



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 651 006 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 07 C 47/21

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 4246/81

㉔ Anmeldungsdatum: 26.06.1981

㉓ Priorität(en): 04.07.1980 DE 3025350

㉒ Patent erteilt: 30.08.1985

㉑ Patentschrift  
veröffentlicht: 30.08.1985

㉒ Inhaber:  
Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 13  
(DE)

㉒ Erfinder:  
Bach, Hanswilhelm, Dr., Duisburg (DE)  
Brundin, Eike, Dr., Dinslaken (DE)  
Gick, Wilhelm, Dr., Duisburg (DE)

㉒ Vertreter:  
Bovard AG, Bern 25

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von 2-Methylenaldehyden.**

⑤⑦ Ein Aldehyd der Formel  $R-CH_2-CHO$ , worin R einen organischen Rest mit 2 - 12 C-Atomen bedeutet, wird katalytisch mit Formaldehyd umgesetzt. Als Katalysatorsystem wird ein Gemisch von 0,01 - 0,05 Mol eines sekundären Amins und 0,005 - 0,02 Mol mindestens einer Carbonsäure mit bis zu 5 C-Atomen, jeweils bezogen auf 1 Mol des eingesetzten Aldehyds eingesetzt. Die Umsetzung wird bei 70 - 120°C unter einem Druck von 2 - 10 bar ausgeführt. Das Verfahren ist einfach ausführbar, verlangt keine aufwendige Spezialapparatur und ergibt bei relativ niedriger Umsetzungstemperatur 2-Methylenaldehyde hoher Reinheit mit hoher Ausbeute.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Methylenaldehyden durch katalytische Umsetzung eines Aldehydes der Formel  $R-CH_2-CHO$ , worin R einen organischen Rest mit 2–12 C-Atomen bedeutet, mit Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysatorsystem ein Gemisch von 0,01–0,05 Mol eines sekundärenamins und 0,005–0,02 Mol mindestens einer Carbonsäure mit bis zu 5 C-Atomen, je-

weils bezogen auf 1 Mol des eingesetzten Aldehyds einsetzt und die Umsetzung bei einer Temperatur von 70–120 °C und einem Druck von 2–10 bar ausführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 95–110 °C und einem Druck von 2–4 bar ausführt.

3. Nach dem Verfahren nach Anspruch 1 hergestellte 2-Methylenaldehyde.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Methylenaldehyden durch katalytische Umsetzung von Aldehyden der Formel  $R-CH_2-CHO$ , worin R ein organischer Rest mit 2–12 C-Atomen ist, mit Formaldehyd in Gegenwart eines Katalysatorsystems.

2-Methylenaldehyde ( $\alpha$ -Methylenaldehyde,  $\alpha$ -Alkylacroleine) sind auf verschiedenen Wegen zugänglich. So führt z.B. die unter dem allgemeinen Begriff der 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 2 518 614 beschriebenen Verfahren leitet man ein Gemisch aus Aldehyd, der in  $\alpha$ -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 müssen.

In der DE-PS 16 18 528 wird zwar darauf hingewiesen, dass  $\alpha$ -Methylenaldehyde durch Umsetzung von Aldehyden der Formel  $RCH_2-CHO$  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  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe eine  $CH_2$ -Gruppe enthalten, mit Formaldehyd in Gegenwart grosser Mengen einesamins durchzuführen, steht einer wirtschaftlichen Nutzung der Umsetzung entgegen. Darüber hinaus ist Voraussetzung für das Arbeiten mit Aminsalzen wie Hydrochloriden die Verwendung von Apparaturen aus hochlegierten Spezialstählen bzw. emaillierten Reaktoren, 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 Uebertragung dieser Prozesse in den technischen Massstab sind daher Grenzen gesetzt.

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von 2-Methylenaldehyden zu entwickeln, das die aufge-

zeigten Nachteile nicht besitzt und insbesondere in einfacher Reaktionsführung die Ausgangsstoffe in hoher Ausbeute in die gewünschten Reaktionsprodukte überführt.

