. Teilgesättigte Verbindungen sind in der Regel zudem nur schwer vom gesättigten Reaktionsprodukt abzutrennen. Weiterhin sollte eine hohe Verfahrenökonomie durch Erzielung hoher Ausbeuten und Selektivitäten erreicht werden.

Demgemäß wurde die Verbindung 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin der Formel (I)



gefunden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin durch

- a) Umsetzung von Cyclohexenon mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines basischen Katalysators,
- b) Umsetzung des in Stufe a) erhaltenen Cyclohexanonnitrils mit Ammoniak in Gegenwart eines Iminbildungskatalysators, und
- c) Umsetzung des in Stufe b) erhaltenen 3-Cyanocyclohexylimin-haltigen Reaktionsgemisches mit Wasserstoff und Ammoniak an Hydrierkatalysatoren.

In der ersten Stufe a) wird Cyclohex-2-en-1-on (Cyclohexenon) mit Cyanwasserstoff (HCN) in Gegenwart eines basischen Katalysators umgesetzt.

Als basische Katalysatoren sind alle Substanzen geeignet, die unter den Reaktionsbedingungen in Gegenwart von Cyanwasserstoff Cyanidionen bilden oder enthalten. Dazu gehören z. B. Hydroxide, Cyanide und Alkoholate der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie quarternäre Ammoniumverbindungen. Vorzugsweise werden Alkalicyanide, Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide und C₁- bis C₄-Alkalialkoholate wie Natriummethylat, Kaliummethylat, Kalium-tert.-Butylat, Lithiummethylat, besonders bevorzugt wird Natriummethylat verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird NaCN ver-

wendet, das z.B. ohne Isolierung durch Inkontaktbringen von NaOH und HCN hergestellt werden kann.

Die Katalysatorkonzentration liegt zwischen 0,01 und 3 Gew.-% bezogen auf das Reaktionsgemisch. Vorzugsweise wird die Katalysatorkonzentration so gewählt, dass die von der Reaktionstemperatur und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches abhängige Löslichkeit des basischen Katalysators nicht überschritten wird, das sind vorzugsweise Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,3 Gew.-% bezogen auf das Reaktionsgemisch.

10

Die Umsetzung von HCN und Cyclohexenon kann bei Reaktionstemperaturen von 80 bis 220°C, bevorzugt 100 bis 180°C, besonders bevorzugt 120 bis 170°C, durchgeführt werden.

15

Der Reaktionsdruck (absolut gemessen) beträgt in der Regel 0,05 bis 2 MPa, bevorzugt 0,09 bis 1 MPa, besonders bevorzugt Atmosphärendruck (Normaldruck) bis 3 bar. Der Druck kann z.B. durch Aufpressen von Inertgasen (Stickstoff) erzeugt werden.

20

Im der erfindungsgemäßen Umsetzung von HCN mit Cyclohexenon wird in der Regel Cyclohexenon im molaren Überschuss bezogen auf den Cyanwasserstoff eingesetzt. Das molare Verhältnis CH:HCN der beiden Einsatzstoffe Cyclohexenon (CH) und Cyanwasserstoff (HCN) beträgt üblicherweise 2:1 bis 10:1, bevorzugt 2:1 bis 5:1, besonders bevorzugt 2:1 bis 3:1.

25

Die Umsetzung von HCN mit Cyclohexenon kann in Gegenwart oder Abwesenheit von inerten Lösungsmitteln vorgenommen werden.

30

Als inerte Lösungsmittel für die Umsetzung eignen sich Wasser und C₁- bis C₂₀-Alkanole, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkanole, besonders bevorzugt C₁- bis C₄-Alkanole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol, aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 30 C-Atomen, bevorzugt mit 5 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 5 bis 10 C-Atomen, wie n-Pentan, Pentanisomeren-gemische, n-Hexan, Hexanisomeren-gemische, n-Heptan, Heptanisomeren-gemische, n-Octan, Octanisomeren-gemische, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 20 C-Atomen, bevorzugt mit 5 bis 12 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 5 bis 8 C-Atomen, wie Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan und Cyclooctan, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Harnstoffe, wie N,N'-Dimethylethylenharnstoff, N,N'-Dimethylpropylenharnstoff, N,N,N',N'-Tetra-n-butylharnstoff, oder Carbonate, wie Ethylencarbonat und Propylencarbonat.

35

Besonders bevorzugt verwendet man Cyclohexenon im molaren Überschuss, bezogen auf HCN, und setzt kein externes Lösungsmittel zu.

40

Die erfindungsgemäße Umsetzung von HCN und Cyclohexenon kann diskontinuierlich, semikontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden.

Als Reaktionsgefäße bzw. Reaktoren eignen sich beispielsweise Rührreaktoren, Rohrreaktoren, Rührbehälterkaskaden, Schlaufenreaktoren oder Mischkreise.

Beispielsweise kann eine kontinuierliche Verfahrensdurchführung derart erfolgen, dass
5 der basische Katalysator, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel oder in Cyclohexanon gelöst, kontinuierlich in eine Apparatur gespeist wird, in der kontinuierlich Cyclohexanon mit Cyanwasserstoff unter Normaldruck oder unter erhöhtem Druck (0,09 bis 1 MPa, absolut gemessen) umgesetzt wird.

Üblicherweise wird die Umsetzung in einer mehrstufigen Rührkesselkaskade durchge-
10 führt.

Es ist jedoch auch möglich die Umsetzung in zwei getrennten Reaktionszonen durchzuführen, wobei die erste Reaktionszone im Wesentlichen vollständige Rückvermischung aufweist und die zweite Reaktionszone im Wesentlichen keine Rückvermischung aufweist.
15

Als Reaktor für die erste Reaktionszone mit im Wesentlichen vollständiger Rückvermischung kann z. B. ein Rührkessel, ein Mischkreis oder ein Schlaufenreaktor eingesetzt werden. Die frei werdende Reaktionswärme wird über geeignete Wärmetauscher abge-
20 führt.

Als Reaktor für die zweite Reaktionszone, der im Wesentlichen keine Rückvermischung aufweist, eignen sich zylindrische Reaktoren mit Füllkörpern oder fest angeordneten Einbauten, die eine Rückvermischung vollständig oder teilweise verhindern.
25 Bei der Durchführung der Synthese im Labormaßstab kann jedoch auch ein Rohrreaktor eingesetzt werden, der im turbulenten Strömungsbereich betrieben wird.

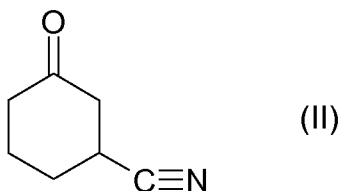
Die für vollständigen HCN-Umsatz notwendige Verweilzeit ist abhängig von der Reaktionstemperatur und der Katalysatorkonzentration. Sie beträgt für den Rührreaktor in
30 aller Regel 1 bis 4 Stunden, für den ohne Rückvermischung betriebenen Nachreaktor in aller Regel 0,2 bis 1,5 Stunden.

Eine diskontinuierliche bzw. semikontinuierliche Verfahrensführung kann derart erfolgen, dass

- 35 a) Cyclohexanon mit dem basischen Katalysator vorgelegt und Cyanwasserstoff in einem inerten Lösungsmittel oder in Cyclohexanon zugeben wird, oder
b) Cyclohexanon mit Cyanwasserstoff vorgelegt und der basische Katalysator in einem inerten Lösungsmittel oder Cyclohexanon zugeben wird, oder
c) Cyclohexanon vorgelegt und Cyanwasserstoff und der basische Katalysator in
40 einem inerten Lösungsmittel oder Cyclohexanon zugeben wird.

