



## Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

643 525

(21) Gesuchsnummer: 3884/80

 (73) Inhaber:  
 Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 13  
 (DE)

(22) Anmeldungsdatum: 19.05.1980

(30) Priorität(en): 28.05.1979 DE 2921619

 (72) Erfinder:  
 Dr. Jürgen Weber, Oberhausen 13 (DE)  
 Dr. Wolfgang Bernhagen, Mülheim/Ruhr (DE)  
 Helmut Springer, Oberhausen 13 (DE)

(24) Patent erteilt: 15.06.1984

 (45) Patentschrift  
 veröffentlicht: 15.06.1984

 (74) Vertreter:  
 Bovard AG, Bern 25

(54) 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal und 2-Methylen-3-(4-methylcyclohexyl)-butanal.

 (57) Die neuen chemischen Verbindungen 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal und 2-Methylen-3-(4-methylcyclohexyl)-butanal sind ausgehend von 3-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-butanal, das unmittelbar oder nach vorhergehender partieller Hydrierung zu 3-(4-Methylcyclohexyl)-butanal in Gegenwart katalytischer Mengen eines sekundärenamins mit Formaldehyd oder einer Formaldehyd bildenden Substanz bei 60 bis 120° C umgesetzt wird, erhältlich. Die neuen  $\alpha$ -Methylenaldehyde sind Duftstoffe mit neuartiger Geruchsnuance. Die Herstellung ist einfach, und das Limonen als Ausgangsmaterial ist billig und leicht in grossen Mengen erhältlich.

## PATENTANSPRÜCHE

1. 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal und 2-Methylen-3-(4-methylcyclohexyl)-butanal.
2. Verfahren zur Herstellung von 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal und 2-Methylen-3-(4-methylcyclohexyl)-butanal, dadurch gekennzeichnet, dass man 3-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-butanal unmittelbar oder nach vorhergehender partieller Hydrierung zu 3-(4-Methylcyclohexyl)-butanal in Gegenwart katalytischer Mengen eines sekundärenamins mit Formaldehyd oder einer Formaldehyd bildenden Verbindung bei 60 bis 120°C umsetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft die zwei Verbindungen 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal und 2-Methylen-3-(4-methylcyclohexyl)-butanal und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Die Herstellung von Methylenaldehyden kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Nach der Mannich-Reaktion setzt man Ammoniak oder ein primäres bzw. sekundäres Amin, das gewöhnlich als Salz z.B. als Hydrochlorid vorliegt, mit Formaldehyd und einer Verbindung, die ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom enthält, um. Nach einem in der US-PS 2 518 416 beschriebenen Verfahren leitet man das Gemisch aus Aldehyd, dessen  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe besitzt, und Formaldehyd durch die Schmelze eines Salzes aus einem primären oder sekundären Amin und einer starken Säure. Ferner hat man zur Kondensation von aliphatischen Aldehyden mit Formaldehyd auch Piperidin-Hydrochlorid, Morpholin-Hydrochlorid oder ein Ammoniumsalz, wie Ammoniumchlorid, eingesetzt (vgl. US-PS 2 639 295).

Ein neues, in der DE-Patentanmeldung P 2 855 505.7 beschriebenes Verfahren führt die Umsetzung von Aldehyden mit Formaldehyd zur Herstellung von 2-Methylenaldehyden in Gegenwart katalytischer Mengen eines Enamins durch. Diese Arbeitsweise erweist sich gegenüber dem bekannten Verfahren als wirtschaftlich vorteilhaft und technisch leicht durchführbar.

Durch Hydroformylierung kann Limonen (1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohex-1-en) leicht in 3-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-butanal überführt werden. Die Hydroformylierung, d.h. die Umsetzung der olefinisch ungesättigten Verbindung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff, kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen, die sich im wesentlichen durch die Art des verwendeten Katalysators unterscheiden. So ist es bekannt, als Katalysator Kobaltcarbonylverbindungen, die neben Kohlenmonoxid zusätzlich Trialkyl- bzw. Triarylphosphine als Liganden enthalten, zu verwenden oder in Gegenwart von Rhodiumcarbonylkomplexen zu arbeiten. Besonders bewährt hat es sich, Rhodiumcarbonyle einzusetzen, die zusätzlich Triphenyl- oder Trialkylphosphine enthalten, Drücke von 100 bis 350 bar und Temperaturen von 110 bis 160°C anzuwenden. (Vgl. DE-Patentanmeldung P 2 837 480).

Ausgehend von 3-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-butanal erhält man durch Methylenierung mit Formaldehyd 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal. Wird das Produkt der partiellen Hydrierung von 3-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-butanal nämlich 3-(4-Methylcyclohexyl)-butanal mit Formaldehyd umgesetzt, gelangt man zum 2-Methylen-3-(4-methylcyclohexyl)-butanal.

Die Herstellung der beiden neuen Verbindungen erfolgt nach dem in Patentanspruch 2 definierten Verfahren. Als sekundäres Amin wird vorteilhaft Di-n-butylamin eingesetzt. Man erhält auf diesem Wege unmittelbar 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal. 2-Methylen-3-(4-methylcyclohexyl)-butanal ist auf dem gleichen Weg, jedoch nach vorhergehender partieller Hydrierung des Ausgangsaldehyds zugänglich.

