

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

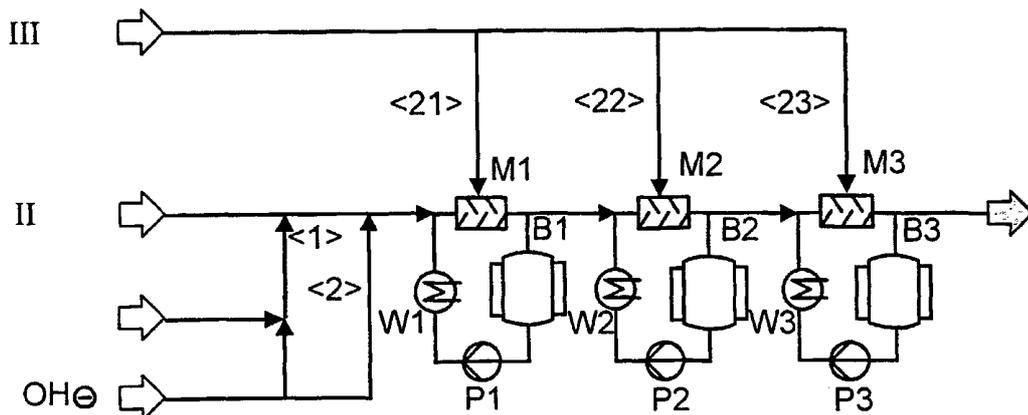
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27061 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 45/74, 45/62, 45/73, 47/232, 47/228
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09918
- (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Oktober 2000 (10.10.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 49 672.2 14. Oktober 1999 (14.10.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THERRE, Jörg [DE/DE]; Pfälzer Str. 50, 67551 Worms (DE). KRAMER, Andreas [DE/DE]; Mannheimer Str. 28b, 67098 Bad Dürkheim (DE). WEIPER-IDELMANN, Andreas [DE/DE]; Ostpreussenstrasse 10, 67165 Waldsee (DE). SCHULIK, Michael [DE/DE]; Ellerstadter Str. 34a, 67071 Ludwigshafen (DE). BENFER, Regina [DE/DE]; Akazienweg 23, 67122 Altrip (DE). SCHOSSIG, Jürgen [DE/DE]; Raiffeisenstr. 16, 67136 Fussgönheim (DE). HAAKE, Mathias [DE/DE]; R 4,3, 68161 Mannheim (DE). GÖBBEL, Hans-Georg [DE/DE]; L 8, 11, 68161 Mannheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, RO, SI, US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CONTINUOUS METHOD FOR PRODUCTION OF CINNAMALDEHYDE AND DIHYDROCINNAMALDEHYDE DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZIMTALDEHYD- UND DIHYDROZIMTALDEHYDDERIVATEN



(57) Abstract: The invention relates to a continuous method for production of cinnamaldehyde or cinnamaldehyde derivatives comprising continuous reaction of benzaldehyde derivatives with alkanals in the presence of bases and, optionally, as the final step, continuous hydrogenation in a recirculating reactor in the presence of a suspended catalyst and hydrogen to give dihydrocinnamaldehyde derivatives.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Zimtaldehyd oder Zimtaldehydderivaten durch kontinuierliche Umsetzung von Benzaldehydderivaten mit Alkanalen in Gegenwart von Basen und gegebenenfalls anschließender kontinuierlicher Hydrierung in einem Umlaufreaktor in Gegenwart eines Suspensionskatalysators und Wasserstoff zu Dihydrozimtaldehydderivaten.



WO 01/27061 A1



(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- *Mit internationalem Recherchenbericht.*
- *Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.*

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Zimtaldehyd- und Dihydrozimtaldehydderivaten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Zimtaldehyd oder Zimtaldehydderivaten durch kontinuierliche Umsetzung von Benzaldehydderivaten mit Alkanalen
10 in Gegenwart von Basen und gegebenenfalls anschließender kontinuierlicher Hydrierung in einem Umlaufreaktor in Gegenwart eines Suspensionskatalysators und Wasserstoff zu Dihydrozimtaldehydderivaten.

15 Zimtaldehydderivate, wie beispielsweise 2-Pentyl-3-phenyl-2-propenal oder das 2-Hexyl-3-phenyl-2-propenal, der Zimtaldehyd selbst, oder die korrespondierenden Dihydroverbindungen beispielsweise Cyclamenaldehyd (2-Methyl-3-(p-isopropyl-phenyl)-propanal) oder Lysmeral (2-Methyl-3-(p-tert-butyl-phenyl)-
20 propanal) finden als Zwischenprodukte für Riechstoffe, bzw. als Riechstoffe selbst Anwendung und werden darüber hinaus als Ausgangsstoffe für die Synthese von Wirkstoffen im Bereich Pharma und Pflanzenschutz eingesetzt (vgl. GB 1 086 447).

25 Es ist bekannt, daß man Zimtaldehydderivate durch Umsetzung von Benzaldehydderivaten mit Alkanalen in Gegenwart basischer Katalysatoren, also durch die sogenannte Aldolkondensation, herstellen kann (vgl. Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie" Band 7/1, S. 76 ff (1954) sowie US 2 976 321. Nach dem bekannten
30 Stand der Technik werden die Reaktionspartner in diskontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Verfahren umgesetzt.

So wird in US 2 529 186 von 1947 ein halbkontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Zimtaldehyd durch Umsetzung von
35 Benzaldehyd mit Ethanal beschrieben, bei dem der Benzaldehyd in Gegenwart von beispielsweise wäßrigem Alkalihydroxid vorgelegt wird und hierzu das Ethanal langsam in geringem Überschuß zugegeben wird. Das Alkalihydroxid soll hierbei in einer Menge von 2,5 bis 6,5 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil Aldehyd angewandt werden.
40 Nachweislich der Beispiele werden für dieses Verfahrens nur Ausbeuten von 75 bis 85 % erhalten. Nachteilig an diesem Verfahren sind sowohl die für eine Anwendung im industriellen Maßstab unbefriedigenden Ausbeuten als auch die benötigte große Menge an Alkalihydroxid, die neben den dafür notwendigen Kosten, eine
45 starke Belastung des Abwassers bedeutet, sowie die relativ lange Reaktionszeit, welche entsprechend große Reaktionsgefäße notwendig macht.

2

In D.P. B 9977 von 1950 wird ein halbkontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Zimtaldehyd durch die Kondensation von Benzaldehyd und Acetaldehyd mittels Alkali in wäßrigem Medium beschrieben. Der Benzaldehyd soll dabei im Überschuß verwendet
5 werden und der Acetaldehyd nur allmählich zugeben werden. Zusätzlich sollen pro Gew.-Teil Benzaldehyd etwa 2 bis 3 Gew.-Teile Wasser angewendet werden. Insbesondere wegen der eingesetzten großen Menge an Wasser, die gereinigt und entsorgt werden muß, ist das Verfahren nicht wirtschaftlich.

10

In EP 392 579 wird ein Verfahren zur Herstellung von α -substituierten Zimtaldehyden durch Umsetzung von Benzaldehyd mit Alkanalen beschrieben. Als Katalysator wird Alkalihydroxid und als Lösungsmittel Glykol verwendet. Als weitere Hilfsstoffe
15 werden unpolare Kohlenwasserstoffe, wie Hexan verwendet. Es wird hierin ausgeführt (vgl. Seite 2, Zeilen 10-16 und 38-39), daß wegen der Bildung von schlecht abtrennbaren Nebenkomponenten die Verwendung von kontinuierlich durchflossenen Reaktoren ungünstig sei. Dieses Vorurteil wurde durch unseren Arbeiten wider-
20 legt. Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, daß bei Hintereinanderschaltung von mehreren Reaktoren und Einspeisung des Alkanals in mehr als einen der Reaktoren auf relativ einfache Weise ein nebenproduktarmes Zimtaldehydderivat in recht guten Ausbeuten hergestellt werden kann.

25

Neben einer halbkontinuierlichen Fahrweise wird in EP 392 579 die Durchführung des Verfahrens in einem kontinuierlich durchflossenen Rührkessel mit einer Verweilzeit von 9,5 Stunden beschrieben. Eine mehrstufige Reaktorkaskade wird nicht genannt.
30 Nachteilig bei dem beschriebenen Verfahren ist die erforderliche lange Verweilzeit und die sich daraus ergebenden großen und teuren Reaktionsgefäße. Da die Umsetzung in einem System aus zwei flüssigen, nicht miteinander mischbaren Phasen erfolgt, ist der Scale-up von Laborexperimenten hin zu einer Großanlage zudem sehr
35 schwierig. Weiterhin ist die Regelung des kontinuierlichen durchflossenen Rührkessels und das genaue Einhalten des richtigen Phasenverhältnisses recht schwierig (Steuerung durch Computer erforderlich).

