

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 45/42, 45/45, 47/228, 47/232, A61K 7/46	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/45237 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1998 (15.10.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01820 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. März 1998 (27.03.98) (30) Prioritätsdaten: 197 14 042.4 5. April 1997 (05.04.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MARKERT, Thomas [DE/DE]; Lottenstrasse 55, D-40789 Monheim (DE). NEMITZ, Ralph [DE/DE]; Wiesenweg 1, D-41363 Jüchen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: IL, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AROMATIC ALDEHYDES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG AROMATISCHER ALDEHYDE (57) Abstract The invention relates to a method for producing aromatic aldehydes from specially structured phenone ketals. First, the phenone ketal is added to a vinyl ether in the presence of Lewis acid catalysts. The acetal arising therefrom is subjected to acid hydrolysis to form a corresponding α,β -unsaturated aldehyde. Preferably, the C=C double bond of said aldehyde is selectively hydrogenated in the normal manner. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aromatischer Aldehyde aus Phenonketalen spezieller Struktur. Dabei wird zunächst das Phenonketal in Gegenwart von Lewissäure-Katalysatoren an einen Vinylether addiert, das entstehende Acetal einer sauren Hydrolyse zum entsprechenden α,β -ungesättigten Aldehyd unterworfen und die C=C-Doppelbindung dieses Aldehyds gewünschtenfalls auf übliche Weise selektiv hydriert.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung aromatischer Aldehyde

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aromatischer Aldehyde aus Phenonketalen spezieller Struktur. Dabei wird zunächst das Phenonketal in Gegenwart von Lewissäuren mit einem Vinylether kondensiert, das entstehende Acetal einer sauren Hydrolyse zum entsprechenden α,β -ungesättigten Aldehyd unterworfen und die C=C-Doppelbindung dieses Aldehyds gewünschtenfalls auf übliche Weise selektiv hydriert.

Stand der Technik

Viele natürliche Riechstoffe stehen, gemessen am Bedarf, in völlig unzureichender Menge zur Verfügung. Beispielsweise sind zur Gewinnung von 1 kg Rosenöl 5.000 kg Rosenblüten notwendig; die Folgen sind eine sehr stark limitierte Weltjahresproduktion sowie ein hoher Preis. Es ist daher klar, daß die Riechstoffindustrie einen ständigen Bedarf an neuen Riechstoffen mit interessanten Duftnoten hat, um die Palette der natürlich verfügbaren Riechstoffe zu ergänzen und die notwendigen Anpassungen an wechselnde modische Geschmacksrichtungen vornehmen sowie den ständig steigenden Bedarf an Geruchsverbesserern für Produkte des täglichen Bedarfs wie Kosmetika und Reinigungsmittel decken zu können.

Es ist daher klar, daß die Riechstoffindustrie einen ständigen Bedarf an neuen Riechstoffen mit interessanten Duftnoten hat, um die Palette der natürlich verfügbaren Riechstoffe zu ergänzen und die notwendigen Anpassungen an wechselnde modische Geschmacksrichtungen vornehmen sowie den ständig steigenden Bedarf an Geruchsverbesserern für Produkte des täglichen Bedarfs wie Kosmetika und Reinigungsmittel decken zu können.

Darüber hinaus besteht generell ein ständiger Bedarf an synthetischen Riechstoffen, die sich günstig und mit gleichbleibender Qualität herstellen lassen und erwünschte olfaktorische Eigenschaften haben, d.h. angenehme, möglichst naturnahe und qualitativ neuartige Geruchsprofile von ausreichender Intensität besitzen und in der Lage sind, den Duft von kosmetischen und Verbrauchsgütern vorteilhaft zu beeinflussen.

In diesem Zusammenhang werden an die Reinheit und damit im Zusammenhang stehend an das Geruchsprofil synthetischer Riechstoffe zunehmend höhere Anforderungen gestellt. Dies bedeutet, daß die Entwicklung von Verfahren, durch die synthetische Riechstoffe mit verbesserter Reinheit und verbesserter Geruchscharakteristik zunehmend an Bedeutung gewinnt. Dabei haben solche verbesserten Herstellverfahren in der Regel den zusätzlichen Vorteil, daß die so hergestellten Riechstoffe aufgrund ihrer höheren Reinheit auch günstigere ökotoxikologische Eigenschaften aufweisen.

Ein besonderer Bedarf besteht in der Fachwelt derzeit nach Riechstoffen, die über eine ausgeprägte Moschus-Geruchscharakteristik verfügen.

