



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

 (51) Int. Cl.³: C 07 C 47/21
 C 07 C 45/62

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



(12) FASCICULE DU BREVET A5

(11)

622 236

(21) Numéro de la demande: 1916/77

(22) Date de dépôt: 16.02.1977

(30) Priorité(s): 17.02.1976 US 658788

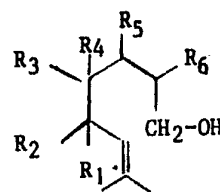
(24) Brevet délivré le: 31.03.1981

(45) Fascicule du brevet
publié le: 31.03.1981(73) Titulaire(s):
Rhône-Poulenc Industries, Paris 8e (FR)(72) Inventeur(s):
Robert S. Desimone, Middletown/NY (US)
Peter S. Gradeff, Andover/NJ (US)(74) Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

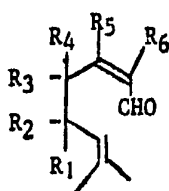
(54) Procédés d'hydrogénation d'aldéhydes éthyléniques.

(57) On obtient un alcool monoéthylénique de formule III ou un aldéhyde monoéthylénique de formule II par hydrogénation d'un aldéhyde diéthylénique de formule I en présence de nickel Raney activé par du chrome. Dans les formules, R₁ à R₄ et R₆ représentent H ou un radical alcoyle inférieur et R₅ représente un radical alcoyle inférieur.

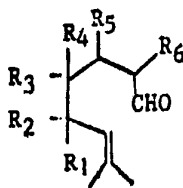
L'hydrogénation est rapide et sélective et permet notamment d'obtenir des mélanges de citronellol et de citronellal par hydrogénation du citral.



(III)



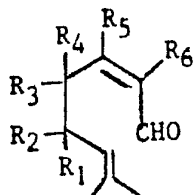
(I)



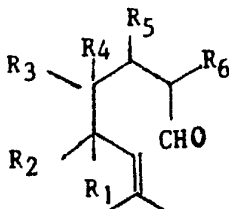
(II)

REVENDECATIONS

1. Procédé d'hydrogénation d'aldéhydes diéthyléniques de formule générale:



en aldéhydes monoéthyléniques de formule générale



dans lesquelles formules:

- R₁, R₂, R₃, R₄ et R₆ représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur ayant de 1 à 5 atomes de carbone,
- R₅ représente un radical alcoyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que le catalyseur consiste en nickel Raney activé par du chrome.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température est comprise entre 5 et 200° C et la pression est comprise entre 0,15 et 35 kg/cm².

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un solvant organique inerte.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le solvant organique est un alcool aliphatique ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

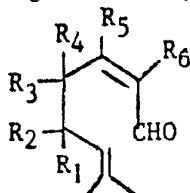
5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la quantité de solvant représente de 10 à 100% en poids par rapport à l'aldéhyde.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 pour la préparation du citronellal, caractérisé en ce que l'aldéhyde soumis à l'hydrogénation est le citral.

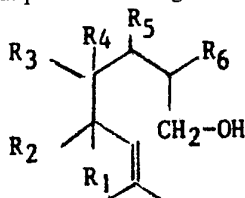
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'aldéhyde diéthylénique est pris dans le groupe formé par: éthyl-3 méthyl-7 octadiène-2,6 al, isobutyl-3 méthyl-7 octadiène-2,6 al, amyl-3 méthyl-7 octadiène-2,6 al, pentaméthyl-2,3,4,5,7 octadiène-2,6 al, triméthyl-3,5,7-octadiène-2,6 al, hexaméthyl-3,4,4,5,5,7 octadiène-2,6 al, triméthyl-2,4,7 isopropyl-3 octadiène-2,6 al, triméthyl-2,3,7 octadiène-2,6 al.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité de nickel Raney est comprise entre 0,5 et 25% en poids par rapport à l'aldéhyde.

9. Procédé d'hydrogénation d'aldéhydes éthyléniques de formule générale:



en alcools éthyléniques de formule générale:



dans lesquelles formules:

- R₁, R₂, R₃, R₄ et R₆ représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur ayant de 1 à 5 atomes de carbone;
- R₅ représente un radical alcoyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que le catalyseur consiste en nickel Raney activé par du chrome.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la température est comprise entre 5 et 200° C et la pression est comprise entre 0,15 et 35 kg/cm².

