



Politechnika Krakowska
im. Tadeusza Kościuszki

Rafał Rachwalik

TECHNOLOGIE WYBRANYCH ZWIĄZKÓW ZAPACHOWYCH

MONOGRAFIE POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

SERIA INŻYNIERIA I TECHNOLOGIA CHEMICZNA

KRAKÓW 2018

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tadeusz Tąbara

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTW NAUKOWYCH

Józef Gawlik

REDAKTOR SERII

Radomir Jasiński

REDAKTOR NAUKOWY

Elżbieta Skrzyńska

RECENZENCI

Anna Tomasziewicz-Potępa

Marta Wójcik

SEKRETARZ SEKCJI

Marta Wlazło

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Michał M. Stachowski

SKŁAD I ŁAMANIE

Anna Pawlik

PROJEKT OKŁADKI

Wioletta Markiewicz

© Copyright by Politechnika Krakowska

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0 Unported (CC BY-NC-ND 4.0)

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

ISBN 978-83-65991-26-3

Wydawnictwo PK, ul. Skarżyńskiego 1, 31-866 Kraków; tel. 12 628 37 25, fax 12 628 37 60

e-mail: wydawnictwo@pk.edu.pl □ www.wydawnictwo.pk.edu.pl

Adres do korespondencji: ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Spis treści

1. Wstęp	7
2. Historia przemysłu związków zapachowych i znaczący producenci	9
3. Bezpieczeństwo stosowania związków zapachowych.....	18
4. Przemysłowe metody otrzymywania wybranych związków monoterpenu- idowych i substancji bazujących na nich.....	22
4.1. Cytral.....	22
4.1.1. Otrzymywanie cytralu – BASF	25
4.1.2. Otrzymywanie cytralu – DSM.....	33
4.1.3. Otrzymywanie cytralu – Kuraray	37
4.2. Mentol	37
4.2.1. Otrzymywanie mentolu – BASF	41
4.2.2. Otrzymywanie mentolu – Takasago	48
4.2.3. Otrzymywanie mentolu – Symrise	54
4.3. Geraniol.....	61
4.3.1. Otrzymywanie geraniolu – BASF	63
4.3.2. Otrzymywanie geraniolu – IFF.....	65
4.3.3. Otrzymywanie geraniolu – Renessenz (Grupa Symrise).....	69
4.4. Linalol	70
4.4.1. Otrzymywanie linalolu – BASF	73
4.4.2. Otrzymywanie linalolu – Renessenz (Grupa Symrise).....	77
4.5. Cytronelal.....	80
4.5.1. Otrzymywanie cytronelalu – BASF	82
4.5.2. Otrzymywanie cytronelalu – Givaudan	84
4.5.3. Otrzymywanie cytronelalu – Takasago	84
4.6. Hydroksycytronelal.....	84
4.6.1. Otrzymywanie hydroksycytronelalu – Rhodia (Grupa Solvay) ...	87
4.6.2. Otrzymywanie hydroksycytronelalu – Takasago.....	88
4.7. Cytronelol	89
4.7.1. Otrzymywanie cytronelolu – BASF	91
4.7.2. Otrzymywanie cytronelolu – Takasago	93
4.7.3. Otrzymywanie cytronelolu – Roche	94
4.8. Jonony i metylojonony.....	95
4.8.1. Otrzymywanie jononów – BASF	102
4.8.2. Otrzymywanie jononów – DSM.....	105

4.9. Dimetylooktanol	106
4.10. Dihydromyrcenol	109
4.11. Tlenek różany	113
4.11.1. Otrzymywanie tlenku różanego – Firmenich	116
4.11.2. Otrzymywanie tlenku różanego – Symrise	118
4.11.3. Otrzymywanie tlenku różanego – BASF	120
4.11.4. Otrzymywanie tlenku różanego – Takasago	122
4.12. Iso E-super®	123
4.13. Lyrall®	126
4.14. Ebanol®	130
5. Przemysłowe metody otrzymywania waniliny i jej pochodnych	135
5.1. Wanilina	135
5.1.1. Otrzymywanie waniliny – Borregaard	139
5.1.2. Otrzymywanie waniliny – Rhodia (koncern Solvay)	143
5.1.3. Otrzymywanie waniliny – AECI (instalacja pilotażowa)	147
5.2. Etylowanilina	149
5.2.1. Otrzymywanie etylowaniliny – Rhodia (koncern Solvay)	150
5.2.2. Otrzymywanie etylowaniliny – AECI (instalacja pilotażowa)	150
5.3. Diantilis metylu	151
6. Technologie ważniejszych aldehydów alifatycznych i alifatyczno-aromatycznych	154
6.1. Przemysłowe metody otrzymywania wybranych aldehydów alifatycznych	154
6.1.1. Undekanal	155
6.1.2. 2-Metylodekkanal	156
6.1.3. Dodekanal	157
6.1.4. 2-Metyloundekkanal	159
6.1.5. trans-Heks-2-enal	161
6.2. Technologie wybranych aldehydów alkiloaromatycznych	163
6.2.1. Florhydral®	164
6.2.2. Aldehyd liliowy	166
6.2.2.1. Otrzymywanie aldehydu liliowego – BASF	168
6.2.2.2. Otrzymywanie aldehydu liliowego – Givaudan	175
6.2.3. Helional®	176
7. Zasady Schiffa	182
8. Damaskony	187
9. Przemysłowe metody otrzymywania wybranych alkoholi alifatycznych i alifatyczno-aromatycznych	193
9.1. Alkohol liściowy	193
9.2. Kohinool®	195

9.3. Alkohol różany.....	198
10. Przemysłowe metody otrzymywania wybranych piżm syntetycznych	202
10.1. Galaxolid.....	203
10.2. Ambretolid	206
10.3. Exaltolid	210
10.4. Brasytan etylenu (Piżmo T)	214
10.5. Ambreton.....	216
11. Dihydrojasmonian metylu.....	219
11.1. Otrzymywanie dihydrojasmonianu metylu – Firmenich.....	221
11.2. Otrzymywanie dihydrojasmonainu metylu – Nippon Zeon.....	225
12. Furaneol®.....	226
Literatura.....	229
Streszczenie.....	246
Abstract	247
Zusammenfassung.....	248

1. Wstęp

Przemysł otrzymywania związków zapachowych, zarówno syntetycznych, jak i tych pochodzenia naturalnego, jest jedną z najprężniej rozwijających się jego gałęzi. Pojawiają się coraz to nowe substancje, opracowywane są też nowocześniejsze technologie. Zmiany te wymuszane są często m.in. przez konkurencję. Każdy producent chce mieć w swojej ofercie takie produkty, jakich nie mają pozostali. Większą część monografii poświęcono największej grupie wśród substancji zapachowych, a mianowicie związkom monoterpenoidowym i połączeniom chemicznym uzyskanym na ich bazie. Są one jednymi z najważniejszych aromatów otrzymywanych przez gałąź przemysłu chemicznego zajmującą się ich produkcją. Połączenia chemiczne należące do wspomnianej grupy wytwarzane są w największej ilości wśród wszystkich związków zapachowych. Na wielkość produkcji substancji zapachowych wpływ ma przede wszystkim popyt na rynku aromatów. Znajdują one bowiem zastosowanie zarówno w przemyśle kosmetycznym, spożywczym, jak i farmaceutycznym. Wysokie zapotrzebowanie wymusza na producentach zwiększanie możliwości produkcyjnych już istniejących instalacji lub opracowywanie coraz to nowocześniejszych technologii. Przykładem takiej sytuacji może być l-mentol. Związek ten jest wytwarzany na szeroką skalę. Dodatkowo prognozy dotyczące wzrostu popytu na niego napędzają poczynania wszystkich jego producentów. Sytuacja, jaka panuje na rynku wynika również ze zmian w ustawodawstwie. Jest ono na bieżąco dostosowywane do tzw. postępu technicznego. Dotyczy to zarówno bezpieczeństwa stosowania związków zapachowych, jak i zmian w normach ochrony środowiska (bardzo modne są technologie z grupy tzw. zielonych, czyli przyjaznych dla środowiska).

Monografia ta jest rozszerzoną i poprawioną wersją podręcznika akademickiego, który ukazał się w 2015 roku, będącego od kilkunastu lat pierwszą polskojęzyczną pozycją literaturową dotyczącą tej gałęzi przemysłu chemicznego. Niniejsze opracowanie przeznaczone jest dla studentów studiów chemicznych oraz dziedzin pokrewnych, pracowników naukowych i wszystkich tych, którzy pragną dowiedzieć się czegoś więcej na temat technologii związków zapachowych, znajdujących zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, spożywczym, a w niektórych przypadkach również w farmaceutycznym.