Die Variante a) ist hierbei bevorzugt.

Das durch Umsetzung von Cyclohexenon mit Cyanwasserstoff erhaltene Reaktionsgemisch enthält 3-Cyano-cyclohexan-1-on (Cyclohexanonitril) der Formel (II).



5

Das erhaltene Reaktionsgemisch kann mit Wasser extrahiert werden, um den gelösten Katalysator zu entfernen.

10 Der basische Katalysator kann jedoch auch durch Zusatz einer äquivalenten oder überschüssigen Menge einer organischen oder anorganischen Säure neutralisiert werden.

Zur Neutralisation des Reaktionsaustrages können Säuren, z.B. anorganische Säuren, wie Phosphorsäure und Schwefelsäure, oder organische Säuren, beispielsweise Sulfonsäuren, wie Methansulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Malonsäure, 2-Ethyl-hexansäure und Adipinsäure, verwendet werden.

Das Reaktionsgemisch kann anschließend, ggf. nach erfolgter Extraktion mit Wasser oder Neutralisation, durch fraktionierte Destillation gereinigt werden.

20 Man erhält 3-Cyano-cyclohexan-1-on (Cyclohexanonitril).

Nicht umgesetztes Cyclohexenon kann in den Reaktionsprozess zurückgeführt werden.

25 In Stufe b) wird das aus der Stufe a) erhaltene Cyclohexanonitril (CHN) mit überschüssigem Ammoniak in Gegenwart eines Iminbildungskatalysators umgesetzt (Iminierung).

Als Iminbildungskatalysator kommen beispielsweise feste Brönstedt- oder Lewis-Säuren in Betracht, wie sie beispielsweise in der EP-A1-449089 (Seite 2, Spalte 2, 30 Zeilen 11-20) und in dem Artikel von Tanabe et al. (K. Tanabe, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 51, 1989, S. 1 ff) beschrieben sind. Beispielhaft seien hier acide Metalloxidkatalysatoren, wie Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid und Siliciumdioxid genannt. Weiterhin kommen mit Ammonium-Ionen beladene anorganische oder organische Ionenaustauscher, wie Zeolithe oder sulfonierte Copolymerisate aus Styrol und Divenylbenzol (z.B. der Marken Lewatit® der Fa. Lanxess, Amberlite® 35 der Fa. Rohm & Haas) oder Ionenaustauscher auf Basis Siloxan (z.B. der Marke Deloxan® der Fa. Degussa) in Betracht.

Pro Mol eingesetztes CHN werden üblicherweise 5 bis 500 Mol Ammoniak (NH₃), bevorzugt 10 bis 400 Mol NH₃, besonders bevorzugt 20 bis 300 Mol NH₃, eingesetzt.

Die Iminierung von CHN kann in Anwesenheit eines Lösungsmittels erfolgen, z.B. in Alkanolen oder Ethern, wie Ethanol, Butanol oder Tetrahydrofuran (THF). Bevorzugt wird die Iminierung von CHN ohne einen Zusatz von Lösungsmittel durchgeführt.

Die Iminierung kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden. Die diskontinuierliche Iminierung kann beispielsweise in einem Rührautoklaven, einer Blasensäule oder einem Umlaufreaktor, wie etwa einem Strahlschlaufenreaktor, durchgeführt werden.

Bei der diskontinuierlichen Iminierung wird üblicherweise eine Suspension von CHN und Katalysator im Reaktor vorgelegt. Um einen hohen Umsatz und hohe Selektivität zu gewährleisten, wird die Suspension von CHN und Katalysator mit Ammoniak üblicherweise gut gemischt werden, z.B. durch einen Turbinenrührer in einem Autoklaven. Das suspendierte Katalysatormaterial kann mit Hilfe gebräuchlicher Techniken eingebracht und wieder abgetrennt werden (Sedimentation, Zentrifugation, Kuchenfiltration, Querstromfiltration). Der Katalysator kann einmal oder mehrmals verwendet werden. Die Katalysatorkonzentration beträgt vorteilhaft 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension bestehend aus CHN und Katalysator.

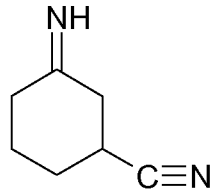
Die mittlere Katalysatorpartikelgröße beträgt vorteilhaft im Bereich von 0,001 bis 1 mm, bevorzugt im Bereich von 0,005 bis 0,5 mm, insbesondere 0,01 bis 0,25 mm. Die Iminierung wird bevorzugt kontinuierlich durchgeführt, üblicherweise in Druckbehältern oder Druckbehälterkaskaden. Bevorzugt werden CHN und NH₃ durch einen Rohrreaktor geleitet, in dem der Iminbildungskatalysator in Form eines Festbetts angeordnet ist.

In der Regel stellt man bei der kontinuierlichen Iminierung eine Katalysatorbelastung von 0,01 bis 10, vorzugsweise von 0,05 bis 7, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5 kg CHN pro kg Katalysator und Stunde ein.

Die Iminierung wird bevorzugt in einem Temperaturbereich von 20 bis 150°C, vorzugsweise 30 bis 130°C und besonders bevorzugt bei 50 bis 100°C durchgeführt. Der Druck bei der Iminierung beträgt in der Regel von 50 bis 300 bar, bevorzugt 100 bis 250 bar.

Das Reaktionsgemisch aus der Iminierung enthält üblicherweise 3-Cyanocycloheximin (CHNI) der Formel (III)

8



(III)

und Ammoniak und nicht umgesetztes CHN.

- 5 Der Umsatz von CHN zu CHNI liegt üblicherweise bei mehr als 80%, vorzugsweise mehr als 90% und besonders bevorzugt mehr als 95%.

Das Reaktionsgemisch aus Stufe b) wird in Stufe c) mit Wasserstoff und Ammoniak an Hydrierkatalysatoren umgesetzt (reduktive Aminierung).

10

Die Umsetzung des Reaktionsgemisches enthaltend 3-Cyanocyclohexylimin (CHNI) erfolgt bevorzugt in flüssigem Ammoniak. Pro Mol CHNI setzt man üblicherweise 5 bis 500 Mol NH_3 , bevorzugt 10 bis 400 Mol NH_3 und besonders bevorzugt 20 bis 300 Mol NH_3 ein. Zweckmäßigerweise stellt man bei der vorgelagerten Iminierung das Mol-

15

verhältnis zwischen CHN und NH_3 so ein, dass das Molverhältnis auch bei der reduktiven Aminierung in einem geeigneten Bereich liegt. Der NH_3 -Anteil kann jedoch vor der reduktiven Aminierung durch Zugabe von zusätzlichem NH_3 auf einen gewünschten Wert erhöht werden.

20

Als weiterer Ausgangsstoff für die Umsetzung des 3-Cyano-cyclohexylimin-haltigen Reaktionsgemisches wird Wasserstoff eingesetzt. Das Molverhältnis zwischen Wasserstoff und CHNI beträgt in der Regel 3 bis 10 000 zu 1, bevorzugt von 4 bis 5000 zu 1 und besonders bevorzugt von 5 bis 1000 zu 1.