40 Ein weiterer Nachteil ist die komplizierte Aufarbeitung der Reaktionsmischung, bei der die Glykol enthaltende Reaktionsmischung mehrfach mit Hexan extrahiert werden muß. Wegen der beschriebenen Nachteile ist das Verfahren nicht wirtschaftlich durchführbar.

45

Um die Nachteile des Verfahrens gemäß EP 392 579 zu überwinden, wird in der europäischen Patentschrift EP 771 780 ein Verfahren zur Herstellung von α -Alkyl-Zimtaldehyd durch Umsetzung von Benzaldehyd mit Alkanal mit Pyrrolidin als basischem Katalysator
5 vorgeschlagen. Als zusätzliche Co-Katalysatoren werden hierin Säuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, empfohlen. Zur Auf-
arbeitung soll das rohe Reaktionsprodukt zuerst mit wäßriger Natronlauge gewaschen und dann mit Säure neutralisiert werden.

10 Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Verwendung eines teureren Katalysators, der in großen Mengen zugegeben wird und nicht
zurückgeführt werden kann. Dies bedeutet erhöhte Kosten für Einsatzstoffe und Entsorgung. Ein weiterer Nachteil ist die auf-
wendige, komplizierte Aufarbeitung, bei der das Reaktionsprodukt
15 mit großen Mengen an Lauge gewaschen werden muß. Dieses Vorgehen verursacht wiederum hohe Einsatzstoffkosten und Entsorgungskosten. Da als Co-Katalysatoren Säuren verwendet werden, müssen die Apparaturen aus korrosionsfesten Werkstoffen gefertigt
werden. Wegen der oben genannten Nachteile ist das Verfahren
20 unwirtschaftlich.

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von Zimtaldehyd-
derivaten der Formel II handelt es sich um diskontinuierliche
oder halbkontinuierliche Verfahren, welche die aus dieser Fahr-
25 weise herrührenden Nachteile aufweisen: lange Reaktionszeiten, große Reaktionsapparate und absatzweiser Betrieb, was beim Ein-
satz in industriellem Maßstab einen erhöhten Aufwand an Personal und Wartung bedingt. Bei den Verfahren, in denen die Möglichkeit
einer kontinuierlichen Verfahrensführung erwähnt wird, fehlen
30 jegliche Angaben zur Reaktionsführung, oder es werden nur einzelne kontinuierlich durchflossene Rührkessel erwähnt, die
aus den oben genannten Gründen nicht für eine wirtschaftliche Herstellung von Zimtaldehydderivaten in industriellem Maßstab
geeignet sind.

35 Ebenfalls in der Literatur bereits umfangreich dokumentiert ist die Hydrierung von Zimtaldehyd und dessen Derivaten. Einen Über-
blick hierzu erhält man durch das Werk Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, 19979, Band 4/1c, Seite 161 f.
40 und gleiches Werk Band 7/1 Seite 388 ff.

Aus US 3,280,192 ist bekannt, daß Zimtaldehyd-derivate wie
Dehydrolysmeral (2-Methy-3-(p-tert.-butyl-phenyl)propenal)
durch Umsetzung an palladiumhaltigen Katalysatoren in Gegenwart
45 von Wasserstoff zu den Dihydroverbindungen transformiert werden können. Als besonders vorteilhaft für die Selektivität der
Hydrierung geben die Autoren den Zusatz einer wäßrigen Phase

an, die nicht mit dem Einsatzstoff mischbar ist und einen pH-Wert zwischen 8 und 13 besitzt. In diesem diskontinuierlichen Verfahren werden gute Ausbeuten und Selektivitäten erreicht.

5 Eine Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute wird in DE 26 136 45 erreicht, wenn die Hydrierung im Vergleich zur obigen US-Anmeldung bei höheren Temperaturen von 100 bis 160°C unter mehrmaligem Austausch der Wasserstoffatmosphäre durchgeführt wird.

10

In JP 72 50096 wird ebenfalls in einem Batch-Prozeß zur Hydrierung von Zimtaldehydderivaten an Palladium-Katalysatoren der Zusatz von basischen Verbindungen wie K_2CO_3 empfohlen. Wobei das Edukt ohne Lösungsmittel in einer hohen Reinheit

15 > 97 % eingesetzt wird.

Auch in EP 058 326 wird ein Batch-Verfahren zur Umsetzung eines vorher in situ erzeugten Zimtaldehydderivates an Palladium-Katalysatoren in Gegenwart von Aminen beschrieben.

20

Eine kontinuierliche Reaktionsführung zur Hydrierung wird in US 3,520,934 beschrieben, die den Zusatz von Kaliumacetat zu Palladium auf Al_2O_3 als Katalysator als besonders vorteilhaft beschreibt.

25

In US 3,520,935 ist für die kontinuierliche Reaktionsführung die Verwendung eines besonderen lithiumhaltigen Katalysators erforderlich, um gute Raum-Zeit-Ausbeuten bei hohen Umsätzen und Selektivitäten zu erreichen. Angaben zur Standzeit des

30 Katalysators, der in Form von Strängen oder Kugeln in den Reaktor eingesetzt werden muß, werden nicht gemacht.

Insgesamt erfordern die im Stand der Technik aufgeführten Beispiele zur Hydrierung von Zimtaldehydderivaten entweder

35 eine aufwendige diskontinuierliche Reaktionsführung, bei langen Reaktionszeiten und großen Reaktionsapparaten, oder sie bedürfen für eine kontinuierliche Reaktionsführung am Festbett den Einsatz speziell präparierter Katalysatoren, die bei einem Verlust an Aktivität nur in aufwendiger Weise ausgetauscht werden können,
40 was in der Regel ein Abstellen der Anlage zur Folge hat.

Ferner gehen alle im Stand der Technik beschriebenen Verfahren von isoliertem und gereinigtem Produkt aus. Ein kontinuierliches Verfahren, daß die kontinuierliche Herstellung der Zimtaldehyd-

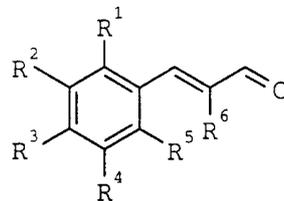
45 derivate ausgehend von den entsprechenden Benzaldehyden und Alkanalen mit einer anschließenden kontinuierlichen Hydrierung

zu Dihydrozimaldehydderivaten kombiniert, wird im Stand der Technik nicht beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag daher sowohl die Aufgabe zugrunde ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Zimaldehyd bzw. Zimaldehydderivaten ausgehend von den entsprechenden Benzaldehyden und Alkanalen zu entwickeln, bei dem die oben genannten Nachteile der bekannten Verfahren vermieden werden können, als auch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Dihydrozimaldehydderivaten.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst, durch ein Verfahren zur

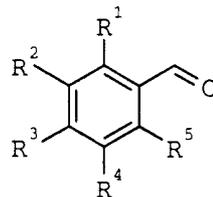
(a) kontinuierlichen Herstellung von Zimaldehydderivaten der allgemeinen



(I),

in der R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₉-Alkylgruppen oder C₁- bis C₉-Alkoxygruppen bedeuten können, vorzugsweise von Zimaldehydderivaten der allgemeinen Formel II, in der R¹, R², R³ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁- bis C₉-Alkylgruppen und R⁴ und R⁵ Wasserstoff bedeuten,

durch Umsetzung von Benzaldehydderivaten der allgemeinen Formel II



(II)

mit Alkanalen der allgemeinen Formel III

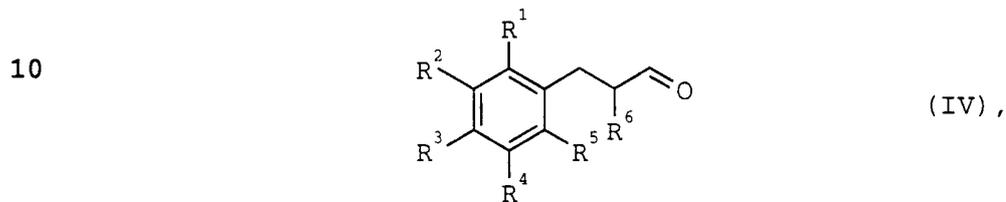


(III)

in Gegenwart von Basen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Reaktanten kontinuierlich in einer Anlage bestehend aus mehreren Reaktoren in Kaskadenschaltung zur Reaktion gebracht

werden und daß das Alkanal dabei in mehr als einen der
Reaktoren der Anlage eingebracht wird und

- (b) gegebenenfalls einer direkt anschließenden kontinuierlichen
5 Hydrierung in einem Umlaufreaktor in Gegenwart eines
Suspensionskatalysators und Wasserstoff zu Dihydrozimt-
aldehydderivaten der allgemeinen Formel IV,



- 15 wobei R¹ bis R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben.