11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un solvant organique inerte.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le solvant organique est un alcool aliphatique ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

13. Procédé suivant l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que la quantité de solvant représente de 10 à 100% en poids par rapport à l'aldéhyde.

14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, pour la préparation du citronellol, caractérisé en ce que l'aldéhyde soumis à l'hydrogénation est le citral.

15. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que l'aldéhyde est pris dans le groupe formé par:

- éthyl-3 méthyl-7 octadiène-2,6 al,
- isobutyl-3 méthyl-7 octadiène-2,6 al,
- amyl-3 méthyl-7 octadiène-2,6 al,
- pentaméthyl-2,3,4,5,7 octadiène-2,6 al,
- triméthyl-3,5,7 octadiène-2,6 al,
- hexaméthyl-3,4,4,5,5,7 octadiène-2,6 al,
- triméthyl-2,4,7 isopropyl-3 octadiène-2,6 al,
- triméthyl-2,3,7 octadiène-2,6 al.

16. Procédé selon l'une des revendications 9 à 15, caractérisé en ce que la quantité de nickel Raney est comprise entre 0,5 et 25% en poids par rapport à l'aldéhyde.

La présente invention a pour objet un procédé d'hydrogénation d'aldéhydes diéthyléniques en présence d'un catalyseur à base de nickel Raney.

Le citronellol est un constituant précieux des parfums largement utilisé. On le trouve dans les plantes de la famille des roses. On a signalé son existence dans environ soixante-dix essences naturelles et il constitue plus de 50% d'essence de rose bulgare.

Le citronellol synthétique peut être préparé par hydrogénation du géraniol et/ou du nérol en présence de cobalt Raney comme catalyseur selon le procédé décrit dans le brevet américain N° 3275696, ou en présence de chromite de cuivre à une température comprise entre 150 et 240° C en opérant dans l'isopropanol conformément à la méthode divulguée dans le brevet américain N° 3346650.

Selon un article publié dans «Research of India», 17 (1), 11-12 (1972), l'hydrogénation continue du citral en citronellol en présence d'un lit fixe d'un catalyseur à base de cuivre et de chrome, sous une pression de 25 à 50 kg/cm² et à une température de 190 à 225° C, conduit au citronellol avec un rendement de 70%.

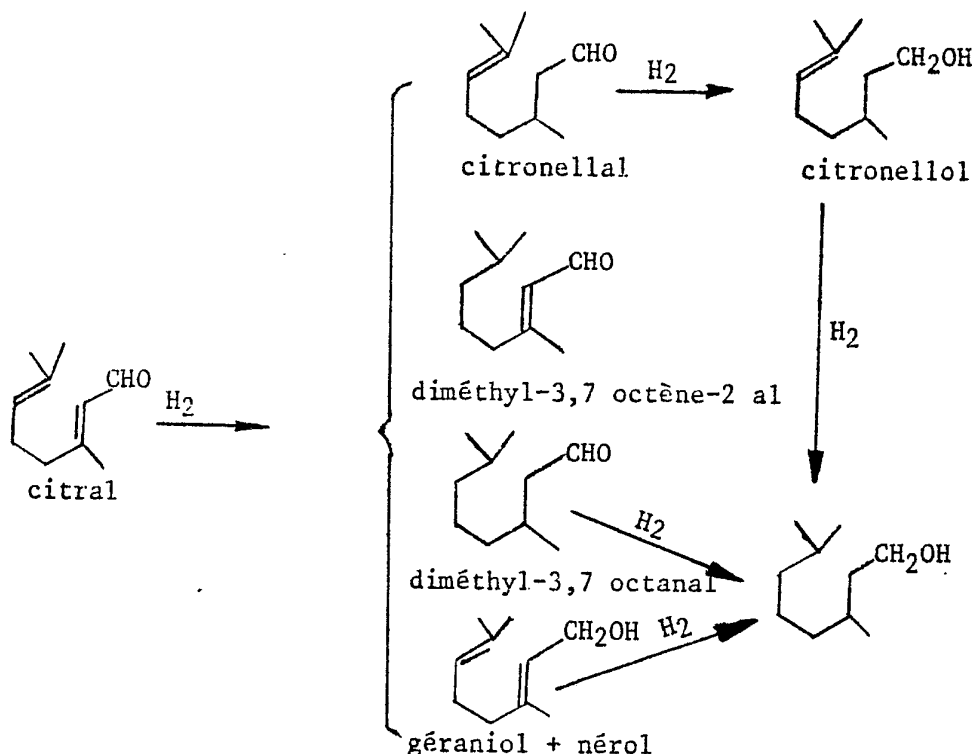
Le citral constitue un produit de départ particulièrement intéressant pour la préparation du citronellol, car il est disponible à des prix relativement bas par voie synthétique.