Entsprechend der DE-Patentanmeldung P 28 55 504.6-42 werden Katalysatoren bestimmter Zusammensetzung ausschliesslich zur Herstellung von Methacrolein eingesetzt. Entgegen der ursprünglichen Erkenntnis lediglich Methacrolein nach diesem Verfahren herstellen zu können, zeigte es sich überraschenderweise, dass das Verfahren sich allgemein zur Herstellung von 2-Methylenaldehyden durch Umsetzung von Aldehyden der Formel  $R-CH_2-CHO$  mit Formaldehyd anwenden lässt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von 2-Methylenaldehyden durch katalytische Umsetzung von Aldehyden der Formel  $R-CH_2-CHO$ , worin R einen organischen Rest mit 2–12 C-Atomen bedeutet, und Formaldehyd, wobei man als Katalysatorsystem ein Gemisch von 0,01–0,05 Mol eines sekundärenamins und 0,005–0,02 Mol mindestens einer Carbonsäure mit bis zu 5 C-Atomen, jeweils bezogen auf 1 Mol des eingesetzten Aldehyds, einsetzt und die Umsetzung bei einer Temperatur von 70–120 °C und einem Druck von 2–10 bar ausführt. Als organische Säuren haben sich Ameisensäure, Essigsäure und insbesondere Propionsäure, n- und i-Buttersäure und n- und i-Valeriansäure bewährt. Auch Mischungen organischer Säuren mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen können eingesetzt werden.

Die zweite Komponente des Katalysatorsystems ist ein sekundäres Amin. Geeignete sekundäre Amine sind z.B. Di-propylamin, Methylbutylamin, Ethyl-butylamin. Besonders bewährt hat sich Di-n-butylamin. Aber auch höhere sekundäre Amine, wie Di-n-octylamin, erweisen sich als geeignet.

Im Gegensatz zur Mannich-Reaktion handelt es sich bei der neuen Arbeitsweise um eine katalytische Umsetzung, denn sowohl das Amin als auch die Carbonsäure werden nicht in molaren Verhältnissen, sondern lediglich in katalytischen Mengen angewandt.

Formaldehyd und Aldehyd der Formel  $R-CH_2-CHO$  können im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Es ist aber auch möglich, mit einem Formaldehydüberschuss zu arbeiten, wobei vorteilhaft je Mol Aldehyd bis zu 1,5 Mol Formaldehyd zum Einsatz gelangen.

Formaldehyd kann entweder als wässrige Lösung oder als Polymerisat, wie Paraformaldehyd, eingesetzt werden.

Die Anwendung eines Lösungsmittels ist nicht erforderlich, bei Einsatz einer polymeren Form des Formaldehyds jedoch zweckmässig. Als Lösungsmittel können aliphatische Alkohole und Kohlenwasserstoffe, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe, wie 2-Ethylhexanol, Isododecan und Toluol, Anwendung finden.

Üblicherweise wird die Umsetzung als Flüssigphasenreaktion durchgeführt, unter Einhaltung eines Reaktionsdruckes von vorzugsweise 2 bis 4 bar, obgleich es auch möglich

ist, die Umsetzung in der Gasphase vorzunehmen. Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise 95 bis 110 °C.