W monografii zostały opisane tylko najbardziej interesujące przykłady technologii wybranych związków zapachowych. W tym miejscu nadmienić należy, że liczba substancji tego typu, tych zarówno pochodzenia naturalnego, jak i synte-

tycznego, wynosi prawie 3000. Skupiono się zatem przede wszystkim na przemysłowych metodach otrzymywania syntetycznych związków zapachowych wytwarzanych w znacznych ilościach (jak na tę gałąź przemysłu chemicznego), takich jak na przykład cytral czy też wspomniany powyżej l-mentol. Przedstawiono również metody uzyskiwania innych monoterpenoidowych substancji zapachowych, produkowanych w mniejszych ilościach w porównaniu z dwoma wcześniejszymi (np. cytronelolu, linalolu czy też geraniolu). Oprócz wspomnianej grupy związków zaprezentowano także technologie prowadzące do otrzymania substancji aromatycznych na bazie związków monoterpenoidowych (m.in. tlenek różany, Iso E Super®, Lyrall® czy też Ebanol®). Nie pominięto również innego bardzo ważnego aromatu, którego wielkość produkcji jest porównywalna z l-mentolem, a mianowicie waniliny i jej homologu, czyli etylowaniliny.

Ponadto zaprezentowano również technologie wytwarzania substancji zapachowych, które może i nie są produkowane na skalę porównywalną z poprzednimi związkami, jednak ich znaczenie w przemyśle perfumeryjnym i spożywczym jest nie mniej istotne. Pominięto natomiast metody otrzymywania tych substancji zapachowych, które pozyskiwane są tylko w oparciu o surowce roślinne i nie powstały żadne znaczące technologie służące do otrzymywania ich odpowiedników syntetycznych.

W przypadku wszystkich opisanych w monografii technologii służących do otrzymywania syntetycznych substancji aromatycznych starano się przedstawić różne warianty metod (zależnie od producenta) znajdujące zastosowanie przy ich produkcji.

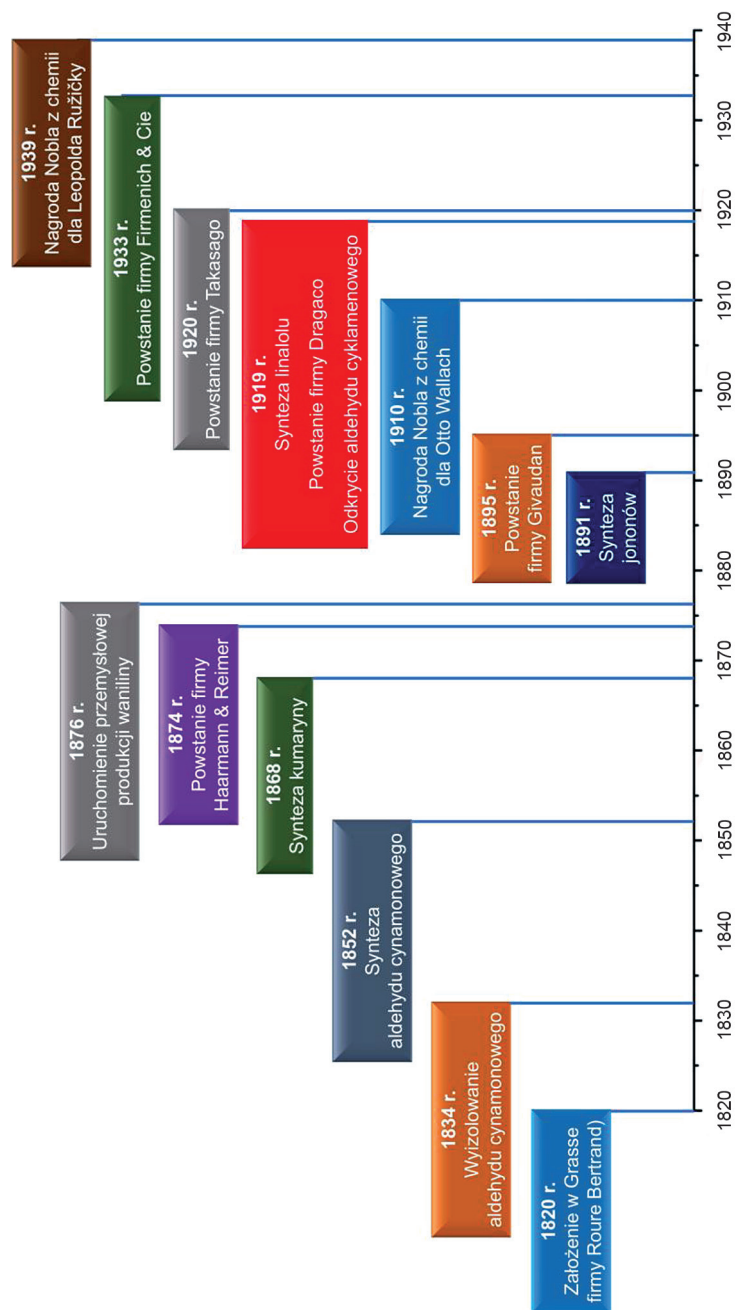
Jako ciekawostkę zaprezentowano w monografii również przykładowe chromatogramy dla większości omawianych związków zapachowych. Próbkę związków zapachowych pochodziły z firmy Perfumer's Apprentice. Analizę wykonano z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, wyposażonego w kolumnę kapilarną VF-1ms (15 m × 0,25 mm × 0,25 μm).

2. Historia przemysłu związków zapachowych i znaczący producenci

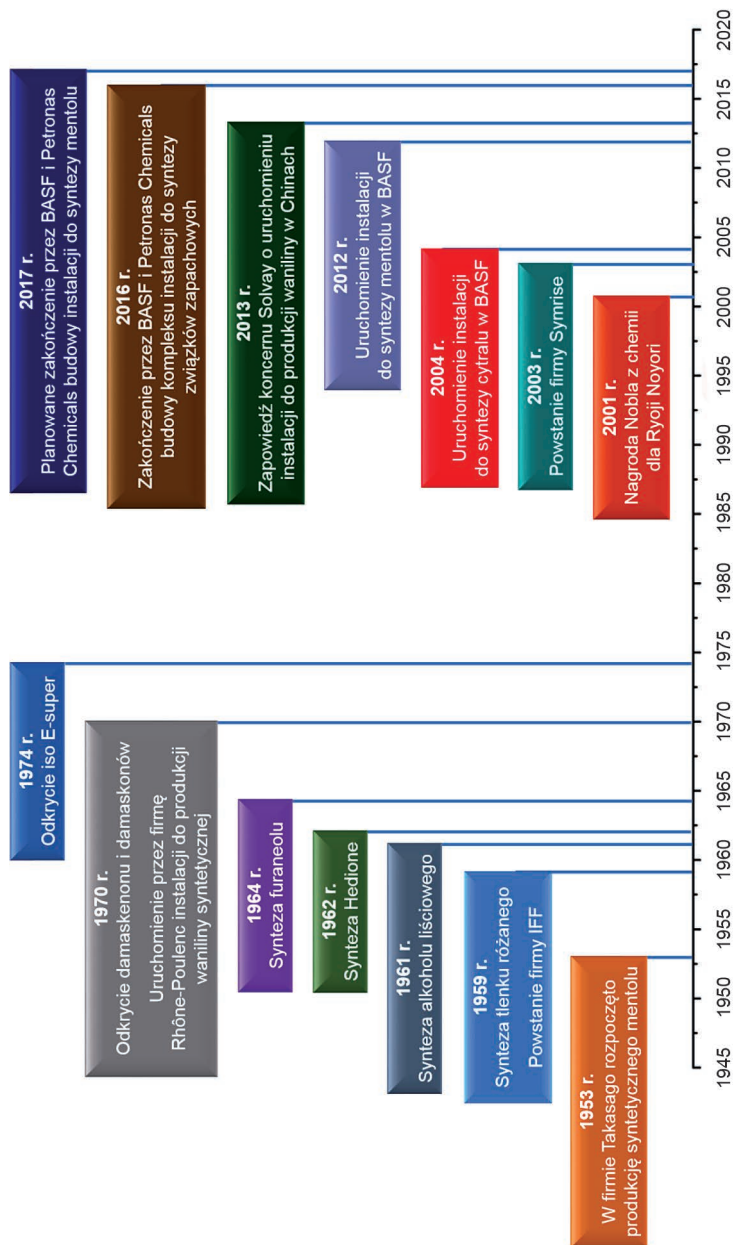
Historia współczesnego przemysłu związków zapachowych rozpoczyna się na początku XIX wieku, na kiedy to datowane są również początki chemii organicznej. Wyróżnić możemy dwa okresy: pierwszy – do wybuchu II wojny światowej (rys. 1) oraz drugi – od czasu jej zakończenia do chwili obecnej (rys. 2) [1].