Le citral ou diméthyl-3,7 octadiène-2,6 al est un des constituants de l'essence de lemongrass et se trouve également présent en quantité limitée dans les essences de verveine, de citron et d'orange. Jusqu'à un passé récent, l'approvisionnement en citral était dépendant de la disponibilité de ces essences. Cependant, on dispose maintenant de méthodes synthétiques permettant l'obtention d'un citral de pureté élevée.

Le citronellal est le produit résultant de l'hydrogénation de la double liaison oléfinique en position 2 du citral. Cependant, en

raison de l'existence dans la molécule de citral d'une double liaison en position 6 et d'un groupe carbonyle en position conjuguée par rapport à l'autre double liaison éthylénique, l'hydrogénation de la

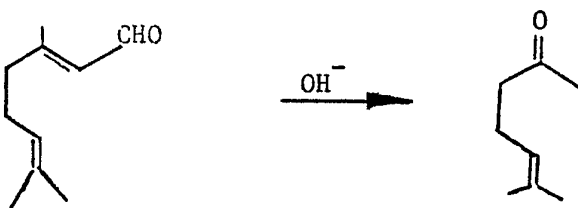
double liaison en position 2 est difficile. Les différents produits d'hydrogénation qui peuvent être obtenus à partir du citral sont représentés sur le schéma suivant:



En outre, le citral et ses dérivés d'hydrogénation peuvent se cycliser en composés tels que l'isopulégol suivant la réaction:



Une condensation rétroaldolique peut également avoir lieu:



En raison de ces diverses réactions secondaires, la semi-hydrogénation du citral en citronellal (diméthyl-3,7 octène-6 al) avec de bons rendements est difficile. Un procédé d'obtention du citronellal à partir du citral doit permettre la production économique de citronellal suffisamment pur avec de bons rendements.

Dans le brevet belge N° 830446, on a décrit un procédé de préparation du citronellal par semi-hydrogénation du citral en présence de palladium, d'un alcool aliphatique inférieur et d'une base alcaline aqueuse. Dans ce procédé, l'hydrogénation est relativement sélective et la quantité de diméthyl-3,7 octanal est de l'ordre de 1 à 5%; il ne se forme pas de citronellol.

On a rapporté (cf. «J. Appl. Chem. USSR», 10, 119-25) que l'hydrogénation du citral peut être conduite avec un rendement de 64% en citronellal, mais un tel rendement n'est pas économiquement satisfaisant. Un des problèmes à résoudre réside dans le fait que le groupe aldéhyde est sensible à l'hydrogénation et tend à être réduit

en alcool. De plus, le groupe éthylénique en position 6 peut également être hydrogéné. Ce groupe est présent dans une chaîne aliphatique et se trouve être par conséquent particulièrement propice à une hydrogénation.

A cet égard, la semi-hydrogénation du citral diffère de l'hydrogénation d'aldéhydes aromatiques conjugués tels que le cinnamaldéhyde, dans lequel la double liaison éthylénique de la chaîne latérale est conjuguée avec le groupe carbonyle et également avec les doubles liaisons du noyau benzénique.