25

Der Wasserstoff wird dem 3-Cyano-cyclohexylimin-haltigen Reaktionsgemisch bevorzugt nach der Iminierung und vor der reduktiven Aminierung zugeführt. Es ist jedoch auch denkbar, dass der Wasserstoff bereits vor der Iminierung zugeführt wird, da die Iminierung üblicherweise an Katalysatoren erfolgt, die die Hydrierung nicht katalysieren. Somit kann auch vor der Iminierung zugeführter Wasserstoff als Ausgangsstoff für

30

die Umsetzung des 3-Cyano-cyclohexylimin-haltigen Reaktionsgemisches während der reduktiven Aminierung zur Verfügung stehen.

Als Hydrierkatalysatoren können prinzipiell alle Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden, die Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Ruthenium, Palladium, Platin, Rhodium

35

und/oder andere Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems enthalten. Als Hydrierkatalysatoren sind weiterhin Katalysatoren geeignet, die die Elemente Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram und/oder Rhenium enthalten.

Bevorzugt verwendet man Hydrierkatalysatoren, die Ruthenium, Kobalt und/oder Nickel enthalten. Besonders bevorzugt sind Katalysatoren die Ruthenium und/oder Kobalt enthalten.

Die oben genannten Hydrierkatalysatoren können in üblicher Weise mit Promotoren, beispielsweise mit Chrom, Eisen, Kobalt, Mangan, Thallium, Molybdän, Titan und/oder Phosphor dotiert werden.

Die katalytisch aktiven Metalle können als Vollkontakte oder auf Trägern eingesetzt werden. Als solche Träger kommen z.B. Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid oder Magnesiumoxid/Aluminiumoxid in Betracht. Die Träger können auch inaktiv sein, um die Umsetzung von während der Hydrierung der Imingruppe im Gleichgewicht mit dem Imin vorliegendem Keton zu ermöglichen.

Die in das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren Hydrierkatalysatoren werden in der Regel durch Reduktion von so genannten Katalysatorvorläufern mit Wasserstoff erhalten.

Der Katalysatorvorläufer enthält üblicherweise sauerstoffhaltige Verbindungen der oben genannten Metalle.

Die Katalysatorvorläufer können nach bekannten Verfahren, z.B. durch Fällung, Auffällung oder Imprägnierung hergestellt werden.

Solche Katalysatorvorläufer sind beispielsweise

in EP-A-0636409 offenbarte Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Reduktion mit Wasserstoff 55 bis 98 Gew.-% Co, berechnet als CoO, 0,2 bis 15 Gew.-% Phosphor, berechnet als H_3PO_4 , 0,2 bis 15 Gew.-% Mangan, berechnet als MnO_2 , und 0,2 bis 15 Gew.-% Alkali, berechnet als M_2O (M=Alkalimetall), enthält, oder

in EP-A-0742045 offenbarte Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Reduktion mit Wasserstoff 55 bis 98 Gew.-% Co, berechnet als CoO, 0,2 bis 15 Gew.-% Phosphor, berechnet als H_3PO_4 , 0,2 bis 15 Gew.-% Mangan, berechnet als MnO_2 , und 0,05 bis 5 Gew.-% Alkali, berechnet als M_2O (M=Alkalimetall), enthält, oder

in EP-A-696572 offenbarte Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Reduktion mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-% ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, 30 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, 0,1 bis 5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als MoO_3 , und 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als Al_2O_3 bzw. MnO_2 , enthält, beispielsweise der in loc. cit, Seite 8, offenbarte Katalysator mit der Zusammensetzung 31,5 Gew.-% ZrO_2 , 50 Gew.-% NiO, 17 Gew.-% CuO und 1,5 Gew.-% MoO_3 .

Die katalytisch aktiven Metalle können auch in Form von Schwammkatalysatoren, sogenannten Raney-Katalysatoren, eingesetzt werden. Als Raney-Katalysatoren werden bevorzugt Raney-Kobalt-Katalysatoren, Raney-Nickel-Katalysatoren und/oder Raney-Kupfer-Katalysatoren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Raney-Kobalt-Katalysatoren verwendet.

Als Hydrierkatalysatoren können auch vorteilhaft selektive Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden, wobei unter selektiven Hydrierkatalysatoren solche Katalysatoren zu verstehen sind, die bevorzugt die Imingruppe gegenüber der Nitrilgruppe des 3-Cyanocyclohexylimins hydrieren.

Selektive Hydrierkatalysatoren sind beispielsweise Hydrierkatalysatoren, die Ruthenium, Palladium und/oder Rhodium enthalten. Bevorzugte selektive Hydrierkatalysatoren enthalten Ruthenium und/oder Rhodium und besonders bevorzugte selektive Hydrierkatalysatoren enthalten Ruthenium.

Die reduktive Aminierung wird vorzugsweise in Gegenwart einer basischen Verbindung und/oder einem basischen Hydrierkatalysator durchgeführt.

Dabei versteht sich, dass der Begriff basische Verbindung nicht das Edukt Ammoniak erfasst, sondern eine oder mehrere der untenstehend aufgeführten Verbindungen umfasst oder solche Verbindungen, die in analoger Weise wie die untenstehend aufgeführten Verbindungen wirken.

Als geeignete basische Verbindungen kommen basische Metallverbindungen, wie die Oxide, Hydroxide oder Carbonate der Alkali-, Erdalkalkali- oder Seltenerdmetalle in Betracht.

Bevorzugt sind die Metallverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle, wie die entsprechenden Oxide, Hydroxide und Carbonate, wie Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , Rb_2CO_3 , MgO , CaO , SrO , BaO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 oder BaCO_3 . Besonders bevorzugt sind LiOH , NaOH oder KOH .

Ebenfalls geeignete, bevorzugte basische Verbindungen sind Amine oder Ammoniumhydroxide.

Besonders bevorzugt werden Lösungen der basischen Verbindungen in Wasser oder anderen geeigneten Lösungsmitteln, wie Alkanolen, wie C_1 - C_4 -Alkanolen, z.B. Methanol oder Ethanol, oder Ether, wie cyclische Ether, z.B. THF oder Dioxan, dem Reaktionsgemisch zugefügt. Besonders bevorzugt werden Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden in Wasser, besonders bevorzugt Lösungen von LiOH , NaOH oder KOH in Wasser, zugegeben.