Gegenstand der Erfindung ist sowohl die kontinuierliche Her-
stellung des Zimtaldehydderivates der allgemeinen Formel I als
auch die Herstellung des Dihydrozimtaldehydderivates der all-
20 gemeinen Formel IV durch Kombination der Verfahrensschritte (a)
und (b).

Bevorzugt findet im Anschluß an die Herstellung der Zimtaldehyd-
derivate der allgemeinen Formel I eine Hydrierung zu den ent-
25 sprechenden Dihydrozimtaldehydderivaten der allgemeinen Formel IV
statt.

Findet im Anschluß an Stufe (a) eine Hydrierung gemäß (b) statt,
zeichnet sich das Verfahren gegenüber dem Stand der Technik zum
30 einen durch die kontinuierliche Reaktionsführung beider Prozesse
aus und zum anderen dadurch, daß für die Hydrierung eine
Aufreinigung oder Isolierung des Eduktes, welches in der vor-
geschalteten Aldolkondensation zwischen dem Benzaldehydderivat
der allgemeinen Formel II und dem Alkanal der allgemeinen
35 Formel III hergestellt wird, nicht erforderlich ist.

Der unter (a) erhaltene Reaktionsauszug wird nach Einstellen
eines pH-Wertes zwischen 7 und 13, bevorzugt zwischen 8 und 9
ohne Aufarbeitung der Hydrierung zugeführt.

40 Zur Einstellung des pH-Wertes eignen sich Brönstedt-Säuren,
bevorzugt organische Säuren wie Ameisensäure, Propionsäure,
Citronensäure, Phthalsäure, besonders bevorzugt Essigsäure.

45 Als Benzaldehydderivate der allgemeinen Formel II werden
erfindungsgemäß beispielsweise Benzaldehyd selbst, m-Isopropyl-
benzaldehyd, p-Isopropyl-benzaldehyd, p-tert.-Butyl-benzaldehyd,

m-tert.-Butyl-benzaldehyd, m-Methyl-benzaldehyd, p-Methyl-benzaldehyd, o-Methyl-benzaldehyd, m-Anisaldehyd oder p-Anisaldehyd, oder aber Gemische von 2 oder mehreren dieser Benzaldehydderivate verwendet.

5

Als für die erfindungsgemäße Umsetzung geeignete Alkanale der allgemeinen Formel IV seien insbesondere der Acetaldehyd, Propanal, n- und iso-Butanal, n- und iso-Pentanal, n- und iso-Hexanal genannt.

10

Bevorzugte Dihydrozimmtaldehydderivate der Formel IV sind Cyclamenaldehyd oder Lysmeral. Insbesondere bevorzugt wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren (Stufe (a) und Stufe (b)) Lysmeral hergestellt.

15

Als Katalysator zur Herstellung der Zimmtaldehydderivate der allgemeinen Formel I (Stufe (a) für das erfindungsgemäße Verfahren werden basische Verbindungen, wie die Alkalihydroxide NaOH, KOH und LiOH, Erdalkalihydroxide sowie deren Gemische oder aber Ver-

20

bindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle, die in Gegenwart von Wasser die korrespondierenden Hydroxide freisetzen können, sowie Ammoniak, Amine oder Alkoholate, wie beispielsweise Natrium-

25

methylat oder Kalium-tert.-butylat, verwendet. Mit besonderem Vorteil arbeitet man mit wäßrigen Lösungen der Alkalimetalloxide

30

und -hydroxide, insbesondere Lösungen von Natriumoxid oder -hydroxid, wobei die Konzentration des Oxids bzw. des Hydroxids zwischen 0,5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 50 Gew.-% beträgt. Die Base wird im allgemeinen vollständig in den ersten Reaktor eingebracht, kann aber auch auf alle Reaktoren

35

verteilt werden. Die Menge der benötigten Base ist sehr gering, was einen besonderen Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt. So soll die Konzentration der Base in der Reaktions-

40

mischung nur zwischen 0,01 Gew.-% und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-% betragen.

Die Stufe (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in den Beispielen 1 bis 4 unter Verwendung einer aus 3 Reaktoren bestehenden Kaskade verdeutlicht.

45

Die bevorzugte Anlage zur erfindungsgemäßen kontinuierlichen Herstellung der Zimmtaldehydderivate der Formel I besteht prinzipiell aus mehreren hintereinander geschalteten Reaktoren in Kaskadenschaltung. Die Zahl der verwendeten Reaktoren liegt im allgemeinen zwischen 2 und 20, vorzugsweise zwischen 2 und 10 und insbesondere zwischen 2 und 5 Reaktoren. Die Reaktoren werden in Kaskadenschaltung betrieben, was bedeutet, daß der Ablauf des einen Reaktors jeweils in den nächsten Reaktor geleitet wird. Am

Ausgang des letzten Reaktors wird dann das gebildete Reaktionsgemisch entnommen.

In einer weniger bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens kann auch Produktgemisch aus einem oder mehreren der hinteren Reaktoren entnommen und in einen oder mehrere der vorderen Reaktoren zurückgeführt werden.

Als Reaktoren sind nicht rückvermischte Reaktoren, wie Rohrreaktoren oder mit Einbauten versehene Verweilzeitbehälter, vorzugsweise aber rückvermischte Reaktoren, wie Rührkessel, Schlaufenreaktoren, Strahlschlaufenreaktoren oder Strahldüsenreaktoren geeignet. Es können aber auch Kombinationen aus aufeinander folgenden rückvermischten Reaktoren und nicht rückvermischten Reaktoren verwendet werden.

Gegebenenfalls können auch mehrere Reaktoren in einer mehrstufigen Apparatur zusammengefaßt werden. Solche Reaktoren sind zum Beispiel Schlaufenreaktoren mit eingebauten Siebböden, kaskadierte Behälter, Rohrreaktoren mit Zwischeneinspeisung oder Rührkolonnen. Es empfiehlt sich die einzelnen Reaktoren alle oder teilweise mit Wärmetauschern auszustatten. In den Reaktoren muß für eine gute Durchmischung der Reaktanten gesorgt werden, was beispielsweise durch Rühren oder Umpumpen, gegebenenfalls in Kombination mit dem Behandeln mit statischen Mischern oder Mischdüsen erfolgen kann.

Das Volumen der Reaktoren ist so zu bemessen, daß die mittlere Verweilzeit der Reaktionsmischung in den Reaktoren zwischen 5 Minuten und 8 Stunden, insbesondere zwischen 10 Minuten und 5 Stunden beträgt. Mit besonderem Vorteil arbeitet man mit Reaktoren, die etwa das gleiche Volumen aufweisen, prinzipiell können aber auch Reaktoren mit unterschiedlichen Volumina eingesetzt werden.

Die Temperatur in den Reaktoren liegt im allgemeinen zwischen 20 und 130°C, insbesondere zwischen 30 und 100°C.

Der Druck in den Reaktoren ist nicht kritisch, er sollte aber so hoch sein, daß der Inhalt der Reaktoren nahezu flüssig bleibt. Im allgemeinen sind dazu Drücke von 1 bar bis 40 bar erforderlich, mit Vorteil liegt der Druck zwischen 1 und 6 bar.

Der Benzaldehyd bzw. das Benzaldehydderivat der allgemeinen Formel II wird vorzugsweise in den ersten Reaktor der Anlage mit Kaskadenschaltung eingebracht. In einigen Fällen kann es aber

auch erforderlich sein, Teilmengen des Benzaldehyd(derivate)s in die übrigen Reaktoren der Anlage mit Kaskadenschaltung zuzugeben.

In einer besonders bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen
5 Verfahrens wird der Benzaldehyd bzw. das Benzaldehydderivat vor dem Einbringen in die Reaktoren mit dem Teil des Alkanals vor-
gemischt, das in den selben Reaktor zugegeben wird. Zu diesem
Vormischen können die üblichen Mischapparate, wie statische
Mischer, Rührkessel, Mischdüsen oder ähnliches verwendet werden.
10 Das Vorvermischen der beiden Reaktanten führt zu einer Steigerung der Selektivität. Diese Selektivitätssteigerung ist besonders
überraschend, da in der Patentschrift US 2 529 186 ausgeführt wird, daß ein Vorvermischen der Reaktanten eine Verringerung der
Selektivität bewirken würde.

