



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7811368**

Nederland

⑲ NL

- ⑤④ **2-Propyl-pent-4-een-1-al.**
- ⑤① Int.Cl.³: C07C47/20, A61K7/46, C07C43/30.
- ⑦① Aanvrager: Ruhrchemie Aktiengesellschaft te Oberhausen-Holten,
Bondsrepubliek Duitsland.
- ⑦④ Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

- ②① Aanvraag Nr. 7811368.
- ②② Ingediend 17 november 1978.
- ③② Voorrang vanaf 13 oktober 1978.
- ③③ Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- ③① Nummer van de voorrangsaanvraag: P 2844635 .
- ②③ --
- ⑥① --
- ⑥② --

- ④③ Ter inzage gelegd 15 april 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O. 26.929

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, te Oberhausen,
Bondsrepubliek Duitsland.

2-Propyl-pent-4-een-1-al

De uitvinding heeft betrekking op het onverzadigde
aldehyde 2-propyl-pent-4-een-1-al met de formule 1.

Pent-4-een-1-al en verschillende gesubstitueerde
produkten van dit onverzadigde aldehyde zijn uit de literatuur
bekend.

5

In het Duitse Auslegeschrift 2.517.447 is de bereiding
van pent-4-een-1-al uit een aceetaldehydeacetaal dat ten
minste één allylalcoholrest bevat beschreven. Volgens de bekende
werkwijze wordt het acetaal bij 350 - 450°C in de gasfase over
een oppervlakactieve katalysator geleid. Onder de reactie-
omstandigheden wordt één mol allylalcohol afgesplitst. De daarbij
verkregen tweevoudig onverzadigde ether wordt tot pent-4-een-1-al
omgelegd.

10

De bereiding van de gesubstitueerde pent-4-een-1-al-
verbindingen is het onderwerp van een publicatie van Kent. C.
Brannock in J. Am. Chem. Soc. 81 (1959), 3382. Als uitgangs-
verbinding worden aldehydediallylacetalen gebruikt, waaruit onder
de katalytische inwerking van een zuur één mol allylalcohol
wordt afgesplitst. Er worden allylalkenylethers verkregen, die
zonder verdere isolering tot de gesubstitueerde 4-pentenal-
verbindingen kunnen worden omgelegd.

15

20

2-Propyl-pent-4-een-1-al, een tot dusverre in de
literatuur niet beschreven verbinding, is een reukstof met een
geurnoot die zich van andere in de handel gebrachte reukstoffen,
onderscheidt. Deze verbinding kan daarnaast als tussenprodukt
voor de bereiding van andere organische verbindingen worden
gebruikt, bijvoorbeeld 2.2-dipropylethanol, 2.2-dipropylethylamine,
2-propylvaleraldehyde, 2-propyl-hexaan-1.6-dial.

25

7811368

2-Propyl-pent-4-een-1-al kookt bij 161°C .

2-Propyl-pent-4-een-1-al wordt volgens de uitvinding bij voorkeur uit n-valeraldehyde verkregen, dat met 2 mol allyl-alcohol in het overeenkomstige diacetaal wordt omgezet. De acetaalvorming wordt bij voorkeur in een oplosmiddel, bijvoorbeeld cyclohexaan, n-hexaan, n-hexeen, en bij aanwezigheid van een zure katalysator, bijvoorbeeld p-tolueensulfonzuur, uitgevoerd. De omzetting is in fig. 1 weergegeven. Vervolgens wordt het onzuivere acetaal gedestilleerd en thermisch gesplitst, waarbij de allyl-1-pentenyl-ether volgens de reactievergelijking van fig. 2 wordt verkregen. De onverzadigde ether wordt tenslotte thermisch tot de verbinding volgens de uitvinding omgelegd. Deze omlegging is schematisch in fig. 3 weergegeven.

De splitsing van het acetaal en de omlegging kunnen ten minste gedeeltelijk naast elkaar verlopen. Het gevolg daarvan is, dat het destillatieproduct van het onzuivere acetaal niet alleen de onverzadigde ether, maar ook reeds het eindproduct, het onverzadigde aldehyde, bevat.

Vergeleken met de bekende werkwijzen ter verkrijging van pent-4-een-1-al of de gesubstitueerde pentenalen heeft de werkwijze volgens de uitvinding het voordeel dat de 2-propyl-pent-4-een-1-al-verbindingen in een niet katalytisch, zuiver thermisch proces met een grote opbrengst kunnen worden verkregen.

In het volgende voorbeeld is de bereiding van het onverzadigde aldehyde volgens de uitvinding beschreven.

In een kolf met ronde bodem met een inhoud van 6 l, voorzien van een roerder, een thermometer en een terugvloeikoeler en een waterafscheider, werden 1160 g allyl-alcohol (20 mol), 860 g n-valeraldehyde (10 mol), 1200 g n-hexaan en 1 g p-tolueensulfonzuur onder terugvloeikoeling verwarmd. Het verkregen reactiewater werd continu via de waterafscheider verwijderd. Na 6 uren bereikte de temperatuur van het reactiemengsel een maximum van 77°C , waarna de omzetting werd afgebroken. Het n-pentanaldiallylacetaal werd in een opbrengst van ongeveer 72% van de theoretische opbrengst verkregen.

Het onzuivere acetaal werd in een kolom van 1 m met

7811368

24 theoretische schotels zodanig gedestilleerd, dat bij een temperatuur in de top van de kolom van 66°C en een temperatuur in het kookvat van 120°C (onder normale druk) het grootste gedeelte van het n-hexaan als eerste fractie overdestilleerde. Daarna werd onder een druk van 100 mm kwik een temperatuur in de top van de kolom van 145°C en een temperatuur in het kookvat van 182°C ingesteld.