- Bevorzugt beträgt die Konzentration der basischen Verbindung in Wasser oder anderen geeigneten Lösungsmitteln 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 und besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%.
- Die Menge der zugefügten Lösung der basischen Verbindung wird üblicherweise so gewählt, dass das Verhältnis der Masse der zugefügten basischen Verbindung zur Masse des 3-Cyanocyclohexylimin im Reaktionsgemisch 100 bis 10 000 zu 1 000 000 beträgt, bevorzugt 150 bis 5000 zu 1 000 000 und besonders bevorzugt 200 bis 1000 zu 1 000 000.
- 10 Die reduktive Aminierung kann auch in Gegenwart von basischen Hydrierkatalysatoren erfolgen. Solche basischen Hydrierkatalysatoren sind obengenannte Hydrierkatalysatoren, welche mit basischen Komponenten, wie Oxiden oder Hydroxiden von Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetallen, dotiert und/oder auf basischen Trägern aufgebracht wurden.
- 15 Geeignete basische Träger für Hydrierkatalysatoren sind beispielsweise β -Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid/Aluminiumoxid-Gemische, wobei der Anteil des Magnesiumoxids vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% beträgt. Dabei kann der Magnesiumoxid und Aluminiumoxid enthaltende Träger amorph sein oder als Spinell vorliegen. Katalysatoren auf basischen Trägern erhält man technisch in an sich bekannter Weise. So gewinnt man z.B. Ruthenium auf basischen Träger durch Auftragen von wässrigen Rutheniumsalz-Lösungen, wie Rutheniumchlorid und Rutheniumnitrat auf den entsprechenden basischen Träger.
- 20 Die Konzentration der Metalle, insbesondere Ruthenium, auf den basischen Trägern beträgt in der Regel 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%.
- Unter basischen Katalysatoren versteht man auch solche Hydrierkatalysatoren, die mit den oben genannten basischen Komponenten, wie Oxiden oder Hydroxiden von Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetallen, dotiert werden. Bevorzugt enthalten basische Katalysatoren mindestens eine basische Komponente, wie Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , SrO oder BaO .
- 30 Der Anteil an basischen Komponenten, d.h. basischen Dotierungen in basischen Hydrierkatalysatoren beträgt in der Regel mehr als 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 0,7 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des basischen Hydrierkatalysators.
- 40 Die eingangs beschriebenen Hydrierkatalysatoren, die nicht wie oben beschrieben auf basischen Trägern aufgebracht wurden und/oder die 0,5 Gew.-% oder weniger basische Komponenten, d.h. basischen Dotierungen, bezogen auf die Gesamtmasse des

Katalysators enthalten, werden im folgenden als nicht-basische Hydrierkatalysatoren bezeichnet.

Die reduktive Aminierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 50 bis 160°C und
5 einem Druck von 50 bis 300 bar.

Die reduktive Aminierung kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden.

Die diskontinuierliche reduktive Aminierung kann beispielsweise in einem Rührautoklaven,
10 einer Blasensäule oder einem Umlaufreaktor, wie etwa einem Strahlschlaufenreaktor, durchgeführt werden.

Bei der diskontinuierlichen reduktiven Aminierung wird üblicherweise eine Suspension von CHNI und Katalysator im Reaktor vorgelegt. Um einen hohen Umsatz und hohe
15 Selektivität zu gewährleisten, wird die Suspension von CHNI und Katalysator mit Wasserstoff und dem Aminierungsmittel üblicherweise gut gemischt werden, z.B. durch einen Turbinenrührer in einem Autoklaven. Das suspendierte Katalysatormaterial kann mit Hilfe gebräuchlicher Techniken eingebracht und wieder abgetrennt werden (Sedimentation, Zentrifugation, Kuchenfiltration, Querstromfiltration). Der Katalysator kann
20 einmal oder mehrmals verwendet werden.

Die Katalysatorkonzentration beträgt vorteilhaft 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%,
25 jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension bestehend aus CHNI und Katalysator.

Die mittlere Katalysatorpartikelgröße beträgt vorteilhaft im Bereich von 0,001 bis 1 mm, bevorzugt im Bereich von 0,005 bis 0,5 mm, insbesondere 0,01 bis 0,25 mm.

Gegebenenfalls kann eine Verdünnung der Edukte mit einem geeigneten, inerten Lösungsmittel, in dem CHNI eine gute Löslichkeit aufweist, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, N-Methylpyrrolidon, erfolgen.
30

Die kontinuierliche reduktive Aminierung kann beispielsweise in einem kontinuierlich betriebenen Rührautoklaven, einer kontinuierlich betriebenen Blasensäule, einem kontinuierlich betriebenen Umlaufreaktor, wie etwa einen Strahlschlaufenreaktor oder einem Festbettreaktor durchgeführt werden.
35

Die kontinuierliche, reduktive Aminierung wird vorzugsweise in einem Rohrreaktor mit Katalysatorfestbett durchgeführt.

Insbesondere ist für diese Reaktion ein Rohrreaktor mit Katalysatorfestbett geeignet. Die Katalysatorbelastung bei kontinuierlicher Fahrweise liegt typischerweise bei 0,01
40 bis 10, vorzugsweise von 0,05 bis 7, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5 kg CHNI pro kg Katalysator und Stunde.

Bevorzugt erfolgt die reduktive Aminierung kontinuierlich in einem Rohrreaktor mit Katalysatorfestbett.

Die reduktive Aminierung, d.h. die Umsetzung des 3-Cyano-cyclohexylimin-haltigen Eduktstroms mit Wasserstoff und Ammoniak an Hydrierkatalysatoren kann in einem oder in mehreren voneinander getrennten Reaktionsräumen erfolgen.

Wird die reduktive Aminierung in nur einem Reaktionsraum durchgeführt, so ist üblicherweise das Temperaturprofil zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang weitestgehend konstant und durch die bei der reduktiven Aminierung frei werdende Reaktionswärme bestimmt.

Es ist jedoch auch möglich, ein Temperaturprofil zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang einzustellen. Die Ausbildung eines solchen Temperaturprofils kann dadurch realisiert werden, dass einzelne Bereiche des Reaktors getrennt und individuell voneinander einstellbar temperiert werden können. In einem solchen Falle ist es vorteilhaft, wenn die Temperatur zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang erhöht wird. Vorzugsweise beträgt die Temperatur am Reaktoreingang im Bereich von 50 bis 100°C, während die Temperatur am Reaktorausgang zwischen 100 und 160°C liegt. Das zunehmende Temperaturprofil zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang kann eine stetige Funktion sein oder in diskreten Schritten zunehmen.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die reduktive Aminierung jedoch in zwei oder mehreren Stufen, wobei die Stufen in getrennten Reaktionsräumen erfolgen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die reduktive Aminierung in zwei Stufen durchgeführt, wobei die Stufen in getrennten Reaktionsräumen erfolgen.

Die erste Stufe (Stufe I) wird in der Regel in einem Temperaturbereich 50 bis 100°C, bevorzugt bei 55 bis 95°C und besonders bevorzugt bei 60 bis 90°C und bei einem Druck von 15 bis 300, vorzugsweise 20 bis 250 und besonders bevorzugt bei 30 bis 230 bar durchgeführt.

Die zweite Stufe (Stufe II) wird üblicherweise in einem Temperaturbereich von 70 bis 160°C, bevorzugt 75 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 80 bis 140°C und bei einem Druck von 50 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250 und besonders bevorzugt bei 100 bis 230 bar durchgeführt.

Beide Stufen werden üblicherweise jeweils in Druckbehältern, insbesondere in Festbettreaktoren durchgeführt.

Als Katalysatoren können in beide Stufen die eingangs beschriebenen nicht-basischen und/oder basischen Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden, wobei bevorzugt ein nicht-basischer Katalysator eingesetzt wird, der Kobalt enthält.

In weiteren Ausführungsformen der Erfindung ist es möglich, sowohl die Stufe I als auch die Stufe II in weitere Teilstufen zu unterteilen, wobei auch die Teilstufen in jeweils getrennten Reaktionsräumen ausgeführt werden.

- 5 So ist es möglich, die Teilstufen der Stufe I in zwei oder mehreren Druckbehältern, insbesondere Festbettreaktoren, auszuführen.

