

442,310

3.ª COPIA

PATENTE DE INVENCION

SC 4534

442,310
Int. Cl. C07C; C07B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE SEMI-HIDROGENACION DEL CITRAL Y DE
SUS HOMOLOGOS EN CITRONELAL Y HOMOLOGOS DEL CITRONELAL

Solicitante: RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa, residente en
22 Avenue Montaigne, 75360 PARIS, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación del citronelal y de sus homólogos por semi-hidrogenación catalítica del citral y de sus homólogos.

El citronelal, dimetil-3,7 octeno-6,al, existe bajo las formas
5 dextrógira y levógira en diferentes esencias naturales que han sido las

primeras fuentes de obtención de este producto. En razón de las irregularidades de aprovisionamiento y de calidad de estas esencias, ha parecido necesario desarrollar otras fuentes de aprovisionamiento del citronelal.

5 El citronelal ha sido preparado por oxidación del citronelol mediante bicromato potásico en presencia de ácido sulfúrico: Tiemann y Schmidt Berichte 30, 34 (1897). Sin embargo, los rendimientos de este procedimiento son bastante mediocres. Se forman numerosos subproductos.

10 El citronelal también se ha preparado a partir del pinano, según el procedimiento descrito por Webb (patente americana 2 902 495). En tal procedimiento, se prepara el epoxi-7,8 dimetil-2,6 octanol-2 a partir del dimetil-2,6 octadieno-2,7 procediendo él mismo del fraccionamiento de los productos de pirólisis del 1-pinano. El epoxi alcohol se piroliza en presencia de ácido clorhídrico en un tubo de cristal a 400°C. Se obtiene así el α -citronelal con un rendimiento de 58-62% mezclado con hidrocarburos (20/25%),
15 con agua y con productos de elevado punto de ebullición.

Los rendimientos de todos estos procedimientos han sido bastante bajos, habiéndose procedido a estudiar otros sistemas, particularmente un procedimiento por semi-hidrogenación del citral.

20 El citral, dimetil-3,7 octadieno-2,6 al. es también un constituyente de esencia natural. Hasta época reciente, su aprovisionamiento estaba bajo la dependencia de la producción de estas esencias. Sin embargo, en los últimos años, se han desarrollado procedimientos de síntesis que permiten ahora preparar un citral sintético de alta pureza.

25 El citral presenta dos grupos etilénicos en posición no conjugada y una función aldehído situada en posición conjugada con relación al doble enlace de posición 2. El punto crítico de la hidrogenación del citral reside por tanto en la selectividad del catalizador puesto que los dos dobles enlaces pueden ser hidrogenados al mismo tiempo así como la función aldehído. Se obtiene entonces un citronelal manchado de productos procedentes de
30 esta hidrogenación no regulada.

La semihidrogenación del citral en citrohelal, con buenos rendimientos, ha revelado ser una operación bastante difícil y, hasta ahora, ningún procedimiento ha permitido producir el citronelal con una pureza satisfactoria, de buenos rendimientos y, a la vez, en condiciones económicas suficientes que permitieran el desarrollo comercial.

Se han utilizado diferentes catalizadores metálicos para efectuar esta hidrogenación, y se ha propuesto aumentar su selectividad añadiendo activadores, o por ciertos ajustes de las condiciones operatorias. Desde hace tiempo (patente francesa 474.809) se ha considerado al paladio metal como un catalizador sumamente conveniente para la hidrogenación selectiva de los compuestos carbonilados polietilénicos comprensivos de un grupo etilénico en α , β del grupo carbonilo. Esta hidrogenación, que se ha hecho a temperatura y presión ordinarias, se ha favorecido por el uso de un agente de dilución como el metanol o el etanol. Sin embargo, se dice que este procedimiento debe realizarse en un medio totalmente neutro al objeto de evitar las reacciones secundarias que pueden producirse bajo la influencia de agentes alcalinos o ácidos.

Skita, Berichte 42, 1633 (1909) ha obtenido el citronelal, mezclado a otros productos, por hidrogenación del citral en medio alcohólico en presencia de un catalizador a base de paladio. Los rendimientos de este procedimiento son bastante bajos, sin embargo, y el tratamiento de la mezcla reaccional bastante difícil.

En la solicitud alemana publicada bajo nº 2.114.211 se indica que la hidrogenación del citral se realiza con buenos rendimientos, dejando muy poco citral no transformado y produciendo muy poco dimetil octanol y, prácticamente, nada de citronelal, de isopulegol o de dimetil octanol, cuando se hace la hidrogenación con un catalizador al paladio en presencia de una pequeña cantidad de agua y de un agente básico, en ausencia de cualquier disolvente orgánico. Como agentes básicos pueden utilizarse bases fuertes o débiles así como aminas orgánicas. En estas condiciones, la hidrogenación

se hace más selectivamente, pero dura varias horas y debe operarse bajo presión para acelerarla. Además, el rendimiento en citronelal es aún solamente de 78% puesto que se forman importantes cantidades de productos de resina o de alquitrán.

