

PATENTSCHRIFT 146 283

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 146 283 (44) 04.02.81 Int. Cl.³ 3(51) C 07 C 47/21
C 07 C 45/51
(21) AP C 07 C / 216 030 (22) 04.10.79
(31) P 28 44 635.7 (32) 13.10.78 (33) DE

(71) siehe (73)

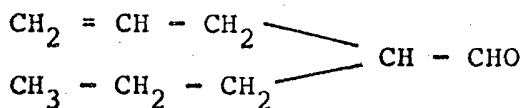
(72) Weber, Jürgen, Dr.; Bernhagen, Wolfgang, Dr.; Springer, Helmut, DE

(73) RUHRCHEMIE AG, Oberhausen, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von 2-Propyl-pent-4-en-1-al

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung der Titelverbindung, die als Duftstoff und als Zwischenprodukt in der Pharma-Industrie eingesetzt werden kann. Erfindungsgemäß wird 2-Propyl-pent-4-en-1-al der Formel



hergestellt, indem Valeraldehyd-diallylacetal bei Temperaturen von 120 bis 190 °C thermisch behandelt und der entstandene ungesättigte Äther anschließend bei 250 bis 350 °C umgelagert wird.

216 030

15. 1. 1980

AP C 07 C/216 030

GZ 56 105 12

- 2 -

schen Einwirkung von Säure ein Mol Allylkohol abgespalten wird. Es entstehen Allylalkenyläther, die sich ohne vorherige Isolierung in die substituierten 4-Pentenale umlagern lassen.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, einen neuen Duftstoff zu entwickeln. 2-Propyl-pent-4-en-1-al, eine bisher in der Literatur nicht beschriebene Verbindung, ist ein Duftstoff mit einer Geruchsnuance, die sich von anderen, auf dem Markt befindlichen Duftstoffen unterscheidet. Sie kann darüber hinaus als Zwischenprodukt zur Herstellung anderer organischen Verbindungen, z. B. 2.2-Dipropylethanol, 2.2-Dipropyl-ethylamin, 2-Propyl-valeraldehyd, 2-Propyl-hexan-1,6-dial, Verwendung finden. 2-Propyl-pent-4-en-1-al siedet bei 161 °C.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, 2-Propyl-pent-4-en-1-al herzustellen.

Die Herstellung von 2-Propyl-pent-4-en-1-al erfolgt erfindungsgemäß aus n-Valeraldehyd, der mit 2 Mol Allylkohol zum entsprechenden Diacetal umgesetzt wird. Die Acetalbildung nimmt man vorzugsweise in einem Lösungsmittel, z. B. Cyclohexan, n-Hexan, n-Hexen, und in Gegenwart eines sauren Katalysators, z. B. p-Toluolsulfonsäure, vor.

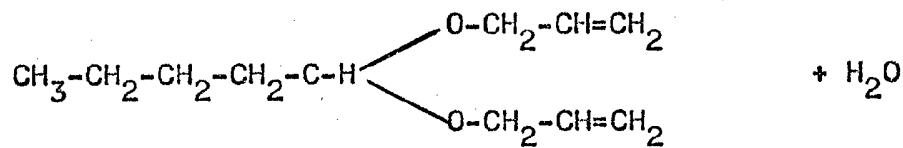
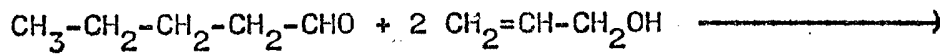
216 030

15. 1. 1980

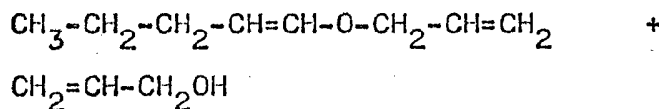
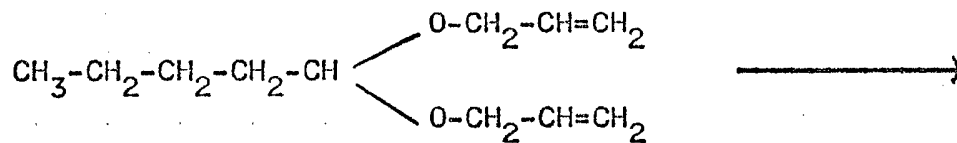
AP C 07 C/216 030

GZ 56 105 12

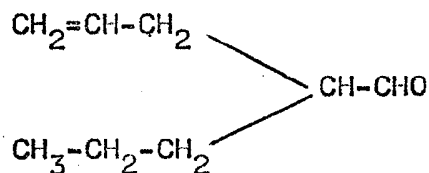
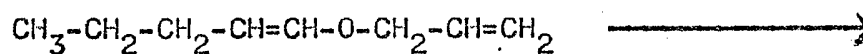
- 3 -



Anschließend wird das Rohacetal destilliert und thermisch gespalten, wobei sich nach der folgenden Reaktionsgleichung Allyl-1-pentenyl-äther bildet:



Der ungesättigte Äther schließlich wird thermisch zu der erfindungsgemäßen Verbindung umgelagert.