W pierwszym okresie w wyniku szybkiego rozwoju chemii organicznej określono struktury związków, wyizolowano je z surowców naturalnych, przeprowadzono ich syntezy w warunkach laboratoryjnych oraz uruchomiono pierwsze instalacje w skali przemysłowej. Okres ten często zwany jest czasem, w którym bardzo popularne stały się substancje zapachowe pochodzenia syntetycznego, wśród których można wymienić np. aldehyd benzoesowy, związki z grupy jononów, kumarynę, wanilinę czy też linalol. Znalazły one zastosowanie nie tylko w wyrobach perfumeryjnych, ale także w przemyśle spożywczym. Prowadzenie wspomnianych powyżej badań nad strukturą i otrzymywaniem związków zapachowych zostało docenione przez środowisko naukowe i zaowocowało przyznaniem nagród Nobla osobom, które przysłużyły się bardzo tej dziedzinie przemysłu. Otto Wallach otrzymał ją w 1910 roku, a Leopold Ružička w 1939 roku. Powstało wtedy również wiele uznanych, istniejących do dnia dzisiejszego, firm zajmujących się wytwarzaniem związków zapachowych, wśród których wymienić można chociażby Givaudan, Firmenich oraz Takasago (rys. 1).

Okres powojenny natomiast to czas gwałtownego rozwoju przemysłu wytwarzającego substancje zapachowe. Wszystko to dzięki rozwojowi technologii i metod analitycznych, umożliwiających potwierdzenie struktur otrzymanych nowych substancji zapachowych. Wprowadzono do użycia wiele związków, takich jak np. dihydrojasmonian metylu, opracowany przez firmę Firmenich, znany pod handlową nazwą Hedione®, czy też słynny Iso E-super®, powstały w laboratoriach amerykańskiego koncernu IFF. Na początku lat 50. poprzedniego stulecia koncern Takasago jako pierwszy na świecie rozpoczął produkcję syntetycznego l-mentolu. Natomiast w 1970 roku w koncernie Rhône-Poulenc otwarto instalację do wytwarzania syntetycznej waniliny opartej o gwajakol jako związek wyjściowy. Kilka lat później koncern Haarmann & Reimer dołączył do firmy Takasago jako drugi producent syntetycznego l-mentolu. To również okres tworzenia nowych firm w wyniku konsolidacji istniejących koncernów, np. połączenie koncernu Haarmann & Reimer



Rys. 1. Ważniejsze daty w historii przemysłu związków zapachowych – okres I

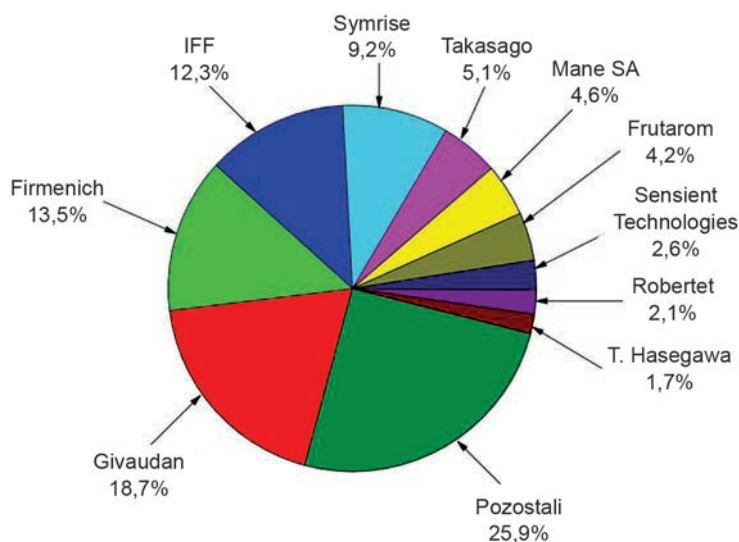


Rys. 2. Ważniejsze daty w historii przemysłu związków zapachowych – okres II

z Dragaco, w wyniku którego powstał Symrise, czy też przejmowania mniejszych podmiotów przez większe (rys. 2).

Przemysł otrzymywania związków zapachowych jest jedną z najprężniej rozwijających się gałęzi przemysłu chemicznego. Bardzo dużo kapitału inwestuje się w rozwój i badania. Sytuację tę wymuszają w niektórych przypadkach okoliczności, takie jak regulacje prawne, dotyczące stosowania niektórych substancji zapachowych, czy też po prostu chęć wprowadzenia nowych, bardziej konkurencyjnych produktów. Przykładem może tutaj być chociażby koncern chemiczny BASF, który na początku bieżącego stulecia otworzył nowoczesne instalacje do syntezy cytralu i innych związków zapachowych opierających się na nim, jak również l-mentolu, jednej z najbardziej pożądaných na rynku substancji zapachowej.

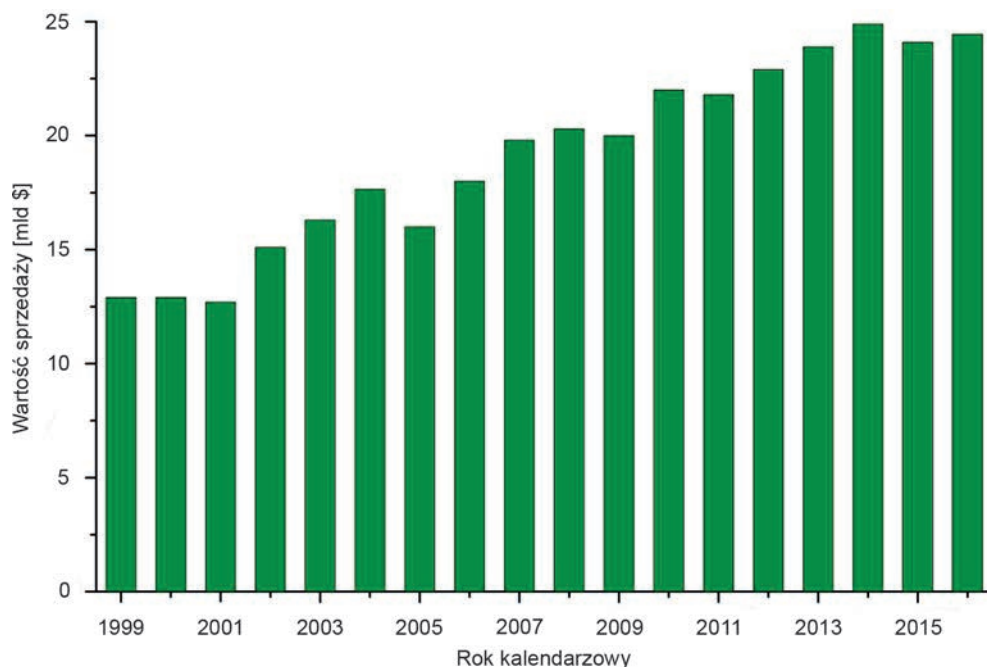
Wśród głównych producentów związków zapachowych należy wyróżnić dwie szwajcarskie firmy Givaudan oraz Firmenich, amerykańską IFF, niemiecką Symrise oraz japońską Takasago. Te pięć wymienionych firm ma prawie 60-procentowy udział w rynku związków zapachowych i aromatów spożywczych (rys. 3).



Rys. 3. Udziały procentowe poszczególnych producentów w rynku substancji zapachowych (dane za rok 2016)

W chwili obecnej wartość sprzedaży różnego rodzaju produktów zapachowych, jak można zauważyć na rys. 4, z roku na rok stopniowo się zwiększa, osiągnąjąc poziom około 24 mld dolarów rocznie [2].

Największym wśród producentów związków zapachowych jest firma Givaudan (jej początki datują się na koniec XIX wieku, rys. 1). Została założona w Zürichu w 1895 roku przez braci Leona i Xaviera Givaudan. Po trzech latach siedziba



Rys. 4. Wartość sprzedaży związków zapachowych w poszczególnych latach

firmy przeniesiona została do Vernier, gdzie znajduje się do dzisiaj. W latach 80. XX wieku połączyła się z inną znaną firmą, Roure. To szwajcarskie przedsiębiorstwo branży chemicznej od kilku lat dzierży palmę pierwszeństwa, będąc największym na świecie producentem substancji zapachowych znajdujących zastosowanie w produkcji kosmetyków i aromatów spożywczych (rys. 3) [2]. Dostarcza składniki, m.in. takim producentom perfum jak Calvin Klein czy Burberry. Jest również wytwórcą dodatków zapachowych do mydeł, słodczy i napojów, których odbiorcami jest wiele przedsiębiorstw na całym świecie. Jest to firma o zasięgu globalnym, mająca swoje przedstawicielstwa w kilkudziesięciu krajach na świecie. Pozycja firmy jako lidera branży została ugruntowana w 2007 roku w wyniku połączenia się z holenderską firmą Quest International (powstała w 1905 roku, zajmowała trzecią pozycję w rankingu największych producentów) [3, 4]. Givaudan jako jeden z nielicznych przedstawicieli branży związków zapachowych prowadzi własną szkołę kształcącą perfumiarzy Givaudan Perfumery School.

