


Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

641 434

(21) Gesuchsnummer: 11122/79

(22) Anmeldungsdatum: 14.12.1979

(30) Priorität(en): 22.12.1978 DE 2855505

(24) Patent erteilt: 29.02.1984

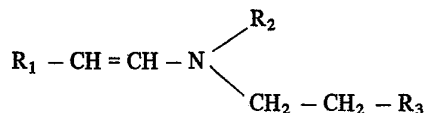
 (45) Patentschrift
 veröffentlicht: 29.02.1984

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

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

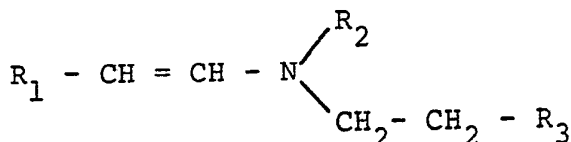
 (74) Vertreter:
 Bovard AG, Bern 25

(54) Verfahren zur Herstellung von 2-Methylenaldehyd.

 (57) Ein Aldehyd der Formel R_1-CH_2-CHO , worin R_1 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest mit bis zu 12 C-Atomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Rest bedeutet, wird mit Formaldehyd oder einer Formaldehyd bildenden Verbindung in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Enamins der Formel

 worin R_2 Alkyl mit bis zu 13 C-Atomen oder einen cycloaliphatischen Rest mit 5 oder 6 C-Atomen, und R_3 Wasserstoff, Alkyl mit bis zu 11 C-Atomen oder einen cycloaliphatischen Rest mit 5 oder 6 C-Atomen bedeuten, umgesetzt. Die beiden Aldehyde werden im Molverhältnis 1 : 1 eingesetzt und die Umsetzung erfolgt bei 60 - 120°C. Das Verfahren ist einfach und ohne grossen technischen Aufwand ausführbar. Es werden Endprodukte hoher Reinheit mit hoher Ausbeute erhalten. 2-Methylenaldehyde sind insbesondere geeignet für die Herstellung von Duftstoffen für die Parfümindustrie.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Methylenaldehyd durch Reaktion von Aldehyden mit Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 1 bei einer Temperatur von 60–120 °C, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Aldehyd der Formel R_1-CH_2-CHO , worin R_1 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten, aliphatischen Rest mit bis zu 12 C-Atomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Rest bedeutet, mit Formaldehyd oder einer Formaldehyd bildenden Verbindung in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Enamins der Formel



worin R_2 Alkyl mit bis zu 13 C-Atomen oder einen cycloaliphatischen Rest mit 5 oder 6 C-Atomen und R_3 Wasserstoff, Alkyl mit bis zu 11 C-Atomen oder einen cycloaliphatischen Rest mit 5 oder 6 C-Atomen bedeuten, umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Enamin in einem Mengenanteil von 0,01–0,05 Mol, insbesondere 0,025 Mol, pro Mol Formaldehyd einsetzt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Methylenaldehyd durch Umsetzung von Aldehyden, die am α -Kohlenstoffatom mindestens zwei Wasserstoffatome tragen, mit Formaldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen eines Enamins.

2-Methylenaldehyde (α -Methylenaldehyde, α -Alkylacroleine) sind auf verschiedenen Wegen zugänglich. So führt z. B. die als Mannich-Reaktion bekannte Umsetzung von Ammoniak oder einem primären bzw. sekundären Amin, das gewöhnlich als Salz, z. B. als Hydrochlorid vorliegt, mit Formaldehyd und einer Verbindung, die ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom enthält, zu den gewünschten Methylenverbindungen. Nach dem in der US-PS 2 518 416 beschriebenen Verfahren leitet man ein Gemisch von Aldehyd, der in α -Stellung zur Carbonylgruppe eine CH_2 -Gruppe besitzt, und Formaldehyd durch die Schmelze eines Salzes, gebildet aus einem primären oder sekundären Amin und einer starken Säure.

Nach der in der US-PS 2 639 295 beschriebenen Arbeitsweise wird die Kondensation von aliphatischen Aldehyden mit Formaldehyd in Gegenwart von Piperidinhydrochlorid, Morpholinhydrochlorid oder eines Ammoniumsalzes, wie Ammoniumchlorid, durchgeführt.