5 En la solicitud francesa 72.15883 se describe un procedimiento de hidrogenación catalítica del citral en citronelal; esta reducción se hace con ayuda de paladio, en medio alcohólico, y en presencia de borax anhidro. Para obtener buena selectividad y buenos rendimientos es necesario conducir la reacción en ausencia de agua, lo que implica una previa deshidratación de los productos aplicados; hay en ello un inconveniente para una explotación del procedimiento a escala industrial.

10

Se ha estimado pues necesario encontrar un procedimiento que permita hidrogenar selectivamente el citral en citronelal de una manera más rápida y sin formación notable de productos secundarios o de alquitranes.

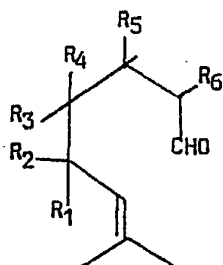
15

La presente invención tiene precisamente por objeto un procedimiento de hidrogenación selectiva del doble enlace etilénico, situado en posición conjugada del grupo carbonilo del citral y de los aldehidos diénicos homólogos, por medio de hidrógeno, en presencia de un catalizador de paladio y en un disolvente, caracterizado porque se efectúa esta hidrogenación en medio hidro-alcohólico y en presencia de un agente alcalino.

20

El procedimiento de la invención es aplicable al citral y a sus homólogos, teniendo como fórmula:

25

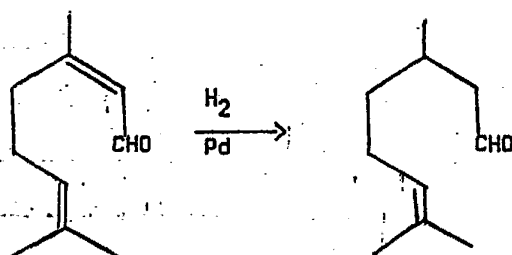


(I)

30

en la que R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5 representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono y R_5 es un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono. Las agrupaciones alquilo pueden ser lineales o ramificadas. Como ejemplo, pueden citarse las agrupaciones alquilo siguientes: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, tert-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo y ter-amilo.

El procedimiento según la invención es particularmente aplicable al citral (dimetil-3,7 octadieno-2,6 al) que puede transformarse en citronelal con rendimientos de, por lo menos 95%. En el caso del citral, la reacción puede esquematizarse del modo siguiente:



Puede tratarse del mismo modo, los homólogos del citral tales como:

- etil-3 metil-7 octadieno-2,6 al
- isobutil-3 metil-7 octadieno-2,6 al
- amil-3 metil-7 octadieno-2,6
- pentametil-2,3,4,5,7 octadieno-2,6 al
- trimetil-3,5,7 octadieno-2,6 al
- hexametil-3,4,4,5,5,7 octadieno-2,6 al
- trimetil-2,4,7 isopropil-3 octadieno-2,6 al
- trimetil-2,3,7 octadieno-2,6 al

Es esencial conducir la hidrogenación en presencia de un alcohol alifático inferior que tenga de 1 a 5 átomos de carbono, tal como el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, el butanol-2, el terc-butanol, y el iso-propanol. En ausencia del alcohol, se observa una baja de la veloci-

dad reaccional, de la selectividad y del rendimiento, debido a la formación de una cantidad importante de productos de resinificación.

En consecuencia, como la adición de alcohol mejora la velocidad reaccional y la selectividad, es posible efectuar la hidrogenación con ayuda de cantidades muy pequeñas de catalizador tales como 0,001 g de paladio metálico por 100 g de citral depositado sobre soporte apropiado. Además, la utilización de pequeñas cantidades de catalizador reduce la formación de isopulegol y es económicamente ventajosa.

Habitualmente, una cantidad de alcohol de, por lo menos, 10% con relación al peso de aldehído diénico, aumenta la velocidad reaccional de una forma satisfactoria. Sin embargo, un exceso de alcohol no molesta puesto que puede servir como disolvente. Así, pueden utilizarse cantidades de alcohol de 200% con relación al peso de aldehído, pero más ventajosamente cantidades de 100% como máximo.

El añadir agente alcalino y agua, impide la hidrogenación del doble enlace y acelera la velocidad de la reacción.

Se aplica una cantidad de agente alcalino de, por lo menos, 0,05% con relación al peso de aldehído diénico. Pueden utilizarse cantidades superiores pudiendo alcanzar 10% particularmente en el caso de bases débiles, pero la cantidad de base no debe ser demasiado excesiva, a fin de evitar reacciones secundarias indeseables. Preferentemente se utiliza una cantidad de base comprendida entre 0,1 y 3%.