Drugie miejsce zajmuje inny szwajcarski koncern Firmenich, powstały jako Chuit & Naef w Genewie w 1895 roku [5]. Pod nazwą Firmenich & Co znany jest od 1934 roku. W 1939 roku Leopold Ružička, dyrektor ds. badań i rozwoju tejże firmy, został laureatem Nagrody Nobla w dziedzinie chemii. Dzięki przejęciu w 2007 roku działu aromatów od duńskiej grupy Danisco, koncern stał się wielo-

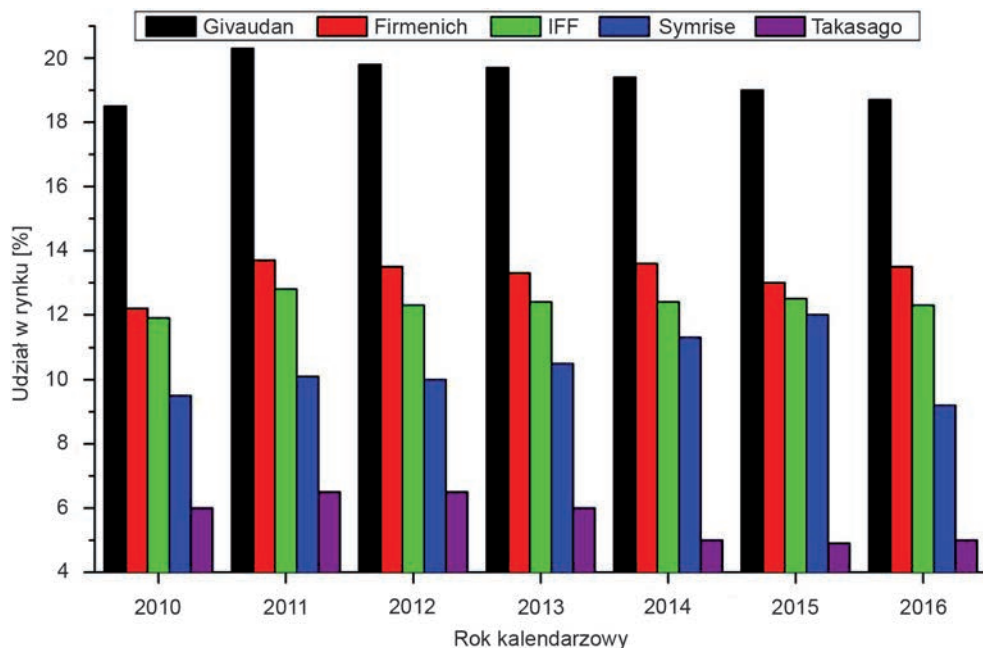
derem rankingu producentów związków zapachowych z udziałem w rynku około 14% [2]. Koncern Firmenich, który obecny jest w 64 krajach na całym świecie, zajmuje się wytwarzaniem substancji aromatycznych przeznaczonych zarówno dla przemysłu spożywczego (przy produkcji napojów, słodczy czy też wyrobów cukierniczych), kosmetycznego (wyroby perfumeryjne, produkty do pielęgnacji ciała), jak i chemii gospodarczej i farmaceutycznego.

Trzecie miejsce wśród największych graczy na rynku związków zapachowych i aromatów spożywczych zajmuje amerykański koncern IFF – International Flavors & Fragrances (ponad 12% udział w rynku) [2]. Powstał on w 1889 roku jako Joseph Polak & Leopold Schwarz. Początkowo zajmował się produkcją skoncentrowanych soków owocowych. Pod obecną nazwą koncern znany jest od końca lat 50. XX wieku. W 1958 roku nastąpiło bowiem połączenie firm Polak & Schwarz i van Ameringen-Haebler i przyjęcie przez powstały podmiot nazwy International Flavors & Fragrances [6]. Przez wiele lat IFF był liderem wśród producentów związków zapachowych. Obecnie zajmowana pozycja jest wynikiem przejęć i konsolidacji dokonanych w firmach Givaudan oraz Firmenich, co pozwoliło stać się im odpowiednio liderem i wiceliderem rankingu (rys. 5) [2]. Koncern IFF, podobnie jak Givaudan, ma swoją własną szkołę kształcącą perfumiarzy. Została ona utworzona stosunkowo niedawno, bo w 2001 roku. Jako ciekawostkę można podać, że uczestnicy kursów rekrutowani są spośród pracowników firmy na podstawie testów węchowych, testów inteligencji i obszernych wywiadów. Studia w IFF Perfumery School trwają cztery lata. Obejmują zajęcia praktyczne (udział w realizacji programów badawczych) i zagadnienia dotyczące zarządzania firmą [7].

Trzecią europejską firmą w rankingu (z ponad 10-procentowym udziałem) jest niemiecki Symrise [2] z siedzibą w Holzminden. Jest to stosunkowo młoda firma, powstała bowiem w 2003 roku z połączenia dwóch niemieckich firm z olbrzymimi tradycjami w branży związków zapachowych, a mianowicie H&R (Haarmann & Reimer, założona pod koniec XIX wieku) i Dragaco (utworzona na początku XX wieku). Konsolidacja ta była również łatwiejsza z tego powodu, że obaj partnerzy mieli siedziby w Holzminden w Niemczech [8]. W ciągu kilku lat istnienia Symrise wyrobił sobie silną pozycję na międzynarodowym rynku dodatków spożywczych. Dodatkowo może stać się w przyszłości jednym z liczących się producentów związków terpenowych, posiadającym w swojej ofercie wiele pozycji. Spowodowane jest to przejściem pod koniec 2016 roku za kwotę 397 milionów dolarów od kanadyjskiej grupy kapitałowej TorQuest Partners Holdingu Prinova, w skład którego wchodzi firma Renessenz. Firma ta posiada ponadstuletnią historię i jest jednym z liderów w produkcji związków zapachowych (dla przemysłu kosmetycznego i spożywczego) otrzymywanych na bazie terpenów [9].

Piąte miejsce w rankingu z niewiele ponad 5% udziału zajmuje japoński koncern Takasago [2]. Firma ta wielokrotnie zmieniała swoją nazwę i siedzibę, co związane

było z sytuacją geopolityczną w rejonie Azji w latach 30. i 40. ubiegłego stulecia. Jej pełna obecna nazwa to Takasago International Corporation [10]. W 2001 roku naukowiec zatrudniony w firmie Takasago, profesor Ryoji Noyori, otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii za badania nad chiralnymi procesami uwodornienia. Nadmienić należy, że procesy prowadzone z zastosowaniem układów chiralnych stanowią jeden z głównych punktów zainteresowań firmy.



Rys. 5. Procentowy udział w rynku pięciu największych producentów związków zapachowych

W grupie pozostałych producentów (udział w rynku poniżej 19%) są tacy, dla których wytwarzanie związków zapachowych i produktów na nich bazujących nie jest jedyną działalnością. W przypadku koncernów o zasięgu globalnym, mających w swojej ofercie nie tylko związki zapachowe, największym jest BASF. Koncern BASF, mający swoją siedzibę w Ludwigshafen, zajmuje się wytwarzaniem między innymi rozmaitych produktów chemicznych. Posiada oddziały na całym świecie. Początki zainteresowania niemieckiego koncernu związkami zapachowymi sięgają lat 30. XX wieku, kiedy rozpoczęto produkcję β -fenyloetanolu, zwanego potocznie „alkoholem różanym”, będącym jednym z głównych składników najdroższego olejku eterycznego, jakim jest olejek różany. Od lat 60. ubiegłego stulecia koncern wytwarza również cytral i inne związki zapachowe na nim bazujące oraz witaminy (A i E). W chwili obecnej BASF posiada w swojej ofercie około 100 substancji aromatycznych. Część z nich stanowią związki monoterpenuoidowe, np. cytral, który

jest wytwarzany przez ten koncern w największej ilości na świecie (około 2/3 ogólnie produkowanego związku). Związek ten, podobnie jak na samym początku jego produkcji przez BASF, znajduje zastosowanie w otrzymywaniu np. mentolu, cytronelolu, linalolu, geraniolu i innych. Część cytralu przekształcana jest przez dział produkujący witaminy [11].