Onder deze reactie-omstandigheden werd het volledig geacetaliseerde omzettingsprodukt nagenoeg kwantitatief gesplitst; er werd hoofdzakelijk de tweevoudig onverzadigde allyl-1-pentenyl-ether gevormd, die gedeeltelijk tot 2-propyl-pent-4-een-1-al verder reageerde. De tweede fractie had de volgende, gaschromatografisch bepaalde samenstelling:

2,1 gew.% n-hexaan
 6,1 gew.% n-valeraldehyde
 30,6 gew.% allylalcohol
 44,2 gew.% allyl-1-pentenylether
 11,7 gew.% isomere ethers
 5,3 gew.% 2-propyl-pent-4-een-1-al

De opbrengst, gerekend als som van de allyl-1-pentenyl-ether, de isomere ethers en 2-propyl-pent-4-een-1-al, was ongeveer 69% van de theoretische opbrengst, betrokken op het gebruikte n-valeraldehyde, of ongeveer 96% van de theoretische opbrengst, betrokken op het gebruikte volledige geacetaliseerde omzettingsprodukt.

De op de vermelde wijze verkregen tweede fractie werd in een elektrisch verwarmde buis, die van een intensieve koeler en een opvangvat was voorzien, thermisch behandeld. De buis was met Raschig-ringen met de afmetingen 5 x 4 mm gevuld; de inhoud van de buis was 380 ml. Met behulp van een doseerpomp werden bij 300°C per uur 570 ml vloeistof, in overeenstemming met een ruimte snelheid van 1,5, door de buis geleid.

Uit 1410 g onzuivere allyl-1-pentenylether verkreeg men 1375 g onzuiver 2-propyl-pent-4-een-al.

Door gefractioneerde destillatie werden 821 g, in overeenstemming met een opbrengst van 95%, 99,5-gew-procents

7811368

2-propyl-pent-4-een-1-al verkregen, in overeenstemming met een totale opbrengst van 65%, betrokken op het gebruikte n-valeraldehyde. Door opnieuw gebruiken van niet omgezette uitgangsmaterialen kon de opbrengst¹ nog aanzienlijk worden verbeterd.

5

C O N C L U S I E S

1. 2-Propyl-pent-4-een-1-al met de formule 1.

2. Werkwijze voor de bereiding van 2-propyl-pent-4-een-1-al, m e t h e t k e n m e r k, dat men valeraldehyde-diallyl-acetaal bij een temperatuur van 120-190°C thermisch behandelt en de verkregen onverzadigde ether vervolgens bij 250 - 350°C omlegt.

10

7811368

fig.1

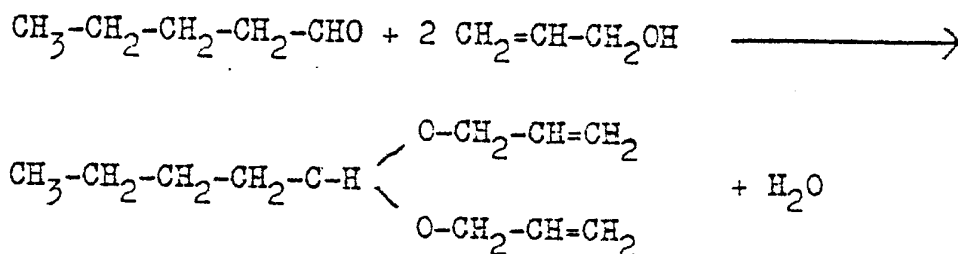


fig.2.

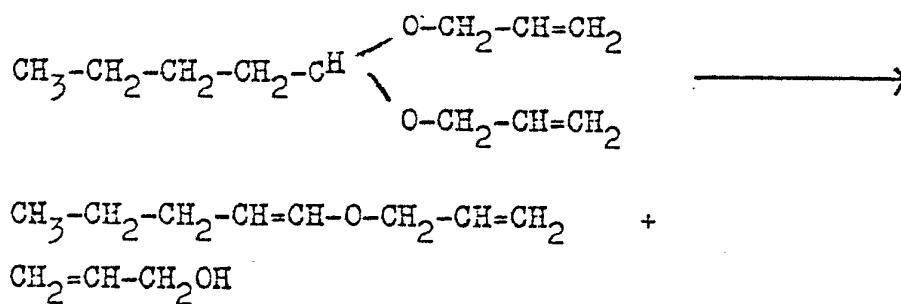
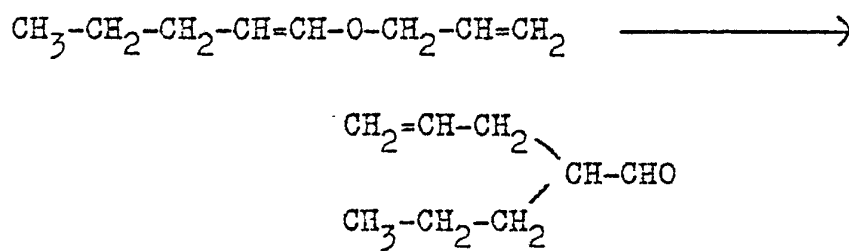
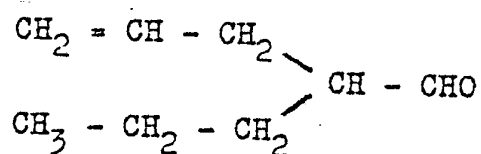


fig.3.



1.



7811368

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
Oberhausen, Bondsrep.Duitsland