Ce problème a été discuté dans le brevet américain N° 3280192. Il y est indiqué que la réduction sélective d'une double liaison éthylénique en présence d'un groupe facilement réductible tel qu'une fonction aldéhyde ne peut être réalisée directement, et que l'hydrogénation catalytique du cinnamaldéhyde conduit à une variété de produits et à des mélanges dont les aldéhydes dihydrocinnamiques ne sont pas les seuls composants, mais qui comprennent aussi de l'alcool cinnamique, de l'alcool dihydrocinnamique outre le dihydrocinnamaldéhyde.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3280192 enseigne qu'une hydrogénation très sélective de la double liaison éthylénique du cinnamaldéhyde et de ses dérivés de substitution par des radicaux alcoyles inférieurs peut être réalisée en opérant en présence de palladium et dans un milieu aqueux alcalin. Dans ces conditions, l'hydrogénation se déroule pratiquement sans formation des alcools sous-produits et la réaction prend fin d'elle-même quand la double liaison éthylénique est saturée. Le brevet britannique N° 1086447 complète l'enseignement du brevet américain N° 3280192 en indiquant que le citronellal peut être hydrogéné en diméthyl-3,7 octanal avec un rendement de 93,5%, à une température comprise entre 50 et 80°C, dans une solution aqueuse de carbonate de sodium et en présence de palladium déposé sur charbon. Cela suggère que le groupe aldéhyde du citronellal est stable dans ces conditions, même en absence d'un alcool comme solvant, tandis que le groupe oléfinique est hydrogéné. Il est indiqué, dans le brevet américain N° 3280192, que le cinnamaldéhyde est transformé en alcool en présence d'un solvant alcoolique, tandis que la double liaison est stable.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3860657 décrit l'hydrogénation du citral avec de bons rendements et de très bons taux de conversion en présence de palladium, d'une petite quantité d'eau et d'une base. Il se forme très peu de diméthyl-3,7 octanol et pratiquement pas de citronellol, d'isopulégol et de diméthyl-3,7 octanol. Comme bases, on peut faire appel à des bases fortes, moyennement fortes ou faibles aussi bien qu'à des amines. Cependant, les exemples ne fournissent aucun rendement chiffré et seule est indiquée la composition du produit déterminée par chromatographie en phase vapeur, qui ne donne aucune indication sur la quantité de polymères ou d'autres sous-produits non volatils formés.

Le brevet américain N° 3680657, dans son exemple 11, a fourni à titre de comparaison avec les catalyseurs au palladium un essai d'hydrogénation du citral en présence de nickel Raney. Cet exemple montre que ce catalyseur a une faible sélectivité: par hydrogénation de 152 g de citral pur en présence de 5 g de nickel Raney à 70° C sous une pression de 3,5 kg/cm², la quantité théorique d'hydrogène nécessaire à la formation du citronellal est absorbée en 6½ h. Le produit obtenu, soumis à une analyse par chromatographie en phase vapeur, a la composition pondérale suivante:

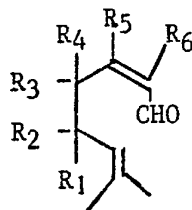
diméthyl-3,7 octanal (DMA)	2%
citronellal	55%
citral	18%
citronellol	25%.

Apparemment, l'hydrogénation en présence de nickel Raney est lente (18% du citral sont inchangés après 6½ h de réaction) et s'accompagne de la formation d'une notable quantité de DMA.

En définitive, il résulte de l'art antérieur que les catalyseurs au palladium ne permettent pas d'hydrogéner le citral en citronellol, mais sélectivement en citronellal dans certaines conditions. En présence de nickel Raney, le citral est bien hydrogéné partiellement en citronellol, mais la réaction est lente et il n'est pas possible de faire varier à volonté dans des conditions industriellement intéressantes la quantité de l'un ou l'autre de ces produits.

En raison de l'égale importance accordée au citronellal et au citronellol en parfumerie, il est avantageux pour l'industrie de disposer d'un procédé permettant d'hydrogéner le citral en mélanges de citronellal et de citronellol et dont la productivité en l'un ou l'autre de ces composés puisse être adaptée à la demande. La présente invention a précisément pour objet un tel procédé.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé d'hydrogénation d'aldéhydes éthyléniques de formule:



dans laquelle:

- R₁, R₂, R₃, R₄ et R₆ représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur linéaire ou ramifié ayant de 1 à 5 atomes de carbone;

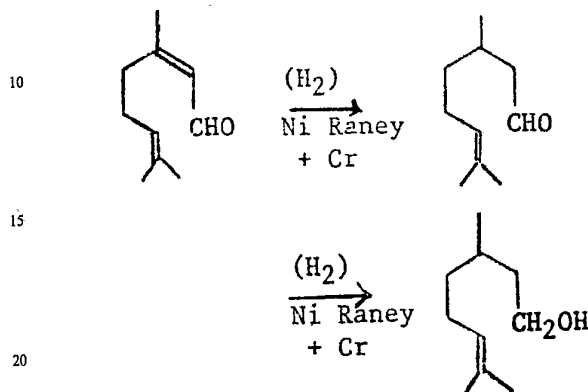
- R₅ représente un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 5 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que ce dernier consiste en nickel Raney activé par du chrome.