Holenderski koncern DSM, mający swoją główną siedzibę w Heerlen oraz oddziały w wielu krajach, jest największym konkurentem firmy BASF przede wszystkim na rynku farmaceutycznym. Holenderski koncern założony został w 1902 roku jako skromna firma zajmująca się wydobywaniem węgla [12]. W 2003 roku przejął od koncernu Roche dział witamin. Powstał wtedy oddział zajmujący się witaminami oraz związkami z grupy tzw. fine chemicals – DSM Nutritional Products. Holenderski koncern jest również jednym z głównych producentów cytralu, jednak jest on stosowany do otrzymywania różnego rodzaju produktów farmaceutycznych [13].

Na rynku związków zapachowych dostępne są zarówno produkty pochodzenia naturalnego (otrzymywane np. w wyniku ekstrakcji lub destylacji), jak i te, które powstają w oparciu o surowce pozyskiwane z przeróbki głównie ropy naftowej i gazu ziemnego. Wiele syntetycznych substancji zapachowych ma swoje odpowiedniki w przyrodzie. Oczywiście w tym miejscu należy nadmienić, że związki należące do pierwszej grupy są zwykle droższe od swoich syntetycznych odpowiedników. Zwiększone zapotrzebowanie na wymienione związki często nie może zostać pokryte tylko w oparciu o aromaty naturalne. Duży popyt powoduje wzrost cen. Stąd też potrzeba wytwarzania przez przemysł syntetycznych aromatów, które taki niedobór są w stanie pokryć. Popyt napędza rozwój technologii służących otrzymywaniu pożądaných związków. Jako przykład można tutaj przytoczyć sytuację, jaka występuje w przypadku l-mentolu. Związek ten jest wytwarzany na szeroką skalę, a prognozy dotyczące wzrostu popytu na niego dodatkowo napędzają poczynania producentów. Zwiększyły się zdolności produkcyjne instalacji już istniejących (Symrise, Takasago) przez ich rozbudowę czy też powstały zupełnie nowe (BASF). Przemysł otrzymywania związków zapachowych jest jedną z najprężniej rozwijających się gałęzi przemysłu chemicznego. Bardzo dużo kapitału inwestuje się w rozwój i badania. Sytuację tę wymuszają w niektórych przypadkach okoliczności, takie jak regulacje prawne dotyczące stosowania niektórych substancji zapachowych czy też po prostu chęć wprowadzenia nowych, bardziej konkurencyjnych produktów. Jako przykład można podać koncern BASF, który w Ludwigshafen w 2004 roku kosztem 370 milionów dolarów uruchomił nowoczesną instalację do syntezy cytralu [14] i jego pochodnych, a w 2012 roku do produkcji l-mentolu, bazującą na wspomnianym aldehydzie terpenowym [15]. Natomiast we wrześniu 2016 roku zakończono w Kuantan w Malezji budowę nowej instalacji do produkcji cytralu i jego prekursorów oraz innych związków bazujących na nim. Koszt powyższej inwestycji

zamyka się w kwocie około 500 milionów dolarów. Na 2017 rok zaplanowane jest ukończenie instalacji wytwarzającej l-mentol. Jest to wspólne przedsięwzięcie (spółka joint-venture) pomiędzy BASF (60% udziałów) i koncernem naftowym Petronas (40% udziałów) [16].

3. Bezpieczeństwo stosowania związków zapachowych

Zgodnie z danymi zawartymi w bazie składników kosmetycznych CosIng (Cosmetic Ingredients) prawie 3000 składników zapachowych, wśród których po-
każną grupę stanowią monoterpenoidy, stosowanych jest w wielu produktach, takich
jak detergenty, środki czystości, kosmetyki oraz preparaty służące do aromaterapii
i wyroby ziołowe [17].

Są to związki zapachowe zarówno pochodzenia naturalnego, jak i powsta-
łe w wyniku syntezy chemicznej. Przeprowadzone badania wykazały, że około
1-3% populacji europejskiej to osoby uczulone na niektóre substancje zapachowe.
W 2005 roku w Unii Europejskiej została opublikowana lista substancji chemicz-
nych z grupy związków zapachowych rozpoznanych jako czynniki wywołujące
alergie. Komitet Naukowy ds. Bezpieczeństwa Konsumenta (Scientific Committee
on Consumer Safety – SCCS) zidentyfikował 26 najbardziej powszechnych sub-
stancji zapachowych wywołujących alergie. Lepszym określeniem jest: substancje
będące potencjalnymi alergenami, ponieważ zgodnie z tym, co zapisano powyżej,
tylko niewielki procent konsumentów jest na nie uczulonych (czasem tylko na jedną
z nich). Jeśli substancje te znajdują się w produkcie końcowym w stężeniach wyż-
szych niż 0,01% (w przypadku preparatów zmywalnych, mających jedynie krótki
kontakt ze skórą człowieka) i 0,001% (w produktach niezmywalnych, pozostających
na skórze), umieszczenie ich na etykiecie produktu jest obowiązkowe [18]. Jest to
informacja dla osób uczulonych na działanie wyżej wymienionych związków, która
pozwala im uniknąć problemów zdrowotnych. Wśród tej grupy związków można
wyróżnić dwie podgrupy [19].

Podgrupa A: Związki zapachowe, które na podstawie istniejącego stanu wiedzy
są najczęściej wymieniane jako dobrze rozpoznane alergeny wśród konsumentów.
Są to:

- aldehyd pentylocynamonowy (inaczej aldehyd amylocynamonowy),
- alkohol pentylocynamonowy (inaczej alkohol amylocynamonowy),
- alkohol benzylowy,
- salicylan benzylu,
- alkohol cynamonowy,
- aldehyd cynamonowy,
- cytral,
- kumaryna,
- eugenol,

- geraniol,
- hydroksycytronelal,
- aldehyd hydroksymetylopentylocykloheksenokarboksylowy (inna jego nazwa to Lyral).

Podgrupa B: Substancje zapachowe, które rzadziej wymieniane są w różnego rodzaju opracowaniach jako alergen. Zaliczamy do nich:

- alkohol anyżowy,
- benzoesan benzylu,
- cynamonian benzylu,
- cytronelol,
- farnesol,
- aldehyd heksylcynamonowy,
- aldehyd 2-(4-tert-butylobenzylu) propionowy (zwany również aldehydem liliowym),
- d-limonen,
- linalol,
- węglan metyloheptynu,
- 3-metylo-4-(2,2,6-trimetylo-2-cykloheksen-1-yl)-3-buten-2-on (inaczej α -izometylojonon).

Ponadto zalicza się tu dwa ekstrakty roślinne: ekstrakt z mchu dębowego oraz ekstrakt z mchu drzewnego.

Od czasu ukazania się listy 26 związków uczulających ich liczba ciągle powiększa się o coraz to nowe pozycje. Bazując na danych dermatologicznych, Komitet Naukowy ds. Bezpieczeństwa Konsumenta (SCCS) zidentyfikował (włącznie z 26 wcześniejszymi) 82 substancje (54 indywidualne związki oraz 28 ekstraktów naturalnych) jako potencjalne czynniki uczulające. Z tej grupy 26 składników zaliczanych jest do grupy substancji, które są najczęściej wymieniane jako dobrze rozpoznane alergen, natomiast 35 indywidualnych związków oraz 13 ekstraktów roślinnych jako układy wymagające dalszych szczegółowych badań. Niemniej Komitet rekomenduje umieszczanie informacji o tych składnikach na etykietach produktów w celu poinformowania o ich obecności potencjalnych użytkowników [18].