Puede emplearse una base inorgánica u orgánica, débil o fuerte. Como base inorgánica fuerte, puede citarse el hidróxido de sodio, de potasio, de litio, de bario, el carbonato sódico o potásico. Como base débil puede citarse el acetato sódico o de potasio.

La base puede también ser una amina que, preferencialmente pero no necesariamente es terciaria. Como ejemplos de aminas utilizables, puede citarse:

la monoetanolamina, la dietanolamina, la trietanolamina, la mono-, di-,

tri- o butilamina, la tri - tert - butilamina, la diexhilamina, la trimetilamina, la tristilamina, la piperidina, la piridina, el pirola, la morfolina, la triamilamina, la monooctilamina, la dipropilamina, la difenilamina, la dibencilamina, la toluidina, la tripenilamina, la anilina y la ciclohexilamina.

El agente alcalino debe estar en solución en la mezcla reaccional, sea en alcohol o en agua. Sin embargo, cuando se aplica un exceso de agente alcalino, es posible que una parte no se disuelva.

La adición de agua al medio reaccional tiene un beneficioso efecto. La cantidad de agua aplicada puede variar en amplios límites, de 0,1 a 200% y, con preferencia, de 25 a 125% del peso del aldehído diénico. El uso de una gran cantidad de agua puede originar la formación de un sistema en dos fases lo que no molesta al desarrollo de la reacción. Cuando se utiliza únicamente el agua se forma una cantidad importante de materia viscosa polimerizada. Así, el agua no debe emplearse sola, sino en presencia de agente alcalino y de alcohol.

Como catalizador de hidrogenación puede utilizarse el paladio bajo todas sus formas, pero se le emplea preferentemente depositado sobre un soporte inerte adecuado tal como el carbon, la alúmina, el carbonato de bario, el sulfato de aluminio, el negro de carbono, el gel de sílice. El paladio metálico se encuentra preferiblemente en forma finamente dividida. La cantidad de paladio puede variar de 0,001 a 1 g para 100 g de aldehído tratado y, con preferencia, 0,005 a 0,1 g.

Puede conducirse la reacción a una temperatura entre 5°C y la temperatura ambiente, pero una elevación de temperatura acelera la velocidad reaccional. La temperatura límite superior se determina en función de la estabilidad del aldehído diénico y/o del aldehído olefínico formado. En algunos casos, puede alcanzar 200°C, pero es preferible conducir la reacción a una temperatura entre 20 y 100°C.

En la práctica, el procedimiento según la invención puede ejecutarse

del modo siguiente: se cargan los reactivos, es decir, el aldehído diénico, el alcohol, el agente alcalino, el catalizador y el agua en un reactor o en un autoclave; luego se introduce el hidrógeno, sea bajo presión atmosférica normal o a una presión más alta que puede llegar a 36 atmósferas pero que, con preferencia, se sitúa entre 1,35 y 3,1 atmósferas.

La mezcla se mantiene bajo agitación hasta que se absorba una cantidad de hidrógeno correspondiente a la fijación de una molécula por molécula de aldehído diénico. Se separa entonces el catalizador, y el producto de semi-hidrogenación así obtenido puede utilizarse sea tal cual o después de purificación por destilación.

Los ejemplos que siguen ilustran la puesta en práctica de la invención.

EJEMPLOS 1 a 7

Los reactivos indicados en el cuadro (I) se cargan en un autoclave. Se purga el reactor con nitrógeno, luego se establece una atmósfera de hidrógeno y el reactor se enlaza a una reserva de hidrógeno bajo 2,75 atmósferas. La reacción se conduce bajo agitación y a temperatura ambiente, es decir, entre 20 y 25°C durante la duración indicada en el cuadro. Al final de la reacción se separa el catalizador por filtrado y luego se destila el producto bruto obtenido. Se determina el rendimiento por dosificación cromatográfica en fase vapor del destilado.

Los resultados obtenidos se consignan en el cuadro (I).

El cuadro (II) indica los resultados de pruebas comparativas en las que la hidrogenación se ha hecho en ausencia del alcohol y, en ciertas pruebas en ausencia de agentes alcalinos.