Comme exemple de radicaux R₁ à R₆, on peut citer les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, sec.-butyle, isobutyle, amyle, isoamyle et t.-amyle.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir, à partir du citral, si la réaction est arrêtée suffisamment tôt, et en particulier dès que la totalité du citral a été hydrogénée, du citronellal en mélange avec du citronellol; le citronellal peut être récupéré avec un haut degré de pureté et exempt de diméthyl-3,7 octanol. Si, au contraire, la réaction est poursuivie, le présent procédé permet d'obtenir exclusivement du citronellol exempt de diméthyl-3,7 octanol.

L'hydrogénation peut être conduite à température ambiante et à pression atmosphérique, bien que l'on puisse opérer à des températures et à des pressions plus élevées si on le désire.

Le procédé selon l'invention s'applique donc au citral qui peut être transformé en citronellal et citronellol ou complètement en citronellol avec des rendements supérieurs à 95%. La réaction se déroule de la manière suivante:



Le procédé est applicable aux deux isomères géométriques du citral: le géranial et le néral aussi bien qu'aux homologues du citral comportant des radicaux alcoyles inférieurs.

Comme autres aldéhydes diéthyléniques auxquels l'invention peut être appliquée, on peut citer:

éthyl-3 méthyl-7 octadiène-2,6 al,
isobutyl-3 méthyl-7 octadiène-2,6 al,
amyl-3 méthyl-7 octadiène-2,6 al,
pentaméthyl-2,3,4,5,7 octadiène-2,6 al,
triméthyl-3,5,7 octadiène-2,6 al,
hexaméthyl-3,4,4,5,5,7 octadiène-2,6 al,
triméthyl-2,4,7 isopropyl-3 octadiène-2,6 al,
triméthyl-2,3,7 octadiène-2,6 al,
éthyl-3 méthyl-7 octène-6 al,
isobutyl-3 méthyl-7 octène-6 al,
amyl-3 méthyl-7 octène-6 al,
pentaméthyl-2,3,4,5,7 octène-6 al,
triméthyl-3,5,7 octène-6 al,
hexaméthyl-3,4,4,5,5,7 octène-6 al,
triméthyl-2,4,7 isopropyl-3 octène-6 al,
triméthyl-2,3,7 octène-6 al.

(I) Le chrome est un élément essentiel du catalyseur. Un nickel Raney ne contenant que du nickel et de l'aluminium n'est pas sélectif, comme l'indique le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3860657.

Le nickel Raney contenant du chrome est un catalyseur connu et disponible commercialement. Ce catalyseur est un alliage de nickel, d'aluminium et de chrome; un peu de fer peut être également présent; ce dernier est inefficace, mais non nuisible. L'aluminium de l'alliage est attaqué par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium selon le procédé connu et le résidu comportant du nickel et du chrome est utilisé pour l'hydrogénation. Le catalyseur est également disponible sous sa forme active; l'attaque de l'alliage nickel-aluminium-chrome ayant déjà été réalisée, le résidu lavé est conservé en suspension aqueuse. Le nickel Raney activé au chrome peut être utilisé sans support ou éventuellement sur un support inerte convenable. On peut alors utiliser les supports usuels tels que le carbone, le gel de silice, le baryum, le charbon, le carbonate de calcium, le sulfate d'aluminium et le kieselguhr.

Une petite quantité de catalyseur est en général suffisante. Plus la quantité de catalyseur utilisé est importante, plus élevée est la vitesse d'hydrogénation. Egalement plus le catalyseur utilisé est actif, plus la vitesse d'hydrogénation est élevée. Il est bien connu que les catalyseurs à base de nickel Raney fraîchement préparés sont plus actifs que les catalyseurs qui ont été stockés pendant un certain temps.

On obtient des résultats satisfaisants avec des quantités de catalyseurs aussi faibles que 1 % en poids par rapport au citral ou à ses homologues; dans quelques cas, des quantités aussi faibles que 0,5 % en poids peuvent être utilisées.