Wie oben beschrieben werden die Teilstufen der Stufe I üblicherweise in einem Temperaturbereich von 50 bis 100°C und bei einem Druck von 15 bis 300 bar durchgeführt. Druck und Temperatur können in den Teilstufen gleich oder verschieden voneinander
10 sein. Vorteilhafter Weise werden die Teilstufen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck betrieben. Wenn die Teilstufen bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken betrieben werden ist es vorteilhaft, wenn Druck und Temperatur von Teilstufe zu Teilstufe zunehmen, d.h. dass der Druck und die Temperatur in der ersten Teilstufe am niedrigsten sein sollten.

15

In jeder Teilstufe können die eingangs beschriebenen nicht-basischen und/oder basischen Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden, wobei bevorzugt nicht-basische Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform werden in der ersten Teilstufe oder in den ersten Teilstufen der ersten Reaktionsstufe als nicht-basische Hydrierkatalysatoren selektive Hydrierkatalysatoren eingesetzt.

Aus Gründen der Verfahrensökonomie ist es vorteilhaft, wenn die Stufe I der reduktiven Aminierung aus nicht mehr als drei, vorzugsweise zwei und besonders bevorzugt
25 einer Teilstufe besteht, da das Investment mit zunehmender Anzahl von Reaktoren zunimmt.

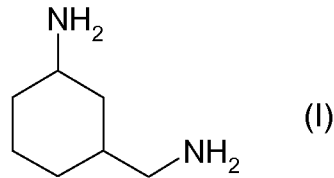
Wird die Stufe I der reduktiven Aminierung in nur einer Teilstufe durchgeführt, so ist es
30 vorteilhaft, wenn die Basizität des Reaktionsgemisches erhöht wird, in dem die basische Verbindung mit dem Reaktionsgemisch nach dem Ausgang der Stufe I in Kontakt gebracht wird

Ferner ist es möglich die Stufe II der reduktiven Aminierung in weitere Teilstufen zu
35 unterteilen, wobei die Teilstufen vorzugsweise in jeweils getrennten Reaktionsräumen ausgeführt werden.

Die Teilstufen der Stufe II der reduktiven Aminierung werden wie oben beschrieben üblicherweise in einem Temperaturbereich von 70 bis 160°C und bei einem Druck von
40 50 bis 300 bar durchgeführt. Vorzugsweise werden die Teilstufen der Stufe II der reduktiven Aminierung in zwei oder mehreren Druckbehältern, insbesondere Festbettreaktoren, ausgeführt.

Aus dem aus der reduktiven Aminierung erhaltenen Reaktionsauszug werden NH_3 und Wasserstoff, gegebenenfalls unter Druck abgetrennt. Das so erhaltene 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin (AMCHA) der Formel (I)

5



lässt sich beispielsweise durch eine fraktionierende Rektifikation isolieren.

- 10 Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ein Isomerengemisch von cis-3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin und trans-3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin erhalten. Das durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene Verhältnis von cis- zu trans-Isomeren (CTV) beträgt in der Regel 55:45 bis 99:1, vorzugsweise 60:40 bis 95:5, besonders bevorzugt 65:35 bis 90:10. Das CTV wird z.T. in der Stufe der Hydrocyanierung
15 festgelegt, vollständig jedoch in der reduktiven Aminierung/Hydrierung definiert.

Es ist möglich das CTV im Reaktionsauszug zu regulieren, indem der 3-Cyano-cyclohexylimin-haltige Eduktstrom vor Einleitung in die Stufe I der reduktiven Aminierung geteilt wird. Ein Teil wird zusammen mit Wasserstoff und NH_3 in die Stufe I oder in
20 die erste Teilstufe der Stufe I geleitet, während der andere Teil in eine spätere Stufe (Stufe II) oder Teilstufe der Stufe I oder Stufe II zugeführt wird. Bevorzugt wird ein Teil des 3-Cyano-cyclohexylimin-haltigen Eduktstroms in die zweite Stufe der reduktiven Aminierung (Stufe II) zugeführt bzw. in eine Teilstufe der zweiten Stufe der reduktiven Aminierung.

25

In der Regel wird durch die Teilung des Eduktstromes das thermodynamisch bevorzugte Produkt gebildet, so dass durch die Regelung der Teilung des Eduktstromes das Isomerenverhältnis eingestellt werden kann. In der zweiten Hydrierstufe kann nämlich eine teilweise Isomerisierung der chiralen Zentren erfolgen, indem aus der Aminogruppe wieder die prochirale Iminogruppe bzw. die Ketogruppe gebildet wird. Über Keto-Enol-tautomerie bzw. Imino-Enamin-tautomerie kann dann auch die benachbarte Methylgruppe ihre räumliche Anordnung bezüglich der Ringebene ändern.
30

Eine weitere Steuerungsmöglichkeit des CTV besteht in der Regulierung der Temperatur in der ersten Teilstufe der Stufe I. In beiden Fällen wird letztlich der Umsatz des Eduktstroms in der ersten Teilstufe der Stufe I geregelt. Je höher der Umsatz in der Stufe I bzw. der ersten Teilstufe der Stufe I ist, desto höher ist der Anteil des kinetisch bevorzugten Produktes im Produktstrom.
35

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform erhöht man die Basizität des Reaktionsgemisches während der Umsetzung von CHNI mit Ammoniak und Wasserstoff, in dem man das Reaktionsgemisch mit einer basischen Verbindung ungleich Ammoniak und/oder einem basischen Katalysator in Kontakt bringt, nachdem ein Teil des 3-Cyano-cyclohexylimins (CHNI) umgesetzt wurde.

Die Basizität des Reaktionsgemisches enthaltend 3-Cyano-cyclohexylimin, Ammoniak, Wasserstoff und den Hydrierkatalysator kann dadurch erhöht werden, dass man das Reaktionsgemisch mit einer basischen Verbindung in Kontakt bringt.

10 So kann die Basizität des Reaktionsgemisches dadurch erhöht werden, dass man dem Reaktionsgemisch eine basische Verbindung zufügt.

In einer weiteren Ausführungsform kann die Basizität des Reaktionsgemischs dadurch erhöht werden, dass man einen basischen Hydrierkatalysator mit dem Reaktionsgemisch in Kontakt bringt.

In dieser besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Basizität des Reaktionsgemisches während der Umsetzung erhöht, in dem man das Reaktionsgemisch mit einer basischen Verbindung in Kontakt bringt, nachdem ein Teil des 3-Cyano-cyclohexylimins umgesetzt wurde.

Dabei erfolgt in der Regel die Erhöhung der Basizität durch Inkontaktbringen des Reaktionsgemischs mit der basischen Verbindung, nachdem 1 bis 95%, bevorzugt 5 bis 80% und besonders bevorzugt 10 bis 40% des 3-Cyanocyclohexylimin im Reaktionsgemisch umgesetzt wurden.

Vor Erhöhung der Basizität werden dem Reaktionsgemisch in der Regel keine basischen Verbindungen zugegeben. Es ist jedoch möglich, dass das Reaktionsgemisch geringe Mengen basischer Verbindungen enthält. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der Masse der basischen Verbindung zur Masse des 3-Cyano-cyclohexylimins im Reaktionsgemisch vor der Erhöhung der Basizität jedoch weniger als 100 zu 1 000 000, vorzugsweise weniger als 50 zu 1 000 000.

Vor der Erhöhung der Basizität wird das Reaktionsgemisch üblicherweise mit nicht-basischen Katalysatoren in Kontakt gebracht.