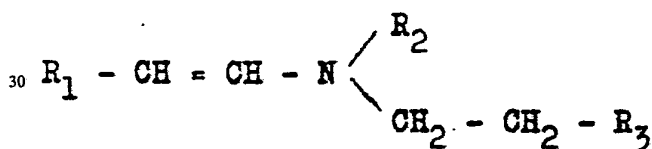
Gemeinsames Merkmal der vorstehend aufgeführten Verfahren ist, dass die Kondensation in Gegenwart von Salzen der Amine oder des Ammoniaks erfolgt, die in stöchiometrischer Menge oder sogar im Überschuss eingesetzt werden.

In der DE-PS 1 618 528 wird zwar darauf hingewiesen, dass α -Methylenaldehyde durch Umsetzung von Aldehyden der Formel RCH_2CHO mit Formaldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen eines primären oder sekundärenamins erhalten werden können. Aus allen Beispielen, in denen das beanspruchte Verfahren näher erläutert wird, ist jedoch ersichtlich, dass das Amin stets in Form seines Salzes und immer in solchen Mengen eingesetzt wird, die nicht mehr als katalytisch bezeichnet werden können.

Das Erfordernis, die Kondensation von Aldehyden, die in α -Stellung zur Carbonylgruppe eine CH_2 -Gruppe enthalten, mit Formaldehyd in Gegenwart grosser Mengen eines Amins durchführen zu müssen, steht einer wirtschaftlichen Nutzung der Umsetzung entgegen. Darüber hinaus ist Voraussetzung für das Arbeiten mit Aminsalzen die Verwendung von Stahlapparaturen, um Schädigungen der Reaktoren, z. B. durch das Auftreten von Spannungs-Riss-Korrosion, zu vermeiden. Schliesslich sind Umsatz, Selektivität und Ausbeute bei den bekannten Verfahren unbefriedigend. Der Übertragung dieser Prozesse in den technischen Massstab sind daher Grenzen gesetzt.

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von 2-Methylenaldehyden zu entwickeln, das die aufgezeigten Nachteile nicht besitzt und insbesondere in einfacher Reaktionsführung die Ausgangsstoffe in hoher Ausbeute in die gewünschten Reaktionsprodukte überführt.

Erfindungsgemäss arbeitet man zur Herstellung von 2-Methylenaldehyd durch Reaktion von Aldehyden mit Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 1 bei einer Temperatur von 60–120 °C in der Weise, dass man einen Aldehyd der Formel R_1-CH_2-CHO , worin R_1 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten, aliphatischen Rest mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Rest bedeuten, mit Formaldehyd in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Enamins der Formel



worin R_2 Alkyl mit bis zu 13 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen Rest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und R_3 Wasserstoff, Alkyl mit bis zu 11 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen Rest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, umgesetzt.

Als Ausgangsaldehyde der Formel R_1-CH_2-CHO eignen sich alle Aldehyde, die in α -Stellung nicht verzweigt sind. R_1 kann Wasserstoff, ein aliphatischer oder ein aromatischer Rest sein. Als aliphatische Reste kommen unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in Betracht. Bei diesen Alkylgruppen kann es sich beispielsweise um Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sek. Butyl-, Pentyl-, Isopentylgruppen handeln. Die Alkylgruppen können auch durch cycloaliphatische oder aromatische Reste substituiert sein, wobei aber die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome 12 nicht übersteigt. Beispiele für derartige Gruppierungen sind der Benzyl-, 4-Methylbenzyl-, 2-Cyclohexyl-ethyl-Rest. Von den cycloaliphatischen Resten sind insbesondere Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen zu nennen, in denen wie bei den Alkylresten ebenfalls Wasserstoffatome durch andere Reste substituiert sein können. Als aromatische Reste kommen vor allem nichtsubstituierte oder substituierte Phenylgruppen in Betracht.

Beispiele für Aldehyde, die unter die vorstehend aufgeführte Formel fallen, sind:

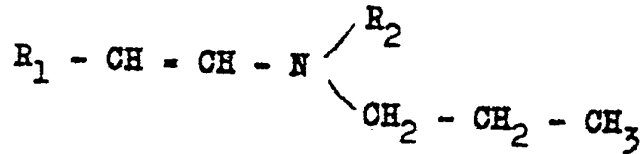
- Propionaldehyd
- Butyraldehyd
- n-Valeraldehyd
- n-Hexanal
- n-Heptanal
- n-Octanal
- Isovaleraldehyd (3-Methylbutanal)
- 4-Methylpentanal
- 3,4-Dimethylpentanal