15

Das Alkanal soll in mehr als einen Reaktor der Reaktionsanlage zugegeben werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn in jeden Reaktor der Anlage in Kaskadenschaltung ein Teil des Alkanals zugegeben wird. Weiterhin wurde aber auch gefunden, daß eine
20 gleichmäßige Verteilung des Alkanals auf alle Reaktoren ungünstig für eine hohe Selektivität ist. Es hat sich daher als vorteilhaft erwiesen daß man in den ersten Reaktor zwischen etwa 20 % und 70 % der insgesamt zuzugebenden Menge an Alkanal, insbesondere zwischen 40 und 60 % des Alkanals einbringt und die restliche
25 Menge, d.h. etwa 80 bis 30 % an Alkanal in den oder die weiteren Reaktoren zugibt. Weiterhin ist es besonders vorteilhaft, wenn man wenigstens einen Teil des Alkanals mit einem Teil oder der Gesamtmenge des Benzaldehydderivats vorvermischt in den Reaktor einbringt.

30

Das Alkanal wird im allgemeinen in flüssiger Form eingesetzt. Prinzipiell ist aber auch eine gasförmige Zugabe möglich.

In einer besonders bevorzugten Ausführung des Verfahrens wird
35 die Menge des Alkanals so gewählt, daß das molare Verhältnis aus Benzaldehyd(derivat) zu Alkanal in allen Reaktoren zwischen 5 und 100 mol/mol, vorzugsweise zwischen 10 und 60 mol/mol liegt. Dieses molare Verhältnis kann durch die Analyse der Reaktions-
mischung mittels bekannter analytischer Methoden, beispielsweise
40 durch Gaschromatographie leicht bestimmt werden. Im Allgemeinen genügt eine einzige Analyse pro Tag, in besonderen Fällen kann aber auch eine Online-Analytik erforderlich sein.

In Abhängigkeit von der Temperatur, der Verweilzeit und der
45 Menge an Base beträgt der Umsatz des Benzaldehyd(derivate)s zwischen 20 % und 95 %, vorzugsweise zwischen 30 % und 80 %. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahren besteht darin,

daß der Umsatz des Alkanals derart hoch ist, daß in der Regel auf eine Rückgewinnung des nicht umgesetzten Alkanals verzichtet werden kann.

- 5 Zur Steigerung der Selektivität können zu dem Reaktionsgemisch Lösungsmittel zugegeben werden. Als Lösungsmittel sind Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol oder Ethylenglykole, oder auch Ether, wie Diethylether oder cyclische Ether, wie Dioxan, geeignet. Mit besonderem Vorteil verwendet
- 10 man als Lösungsmittel Methanol. Das Lösungsmittel kann unvermischt oder aber mit einem oder mehreren der Reaktanten oder der Base vermischt in die einzelnen Reaktoren eingebracht werden. Bevorzugt wird das Lösungsmittel aber vollständig in den ersten Reaktor zugegeben.
- 15 Der Austrag der Reaktionsanlage kann mittels der üblichen Trennoperationen, wie Kristallisation, Phasentrennung oder fraktionierende Destillation leicht aufgearbeitet und das Zimtaldehydderivat so auf einfache Weise isoliert werden.
- 20 Im allgemeinen ist es von Vorteil, vor der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches den basischen Katalysator durch Zugabe von anorganischen oder organischen Säuren, zumindest teilweise zu neutralisieren.
- 25 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren (Stufe (a)) können Zimtaldehyd und allgemein Zimtaldehydderivate der Formel I in hoher Reinheit, sehr guter Qualität auf einfache Art und Weise hergestellt werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren sind nur
- 30 wenige, einfache, kleine und kostengünstige Apparate erforderlich. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man die Zimtaldehydderivate der Formel I in hohen Selektivitäten, bezogen sowohl auf das Alkanal als auch auf das Benzaldehydderivat, herstellen.
- 35 Findet im Anschluß an Stufe (a) eine Hydrierung gemäß Stufe (b) zum Dihydrozimtaldehydderivat statt, so wird sie in einem Reaktor gemäß US 5,939,589 durchgeführt, in dem die Flüssig- und die Gasphase durch eine Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen mit einem hydraulischen Durchmesser von 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise
- 40 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 1 bis 3 mm durchgeleitet wird. Der hydraulische Durchmesser ist als Quotient des 4-fachen Querschnitts der Öffnung und deren Umfang definiert.

Die Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen zur Durchleitung

45 des Reaktionsmediums kann aus einer Schüttung, einem Gestrick, einer offenzelligen Schaumstruktur, vorzugsweise aus Kunststoff (z.B. Polyurethan oder Melaminharze) oder Keramik, oder einem

11

Packungselement, wie es grundsätzlich, d.h. seiner geometrischen Form nach, bereits aus der Destillations- und Extraktionstechnik bekannt ist, bestehen.

5 Derartige Packungselemente, die den Vorteil eines geringen Druck-
verlustes bieten, sind z.B. Drahtgewebepackungen. Für Zwecke der
vorliegenden Erfindung haben die Packungen jedoch grundsätzlich
einen wesentlich, regelmäßig um den Faktor 2 bis 10 kleineren
hydraulischen Durchmesser als vergleichbare Einbauten im Bereich
10 der Destillations- und Extraktionstechnik.

Statt Gewebepackungen können auch Packungen aus anderen gewebten,
gewelkten oder gefilzten flüssigkeitsdurchlässigen Materialien
verwendet werden. Weitere geeignete Packungen sind Blech-
15 packungen. Vorteilhaft sind auch Packungen aus Streckmetall,
wie zum Beispiel Packungen des Typs Montz BSH. Die Öffnungen,
z.B. Perforationen müssen entsprechend klein gehalten werden.
Entscheidend für die Eignung einer Packung im Rahmen der vor-
liegenden Erfindung ist nicht deren Geometrie, sondern die für
20 die Stromführung entstehenden Öffnungsgrößen bzw. Kanalbreiten
in der Packung.

Bei der Hydrierung können zur Suspension handelsübliche Kataly-
satorpartikel mit einer mittleren Korngröße von 0,0001 bis 2 mm,
25 bevorzugt von 0,001 bis 0,1 mm, besonders bevorzugt von 0,005 bis
0,05 mm verwendet werden.

Die Hydrierung wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem
Reaktor mit einer der oben beschriebenen Einbauten in Gegenwart
30 von Wasserstoff bei einem Druck zwischen 1 und 100 bar, bevorzugt
1 und 30 bar, besonders bevorzugt 1 und 15 bar durchgeführt.
Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 10 und 160°C, bevorzugt
zwischen 20 und 80°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 75°C.

35 Als Einbauten im Hydrierreaktor werden Gewebepackungen oder
Blechpackungen verwendet. Reaktionsgemisch, Katalysator und
Wasserstoff werden mit hoher Geschwindigkeit im Kreis durch den
Reaktor gepumpt. Die Querschnittsflächenbelastung von Gas- und
Flüssigphase liegen hierbei über 50 m³/m²h, bevorzugt im Bereich
40 von 50 bis 300 m³/m²h, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis
250 m³/m²h. Die Gasphase wird mittels einer Injektordüse inniglich
mit der Flüssigphase durchmischt.

45

Für die Hydrierung wird ein kommerziell verfügbarer Suspensionskatalysator verwendet, der bevorzugt als Aktivkomponente mindestens Palladium enthält. Neben Palladium kann der Katalysator auch weitere Aktivkomponenten wie beispielsweise Zink, Cadmium, 5 Platin, Silber oder ein Metall der Seltenen Erden enthalten. Der Katalysator kann in metallischer und/oder oxidischer Form unter anderem auf Trägermaterialien eingesetzt werden. Als Trägermaterialien eignen sich beispielsweise SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 oder Kohlenstoff wie Graphite, Ruße oder Aktivkohle, 10 insbesondere bevorzugt wird Aktivkohle. Der Gehalt an Palladium liegt zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 und 7 Gew.-%.