Nadal prowadzone są badania substancji zapachowych zarówno pochodzenia naturalnego, jak i syntetycznego. Otrzymane dane są analizowane przez Międzynarodowe Stowarzyszenie ds. Substancji Zapachowych (International Fragrance Association – IFRA), które wydaje zalecenia w stosunku do konkretnych substancji zapachowych. IFRA jest oficjalną organizacją światowego przemysłu perfumiarского. Stowarzyszenie to zostało utworzone przez producentów substancji zapachowych w 1973 roku w Genewie, gdzie do tej pory znajduje się jego centrala. Biuro operacyjne znajduje się w Brukseli. Założycielami Stowarzyszenia są firmy:

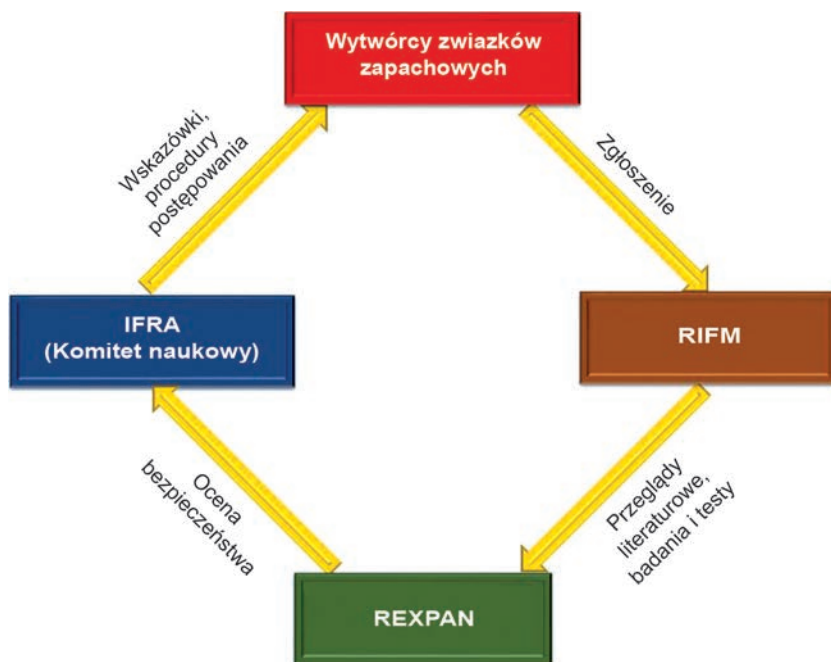
Firmenich, Givaudan, IFF, Robertet, Symrise i Takasago. Jego głównym celem jest zapewnienie bezpieczeństwa surowców zapachowych przez:

- prowadzenie badań naukowych,
- opracowywanie standardów produkcyjnych,
- opracowanie zasad bezpieczeństwa stosowania surowców zapachowych.

Międzynarodowe Stowarzyszenie ds. Substancji Zapachowych sklasyfikowało substancje zapachowe w 11 kategoriach, które podzielone są na dodatkowe grupy. Do kategorii pierwszej należą związki zapachowe znajdujące się w produktach mających najdłuższy czy też najczęstszy kontakt z ciałem człowieka, np. w płynach do płukania jamy ustnej lub w takich produktach jak zabawki, natomiast do jedenastej substancje zapachowe zawarte w produktach, z którymi kontakt ciała człowieka jest sporadyczny (jako przykład można podać świece zapachowe).

Wszystkie wyniki zawarte są w tzw. Wskazówkach, zwanych Standardami IFRA. Powstają one na podstawie analizy wszystkich dostępnych informacji, zarówno opublikowanych, jak i nieopublikowanych, o substancjach zapachowych. Dla każdego związku podane są zalecane maksymalne ilości, jakie mogą być stosowane w zależności od kategorii wyrobu, w którym mają się znaleźć [20].

Powstają listy substancji zabronionych i ograniczonych do stosowania w kompozycjach zapachowych, które są na bieżąco aktualizowane.



Rys. 6. Schemat oceny bezpieczeństwa nowych związków zapachowych [21]

Naukowym ramieniem IFRA jest Research Institute of Fragrance Materials (RIFM), utworzony przez amerykańskich producentów substancji zapachowych w 1966 roku. Jest to organizacja non profit, finansowana przez przemysł substancji zapachowych i aromatów. Siedziba Instytutu znajduje się w Woodcliff Lake w Stanach Zjednoczonych. RIFM jest organizacją pozarządową, która prowadzi badania substancji zapachowych i udostępnia najbogatszą na świecie bazę danych dotyczących:

- bezpieczeństwa stosowania zapachów,
- danych fizykochemicznych,
- danych toksykologicznych,
- danych ekotoksykologicznych.

Sposób postępowania w przypadku nowo wytworzonych substancji zapachowych zaprezentowano na rys. 6.

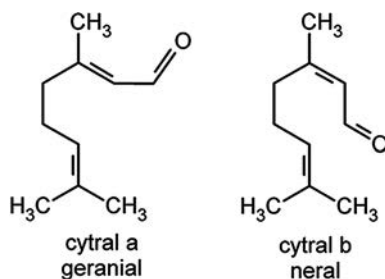
Producenci zgłaszają związek do RIFM, który wykonuje potrzebne badania, a następnie całość informacji (badania, testy oraz przeglądy literaturowe) przekazywana jest do bazy REXPAN (dotyczącej bezpieczeństwa wszystkich substancji chemicznych). Po ich opracowaniu, czyli sporządzeniu oceny bezpieczeństwa, dane otrzymuje Międzynarodowe Stowarzyszenie ds. Substancji Zapachowych, które przygotowuje tzw. Wskazówki IFRA. Procedura taka jest wykonywana dla nowych substancji zapachowych, a wszystkie dane dotyczące już obecnych na rynku związków są dodatkowo ciągle aktualizowane.

4. Przemysłowe metody otrzymywania wybranych związków monoterpenoidowych i substancji bazujących na nich

Związki monoterpenoidowe są największą grupą związków zapachowych, znajdujących zastosowanie w przemyśle kosmetycznym i spożywczym. Wśród substancji stosowanych w powyższych gałęziach przemysłu wyróżnia się kilka kluczowych związków monoterpenoidowych. Są to przede wszystkim geraniol, linalol, cytroneolol, cytronelal oraz cytral. Poza tym, że są szeroko stosowane jako substancje zapachowe, to również stanowią surowce wyjściowe do otrzymania innych związków, m.in. mentolu i tlenku różanego.

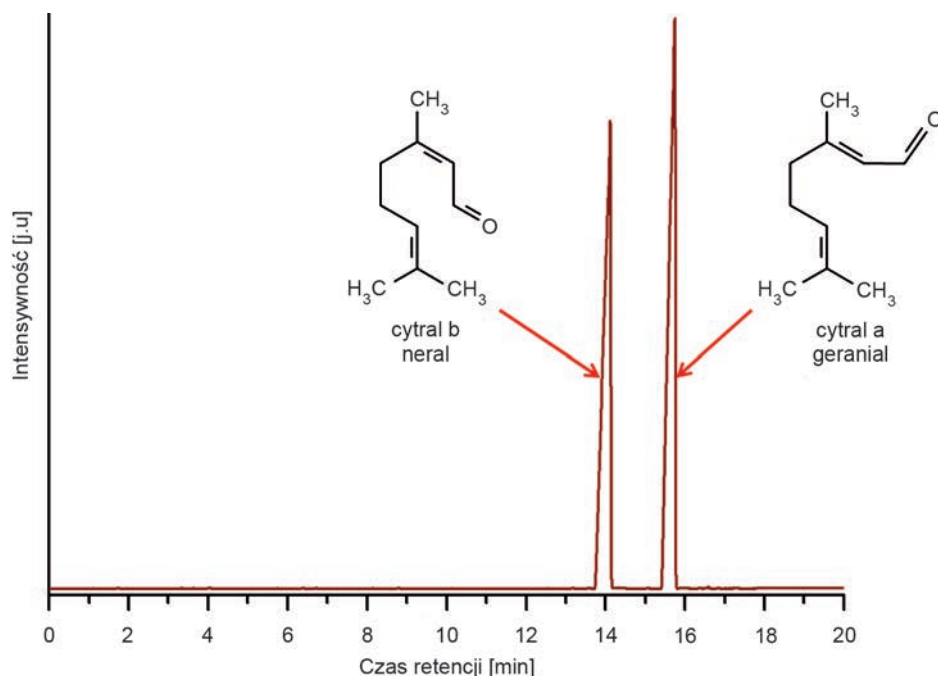
4.1. Cytral

Cytral w naturze występuje w dwóch odmianach izomerycznych (rys. 7): geranial (forma trans lub cytral a) i neral (forma cis lub inaczej cytral b). Stosunek izomerów cytralu zależy od surowca roślinnego, w którym się znajduje. Zwykle jednak mieści się w przedziale 40:60-60:40. Przykładowy chromatogram cytralu zaprezentowano na rys. 8.



Rys. 7. Wzory strukturalne izomerów cytralu

Najbogatszym źródłem tego związku jest olejek z mirtu cytrynowego (*Backhousia citriodora* 90-98%), werbeny egzotycznej (*Litsea cubeba* 70-85%) oraz trawy cytrynowej (*Cymbopogon citratus* 65-85%). Ponadto jego obecność stwierdzono w różnych ilościach w wielu owocach cytrusowych.