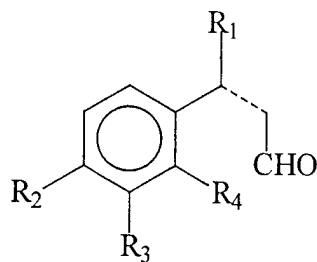
4-tert.-Butylvinylpropionaldehyd sowie sein α -Methyl-Analogon sind US 626548 als mögliche Riechstoff-Komponenten bekannt. Sie sind gemäß US 626548 zugänglich, indem α -Methyl-Styrol in Gegenwart von Rhodium- oder Cobalt-Katalysatoren mit Wasserstoff und Kohlenmonoxyd im Sinne einer Hydroformulierungsreaktion umgesetzt werden.

Beschreibung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung aromatischer Aldehyde mit Riechstoffeigenschaften bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung aromatischer Aldehyde mit Riechstoffeigenschaften der allgemeinen Struktur (I)

3

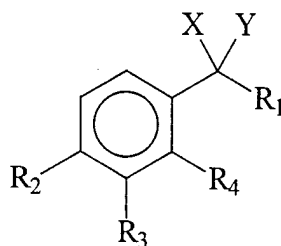


(I)

worin R₁ eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe, R₂ eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Methoxygruppe, R₃ Wasserstoff oder eine Methoxygruppe und R₄ Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten und worin die gestrichelte Linie eine C-C-Einfachbindung oder eine C=C-Doppelbindung, die E- oder Z-konfiguriert sein kann, bedeutet,

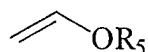
wobei man

a) zunächst ein Phenonketal der allgemeinen Struktur (II)



(II)

worin X und Y unabhängig voneinander Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxyreste und R₁ eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe, R₂ eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Methoxygruppe, R₃ Wasserstoff oder eine Methoxygruppe und R₄ Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten, in Gegenwart von Lewissäuren an einen Vinylether der allgemeinen Struktur (III)



(III)

worin R₅ einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, addiert,

- b) das entstehende Acetal einer sauren Hydrolyse zum entsprechenden α,β -ungesättigten Aldehyd unterwirft und
- c) die C=C-Doppelbindung dieses Aldehyds gewünschtenfalls auf übliche Weise selektiv hydriert.

In der Stufe a) ist es bevorzugt, als Lewissäure-Katalysator Zinkchlorid einzusetzen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Verbindungen (I) entweder in Reinsubstanz oder im Gemisch untereinander hergestellt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten aromatischen Aldehyde (I) zeichnen sich gegenüber entsprechenden Verbindungen, die durch Hydroformulierung entsprechender Styrole gemäß dem bekannten Stand der Technik hergestellt wurden, durch eine verbesserte Reinheit und eine verbesserte Geruchscharakteristik aus.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung daher die Verwendung der gemäß dem oben genannten erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten aromatischer Aldehyde (I) als Riechstoffe.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Hydrierungsschritt c) obligatorisch.

Die Einzelschritte der Reaktionssequenz a) bis c) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind an sich literaturbekannt.

So ist beispielsweise die Addition von Ketalen an Vinylether in Gegenwart von Bortrifluorid-etherat aus **Houben-Weyl**, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band VII, Teil 1, Seiten 112 und 115-117 (Stuttgart 1954) bekannt.

In **J. Org. Chem.**, Vol.43, No. 10, 1978, Seiten 2068-2069 wird im Zusammenhang mit einer Syntheseroute zur Herstellung von Pheromonen 1,1-Dioxyethyl-3,3-dimethyl-cyclohexan mit Ethylvinylether in Gegenwart von Zinkchlorid in das entsprechende Acetal überführt und dieses Acetal mit Essigsäure/Natriumacetat/Wasser zu den entsprechenden isomeren ungesättigten Aldehyden hydrolysiert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die neue Substanz 3-(2,4-Dimethylphenyl)-butanal.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend zu verstehen.

Beispiele

Vorprodukt 1: 1-(1,1-Diethoxyethyl)-2,4-dimethylbenzol

Ansatz:

- 1) 97,3 g (0,66 Mol) 2,4-Dimethylacetophenon (Fa. Fluka)
- 2) 117,3 g (0,79 Mol) Triethylorthoformiat (Fa. Fluka)
- 3) 123,7 mg Kaliumhydrogensulfat (Fa. Merck)
- 4) 600 ml Ethanol, wasserfrei (technische Ware)

Ausführung:

Unter Feuchtigkeitsausschluß (mit Kieselgel gefülltes Trockenrohr) wurden die Substanzen 1) bis 4) bei 20 °C unter Durchleiten von ca 2 l/h trockenem Stickstoff in einem l-Dreihalskolben über 78 Stunden gerührt. Danach war über GLC kein Edukt mehr im Gemisch nachweisbar. Der Katalysator wurde zur Aufarbeitung mit 2 ml Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) neutralisiert und die Mischung 15 Minuten gerührt. Danach wurde das Ethanol am Rotationsverdampfer abgezogen und die verbleibenden 150,9 g hellbrauner Rückstand zur Destillation an einer 15 cm Füllkörper-Kolonne (Braunschweiger Wendeln) eingesetzt. Es wurden 133,5 g Hauptlauf mit einem Siedepunkt von 73 - 75 °C/0,1 mbar erhalten. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit betrug 94,6 %.