Die erfindungsgemäße Hydrierung zur Herstellung von Dihydro- 15 zimaldehydderivaten zeichnet sich dadurch aus, daß die Flüssigkeit mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von etwa 50 bis 300 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$, vorzugsweise von 250 bis 200 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$, durch die oben beschriebene Vorrichtung mit Öffnungen und Kanälen geführt wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit der Gasphase beträgt deren Leer- 20 rohrgeschwindigkeit vorzugsweise 50 bis 300 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$, besonders bevorzugt 100 bis 200 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Die vorliegende Hydrierung kann in verschiedenen kontinuierlich betriebenen Reaktorbauformen, wie Strahldüsenreaktoren, Blasen- 25 säulen oder Rohrbündelreaktoren durchgeführt werden. Die oben aufgeführten Einbauten füllen vorzugsweise aber nicht notwendigerweise den gesamten Reaktor aus. Der erfindungsgemäße Reaktor ist vorzugsweise eine vertikal angeordnete Blasensäule, die bei Anwesenheit einer Gasphase bevorzugt im Gleichstrom von 30 unten nach oben durchströmt wird. Ein anderer bevorzugter Reaktor ist ein heiz- und kühlbarer Rohrbündelreaktor, bei dem die erfindungsgemäßen Einbauten in den einzelnen Rohren untergebracht sind. Bei Anwesenheit einer Gasphase wird der Reaktor bevorzugt im Gleichstrom von unten nach oben durchströmt. Das suspendierte 35 Katalysatormaterial kann mit Hilfe gebräuchlicher Techniken eingebracht und wieder abgetrennt werden (Sedimentation, Zentrifugation, Kuchenfiltration, Querstromfiltration).

Beispielhaft wird ein Reaktor zur Hydrierung von Dehydrolysmeral 40 zu Lysmeral mit einem Suspensionskatalysator gemäß der vorliegenden Erfindung der Stufe (b) anhand der Figur 3 im Detail beschrieben. Figur 3 zeigt beispielhaft den Versuchsaufbau eines kontinuierlich betriebenen Reaktors (Blasensäule) 1 mit Packung 2, die über die Leitungen 3 mit Flüssigkeit und über die Leitung 45 4 mit Frischgas gespeist wird. Das Kreisgas 5 wird mittels der Mischdüse 6 mit Frischgas und der durch die Pumpe 14 im Kreis geführten Suspension 11 eingemischt. Der Reaktorausstrag wird über

13

die Leitung 7 in das Abscheidegefäß 8 gefahren, in dem die Gasphase abgeschieden und über Leitung 9 abgeführt wird. Von dieser Gasmenge wird zur Begrenzung der Aufpegelung von gasförmigen Verunreinigungen ein Teilstrom über die Leitung 10 entnommen und die verbleibende Restmenge über die Leitung 5 in den Reaktor geführt. Der suspendierte Katalysator verbleibt im Reaktorsystem, indem er über einen Querstromfilter 12 zurückgehalten und nur katalysatorfreie Flüssigphase über die Leitung 13 austritt und entnommen wird. Über den Wärmetauscher 15 kann die Temperatur im Reaktorsystem gezielt eingestellt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken:

15 Aldolkondensation (Verfahrensstufe (a))

Beispiel 1
(ohne Vormischung)

20 Die Apparatur (vgl. Figur 1) bestand aus drei in Reihe geschalteten Behältern B1, B2 und B3 mit einem Volumen von jeweils 275 ml, die jeder über einen Doppelmantel mit Hilfe eines Thermostaten beheizt und über die Wärmetauscher W1, W2 und W3 gekühlt wurden und deren Inhalte mit den Pumpen P1, P2 und P3 umgewälzt wurden. Das Benzaldehydderivat wurde gemischt mit dem Lösungsmittel und einem Teil der Base in den ersten Behälter zugegeben (Strom <1>). Der zweite Teil der Base wurde in den ersten Behälter gegeben (Strom <2>). Das Alkanal wurde mittels der Mischdüsen M1, M2 und M3 in die entsprechenden Behälter eingemischt (Ströme <21>, <22>, <23>).

In den ersten Behälter wurden als Strom <1> 217 ml/h eine Mischung bestehend aus 54 Gew.-% Methanol, 45,5 Gew.-% p-tert.-Butyl-benzaldehyd und 0,5 % einer 50 gew.-%igen wäßrigen Natronlauge, als Strom <21> 13,1 g/h Propanal und als Strom <2> 6 g/h Natronlauge (50 %ig in Wasser) zudosiert. In den zweiten Behälter wurden als Strom <22> 6,6 g/h Propanal und in den dritten Behälter als Strom <23> 3,3 g/h Propanal zudosiert. Die Temperaturen der getrennt beheizbaren Behälter betragen zwischen 47°C und 48°C. Die Menge der umgepumpten Flüssigkeit wurde in jedem Behälter auf 600 ml/min festgesetzt. Nach einer Betriebszeit der Kaskade von 8 h hatte der Austrag des dritten Behälters folgende Zusammensetzung: < 0,1 Gew.-% Propanal; 21 Gew.-% p-tert.-Butyl-benzaldehyd 20,5 Gew.-%. 3-(p-tert.-Butyl-phenyl)-2-methyl-2-propenal. Dies entspricht einem Umsatz von 48 % der Menge an p-tert.-Butyl-benzaldehyd, die Selektivität, bezogen auf

14

das Benzaldehydderivat, beträgt 85 %, bezogen auf das Propanal, 62 % der Theorie.

Beispiel 2

5 (ohne Vormischung)

Es wurde die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur verwendet.

In den ersten Behälter wurden als Strom <1> 217 ml/h ein Gemisch,
10 bestehend aus 54 Gew.-% Methanol, 45,5 Gew.-% p-tert.-Butyl-
benzaldehyd und 0,5 Gew.-% einer 50 gew.-%igen wäßrigen Natron-
lauge, als Strom <21> 13,1 g/h Propanal und als Strom <2>
6 g/h Natronlauge (50 %ig in Wasser) zudosiert. In den zweiten
Behälter wurden als Strom <22> 6,6 g/h Propanal und in den
15 dritten Behälter als Strom <23> 3,3 g/h Propanal zudosiert. Die
Temperaturen der getrennt beheizbaren Behälter betragen zwischen
47°C und 48°C. Die Menge der umgepumpten Flüssigkeit wurde in
jedem Behälter auf 1200 ml/min eingestellt. Nach einer Betriebs-
zeit der Kaskade von 8 h hatte der Austrag des dritten Behälters
20 folgende Zusammensetzung: < 0,1 Gew.-% Propanal; 19 Gew.-%
p-tert.-Butylbenzaldehyd und 23,5 Gew.-%. 3-(p-tert.-Butyl-
phenyl)-2-methyl-2-propenal. Dies entspricht einem Umsatz
an p-tert.-Butylbenzaldehyd von 52 %. Die Selektivität an
3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenal betrug somit 87 %
25 der Theorie, bezogen auf das Benzaldehydderivat, und 70 Gew.-%,
bezogen auf das Propanal.

Beispiel 3

(mit Vormischen von p-tert.-Butylbenzaldehyd und Propanal)

30

Die Apparatur (vgl. Figur 2) bestand aus drei in Reihe geschalte-
ten Behältern B1, B2 und B3 mit einem Volumen von jeweils 275 ml,
die jeweils über einen Doppelmantel mit Hilfe eines Thermostaten
beheizt und über die Wärmetauscher W1, W2 und W3 gekühlt wurden.
35 Der Inhalt dieser Behälter wurde mit den Pumpen P1, P2 und P3
umgewälzt. Das Benzaldehydderivat und die für den ersten Behälter
bestimmte Teilmenge des Alkanals wurden in dem Mischbehälter M1
vorgemischt und dann in den ersten Behälter B1 zu dosiert (Strom
<1>). Die für den zweiten und dritten Behälter bestimmte Menge
40 an Alkanal wurde mittels der Mischdüsen M2 und M3 in die ent-
sprechenden Behälter eingemischt (Ströme <22> und <23>). Das
Lösungsmittel wurde mit der Base gemischt und die erhaltene
Mischung in den ersten Behälter eingebracht (Strom <2>).
45 In den ersten Behälter wurden als Strom <1> 114 g/h eines
Gemisches, bestehend aus 87,7 Gew.-% p-tert.-Butylbenz-
aldehyd und 12,3 Gew.-% Propanal und als Strom <2> 129,7 g/h

15

einer Mischung, bestehend aus 4 Gew.-% wäßriger Natronlauge (50 gew.-%ig) und 96 Gew.-% Methanol zudosiert. In den zweiten Behälter wurden als Strom <22> 6,6 g/h an Propanal und in den dritten Behälter wurden als Strom <23> 4,2 g/h an Propanal

5 zudosiert. Die Temperaturen der getrennt beheizbaren Behälter betragen zwischen 43°C und 51°C. Die Menge der umgepumpten Flüssigkeit wurde in jedem Behälter auf 1200 ml/min eingestellt. Nach einer Betriebszeit der Kaskade von 8 h hatte der Austrag des dritten Behälters folgende Zusammensetzung: < 0,1 Gew.-%

10 Propanal, 16,2 Gew.-% p-tert.-Butyl-benzaldehyd und 28,3 Gew.-% 3-(p-tert.-Butyl-phenyl)-2-methyl-2-propenal. Dies entspricht einem Umsatz an p-tert.-Butyl-benzaldehyd von 60 % der Theorie. Die Selektivität, bezogen auf das Benzaldehydderivat betrug somit 94 % der Theorie und 83 % der Theorie, bezogen auf das Propanal.