Bei Durchführung der Umsetzung als Flüssigphasenreaktion arbeitet man z. B. in einem Druckgefäß, in das man unter Stickstoffatmosphäre Formaldehyd, Aldehyd der Formel  $R-CH_2-CHO$  und die Carbonsäure vorlegt und anschliessend, zweckmässig unter Kühlung und intensivem Rühren, teilweise das sekundäre Amin zufügt. Darauf erhitzt man das Reaktionsgemisch auf die Umsetzungstemperatur und lässt die Reaktionspartner miteinander reagieren. Die Umsetzung ist nach 30 bis 120 Minuten beendet. Nach Abkühlen trennt sich das Reaktionsgemisch in eine organische und eine wässrige Phase auf. Aus dem Rohprodukt können die 2-Methylenaldehyde durch fraktionierte Destillation in einer Ausbeute, die über 90% beträgt, bezogen auf eingesetzten Aldehyd, und in mehr als 98%iger Reinheit erhalten werden. Für die meisten Verwendungszwecke ist eine zusätzliche Reinigung nicht erforderlich. Das erfindungsgemässe Verfahren erlaubt die Herstellung von 2-Methylenaldehyden bei niedriger Temperatur und unter solchen Bedingungen, die keine Spezialapparaturen erfordern. Bemerkenswert ist die hohe Ausbeute an reinen 2-Methylenaldehyden, die trotz der einfachen Reaktionsführung erzielt wird.

#### Vergleichsversuch

In einem Druckbehälter von 0,6 m<sup>3</sup> Inhalt, der mit einem Rührer versehen ist, werden 1,75 kMol Einsatz-Aldehyd und 1,75 kMol Formaldehyd (in Form einer 30%igen wässrigen Lösung) unter Stickstoffatmosphäre gemischt und binnen 30 Minuten mit der jeweils den Tabellen zu entnehmenden Menge des sekundärenamins versetzt. Während der Aminzugabe wird gekühlt, die Temperatur im Druckbehälter steigt hierbei auf etwa 30 °C an. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 30 Minuten auf 95 bis 100 °C erhitzt. Es stellt sich ein Druck von 2–2,5 bar ein. Nach etwa 60 Minuten ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und die wässrige Phase abgetrennt. Die gaschromatische Analyse der organischen Phase erfasst eventuelle Restanteile an Formaldehyd und Wasser nicht.

#### Beispiele 1–7

In einem Druckbehälter von 0,6 m<sup>3</sup> Inhalt, der mit einem Rührer versehen ist, werden 1,75 kMol Einsatz-Aldehyd und 1,75 kMol Formaldehyd (in Form einer 30%igen wässrigen Lösung) und die jeweils der Tabelle zu entnehmende Menge der entsprechenden Carbonsäure unter Stickstoffatmosphäre gemischt. Die anschliessende Weiterführung (Aminzusatz, Temperatur, Druck, Produkttrennung) des Ansatzes entspricht dem Vergleichsversuch.

#### Herstellung von Ethylacrolein

	Vergleichsversuch	Beispiele		
		1	2	3
5	Einsatzprodukte (kg)			
	n-Butyraldehyd	126	126	126
	Formalin (30%ig)	175	175	175
10	Di-n-butylamin	5,75	5,75	–
	Di-n-octylamin	–	–	12,5
	Propionsäure	–	1,25	1,25
	n-Buttersäure	–	–	1,25
15	GC-Analyse (Gew.-%)			
	Vorlauf	Spur	Spur	Spur
	Ethylacrolein	69,0	92,0	91,6
	Komponente	3,5	3,6	3,9
20	Komponente	3,9	–	–
	Nachlauf	23,6	4,4	4,5

#### Herstellung von Isopropylacrolein

	Vergleichsversuch	Beispiele			
		4	5	6	7
30	Einsatzprodukte (kg)				
	3-Methylbutanal	150	150	150	150
	Formalin (30%ig)	175	175	175	175
	Di-n-butylamin	6	6	6	6
35	Isobuttersäure	–	1,4	–	–
	3-Methylbuttersäure	–	–	1,65	–
	n-Valeriansäure	–	–	–	1,65
	n-Valeriansäure 65%	–	–	–	1,65
40	3-Methylbuttersäure 35%				
	GC-Analyse (Gew.-%)				
45	Vorlauf	2,2	1,6	1,7	1,7
	3-Methylbutanal	3,5	0,3	0,5	0,6
	Komponente	1,5	0,1	0,1	0,1
	Isopropylacrolein	64,6	92,4	92,0	91,7
	Komponente	1,1	0,6	0,7	0,7
50	Nachlauf	27,1	5,0	5,0	5,2