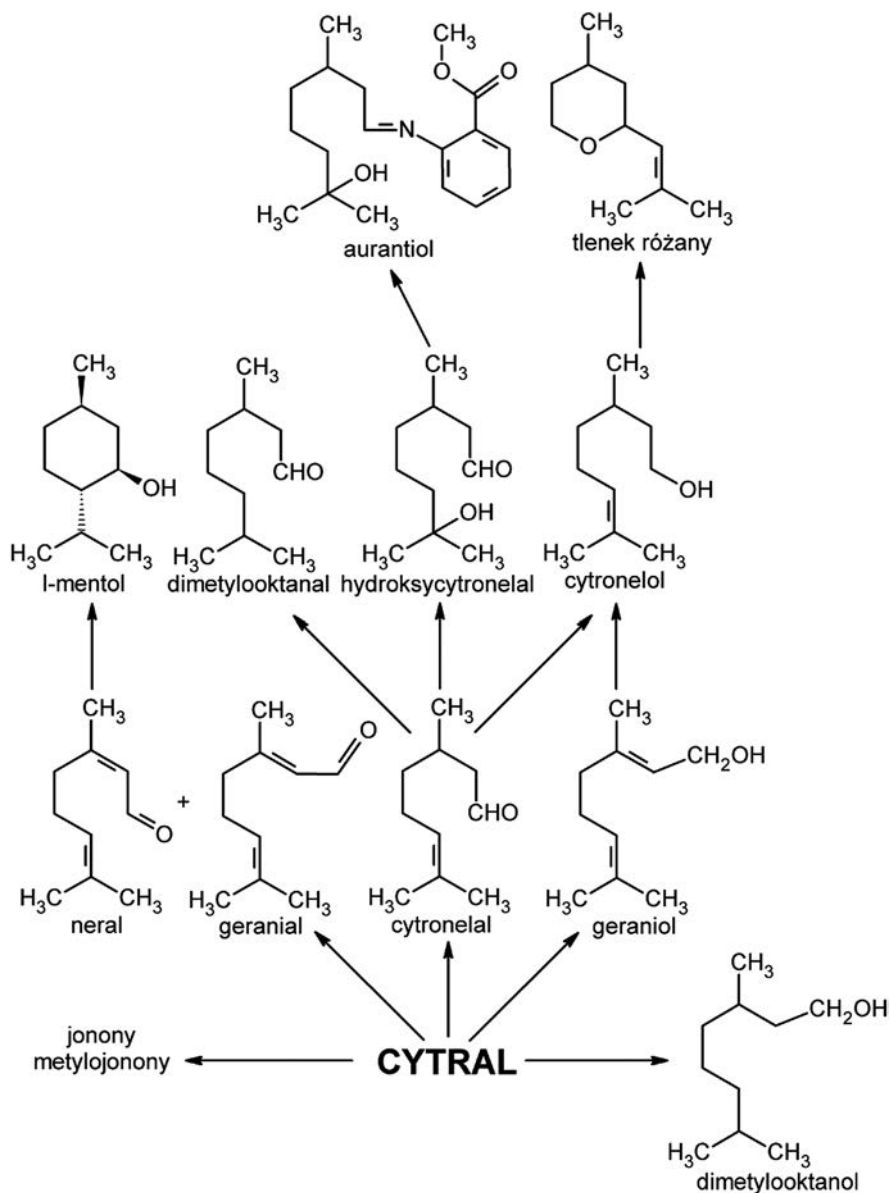
Rys. 8. Przykładowy chromatogram cytralu

Cytral ma charakterystyczny, intensywny, cytrynowy, słodki owocowy zapach, wyczuwalny przez około 24 godziny przy progu wyczuwalności na poziomie 40 ppb. Znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym i spożywczym.

W przemyśle spożywczym jest składnikiem smakowo-zapachowym w produkcji: napojów alkoholowych i bezalkoholowych, produktów piekarskich, mięsnych, serów, lodów, gumy do żucia, cukierków, żelatyny, przypraw w ilościach od 1-40 ppm (w przypadku gumy do żucia 200 ppm). Natomiast w przemyśle kosmetycznym i chemii gospodarczej jako aromat (środek zapachowy) w produkcji: mydeł, detergentów, kremów i balsamów oraz wyrobów perfumeryjnych [22]. Cytral jest potencjalnym alergenem, zatem zgodnie z przepisami, jeśli jego ilość przekracza wartość dopuszczoną do stosowania w danym produkcie, producenci zobowiązani są wymieniać pełną nazwę substancji zapachowej na etykiecie produktu.

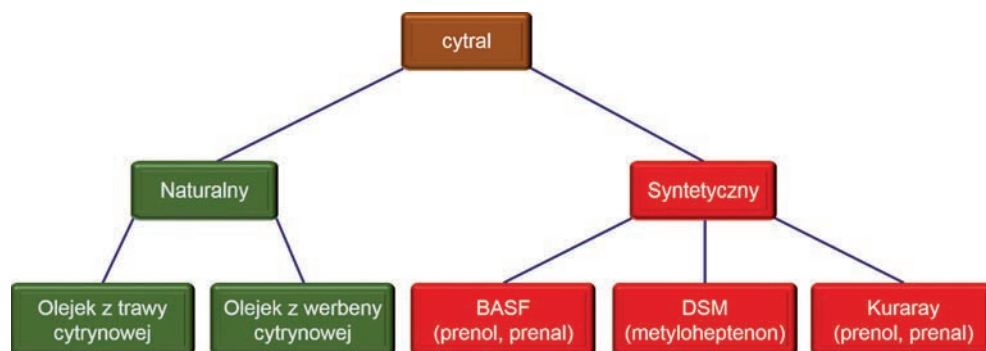
Zaliczany jest on do tzw. pięciu najważniejszych związków terpenowych, służących do otrzymania innych wartościowych połączeń chemicznych, wśród których należy wymienić m.in. cytronelal, hydroksycytronelal, mentol, cytronelol, geraniol, farnesol oraz jonony i ich metylowe pochodne (rys. 9). Jest również ważnym związkiem wyjściowym w syntezie witaminy A i E oraz innych czynnych optycznie karotenoidów [23, 24].

Cytral jest związkiem wytwarzanym na szeroką skalę. Został zaklasyfikowany do substancji HPV, czyli otrzymywanych w ilościach przekraczających 1000 t/rocznie (> 60 000 t/rok). Cena 1 kg cytralu kształtuje się na poziomie około 30 dolarów w przypadku naturalnego oraz 17 dolarów dla odpowiednika syntetycznego.



Rys. 9. Wybrane kierunki zastosowania cytralu w przemyśle związków zapachowych

W chwili obecnej na skalę przemysłową wytwarzany jest metodami syntetycznymi, a tylko niewielkie ilości otrzymywane są w wyniku destylacji olejku z trawy cytrynowej czy też werbeny egzotycznej (do kilku ton rocznie) [25]. Wśród producentów tego związku, zarówno syntetycznego, jak i naturalnego, należy wymienić przede wszystkim firmy BASF (Niemcy), Givaudan (Szwajcaria), Mane (Francja), Kuraray (Japonia), DSM (Holandia) [26]. Natomiast do technologii otrzymywania syntetycznego cytralu o największym znaczeniu należy zaliczyć te prowadzone przez koncern BASF oraz DSM (rys. 10).



Rys. 10. Wybrane przemysłowe metody otrzymywania cytralu

4.1.1. Otrzymywanie cytralu – BASF

Koncern BASF, mający swoją siedzibę w Ludwigshafen, jest w chwili obecnej największym producentem cytralu syntetycznego. W oparciu o wymieniony powyżej aldehyd terpenowy rozwijanych jest wiele technologii, wśród których należy wspomnieć tę najnowszą (uruchomioną w sierpniu 2012 roku), a mianowicie otrzymywanie mentolu. Zaletą powyższego rozwiązania jest również to, iż wszystkie instalacje, niezbędne do produkcji zarówno komponentów do procesu otrzymywania cytralu, jak i jego późniejszego przekształcenia w inne wartościowe związki, znajdują się w jednym miejscu, co w znaczący sposób ogranicza koszty związane z ich transportem na dalsze odległości (tzw. strategia Verbund) [27, 28]. Instalacja wytwarzania cytralu w koncernie BASF jest częścią większego projektu (o wartości około 370 milionów dolarów), mającego na celu przede wszystkim zwiększenie zdolności produkcyjnych w sektorze farmaceutycznym (witaminy) oraz szeroko rozumianym segmencie substancji zapachowych.

Termin „Verbund” prostymi słowami można wytłumaczyć jako „system zintegrowany” lub „sieć powiązań”. Jest on fundamentem działalności firmy BASF. Rozumiany jest jako wewnętrznie spójna filozofia zarządzania we wszystkich obszarach i sferach działalności (rys. 11). Od wybudowania zakładu/instalacji, przez dialog

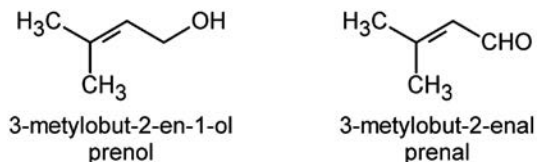
z klientami w celu poznania ich oczekiwań, aby można było dostosować do nich profil produkcji, dobre relacje z pracownikami i społecznościami lokalnymi, aż po korzyści społeczne, wynikające z ochrony środowiska i społecznej odpowiedzialności.