15

Beispiel 4

(mit Vormischen von p-tert.-Butyl-benzaldehyd und Propanal, Katalysator Natriummethanolat)

20 Es wurde die in Beispiel 3 beschriebene und in Figur 2 schematisch dargestellte Apparatur verwendet.

In den ersten Behälter wurden als Strom <1> 114 g/h eines Gemisches, bestehend aus 87,7 Gew.-% p-tert.-Butyl-benzaldehyd

25 und 12,3 Gew.-% Propanal und als Strom <2> 123 g/h eines Gemisches, enthaltend 1 mol Natriummethanolat pro mol Methanol zudosiert. In den zweiten Behälter wurden als Strom <22> 6,6 g/h Propanal und in den dritten Behälter als Strom 203 4,2 g/h Propanal zudosiert. Die Temperaturen der getrennt beheizbaren

30 Behälter betragen zwischen 43 und 50°C. Die Menge der umgepumpten Flüssigkeit wurde in jedem Behälter auf 1200 ml/min eingestellt. Nach einer Betriebszeit der Kaskade von 8 h hatte der Austrag des dritten Behälters folgende Zusammensetzung: < 0,1 Gew.-%

35 Propanal, 20,4 Gew.-% p-tert.-Butyl-benzaldehyd und 20,3 Gew.-% 3-(p-tert.-Butyl-phenyl)-2-methyl-2-propenal. Dies entspricht einem Umsatz an p-tert.-Butyl-benzaldehyd von 49 %. Die Selektivität an 3-(p-tert.-Butyl-phenyl)-2-methyl-2-propenal, betrug somit 83 % der Theorie, bezogen auf das Benzaldehydderivat und 59 % der Theorie, bezogen auf das Propanal.

40

Beispiel 5

(mit Vormischen von p-tert.-Butyl-benzaldehyd und Propanal, Katalysator Kalilauge)

45 Es wurde die in Beispiel 3 beschriebene und in Figur 2 schematisch dargestellte Apparatur verwendet.

In den ersten Behälter wurden als Strom <1> 114 g/h eines Gemisches, bestehend aus 87,7 Gew.-% p-tert.-Butyl-benzaldehyd und 12,3 Gew.-% Propanal und als Strom <2> 123 g/h eines Gemisches, bestehend aus 5 Gew.-% wäßriger Kalilauge (25 gew.-%ig) und 95 Gew.-% Methanol zudosiert. In den zweiten Behälter wurden als Strom <22> 6,6 g/h Propanal und in den dritten Behälter als Strom <23> 4,2 g/h Propanal zudosiert. Die Temperaturen der getrennt beheizbaren Behälter betragen zwischen 48 und 51°C. Die Menge der umgepumpten Flüssigkeit wurde in jedem Behälter auf 1200 ml/min eingestellt. Nach einer Betriebszeit der Kaskade von 24 h hatte der Austrag des dritten Behälters folgende Zusammensetzung: < 0,1 Gew.-% Propanal, 16,4 Gew.-% p-tert.-Butyl-benzaldehyd und 30,8 Gew.-% 3-(p-tert.-Butyl-phenyl)-2-methyl-2-propenal. Dies entspricht einem Umsatz an p-tert.-Butyl-benzaldehyd von 58 %. Die Selektivität an 3-(p-tert.-Butyl-phenyl)-2-methyl-2-propenal, betrug somit 99 % der Theorie, bezogen auf das Benzaldehydderivat und 91 % der Theorie, bezogen auf das Propanal.

20 Hydrierung (Verfahrensstufe (b))

Die Reaktion wurde in einer mit einer Gewebepackung bestückte Blasensäule (1000 mm, 27,3 mm Durchmesser) entsprechend der vorliegenden Erfindung zur Hydrierung verwendet. Der Versuchsaufbau entsprach Figur 3. Die Geometrie der Packung entsprach einer handelsüblichen Gewebepackung vom Typ Montz Al 1200. Die volumenbezogene Oberfläche der Packung beträgt 1200 m²/m³, wobei sich diese Angabe nur auf die Oberfläche der Gewebe bezieht. Die Flüssigkeit mit dem suspendierten Katalysator und das Gas wurden mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von 200 m³/m²h von unten in den gepackten Reaktor eingebracht.

Die Reaktion erfolgte kontinuierlich unter einem Wasserstoffdruck von 10 bar. Als Katalysator wurde ein herkömmlicher Suspensionskatalysator mit einem Gehalt von 5 % Palladium auf Aktivkohle verwendet, der eine mittlerer Korngröße um 30 µm aufwies.

Beispiel 6

Als Zulauf für die gepackte Blasensäule wurde der Austrag aus der kontinuierlich geführten Aldolkondensation von p-tert.-Butylbenzaldehyd (TBA) mit Propanal nach Einstellung eines pH-Wertes von 8,6 ohne destillative Aufreinigung verwendet. Eine solche Zulauflösung hat üblicherweise die Zusammensetzung 50 Gew.-% Methanol, 29 Gew.-% Dehydrolysmeral (DHL), 13 Gew.-% TBA, 5 Gew.-% Wasser, 1 Gew.-% Schwersieder etc. Die Temperatur wurde mit Hilfe von Thermostaten auf 60°C eingestellt. Der Umsatz betrug > 96 % bei

17

einer Selektivität von $> 93 \%$. Die Katalysatorbelastung beträgt $5,8 \text{ kg}_{\text{DHL}}/(\text{kg}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$, die Raumzeitausbeute $118 \text{ kg}_{\text{DHL}}/(\text{m}^3\text{h})$.

Beispiel 7

5

Als Zulauf für die gepackte Blasensäule wurde ein wie oben beschriebener Zulauf (Beispiel 6) verwendet der zusätzlich im Verhältnis 1 : 2 mit Austrag aus der Hydrierung verdünnt wurde. Eine solche Zulauflösung hat üblicherweise die Zusammensetzung
10 50 Gew.-% Methanol, 20 Gew.-% Lysmeral, 10 Gew.-% Dehydro-
lysmeral, 13 Gew.-% TBA, 5 Gew.-% Wasser, 1 Gew.-% Schwersieder
etc. Die Temperatur wurde auch in diesem Fall mit Hilfe von
Thermostaten auf 60°C eingestellt. Die Zulaufmenge betrug 600 g/h .
Unter diesen Bedingungen konnte ein Umsatz von $98,2 \%$ und gleich-
15 zeitig eine Selektivität von $88,4 \%$ erreicht werden. Die Raum-
Zeit-Ausbeute betrug $103 \text{ kg}_{\text{DHL}}/\text{m}^3\cdot\text{h}$, die Katalysatorbelastung
 $3,7 \text{ kg}_{\text{DHL}}/(\text{kg}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$.

Beispiel 8

20

Als Zulauf für die gepackte Blasensäule wurde ein wie oben beschriebener Zulauf (Beispiel 6) verwendet der zusätzlich im Verhältnis 1 : 2 mit Austrag aus der Hydrierung verdünnt wurde. Eine solche Zulauflösung hat üblicherweise die Zusammensetzung
25 50 Gew.-% Methanol, 20 Gew.-% Lysmeral, 10 Gew.-% Dehydro-
lysmeral, 13 Gew.-% TBA, 5 Gew.-% Wasser, 1 Gew.-% Schwersieder
etc. Die Temperatur wurde auch in diesem Fall mit Hilfe von
Thermostaten auf 60°C eingestellt. Die Zulaufmenge betrug 900 g/h .
Unter diesen Bedingungen konnte ein Umsatz von $94,5 \%$ und gleich-
30 zeitig eine Selektivität von 90% erreicht werden. Die Raum-
Zeit-Ausbeute betrug $253 \text{ kg}_{\text{DHL}}/\text{m}^3\cdot\text{h}$, die Katalysatorbelastung
 $8,5 \text{ kg}_{\text{DHL}}/(\text{kg}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$.