Wird die reduktive Aminierung in nur einem Reaktionsraum durchgeführt, beispielsweise in einem Festbettreaktor, so kann die Erhöhung der Basizität durch das Inkontaktbringen des Reaktionsgemischs mit der basischen Verbindung in der Weise erfolgen, dass die Dosierung der basischen Verbindung zwischen dem Reaktoreingang, in den der 3-Cyano-cyclohexylimin-haltige Eduktstrom zusammen mit Ammoniak und Wasserstoff zugeführt wird, und dem Reaktorausgang erfolgt. Das Inkontaktbringen des

Eduktstroms mit der basischen Verbindung erfolgt im Rahmen dieser besonders bevorzugten Ausführungsform nicht vor der reduktiven Aminierung.

5 Da wie oben beschrieben, die Reaktion bevorzugt unter einem hohen Druck erfolgt, ist es deshalb in der Regel erforderlich eine Dosierung der basischen Verbindung bei einem hohen Betriebsdruck in dem Reaktor vorzunehmen. Geeignete technische Vorrichtungen zur Dosierung von Stoffen unter Hochdruckbedingungen sind dem Fachmann bekannt. Insbesondere können Pumpen, wie Hochdruckpumpen bzw. Kolbenpumpen zur Dosierung von Stoffen unter Hochdruckbedingungen verwendet werden.

10 Es ist jedoch auch möglich, dass die Erhöhung der Basizität des Reaktionsgemisches durch das Inkontaktbringen mit einem basischen Katalysator in der Art erfolgt, dass zunächst der 3-Cyanocyclohexylimin-haltige Eduktstrom mit Wasserstoff und Ammoniak über einen der eingangs beschriebenen nicht-basischen Hydrierkatalysatoren und
15 nachfolgend über einen basischen Hydrierkatalysator geleitet wird. Dies kann dadurch realisiert werden, dass die Katalysatoren in geeigneter Weise geschichtet sind.

Vorteilhafter Weise wird am Übergang zwischen der Schicht des nicht-basischen Hydrierkatalysators und des basischen Hydrierkatalysators, wie oben beschrieben, eine
20 basische Verbindung zudosiert, da die basischen Komponenten des Hydrierkatalysators mit zunehmender Betriebsdauer ausgewaschen werden können.

Wird die reduktive Aminierung jedoch in zwei Stufen durchgeführt, wobei die Stufen üblicherweise in getrennten Reaktionsräumen erfolgen, so kann die Erhöhung der Basizität des Reaktionsgemisches durch Inkontaktbringen des Reaktionsgemischs mit der
25 basischen Verbindung bevorzugt erfolgen, indem zwischen dem Ausgang der Stufe I und dem Eingang der Stufe II eine Lösung einer basischen Verbindung zudosiert wird.

Die Erhöhung der Basizität des Reaktionsgemisches durch das Inkontaktbringen mit
30 einer basischen Verbindung kann aber auch in der Art erfolgen, dass in der Stufe I einer der eingangs beschriebenen nicht-basischen Hydrierkatalysatoren und in die Stufe II ein basischer Hydrierkatalysator eingesetzt wird.

Da die basischen Komponenten aus dem basischen Katalysator mit zunehmender Betriebsdauer ausgewaschen werden können, ist es vorteilhaft, wenn zwischen dem
35 Ausgang der Stufe I und dem Eingang der Stufe II zusätzliche eine Lösung einer basischen Verbindung zudosiert wird.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden in die Stufe I als nicht-
40 basische Hydrierkatalysatoren die eingangs beschriebenen selektiven Hydrierkatalysatoren eingesetzt.

Wird die Stufe I der reduktiven Aminierung in zwei oder mehr Teilstufen durchgeführt, so ist es empfehlenswert die Basizität des Reaktionsgemisches zu erhöhen, indem das Inkontaktbringen des Reaktionsgemischs mit der basischen Verbindung nach der ersten Teilstufe der Stufe I vorgenommen wird.

5

Vorzugsweise wird das Reaktionsgemisch mit der basischen Verbindung in Kontakt gebracht, in dem die basische Verbindung zwischen dem Ausgang einer Teilstufe und dem Eingang der darauffolgenden Teilstufe der Stufe I zudosiert wird.

- 10 Vorteilhafterweise erfolgt die Dosierung der basischen Verbindung zwischen der ersten Teilstufe und der zweiten Teilstufe der Stufe I. Es ist aber auch möglich die basische Verbindung zwischen dem Ausgang und dem Eingang von zwei beliebig aufeinanderfolgenden Teilstufen zu dosieren. Die Dosierung der basischen Verbindung erfolgt bevorzugt nicht vor der ersten Teilstufe der Stufe I.

15

Die Erhöhung der Basizität des Reaktionsgemischs durch das Inkontaktbringen mit einem basischen Hydrierkatalysator kann auch in der Art erfolgen, dass in der ersten oder in den ersten Teilstufen einer der eingangs beschriebenen nicht-basischen Hydrierkatalysatoren eingesetzt wird und in einer der folgenden Teilstufen ein basischer Hydrierkatalysator verwendet wird. Es ist auch denkbar, dass in den Teilstufen eine Schichtung von nicht-basischen Hydrierkatalysatoren und basischen Hydrierkatalysatoren erfolgt.

20

- 25 Weiterhin ist es vorteilhaft in die Teilstufen mit basischen Hydrierkatalysatoren zusätzlich die Dosierung einer Lösung einer basischen Verbindung vorzunehmen, um die Möglichkeit des Auswaschens der basischen Komponenten des basischen Hydrierkatalysators zu kompensieren.

- 30 Vorzugsweise sollte die Erhöhung der Basizität des Reaktionsgemischs durch das Inkontaktbringen des Reaktionsgemischs mit einer basischen Verbindung und/oder einem basischen Hydrierkatalysator vor der Stufe II erfolgen. Es ist jedoch auch möglich, dass das Inkontaktbringen des Reaktionsgemischs in einer der Teilstufen der zweiten Reaktionsstufe vorzunehmen. Dies kann in analoger Weise dadurch erfolgen, dass eine Lösung einer basischen Verbindung zwischen den Teilstufen der Stufe II zudosiert wird, oder hinter der ersten Teilstufe der Stufe II ein basischer Hydrierkatalysator eingesetzt wird.

35

- 40 Weiterhin ist eine Schichtung von Hydrierkatalysatoren und basischen Hydrierkatalysatoren in den Teilstufen der Stufe II möglich.

40

Die vorliegende Erfindung betrifft zudem die Verwendung von 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin als Härter für Epoxyharze, als Zwischenprodukt bei der Herstellung von

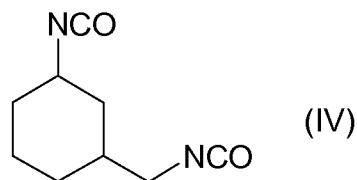
Diisocyanaten, als Starter bei der Herstellung von Polyetherolen und/oder als Monomer für die Polyamidherstellung.

3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin ist ein cycloaliphatisches Amin, das im Gegensatz zu IPDA keine weiteren Alkylsubstituenten am aliphatischen Ring trägt. Somit stellt 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin einen alternativen Härter für Epoxyharze dar, der aufgrund seiner unterschiedlichen Struktur und den damit verbundenen unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften neue Möglichkeiten bei der Formulierung und Verarbeitung von Epoxyharzen ermöglicht und zur Regulierung des Eigenschaftsspektrums von Epoxyharzen eingesetzt werden kann.