En général, une quantité supérieure à environ 25 % en poids par rapport à l'aldéhyde diéthylénique n'est pas nécessaire et, dans la plupart des cas, une quantité comprise entre 2 et 15 % en poids est préférée.

La réaction peut être conduite à une température comprise entre environ 5 °C et environ la température ambiante, mais elle est plus rapide à température élevée. Il n'y a pas de limite supérieure à la température de réaction, sauf celle imposée par la stabilité de l'aldéhyde de départ et/ou du produit de la réaction. Des températures allant de 20 jusqu'à 100 °C sont préférées, mais elles peuvent atteindre dans quelques cas 200 °C.

La réaction se déroule très rapidement selon les conditions de température, la concentration en hydrogène et la concentration en catalyseur. En général, elle n'exige pas plus de 20 h pour arriver à son terme et, selon le produit final désiré, elle peut être complète en 30 mn.

Dans le but d'éviter l'empoisonnement du catalyseur, et par conséquent une diminution de son activité, il est souhaitable que le citral soit neutre. Toute trace d'acidité peut être éliminée par lavage du citral ou de ses homologues avec de l'eau ou une solution aqueuse alcaline.

L'hydrogénation peut être conduite en l'absence d'un solvant. Toutefois, on obtient une meilleure sélectivité et un rendement plus élevé en citronellal et/ou citronellol lorsqu'on opère dans un solvant inerte. Dans ce cas, on préfère utiliser des alcanols inférieurs ayant de 1 à 4 atomes de carbone tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol et l'isobutanol. Cependant, tout solvant organique inerte dans lequel le produit de départ et/ou le produit final sont solubles peut être utilisé. Les hydrocarbures tels que l'hexane, le pentane et l'octane et des éthers cycliques tels que le tétrahydrofurane et le dioxane peuvent être utilisés avec de bons résultats.

En général, une quantité de solvant d'au moins 10 % en poids par rapport à l'aldéhyde de départ augmente les rendements de manière satisfaisante. Il n'y a pas de limite supérieure de la quantité de solvant, et ce dernier peut être présent en large excès. Cependant, des solutions ayant une trop grande dilution augmentent les difficultés de traitement et ne sont pas recommandées en pratique. En conséquence, la quantité de solvant n'excède pas en général 200 % et de préférence 100 % en poids de l'aldéhyde de départ.

La réaction peut être conduite en chargeant le citral ou ses homologues, un solvant inerte et le nickel Raney activé au chrome dans un appareillage résistant à la pression et équipé d'un système d'agitation et éventuellement d'un dispositif de chauffage. De l'hydrogène est ensuite introduit dans l'appareillage sous une pression et pendant un temps suffisant pour conduire au produit désiré. Le citronellal se forme de manière prépondérante au début de la réaction, puis la formation de citronellol démarre, de sorte que, si ce dernier est le produit désiré, la durée de la réaction sera supérieure à celle nécessaire à l'obtention du seul citronellal.

Pour des durées de réactions importantes, le citronellol et le citronellal peuvent être obtenus simultanément en mélange. Le citronellol est obtenu soit à partir du citronellal, soit à partir du citral avec des rendements supérieurs à 90 %, accompagné généralement par 2 à 4 % de géraniol et de nérol. Ces derniers sont également utilisés en parfumerie et on les trouve en général dans le citronellol de qualité parfum, de sorte qu'une purification poussée n'est pas nécessaire.

L'hydrogénation du citral peut être conduite de façon à former des mélanges de citronellal et de citronellol ou de façon à aboutir à l'obtention de citronellol de manière exclusive. Lorsque la quantité de citronellol augmente, de petites quantités de diméthyl-3,7 octanol tendent à se former et, par conséquent, puisque cette impureté n'est pas désirée, il est préférable d'arrêter l'hydrogénation avant que la

formation de diméthyl-3,7 octanol ne commence, mais de préférence après que le citral a été converti.