35

40

45

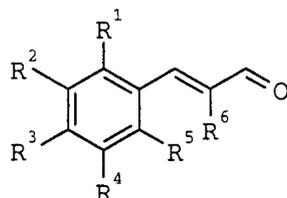
Patentansprüche

1. Verfahren zur

5

- (a) kontinuierlichen Herstellung von Zimtaldehydderivaten der
-
- allgemeinen

10



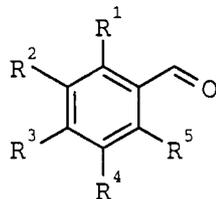
(I),

15

in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander
Wasserstoff, C_1 - bis C_9 -Alkylgruppen oder C_1 - C_9 -Alkoxy-
gruppen bedeuten können, vorzugsweise von Zimtaldehyd-
derivaten der allgemeinen Formel II, in der R^1 , R^2 ,
 R^3 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder
20 C_1 - C_9 -Alkylgruppen und R^4 und R^5 Wasserstoff bedeuten,

durch Umsetzung von Benzaldehydderivaten der allgemeinen
Formel II

25



(II)

30

mit Alkanalen der allgemeinen Formel III



(III)

35

in Gegenwart von Basen, das dadurch gekennzeichnet
ist, daß die Reaktanten kontinuierlich in einer Anlage
bestehend aus mehreren Reaktoren in Kaskadenschaltung
zur Reaktion gebracht werden und daß das Alkanal dabei
40 in mehr als einen der Reaktoren der Anlage eingebracht
wird und

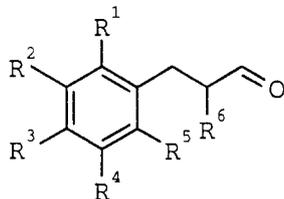
45

Zeichn.

19

(b) gegebenenfalls anschließender kontinuierlicher Hydrierung in einem Umlaufreaktor in Gegenwart eines Suspensionskatalysators und Wasserstoff zu Dihydrozimtaldehydderivaten der allgemeinen Formel IV,

5



(IV),

10

wobei R¹ bis R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im
15 Anschluß an Stufe (a) eine Hydrierung gemäß Stufe (b) stattfindet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
20 daß man als Benzaldehydderivat der Formel II, Benzaldehyd selbst, m-Isopropyl-benzaldehyd, p-Isopropyl-benzaldehyd, p-tert.-Butyl-benzaldehyd, m-tert.-Butyl-benzaldehyd, m-Methyl-benzaldehyd, p-Methyl-benzaldehyd, o-Methyl-benzaldehyd, m-Anisaldehyd oder p-Anisaldehyd, oder aber Gemische von 2 oder mehreren dieser Benzaldehydderivate verwendet.
- 25 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zahl der unter (a) verwendeten Reaktoren in der Anlage zwischen 2 und 20 liegt.
- 30 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zahl der unter (a) verwendeten Reaktoren in der Anlage zwischen 2 und 6 liegt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
35 daß als Reaktoren unter (a) Rührkessel, Schlaufenreaktoren, Strahlschlaufenreaktoren, Strahldüsenreaktoren oder Rohrreaktoren gegebenenfalls mit Umpumpkreislauf verwendet werden.
- 40 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Anteile des Alkanals in jeden der verwendeten Reaktoren eingebracht werden.

45

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen 20 % und 70 % der insgesamt zugegebenen Menge an Alkanal in den ersten Reaktor eingebracht werden.
- 5
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren so durchgeführt wird, daß der Umsatz des Benzaldehydderivates zwischen 20 % und 95 % beträgt.
- 10
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Teil des Alkanals in Mischung mit einem Teil oder der Gesamtmenge des Benzaldehydderivates vorgemischt eingesetzt wird.
- 15
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis aus dem Benzaldehydderivat der Formel II und dem Alkanal der Formel III in der Reaktionsmischung zwischen 5 mol/mol und 100 mol/mol liegt.
- 20
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Dihydrozimaldehyd ausgewählt ist aus der Gruppe Cyclamenaldehyd oder Lysmeral.
- 25
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung des Zimaldehydderivats ohne vorherige Reinigung in einem Suspensionsreaktor mit Einbauten durchgeführt wird.
- 30
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorteilchen der Hydrierung (b) eine mittlere Korngröße von 0,0001 bis 2 mm besitzen.
- 35
15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Einbauten im Hydrierreaktor unter (b) Gewebe- oder Blechpackungen verwendet werden.
- 40
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Querschnittsflächenbelastung von Gas- und Flüssigphase über 50 m³/m²h liegt.
- 45
17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktor unter (b) ein Strahldüsenreaktor, ein Blasensäulen- oder ein Rohrbündelreaktor verwendet wird.

21

18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Suspensionskatalysator unter (b) als Aktivkomponente mindestens Palladium enthält.
- 5 19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Palladium 0,1 bis 10 Gew.-% beträgt.
20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf einem SiO_2 , TiO_2 ,
10 ZrO_2 , Al_2O_3 oder Kohlenstoff enthaltenden Träger verwendet wird.
21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf einem Aktivkohle
15 enthaltenden Träger verwendet wird.