Geruchsbeschreibung: Moschus-, Anthranilat-, Schwefelkautschuk-Note

Vorprodukt 2: 2,4-Dimethyl-1-(1,3,3-triethoxy-1-methyl-propyl)-benzol

Ansatz:

- 1) 127,6 g (0,57 Mol) 1-(1,1-Diethoxyethyl)-2,4-dimethyl-benzol, hergestellt wie oben unter „Vorprodukt 1“ beschrieben
- 2) 44,9 ml ZnCl₂-Lösung (10 % in Essigsäureethylester)
- 3) 59,5 ml (0,65 Mol) Ethylvinylether (Fa. Acros)

Ausführung:

Das Ketal 1) und die Zink(II)chlorid-Lösung wurden in einem 1-l-Dreihalskolben unter Rühren und Spülen mit trockenem Stickstoff auf 40 - 45 °C erwärmt. Der Ethylvinylether wird bei ca. 50 °C innerhalb einer Stunde kontinuierlich zuge-
tropft und ca. 15 Stunden bei 50 °C weiter gerührt. Danach war das Ausgangsketal
vollständig umgesetzt. Zur Aufarbeitung wurde mit Diethylether verdünnt und mit
ja ca. 150 ml 5%iger Natronlauge und Wasser gewaschen, die organischen Phasen
über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die verbleibenden 146,7 g gelbe
Flüssigkeit wurden zur Destillation an einer 15 cm Füllkörper-Kolonne eingesetzt.
90,4 g Hauptlauf mit einem Siedepunkt von 101 - 105 °C und einer gaschromato-
graphisch bestimmten Reinheit von 96,6 % wurden bei dieser Reinigungsoperation
erhalten.

Geruchsbeschreibung: blumig, süß, Zimt-Note

Beispiel 1: 3-(2,4-Dimethylphenyl)-but-2-enal**Ansatz:**

- 1) 70,5 g (0,25 Mol) 2,4-Dimethyl-1-(1,3,3-triethoxy-1-methyl propyl)-benzol,
hergestellt wie oben unter „Vorprodukt 2“ beschrieben
- 2) 342,9 g (5,69 Mol) Essigsäure, 99%ig (Fa. Riedel de Haen)
- 3) 35,7 g (0,44 Mol) Natriumacetat (Fa. Merck)
- 4) 24,1 g dest Wasser

Ausführung:

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler wurden
die Komponenten 1) bis 4) vorgelegt und 3 Stunden bei 90 - 95 °C gerührt. An-
schließend wurde das Heizbad entfernt und unter Rühren über Nacht auf Raum-
temperatur kommen gelassen. Es wurde ca. 200 ml Diethylether zugesetzt und das
Gemisch auf ca. 500 g Eis gegossen. Unter Rühren wurde nun die stark schäumen-
de Mischung im 2 l Becherglas mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert. Die
organische Phase wurde abgetrennt, mit ca. 150 ml Wasser nachgewaschen, über
Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. 45,3 % eines dunkelbraunen Rückstands

wurden zur Destillation an einer 30 cm langen Füllkörperkolonne eingesetzt. Der Hauptlauf bestand aus 29,4 g leicht gelblicher Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 76 °C/0,08 mbar und einer gaschromatographisch bestimmten Reinheit von 95,3 %.

Geruchsbeschreibung: blumig, Cedernholz, stechend aldehydisch.

Beispiel 2: 3-(2,4-Dimethylphenyl)-butanal

Ansatz:

- 1) 19,5 g (0,11 Mol) 3-(2,4-Dimethylphenyl)-but-2-enal, hergestellt gemäß Beispiel 1
- 2) 0,2 g 5 % Pd/C (RCh-Katalysator 50/8, Fa. Hoechst)
- 3) 200 ml Ethanol (technische Ware)

Ausführung:

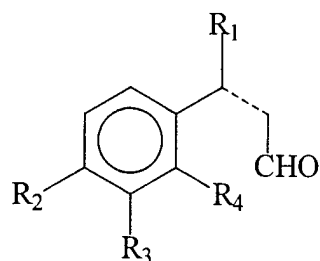
Die Komponenten wurden zusammen in einem Stahlautoklaven vorgelegt und 5 Stunden bei 70 °C unter 20 bar Wasserstoff gerührt. Ein nennenswerter Druckabfall wurde nicht beobachtet. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Einengen der ethanolischen Lösung wurden 18,5 g farblose Flüssigkeit zur Destillation an einer 30 cm Füllkörperkolonne eingesetzt.