L'hydrogénation peut être arrêtée tôt et, de préférence, après que tout le citral a été transformé. La distillation fractionnée de mélanges de citronellal et de citronellol ne pose pas de problème particulier, puisque ces composés ont des points d'ébullition séparés de 25°. Dans les conditions du procédé, on note une absence pratiquement totale des impuretés habituelles telles que le tétrahydrocitral ou l'isopulégol, de sorte que la formation de mélanges de citronellal et de citronellol, avant que le diméthyl-3,7 octanol ne commence à apparaître, est particulièrement avantageuse.

La première étape de l'hydrogénation du citral en citronellal est relativement exothermique. Une réaction démarrée à température ambiante peut rapidement atteindre de 40 à 70°, selon les pertes de chaleur de l'appareillage si l'on n'a pas contrôlé la température de la réaction.

Si cela est nécessaire, on peut porter la température de la réaction jusqu'à 200° par apport de chaleur. Toutefois, on a constaté que la température de la réaction n'est pas critique puisque l'on n'a pas noté de changement du rendement en produit final dans un intervalle de température allant de 5 à 200 °C.

Par conséquent, il est commode d'accepter simplement l'exothermicité de la réaction et de ne pas refroidir le milieu réactionnel ou de ne pas le chauffer, mais de permettre à la réaction de se dérouler à la température qu'elle atteint dans les conditions choisies. On peut laisser la température évoluer jusqu'à ce que la réaction arrive à son terme; il est alors souhaitable de refroidir le mélange réactionnel avant de le retirer de l'appareil.

La durée de la réaction nécessaire pour obtenir des mélanges réactionnels de compositions particulières dépend d'un certain nombre de facteurs, tels que, par exemple, la quantité et l'activité du catalyseur, la pression, la température et la composition du produit final.

On préfère en général conduire le procédé de manière à arrêter l'hydrogénation avant que la formation de diméthyl-3,7 octanol ne commence. Cependant, le moment choisi pour arrêter l'hydrogénation dépendra évidemment du choix de produit final désiré, c'est-à-dire du choix du citronellal comme seul produit de la réaction ou du citronellol ou d'un mélange des deux. On peut choisir toute durée de réaction qui conduit aux proportions désirées de citronellal et/ou de citronellol dans le milieu réactionnel et arrêter la réaction à ce moment là.

Il est possible de conduire l'hydrogénation à pression atmosphérique. Toutefois, la réaction ne se déroule que lentement. Une vitesse de réaction convenable est obtenue pour des pressions comprises entre 0,15 et 0,35 kg/cm². Plus la pression d'hydrogène est élevée, plus rapide est la réaction. En conséquence, des pressions d'hydrogène de 0,7 kg/cm² ou plus sont préférées.

En général, la pression d'hydrogène est comprise entre 2,8 et 7 kg/cm², mais des pressions supérieures peuvent être utilisées si on le désire. En fait, il n'y a pas de limites supérieures en dehors de celles qui sont imposées par des considérations pratiques. En général, une pression de 35 kg/cm² peut être considérée comme une limite supérieure.

Les exemples suivants représentent une illustration d'une mise en œuvre préférée de l'invention.

Dans la plupart des exemples, l'hydrogénation a été conduite dans un appareil résistant à des températures et à des pressions élevées, équipé d'une double enveloppe pour le contrôle de la température et d'orifices pour la prise d'échantillons. D'autres ont été conduits dans une simple bombe de Parr. Les réactifs sont chargés dans l'appareillage. Ce dernier est purgé à l'azote, puis à l'hydrogène et la pression d'hydrogène choisie maintenue pendant toute la durée de la réaction. Le déroulement de l'hydrogénation est suivi par analyse des échantillons prélevés en cours de réaction.

Exemple 1

Dans l'appareil décrit ci-avant on charge:

152 g de citral
30 g de méthanol à 0,5% en poids d'eau
12 g de nickel Raney activé au chrome humide.