Spaltung des Acetals und Umlagerung können zumindest teilweise nebeneinander verlaufen. Das hat zur Folge, daß das

216 030

15. 1. 1980

AP C07 C/216 030

GZ 56 105 12

- 4 -

Destillationsprodukt des Rohacetals nicht nur den ungesättigten Äther, sondern bereits das Endprodukt, den ungesättigten Aldehyd, enthält.

Gegenüber den bekannten Herstellungsverfahren zur Gewinnung von Pent-4-en-1-al beziehungsweise den substituierten Pentenalen hat die neue Arbeitsweise den Vorteil, daß die 2-Propyl-pent-4-en-1-ale in einem nichtkatalytischen rein thermischen Prozeß mit hoher Ausbeute hergestellt werden können.

Erfindungsbeispiel

In dem folgenden Beispiel wird die Herstellung des neuen, ungesättigten Aldehyds beschrieben.

In einem mit Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und Wasserabscheider versehenen 6-l-Rundkolben werden 1160 g Allylalkohol (20 Mol), 860 g n-Valeraldehyd (10 Mol), 1200 g n-Hexan und 1 g p-Toluolsulfonsäure auf Rückflußtemperatur erhitzt. Das anfallende Reaktionswasser wird kontinuierlich über den Wasserabscheider ausgekrist. Nach 6 Stunden erreicht die Sumpftemperatur ein Maximum von 77 °C, worauf die Reaktion abgebrochen wird. Die Ausbeute an n-Pentanal-diallyl-acetal beträgt etwa 72 % der Theorie.

Das Rohacetal wird in einer 1-m-Kolonnen mit 24 theoretischen Böden so destilliert, daß zunächst bei einer Kopftemperatur von 66 °C und einer Sumpftemperatur von 120 °C (bei Normaldruck) der größte Teil des n-Hexans als 1. Fraktion übergeht. Anschließend stellt man bei einem Druck von 100 Torr eine Kopftemperatur von 145 °C und eine Sumpftemperatur von 128 °C ein.

216 030

15. 1. 1980

AP C 07 C/216 030

GZ 56 105 12

- 5 -

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird das Vollacetal nahezu quantitativ gespalten, es bildet sich hauptsächlich der zweifach ungesättigte Allyl-1-pentenyläther, der zum Teil zu 2-Propyl-pent-4-en-1-al weiterreagiert. Die 2. Fraktion hat folgende gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung:

2,1 n-Hexan

6,1 n-Valeraldehyd

30,6 Allylalkohol

44,2 Allyl-1-pentenyläther

11,7 isomere Äther

5,3 2-Propyl-pent-4-en-1-al

Die Ausbeute - gerechnet als Summe Allyl-1-pentenyl-äther, isomere Äther und 2-Propyl-pent-4-en-1-al - beträgt etwa 69 % der Theorie, bezogen auf eingesetzten n-Valeraldehyd beziehungsweise etwa 96 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes Vollacetal.

Die wie oben beschrieben erhaltene 2. Fraktion wird in einem elektrisch beheizten Rohr, das mit einem Intensivkühler und einem Auffangkolben versehen ist, thermisch behandelt. Das Rohr ist mit Raschigringen der Abmessungen 5 x 4 mm gefüllt; der Rohrinhalt beträgt 380 ml. Mit Hilfe einer Dosierpumpe werden 570 ml Flüssigkeit/h entsprechend einer Raumgeschwindigkeit von 1,5 bei 300 °C über das Rohr gegeben.

Aus 1410 g Roh-Allyl-1-pentenyläther erhält man 1375 g Roh-2-Propyl-pent-4-en-1-al.

Durch fraktionierte Destillation werden 821 g, entsprechend

216 030

15. 1. 1980

AP C 07 C/216 030

GZ 56 105 12

- 6 -

einer Ausbeute von 95 %, eines 99,5%igen 2-Propyl-pent-4-en-1-al gewonnen, entsprechend einer Gesamtausbeute von 65 %, bezogen auf eingesetzten n-Valeraldehyd. Durch Wiedereinsatz von nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien läßt sich die Ausbeute noch wesentlich verbessern.

15. 1. 1980

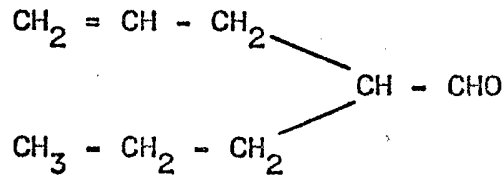
AP C 07 C/216 030

GZ 56 105 12

- 7 -

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von 2-Propyl-pent-4-en-1-al der Formel



gekennzeichnet dadurch, daß Valeraldehyd-diallylacetal bei Temperaturen von 120 bis 190 °C thermisch behandelt und der entstandene ungesättigte Äther anschließend bei 250 bis 350 °C umgelagert wird.