3-Methylpentanal
 3-Methyl-hexanal
 Phenylacetaldehyd
 β-Phenylpropanal
 3-[p-Methyl-phenyl]-propanal
 3-[p-Hydroxyphenyl]-propanal
 3-Cyclohexylpropanal

Ausgangsaldehyd und Formaldehyd werden im Molverhältnis 1 : 1 eingesetzt. Ein geringer Überschuss einer der

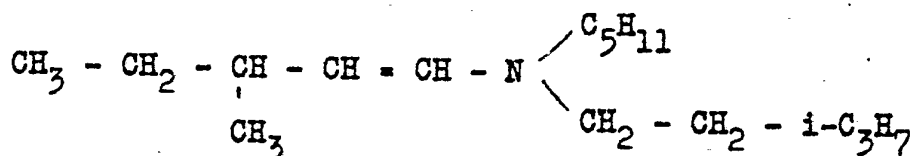
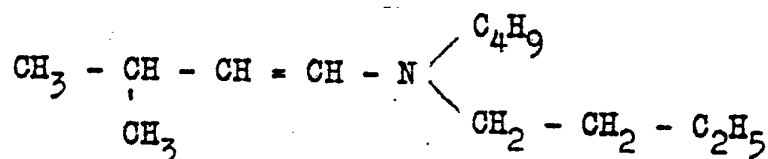
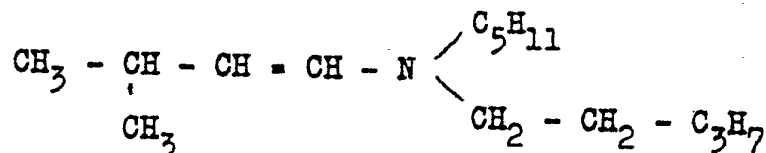
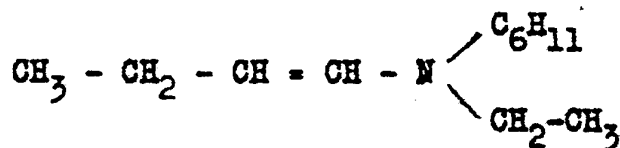
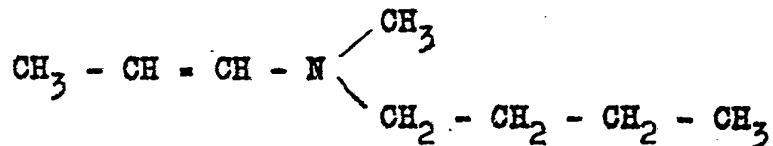
beiden Komponenten schadet nicht, ist jedoch entbehrlich. Der Formaldehyd kann als reine Verbindung eingesetzt werden oder aber als Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Wasser. Statt Formaldehyd kann man auch Verbindungen verwenden, die unter bestimmten Bedingungen Formaldehyd bilden. Hierzu zählen z. B. die Kondensationsprodukte des Formaldehyds, wie Paraformaldehyd.

Im erfindungsgemässen Verfahren werden als Katalysatoren Enamine der Formel



eingesetzt. Diese Enamine entstehen beispielsweise bei der Reaktion eines Aldehyds mit einem sekundären Amin, wobei diese Amine sowohl gleiche als auch verschiedene Alkylreste bzw. cycloaliphatische Reste enthalten können. Die Enamine können dem Reaktionsgemisch als solche zugesetzt

werden. Es ist jedoch auch möglich, sie im Reaktionsgemisch und unter den beschriebenen Bedingungen aus den Komponenten Aldehyd und sekundärem Amin zu bilden. Besonders bewährt haben sich als Katalysatoren folgende Enamine.



Es ist ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemässen Verfahrens, dass das Enamin in katalytischer Menge eingesetzt wird. Bezogen auf ein Mol Formaldehyd, verwendet man beispielsweise 0,01–0,05 Mol Enamin. Besonders bewährt hat es sich, je Mol Formaldehyd 0,025 Mol Enamin einzusetzen.

Die Reaktion wird bei einer Temperatur von 60–120 °C, vorzugsweise bei 80–100 °C, durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens setzt man den Aldehyd in Gegenwart des Katalysators mit Formaldehyd oder der Formaldehyd liefernden Substanz unmittelbar um. Die Anwesenheit eines Lösungsmittels, wie Wasser oder Alkohol (z. B. Isobutanol, 2-Ethylhexanol), ist zweckmässig.