Insbesondere weist 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin durch das Fehlen der Alkylsubstituenten am cycloaliphatischen Ring eine veränderte Löslichkeit und somit ein unterschiedliches Phasenverhalten zu anderen Epoxyharzkomponenten, beispielsweise Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA), auf, und ermöglicht so wiederum eine höhere Flexibilität bei der Formulierung von Epoxyharzen.

Weiterhin weist 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin eine niedrige Viskosität auf, wodurch auch die Herstellung von größeren Formteilen oder feineren Strukturen begünstigt wird.

3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin kann auch als Zwischenprodukt bei der Herstellung von 3-Isocyanatomethyl-cyclohexylisocyanat der Formel (IV)



25

verwendet werden. Dieses Diisocyanat ist für die Herstellung von lichtbeständigen Polyurethanen, beispielsweise als Lack oder Beschichtung, geeignet und bietet aufgrund seiner Struktur neue Formulierungsmöglichkeiten und damit Zugang zu neuen, interessanten Eigenschaftsprofilen.

30

3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin kann auch als Starter bei der Herstellung von Polyetherolen verwendet werden. 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin ist eine CH-acide Verbindung, die mit einer Base deprotoniert werden kann und an die nachfolgenden Alkylenoxide, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid addiert werden kann. Akoxilierte Diamine können beispielsweise als Katalysatoren in der PUR-Herstellung eingesetzt werden.

35

Weiterhin kann 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin als Monomer bei der Herstellung von Polyamiden eingesetzt werden. So kann 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin beispielsweise mit Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Terephthalsäure und/oder Phthalsäure zu Polymeren umgesetzt werden.

- 5 Das 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin keine Alkylsubstituenten aufweist, kann durch die Verwendung von 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin die Kristallinität und/oder die Glasübergangstemperatur der Polyamide in gewünschter Weise reguliert werden.

- 10 Mittels der beschriebenen Erfindung ist es möglich eine hohe AMCHA-Ausbeute zu erzielen. Das CTV kann durch Einstellung der Reaktionsbedingungen reguliert werden. Insbesondere können hohe CTVs erzielt werden.

- 15 Das dargestellte Verfahren kann mit einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute betrieben werden. Die Bildung von störenden Nebenprodukten, insbesondere Dimeren, wird weitestgehend vermieden. Ein besonderes Merkmal des Verfahrens ist die Erreichung eines möglichst hohen Nitrilumsatzes bzw. Sättigungsgrades des Reaktionsproduktes, da für optimale Eigenschaften in Polymeren keine Nitrilamine, Aminoimine und Olefinreste zugegen sein dürfen. Teilgesättigte Verbindungen sind gemeinhin nur schwer von gesättigten abzutrennen.

20

- 25 3-Aminomethyl-1-cyclohexylaminen kann bei der Herstellung von Polymermaterialien, wie Epoxyharzen, Polyurethanen, Polyestern etc., genutzt werden, um das Eigenschaftsprofil dieser Polymermaterialien, beispielsweise in Hinblick auf Wetterbeständigkeit, Hydrolysebeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Lichtbeständigkeit, elektrische und mechanische Eigenschaften zu regulieren und erlaubt somit höhere Variationsmöglichkeiten bei der Formulierung dieser Materialien.

- 30 Insbesondere sollten mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein cycloaliphatisches Diamin zur Verfügung gestellt werden, welches eine im Vergleich zu IPDA unterschiedliche Viskosität bzw. Löslichkeit und somit ein anderes Phasenverhalten zu anderen Epoxyharzkomponenten, beispielsweise Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA), aufweist, um eine höhere Flexibilität bei der Formulierung von Epoxyharzen zu ermöglichen.

- 35 Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen erläutert.

Beispiele:

Beispiel 1: Umsetzung von Cyclohexenon zu 3-Cyanocyclohexanon

5

100 g Cyclohexenon (1,04 mol) wurden in einen inertisierten 500 ml Glaskolben mit Rührer vorgelegt und auf 140°C aufgeheizt. Es wurden 1,2 g Natriummethylat in Form einer 30%igen Lösung von Natriummethylat in Wasser zugegeben. Anschließend wurden weitere 100 g Cyclohexenon (1,04 mol) mit 40,2 g Blausäure (1,49 mol) gemischt und innerhalb 5 Stunden zu der gut gerührten Vorlage zugetropft. Der Ansatz färbte sich über die Zeit gelb-orange. Nach der vollständigen Zugabe der HCN/Cyclohexenon-Mischung wurde noch 0,5 Stunden bei 145°C nachgerührt. Der freie Blausäure-Gehalt wurde mittels Volhard-Titration bestimmt und ergab 0% freie Blausäure (HCN). Der Ansatz wurde mit 1,0g Phosphorsäure (85%ig) stabilisiert.

15

Die Auswaage betrug 236 g.

Das rohe Reaktionsgemisch wurde in eine Destillationsapparatur (500ml Dreihalskolben, Kolonnenkopf, Siedekapillare, Heizpilz, 10cm Vigreux-Kolonne) überführt und destilliert. Bei 0,1 mbar ging das Produkt bei 108-112°C über.

20

GC-Analyse der Fraktionen ergab eine Gesamtausbeute von 160,7 g (87,7 % Ausbeute bez. HCN) unter Einrechnung des Produktgehaltes der einzelnen Fraktionen und eine Destillationsausbeute von 98,3 g (61%).

Das destillierte Produkt wies eine Reinheit von 96% auf.

25

Beispiel 2: Umsetzung von 3-Cyanocyclohexanon zu 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin

30

Die verwendete Apparatur bestand aus 8 seriell verschalteten Rohreaktoren. Die Dimension der ersten beiden Rohre (C1-C2) betrug 1500x6x1 mm. Die Abmessung der 6 weiteren Rohre (C3-C8) betrug 2000x8x1,5 mm. Die ersten beiden Reaktoren (C1-C2) wurden mit 15,7 g TiO₂ Strängen mit einem Durchmesser von 1,5 mm befüllt, die übrigen 6 Reaktoren wurden mit je ca. 85 g eines Hydrierkatalysators (Mn₃O₄ 5-6,2% Na₂O 0-0,5%, H₃PO₄ 2,8-3,8%, Rest Co + CoO), der mit Wasserstoff bei 280°C bei einem Druck von 1 bar für 24 Stunden reduziert wurde.

35

Die Temperatur der ersten beiden Reaktoren C1-C2 wurde auf 60°C eingestellt. Die Temperatur der Reaktoren C3-C4 betrug 90°C, die Temperatur der Reaktoren C5-C6 betrug 115°C und die Temperatur der Reaktoren C7-C8 wurde auf 130°C eingestellt. Zwischen den Reaktoren C2 und C3 wurde Wasserstoff unter Druck in die Reaktionsmischung eingespeist. Der Betriebsdruck betrug 230 bar.

40

Stündlich pumpte man 23 g eines Gemisches von THF und 3-Cyanocyclohexanon im Verhältnis 1:1 zusammen mit 73 g NH₃ in den ersten Reaktor (C1) und führte vor dem

Reaktor C3 noch 17 Normliter/h Wasserstoff zu. Der Reaktionsaustrag wurde über ein Regelventil entspannt. In einem nachgeschalteten Phasenscheider wurde anschließend Wasserstoff abgetrennt und Ammoniak abgedampft.