20

25

30

35

40

45

FIG.1

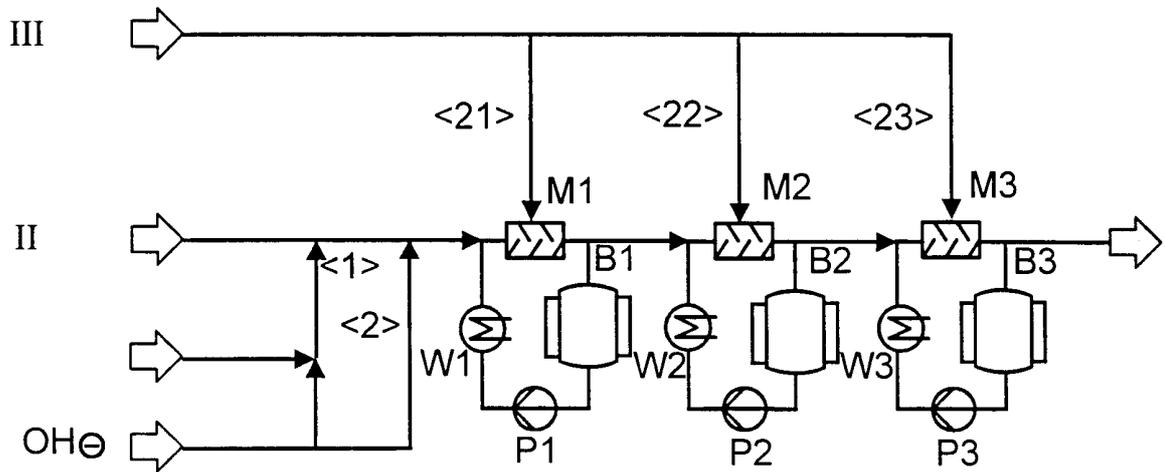


FIG.2

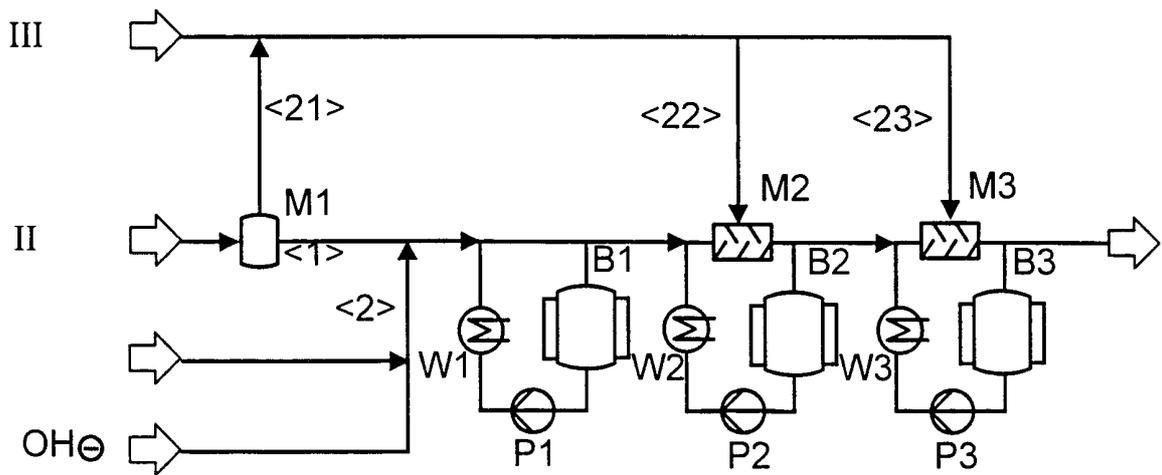
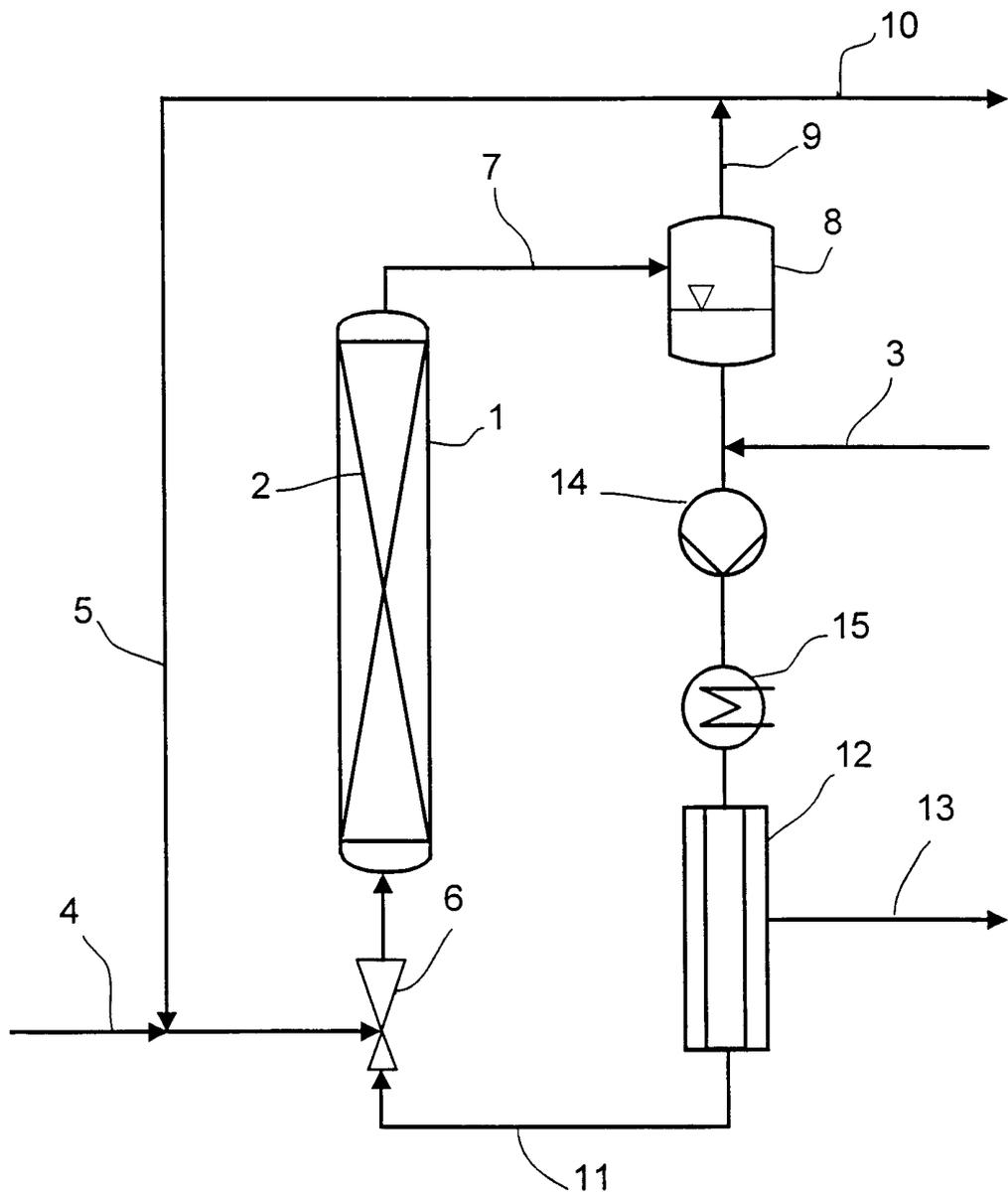


FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/74 C07C45/62 C07C45/73 C07C47/232 C07C47/228

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2 529 186 A (RICHMOND HENRY H) 7 November 1950 (1950-11-07) cited in the application the whole document ---	1-21
Y	FR 2 153 673 A (INST NEFTECHIMICHESK) 4 May 1973 (1973-05-04) page 5, line 16 -page 6, line 5 ---	1-21
Y	US 3 935 274 A (JACOBSEN GUNTER ET AL) 27 January 1976 (1976-01-27) claims ---	1-21
Y	GB 798 901 A (L GIVAUDAN & CIE) 30 July 1958 (1958-07-30) example 1 ---	1-21
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | <ul style="list-style-type: none"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. * & * document member of the same patent family |
|---|---|

Date of the actual completion of the international search
2 March 2001

Date of mailing of the international search report
13/03/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer
Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 00/09918

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 1 844 013 A (KNORR ANGELO ET AL) 9 February 1932 (1932-02-09) the whole document ---	1-21
Y	EP 0 798 039 A (BASF AG) 1 October 1997 (1997-10-01) cited in the application the whole document ---	1-21
Y	US 5 811 588 A (CASTELIJNS ANNA M C F ET AL) 22 September 1998 (1998-09-22) example 6 -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09918

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2529186	A	07-11-1950	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
FR 2153673	A	04-05-1973	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
US 3935274	A	27-01-1976	DE 1768274 A	28-10-1971
			BE 732007 A	24-10-1969
			FR 2006853 A	02-01-1970
			GB 1205899 A	23-09-1970
			NL 6906265 A	28-10-1969
			RO 55309 A	20-07-1973
			SE 345846 B	12-06-1972
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
GB 798901	A		DE 1037621 B	
			FR 1177132 A	21-04-1959
			NL 99111 C	
			NL 217860 A	
			US 2875131 A	24-02-1959
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
US 1844013	A	09-02-1932	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
EP 0798039	A	01-10-1997	DE 19611976 A	02-10-1997
			CA 2201014 A	26-09-1997
			CN 1168812 A	31-12-1997
			JP 10005575 A	13-01-1998
			US 5939589 A	17-08-1999
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
US 5811588	A	22-09-1998	NL 9401708 A	03-06-1996
			AT 180245 T	15-06-1999
			DE 69509800 D	24-06-1999
			DE 69509800 T	13-01-2000
			DK 804401 T	22-11-1999
			EP 0804401 A	05-11-1997
			ES 2133817 T	16-09-1999
			JP 10508008 T	04-08-1998
			WO 9611898 A	25-04-1996
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09918

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C45/74 C07C45/62 C07C45/73 C07C47/232 C07C47/228

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2 529 186 A (RICHMOND HENRY H) 7. November 1950 (1950-11-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-21
Y	FR 2 153 673 A (INST NEFTECHIMICHESK) 4. Mai 1973 (1973-05-04) Seite 5, Zeile 16 -Seite 6, Zeile 5 ---	1-21
Y	US 3 935 274 A (JACOBSEN GUNTER ET AL) 27. Januar 1976 (1976-01-27) Ansprüche ---	1-21
Y	GB 798 901 A (L GIVAUDAN & CIE) 30. Juli 1958 (1958-07-30) Beispiel 1 ---	1-21
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. März 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09918

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 1 844 013 A (KNORR ANGELO ET AL) 9. Februar 1932 (1932-02-09) das ganze Dokument ----	1-21
Y	EP 0 798 039 A (BASF AG) 1. Oktober 1997 (1997-10-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-21
Y	US 5 811 588 A (CASTELIJNS ANNA M C F ET AL) 22. September 1998 (1998-09-22) Beispiel 6 -----	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09918

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2529186 A	07-11-1950	KEINE	
FR 2153673 A	04-05-1973	KEINE	
US 3935274 A	27-01-1976	DE 1768274 A BE 732007 A FR 2006853 A GB 1205899 A NL 6906265 A RO 55309 A SE 345846 B	28-10-1971 24-10-1969 02-01-1970 23-09-1970 28-10-1969 20-07-1973 12-06-1972
GB 798901 A		DE 1037621 B FR 1177132 A NL 99111 C NL 217860 A US 2875131 A	21-04-1959 24-02-1959
US 1844013 A	09-02-1932	KEINE	
EP 0798039 A	01-10-1997	DE 19611976 A CA 2201014 A CN 1168812 A JP 10005575 A US 5939589 A	02-10-1997 26-09-1997 31-12-1997 13-01-1998 17-08-1999
US 5811588 A	22-09-1998	NL 9401708 A AT 180245 T DE 69509800 D DE 69509800 T DK 804401 T EP 0804401 A ES 2133817 T JP 10508008 T WO 9611898 A	03-06-1996 15-06-1999 24-06-1999 13-01-2000 22-11-1999 05-11-1997 16-09-1999 04-08-1998 25-04-1996