Mit einem Siedepunkt von 62 - 63 °C gingen 10,3 g Hauptlauf über. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit betrug 93 %.

Geruchsbeschreibung: blumig, Liguster-, Anthranilat, Nitromoschus-Note.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung aromatischer Aldehyde mit Riechstoffeigenschaften der allgemeinen Struktur (I)

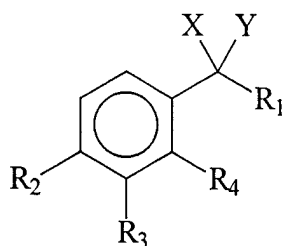


(I)

worin R_1 eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe, R_2 eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Methoxygruppe, R_3 Wasserstoff oder eine Methoxygruppe und R_4 Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten und worin die gestrichelte Linie eine C-C-Einfachbindung oder eine C=C-Doppelbindung, die E- oder Z-konfiguriert sein kann, bedeutet,

dadurch gekennzeichnet, daß man

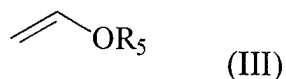
- a) zunächst ein Phenonketal der allgemeinen Struktur (II)



(II)

worin X und Y unabhängig voneinander Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxyreste und R_1 eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe, R_2 eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Methoxygruppe, R_3 Wasserstoff oder eine Methoxygruppe und R_4 Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten,

in Gegenwart von Lewissäuren an einen Vinylether der allgemeinen Struktur (III)



worin R₅ einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, addiert,

- b) das entstehende Acetal einer sauren Hydrolyse zum entsprechenden α,β -ungesättigten Aldehyd unterwirft und
 - c) die C=C-Doppelbindung dieses Aldehyds gewünschtenfalls auf übliche Weise selektiv hydriert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man in der Stufe a) als Lewissäure-Katalysator Zinkchlorid einsetzt.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man Phenonketale (II) einsetzt, bei denen die Reste X und Y jeweils Ethoxygruppen sind.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei man als Vinylether (III) Ethylvinylether einsetzt.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei man in Stufe b) die saure Hydrolyse in Gegenwart von Essigsäure durchführt.
 6. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellten aromatischer Aldehyde (I) als Riechstoffe mit verbesserter Geruchscharakteristik.
 7. 3-(2,4-Dimethylphenyl)-butanal.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C45/42 C07C45/45 C07C47/228 C07C47/232 A61K7/46

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)

IPC 6 C07C A61K

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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 21, 21 November 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 175309d, GULYI ET AL.: "production of cis and trans isomers of beta and n-alkylcinnamaldehydes" page 580; XP002071096 see abstract	6,7
A	& MASLO-ZHIR.PROM.ST., vol. 7, 1983, pages 32-34, ---	1-5
A	DE 23 40 812 A (BASF AG) 27 February 1975 see claim 2	1-5
X	see page 8; examples 3-5 ---	6,7
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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 document 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

14 July 1998

Date of mailing of the international search report

17/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gryczka, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01820

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SCHMIDLE ET AL.: "The preparation of cinnamaldehydes by the formylation of styrenes " JOURNAL OF AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 78, 1956, pages 3209-10, XP002071394 -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01820

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2340812 A	27-02-1975	FR 2245600 A	25-04-1975
		NL 7410318 A	13-02-1975
		US 4113781 A	12-09-1978

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01820

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C45/42 C07C45/45 C07C47/228 C07C47/232 A61K7/46

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C A61K

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 21, 21. November 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 175309d, GULYI ET AL.: "production of cis and trans isomers of beta and n-alkylcinnamaldehydes" Seite 580; XP002071096 siehe Zusammenfassung	6,7
A	& MASLO-ZHIR. PROM. ST., Bd. 7, 1983, Seiten 32-34, ---	1-5
A	DE 23 40 812 A (BASF AG) 27. Februar 1975 siehe Anspruch 2	1-5
X	siehe Seite 8; Beispiele 3-5 ---	6,7
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, 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 anderen 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

14. Juli 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/08/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gryczka, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01820

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie:	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SCHMIDLE ET AL.: "The preparation of cinnamaldehydes by the formylation of styrenes " JOURNAL OF AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 78, 1956, Seiten 3209-10, XP002071394 -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01820

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2340812 A	27-02-1975	FR 2245600 A	25-04-1975
		NL 7410318 A	13-02-1975
		US 4113781 A	12-09-1978