Zur Herstellung von 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal werden 3-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-butanal und Formaldehyd zweckmässig im Molverhältnis 1:1 eingesetzt. Ein geringer Überschuss einer der beiden Komponenten schadet nicht, ist jedoch entbehrlich. Der Formaldehyd kann als reine Verbindung verwendet werden, oder aber als Lösung in einem Lösungsmittel, z.B. Wasser. Statt von Formaldehyd kann man auch von Verbindungen ausgehen, die unter bestimmten Bedingungen Formaldehyd bilden, z.B. den Kondensationsprodukten des Formaldehyds, wie Paraformaldehyd.

Als Katalysator verwendet man sekundäre Amine, die gleiche oder verschiedene Alkylreste enthalten können. Beispiele sind N-Ethyl-n-butylamin, N-Propyl-n-pentylamin oder N-Ethyl-cyclohexylamin. Besonders bewährt hat sich Di-n-butylamin. Bezogen auf ein Mol Formaldehyd verwendet man beispielsweise 0,01 bis 0,05 Mol sekundäres Amin, vorzugsweise 0,025 Mol. Die Reaktion wird bei Temperaturen von 60 bis 120°C und insbesondere bei 80 bis 100°C vorgenommen.

Zur Durchführung der Methylenierung setzt man 3-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-butanal in Gegenwart des Katalysators mit Formaldehyd oder der Formaldehyd liefernden Substanz unmittelbar um. Die Anwesenheit eines Lösungsmittels wie Wasser oder Alkohol (z.B. Isobutanol oder 2-Ethylhexanol) ist zweckmässig.

Die Isolierung des Reaktionsproduktes kann durch fraktionierte Destillation erfolgen. Die Verbindung wird dann in einer Form erhalten, die ihren unmittelbaren Einsatz als Endprodukt erlaubt.

Durch partielle Hydrierung von 3-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-butanal gelangt man zu 3-(4-Methylcyclohexyl)-butanal. Üblicherweise erfolgt die Umsetzung mit Wasserstoff in einem Druckgefäss in Gegenwart von Katalysatoren. Je nach Art des Katalysators kann man einen Druck von 1 bis 150 bar anwenden und eine Temperatur von 20 bis 120°C einhalten. Als Hydrierkatalysatoren kommen Edelmetalle, z.B. Palladium und Platin in Betracht. Besonders bewährt haben sich Palladium-Katalysatoren. Zweckmässig wendet man den Katalysator in Konzentrationen von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Aldehyd, an. Die Hydrierung kann unter Zusatz eines Lösungsmittels erfolgen, doch ist dies nicht unbedingt erforderlich. Zur Reingewinnung des 3-(4-Methylcyclohexyl)-butanals wird das Rohprodukt nach Abtrennung des Katalysators zweckmässig destilliert.

Die Herstellung und Isolierung von 2-Methylen-3-(4-methylcyclohexyl)-butanal verläuft in Analogie zum oben beschriebenen 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal.

Die neuen  $\alpha$ -Methylenaldehyde haben besondere Bedeutung als Duftstoffe und weisen Geruchsnuancen auf, durch die sie sich von anderen, auf dem Markt befindlichen Duftstoffen charakteristisch unterscheiden. Ein besonderer Vorteil der neuen Aldehyde ist, dass sie auf Basis eines billigen, in grossen Mengen zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterials, dem Limonen, hergestellt werden können.

In den nachstehenden Beispielen sind die erfindungsgemässen Aldehyde näher beschrieben. Die prozentualen Konzentrationsangaben sind gewichtsmässig.

*Beispiel 1*

Darstellung von 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal.

Eine Mischung von 332 g 3-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-butanal, 210 g 30%iger wässriger Formaldehydlösung und 13 g Di-n-butylamin wird in einem Kolben 60 Minuten lang, unter Rühren und Rückflusskühlung auf maximal 70°C erhitzt. Nach Abtrennung der Wasserphase isoliert man ein Rohprodukt, das nach gaschromatographischer Analyse neben etwa 1% Ausgangsaldehyd 94% 2-Methylen-Verbindung enthält. Durch Destillation werden 311 g eines

99,4%igen Reinaldehyds isoliert (Kp: 112°C/13 mbar).

*Beispiel 2*

Darstellung von 2-Methylen-3-(4-methylcyclohexyl)-butanal.

Eine Mischung von 336 g 3-(4-Methylcyclohexyl)-butanal, 210 g 30%iger wässriger Formaldehydlösung und 13 g Di-n-butylamin wird unter den Bedingungen des Beispiels 1 umgesetzt. Nach gaschromatographischer Analyse enthält das Rohprodukt neben 1% Ausgangsaldehyd 95% 2-Methylen-Verbindung. Durch Destillation werden 320 g eines 99,1%igen Reinaldehyds isoliert (Kp: 110°C/13 mbar).