- 5 Insgesamt wurden 592 g 3-Cyanocyclohexanon eingesetzt. Der Rohaustrag wurde über eine 60 cm Füllkörperkolonne bei <1 mbar destilliert. Bei 54°C ging das Produkt über. Es wurden 433,7 g 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin als Gemisch von cis/trans-Isomeren mit einer Reinheit von 99,5% erhalten (cis: 85,6, trans: 14,1; CT-Verhältnis: 86:14). Die Ausbeute in der Hydrierstufe betrug 84 % unter Einrechnung des Produkt-
- 10 gehaltes in den verschiedenen Fraktionen und 70,4% an Reinprodukt nach der Destillation.

Das Gemisch der isomeren Diamine wurde durch GC-MS, NMR und Elementaranalyse charakterisiert.

15

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): 50,33 (cis-AMCHA), 48,57 (cis-AMCHA), 47,22 (trans-AMCHA), 45,35 (trans-AMCHA), 41,26 (cis-AMCHA), 40,43 (cis-AMCHA), 38,02 (trans-AMCHA), 36,88 (cis-AMCHA), 35,03 (trans-AMCHA), 34,53 (trans-AMCHA), 29,87 (cis-AMCHA), 29,44 (trans-AMCHA), 24,61 (cis-AMCHA), 19,66 (trans-AMCHA).

20

Im GC-MS nach Methode 30m db35 MS 0,25 Mikrometer 60°C Anfangstemperatur, Temperaturrampe 5°C/min auf 280°C und 30 min. Ausheizen bei dieser Temperatur wurden 2 Hauptpeaks detektiert, Retentionszeit 19.07 min. (85,6 Fl.-%) und 19,2 min. (14,1 Fl.-%).

25

Es wurden folgende Fragmentverteilungen erhalten (M+ = 128 entspricht jeweils dem Molpeak):

Peak 1:

30

m/z (%) = 18(5), 27(5), 28(14), 29(7), 30 (59), 39(9), 41(15), 42(13), 43(48), 44(17), 53(5), 54(12), 55(11), 56(100), 57(15), 58(9), 67(23), 68(11), 69(17), 70(18), 71(3), 77(4), 79(6), 80(3), 81(9), 82(28), 83(9), 85(4), 94(3), 96(8), 98(79), 99(36), 110(6), 111(19), 112(3)

35

Peak 2:

40

m/z (%) = 18(4), 27(6), 28(14), 29(7), 30(61), 39(10), 41(16), 42(15), 43(45), 44(12), 53(6), 54(11), 55(11), 56(100), 57(32), 58(9), 67(20), 68(11), 69(20), 70(18), 71(3), 77(4), 79(7), 80(3), 81(9), 82(25), 83(14), 84(3), 85(3), 94(3), 96(10), 98(68), 99(22), 110(7), 111(41), 112(5)

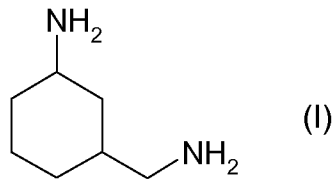
Zur Bestimmung der Elementaranalysen wurde ein Analysenautomat Vario El III der Firma Elementar verwendet.

Die Elementaranalyse ergab:

5 C = 64,8 (erwartet: 65,6); N = 22,1 (erwartet: 21,9); H = 12,8 (erwartet: 12,6) g/100g

Patentansprüche

1. 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin der Formel (I).



5

2. Isomerengemisch von 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin, wobei das Verhältnis von cis-Isomer zu trans-Isomer im Bereich von 55:1 bis 95:5 liegt.
- 10 3. Verfahren zur Herstellung von 3-Aminomethylcyclohexylamin durch
- a) Umsetzung von Cyclohexenon mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines basischen Katalysators,
- 15 b) Umsetzung des in Stufe a) erhaltenen Cyclohexanonitrils mit Ammoniak in Gegenwart eines Iminbildungskatalysators, und
- c) Umsetzung des in Stufe b) erhaltenen 3-Cyanocyclohexylimin-haltigen Reaktionsgemisches mit Wasserstoff und Ammoniak an Hydrierkatalysatoren.
- 20
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als basischer Katalysator in Stufe a) Natriumhydroxid, Natriumcyanid oder Natriummethylat verwendet wird.
- 25
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Iminbildungskatalysator ein oder mehrere acide Metalloxidkatalysatoren, wie Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid und Siliciumdioxid, verwendet werden.
- 30
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe c) in Gegenwart einer basischen Verbindung ungleich Ammoniak und/oder einem basischen Katalysator durchgeführt wird.
- 35 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Basizität des Reaktionsgemisches in Stufe c) während der Umsetzung erhöht, in dem man das Reaktionsgemisch mit einer basischen Verbindung ungleich Ammoniak und/oder einem basischen Katalysator in Kontakt bringt, nachdem ein Teil des 3-Cyano-cyclohexylimins umgesetzt wurde.

8. Verfahren nach mindestens einem der Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man vor Erhöhung der Basizität einen nicht-basischen Hydrierkatalysator einsetzt.
- 5
9. Verfahren nach mindestens einem der Anspruch 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Basizität des Reaktionsgemisches erhöht, in dem man eine basische Verbindung als Lösung zufügt und dass man die Menge der zugefügten basischen Verbindung als Lösung so wählt, dass das Verhältnis der Masse der zugefügten basischen Verbindung zur Masse des 3-Cyanocyclohexylimin im Eduktstrom 100 bis 10 000 zu 1 000 000 beträgt.
- 10
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Basizität des Reaktionsgemisches erhöht, in dem man als basische Verbindungen einen basischen Hydrierkatalysator einsetzt, wobei der Anteil von basischen Komponenten im basischen Hydrierkatalysator mindestens 0,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des basischen Hydrierkatalysators beträgt und/oder der Hydrierkatalysator auf einem basischen Träger geträgert wird.
- 15
- 20
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass man einen kobalthaltigen Hydrierkatalysator verwendet.
- 25
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Stufe c) in zwei Stufen (Stufe I und Stufe II) durchführt.
- 30
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Stufe I in einem Temperaturbereich von 50 bis 100°C bei einem Druck von 15 bis 300 bar durchführt und die Stufe II in einem Temperaturbereich von 70 bis 160°C bei einem Druck von 50 bis 300 bar durchführt.
- 35
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man in Stufe I einen Ruthenium- und/oder Rhodium-haltigen Katalysator verwendet.
- 40
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsgemisch mit der basischen Verbindung nach Stufe I in Kontakt bringt.
16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die Stufe I und/oder die Stufe II in zwei oder mehreren Teil-

stufen durchführt, wobei man das Reaktionsgemisch mit der basischen Verbindung frühestens nach der ersten Teilstufe der Stufe I in Kontakt bringt.

- 5
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man den Eduktstrom aufteilt, indem man einen Teil des Eduktstroms in die Stufe I und einen Teil des Eduktstroms direkt in die Stufe II leitet.
- 10
18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man die Basizität erhöht, nachdem 5 bis 80% 3-Cyanocyclohexylamins umgesetzt wurden.
- 15
19. Verwendung von 3-Aminomethyl-1-cyclohexylamin als Härter für Epoxyharze, als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Diisocyanaten, als Starter bei der Herstellung von Polyetherolen und/oder als Monomer für die Polyamidherstellung.