- 9 -
CUADRO II

Rendimientos	Tetrahidro citronelal	10	Ningún resi- duo y otros subproductos La absorción de hidrógeno cesa durante la reacción						La masa reac- cional es un producto re- sinificado, viscoso
	Citronelal	87							
% de H ₂ absorbido con rela- ción a la teoría		100	75	70	70	45	90	90	
Duración de la reacción (h)		4-1/2	13	20	17	6	6	4	
Temperatura (°C)		20-25	20-25	20-25	20-25	20-25	20-25	20-25	
Presión (atm)		2,4-1,7	2,75-1,7	2,75-1,7	2,4-1,7	2,75-2,4	2,4-1,7	2,4-1,7	
Catalizador 5% Pd/C seco (g)		0,75	0,25	0,1	0,75	0,25	0,75	0,75	
Alcohol		-	-	-	-	-	-	-	
Agente alcali- no (g)		0,5 Na ₂ CO ₃	0,3 Na ₂ CO ₃	1,5 Na ₂ CO ₃	0,05 Na ₂ CO ₃	-	-	-	
Agua (g)		50	30	15	5	0,25	50	50	
Citral (g)		33,5	30,5	30,5	30,5	30,5	30,5	30,5	
Pruebas		A	B	C	D	E	F	G	

5

10

15

20

25

30

Según los ejemplos 1 a 7, se encuentra que, en presencia de alcohol, de agua y de agente alcalino, el rendimiento es bueno (90 a 97%), así como la selectividad (1 a 4,5% de tetrahidrocitronelal).

Las pruebas comparativas A a D (cuadro II) muestran que en presencia de catalizador de paladio, de agua y de agente alcalino, los resultados no son satisfactorios.

En la prueba A se forma un 10% de tetrahidrocitronelal, lo que muestra que la selectividad no es buena.

En las pruebas B a D, la reacción es lenta y la absorción de hidrógeno cesa durante la reacción.

Las pruebas E a G muestran que en presencia solamente de agua, se observa una absorción casi completa de hidrógeno pero no se obtiene citronelal sino solamente una masa viscosa polimerizada.

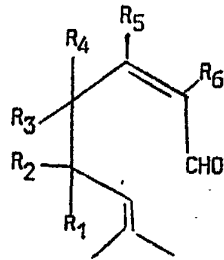
Así, para tener un buen rendimiento y una buena selectividad en citronelal, hay que poner necesariamente en juego un alcohol, un agente alcalino, la cantidad de tetrahidrocitronelal va entonces a 1% y el rendimiento en citronelal alcanza 94 a 97%. El ejemplo 7 confirma la eficacia de las aminas orgánicas en tanto que agente alcalino.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO DE SEMI-HIDROGENACION DEL CITRAL Y DE SUS HOMOLOGOS EN CITRONELAL Y HOMOLOGOS DEL CITRONELAL; caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento de semi-hidrogenación del citral y de sus homologos en citronelal y homologos del citronelal; en particular de hidrogenación selectiva del doble enlace estilénico situado en posición conjugada del grupo carbonilo del citral y de sus homólo

gos, de fórmula:



(I)

5

en la cual, R₁, R₂, R₃, R₄ y R₆ representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y R₅ un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, por medio de hidrógeno, en presencia de un catalizador de paladio y en un disolvente, caracterizado porque se efectúa esta hidrogenación en medio hidroalcohólico y en presencia de un agente alcalino.

10

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente es un alcohol alifático que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

15

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el disolvente es el metanol o el etanol.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la cantidad de alcohol es, por lo menos, 10% y puede alcanzar 200% del peso del aldehído diénico.

20

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el agente alcalino utilizado es un hidróxido de metal alcalino o alcalinoterroso, un carbonato de metal alcalino, una amina terciaria.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la cantidad de agente alcalino está comprendida entre 0,05 y 10% de preferencia entre 0,1 y 3% del peso del aldehído diénico.

25

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la cantidad de agua está comprendida entre 0,1 y 200%, con preferencia entre 25 y 125% del peso del aldehído diénico.

30

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el catalizador es el paladio metálico depositado sobre soporte.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la cantidad de paladio está entre 0,001 y 1 g, con preferencia entre 0,005 y 0,1 g para 100 g de aldehído diénico.

5

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la hidrogenación se hace a una temperatura entre 5 y 100° C, bajo una presión máxima de 36 atmósferas, preferentemente entre 1,35 y 3,1 atmósferas.

10

11. Procedimiento de semi-hidrogenación del citral y de sus homologos en citronelal y homologos del citronelal, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

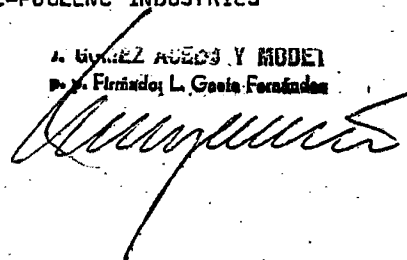
Esta Memoria consta de 12 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 NOV. 1975

15

RHONE-POULENC INDUSTRIES

A. GOMEZ ACEDOS Y MOJER
D. J. FERNÁNDEZ L. GONZÁLEZ FERNÁNDEZ



20

25

30