Ce catalyseur est vendu dans le commerce par la division Davison de la société Grace Chemical sous la désignation catalyseur au nickel Raney numéro 24. Il s'agit d'un alliage ternaire de nickel d'aluminium et de chrome dans lequel le nickel et l'aluminium sont

en quantités pondérales égales et contenant approximativement 1% de chrome. Après purge de l'appareil à l'azote, on introduit de l'hydrogène, puis la température est portée à 75° C et la pression d'hydrogène à 3,15 kg/cm². Cette pression est maintenue pendant toute la durée de la réaction, tandis que la masse réactionnelle est agitée. Les échantillons sont prélevés à intervalles réguliers et analysés par chromatographie gaz-liquide; les résultats figurent dans le tableau I:

Tableau I

Durée (heures)	0,40	1	2	3	4	5	6	7	8	8	10	11	12
Echantillon N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Produits %													
Citral	57,3	3,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Citronellal	40,5	69,2	65,5	53,8	43,9	35,1	23,8	17,6	12,1	8,1	4,6	2,6	1,3
Citronellol	—	22,8	29,6	40,3	50,7	59,7	69,9	77,0	82,5	86,2	90,0	91,0	93,8
Nérol/Géraniol	1,3	4,3	4,0	4,0	4,0	4,1	4,1	4,1	4,1	4,2	4,2	4,2	4,2
Diméthylactanol	—	—	—	—	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5

Après une durée de réaction de 12 h 30 mn, le milieu réactionnel est refroidi, filtré pour séparer le catalyseur; on récupère 200 g de filtrat que l'on soumet à une distillation fractionnée.

On obtient de cette façon 130,5 g d'une fraction principale passant à 86° C sous 1 mm de mercure et 2 g de résidu. La fraction principale contient 94% en poids de citronellol, 4% en poids de géraniol et de nérol, 1,2% de diméthylactanol, 0,2% de citronellal et 0,4% de composés à bas point d'ébullition.

Comme cela ressort du tableau I, si le milieu réactionnel avait été

soumis à une distillation fractionnée après 2 h de réaction, on aurait récupéré un mélange contenant principalement du citronellal et accompagné de citronellol et exempt de diméthylactanol; le citronellal et le citronellol peuvent être alors facilement séparés.

Exemples 2 à 5

L'exemple 1 est reproduit en faisant varier les quantités de catalyseur Raney au chrome et les quantités de solvant.

Les résultats sont consignés dans le tableau II:

Tableau II

Exemple N°	Catalyseur (g)	Solvant (ml/mol)	Temp. (° C)	Durée (h)	Produits (%)			
					Citronellal	Citronellol	Nérol/géraniol	DMO ¹
2	8	36	100	8½	2,0	92,3	4	0,4
3	5	0	115	4½	1,4	88,5	1,2	8,6
4	5	5	148	5½	62,3	25,6	3,9	0,2
5	8	50	40	3	68,3	22	2,6	0,16

¹ Diméthylactanol

Comme cela ressort des résultats précédents, un meilleur rendement est obtenu en présence de méthanol qu'en son absence. Bien que la réaction se déroule plus rapidement, elle est moins sélective et la proportion de diméthylactanol est nettement plus importante. Même l'addition d'une faible quantité de solvant est suffisante pour supprimer la formation du diméthylactanol.

A titre comparatif, un essai a été fait en substituant 7,5 g de nickel Raney usuel au nickel Raney activé au chrome et en utilisant 36 ml de solvant par mole de citral à 75° C. On a obtenu les résultats sui-

vants: après 20 h 10 mn, on récupère 33,4% de citronellal et 56% de citronellol.

Exemples 6 à 8

On répète les expériences précédentes en utilisant différents solvants à la place du méthanol et en utilisant 4 g de nickel Raney au chrome par mole de citral; les autres conditions et les résultats figurent dans le tableau III:

(Voir tableau en fin de brevet)

Tableau III

Ex. N°	Solvant ¹	Temp. (°C)	PI ²	PF ²	ΔP	Durée de réaction (h)	Produits de la réaction (% en poids)					
							Citronellal	DMO ³	Citronellol	Nérol/ géraniol	Rdt direct (%)	Rdt réel (%)
6	Isopropanol	25	3,15	1,67	1,47	2,0	46,9	0,3	45,5	1,0	49,5	98,4
7	Tétrahydrofuranne	25	3,15	1,82	1,33	1,3	43,1	0,4	49,5	0,9	53,7	98,5
8	Hexane	25	3,08	1,43	1,64	3,0	21,6	1,0	70,4	1,5	76,6	99,1

¹ 36 ml/mol citral. ² PI = pression initiale; PF = pression finale. ³ Diméthylactanol.

On n'a pas constaté la présence de citral ou d'isopulégol dans la masse réactionnelle. Après 1 h de réaction, la totalité du citral a été transformée.