Die Isolierung des nach der beschriebenen Arbeitsweise erhaltenen 2-Methylenaldehyds kann in bekannter Weise er-

folgen, z. B. durch fraktionierte Destillation. Es ist aber auch möglich, den Methylenaldehyd ohne vorherige Abtrennung direkt weiterzuverarbeiten, z. B. zu dem entsprechenden gesättigten Aldehyd zu hydrieren.

2-Methylenaldehyde eignen sich vor allem zur Herstellung von Duftstoffen, die in grossem Umfang in der Parfümerie eingesetzt werden können.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert. Prozentuale Konzentrationsangaben sind gewichtsmässig.

Beispiel 1

Eine Mischung von 720 g n-Butyraldehyd, 1000 g 30%iger wässriger Formaldehydlösung und 32 g Di-n-butylamin wird in einem Kolben 60 Minuten lang unter Rühren und Rückflusskühlung (maximale Temperatur: 86 °C) erhitzt. Nach Abtrennung der Wasserphase isoliert man ein Rohprodukt, das nach gaschromatographischer Analyse neben Spuren des Ausgangsaldehyds 93% 2-Methylenbutanal enthält. Durch Destillation werden 706 g (84% der Theorie) eines 99,9%igen Reinaldehydes isoliert (Kp: 67 °C/400 mbar).

Beispiel 2

Eine Mischung von 860 g 3-Methylbutanal, 1000 g 30%iger wässriger Formaldehydlösung und 45,5 g N,N-Di-

n-butyl-3-methyl-1-butenylamin wird in einem Kolben über einen Zeitraum von 60 Minuten unter Rückflusskühlung und Rühren erhitzt (maximale Temperatur: 88 °C). Die organische Phase enthält nach gaschromatographischer Analyse neben 0,2% nicht umgesetztem 3-Methylbutanal 97% 2-Methylen-3-methylbutanal. Durch Destillation werden 892 g (91% der Theorie) eines 99,9%igen Reinaldehyds isoliert. (Kp: 109 °C/1013 mbar).

10

Vergleichsversuch a

In einem Kolben wird eine Mischung von 860 g 3-Methylbutanal, 1000 g 30%igem Formaldehyd und als Diamin, abweichend vom erfindungsgemässen Verfahren, 32 g Diisobutylamin während 60 Minuten auf maximal 88 °C erhitzt und unter Rückfluss gerührt. Nach gaschromatographischer Analyse enthält das Reaktionsgemisch neben 3% nicht umgesetztem 3-Methylbutanal nur 43% 2-Methylen-3-methylbutanal.

20

Beispiele 3–8

Unter den Bedingungen von Beispiel 2 werden jeweils 860 g 3-Methylbutanal, 1000 g 30%iges Formaldehyd und 250 mmol eines der erfindungsgemäss einzusetzenden Enamine gemäss Tabelle 1 zur Reaktion gebracht. Die verwendeten Katalysatoren und die damit erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Beispiel	Katalysator		Reaktionsprodukt Gehalt (in Gew.-%) an	
	R_1	R_2	3-Methylbutanal	2-Methylen-3-methylbutanal
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N} \\ \qquad \qquad \qquad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{R}_1 \qquad \qquad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}_2 \end{array}$			
	R_1	R_2		
3	Äthyl	Wasserstoff	2,0	73,0
4	n-Propyl	Methyl	0,4	92,0
5	n-Pentyl	n-Propyl	0,2	94,0
6	3-Methylbutyl	i-Propyl	0,3	91,0
7	Methyl	Ethyl	0,3	94,0
8	Cyclohexyl	Wasserstoff	0,4	91,0

Die nachstehenden Vergleichsversuche b–d wurden unter den Bedingungen der Beispiel 3–8, jedoch mit anderen als den beschriebenen Enaminen als Katalysator durchgeführt.

Tabelle 2

Vergleichsversuch	Katalysator		Reaktionsprodukt Gehalt (in Gew.-%) an	
	R_3	R_4	3-Methylbutanal	2-Methylen-3-methylbutanal
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N} \\ \qquad \qquad \qquad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{R}_3 \qquad \qquad \text{R}_4 \end{array}$			
	R_3	R_4		
b	Methyl	Methyl	4,0	46,0
c	sec. Butyl	sec. Butyl	35,0	37,0
d	Cyclohexyl	i-Propyl	33,0	41,0