Koncepcja Verbund, zainicjowana w siedzibie i głównym kompleksie chemicznym w Ludwigshafen, obecnie realizowana jest w pięciu kompleksach rozsianych po całym świecie. W miejscach tych produkcja, wytwarzanie i zużycie energii, logistyka i infrastruktura zostały zintegrowane (m.in. przez wspólne centra obsługi i dzięki outsourcingowi) w celu maksymalizacji rentowności produkcji i wykorzystania ekonomii skali [27].



Rys. 11. Schemat strategii typu „Verbund” [27]

Technologia otrzymywania cytralu, opracowana przez BASF, bazuje na prenolu i prenalu jako związkach wyjściowych do syntezy (rys. 12) [29].



Rys. 12. Wzory strukturalne prenolu i prenalu

Zdolność produkcyjna najnowszej instalacji, uruchomionej przez koncern w 2004 roku, szacowana jest na 40 000 t/rok. Stanowi to czterokrotne zwiększe-

nie ilości wytwarzanego cytralu w porównaniu z uprzednio stosowaną instalacją [30, 31]. Chcąc otrzymać podobną ilość z surowca naturalnego, należałoby obsiać trawą cytrynową wyspę Majorkę [11].

We wrześniu 2016 roku zakończono w Kuantan w Malezji budowę nowej instalacji do produkcji cytralu i jego prekursorów oraz innych związków bazujących na nim. Za zbudowanie kompleksu odpowiadała firma Fluor [32]. Koszt inwestycji zamyka się w kwocie około 500 milionów dolarów. Na 2017 rok zaplanowane jest ukończenie instalacji wytwarzającej l-mentol. Jest to wspólne przedsięwzięcie (spółka joint-venture) pomiędzy BASF i koncernem naftowym Petronas [16].

Należy nadmienić również, że technologia stosowana przez BASF jest wysoce przyjazna dla środowiska naturalnego, ponieważ jedynym produktem ubocznym wytwarzanym w trakcie syntezy cytralu jest woda. Cały proces charakteryzuje się wysoką selektywnością, czyli wartością tzw. współczynnika oszczędności atomowej, dzięki wkomponowaniu możliwie wszystkich atomów znajdujących się w wyjściowych reagentach w produkt reakcji [33].

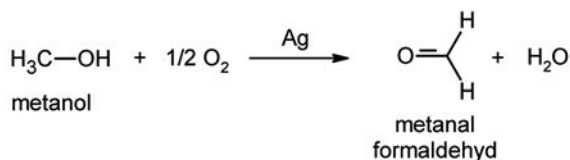
Oba wymienione związki wyjściowe do syntezy mieszaniny geranialu i neralu występują w naturze. Prenol można znaleźć w owocach cytrusowych, żurawinie, porzeczkach, borówkach, grejpfrutach, pomidorach, białym chlebie, kawie, chmielu oraz owocach pasji. Znajduje on zastosowanie w produkcji środków ochrony roślin, związków zapachowych i produktów farmaceutycznych [34].

Natomiast obecność prenalu stwierdzono w jeżynach, pomidorach, herbacie, owocach pasji, malinach, grejpfrutach i białym chlebie. W niewielkich ilościach (ppm) związek ten jest stosowany jako substancja zapachowa w żywności, gumach do żucia oraz napojach bezalkoholowych [35].

Surowcami stosowanymi w procesie otrzymywania prenolu i prenalu są formaldehyd oraz izobuten.

Źródłem metanal w BASF jest proces utleniania metanolu, prowadzony na katalizatorze srebrowym w temperaturze 600°C w obecności pary wodnej (rys. 13). W wyniku reakcji otrzymywany jest wodny roztwór formaldehydu, który bezpośrednio może być kierowany do syntezy izoprenolu.

Instalacje do produkcji metanal zlokalizowane są na całym świecie (Ameryka Północna i Południowa, Europa, Azja i Bliski Wschód) [36]. Najwięksi producenci to kraje Azji i Pacyfiku, a przede wszystkim Chiny (50% światowej



Rys. 13. Reakcja otrzymywania formaldehydu

produkcji) i Stany Zjednoczone (14,5%). W 2015 roku światowa produkcja metanolu wynosiła około 47 milionów ton. Prognozy na 2017 rok podają 52 miliony ton.

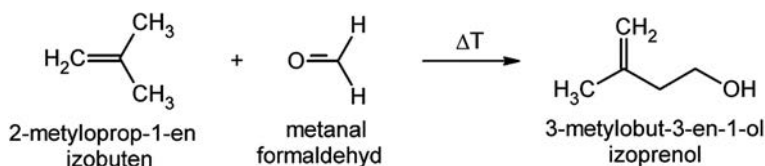
2-metyloprop-1-en pozyskiwany jest przez koncern BASF jako jeden z produktów krakingu parowego benzyny ciężkiej (frakcji z destylacji ropy naftowej).

Tabela 1

Przykładowy skład produktów krakingu parowego benzyny ciężkiej otrzymywany przez BASF [37]

Produkty krakingu	Udział [% mas.]	
	Frakcja o niskiej liczbie oktanowej	Frakcja o wysokiej liczbie oktanowej
1,3-butadien	26	47
2-metyloprop-1-en (izobuten)	32	22
but-1-en	20	14
trans-but-2-en	7	6
cis-but-2-en	7	5
butan	4	3
2-metylopropan (izobutan)	2	1
winyloacetylen, etyloacetylen; but-1,3-dien	2	2

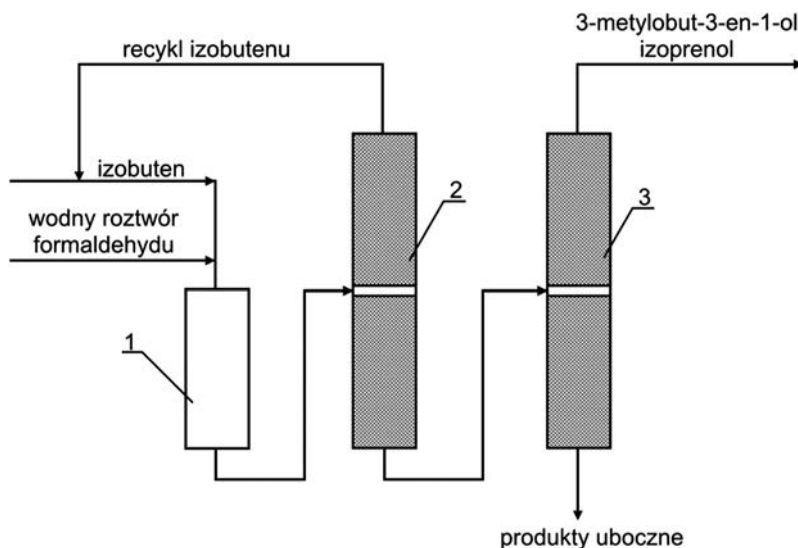
Instalacja krakingu parowego w firmie BASF w Ludwigshafen jest największą pojedynczą instalacją koncernu. Zajmuje powierzchnię około 64 000 m² (wielkość porównywalna z 13 boiskami do piłki nożnej). Jednocześnie jest to najistotniejsza instalacja, będąca sercem tzw. strategii Verbund. Pierwsza instalacja została uruchomiona w 1965 roku (Steamcracker I), natomiast druga, posiadająca dwukrotnie większą wydajność, w 1981 roku (Steamcracker II). Obie instalacje pracują przez 24 godziny na dobę w sposób niezależny. Umożliwia to ewentualne remonty czy usuwanie awarii, ponieważ nie wpływa to na pracę drugiej instalacji. Proces krakingu z parą wodną benzyny ciężkiej prowadzony jest w temperaturze około 840°C. Rocznie w obu instalacjach przerabianych jest około 2 milionów ton benzyny ciężkiej. Koncern BASF posiada również instalacje do krakingu parowego w Port Arthur (Teksas, Stany Zjednoczone), Antwerpii (Belgia) i Nanjing (Chiny) [38].



Rys. 14. Reakcja otrzymywania izoprenolu

Najważniejszy z prekursorów, niezbędny do produkcji cytralu, czyli prenol, otrzymywany jest w procesie dwuetapowym. W pierwszej kolejności w wyniku reakcji izobutenu oraz formaldehydu powstaje izoprenol (rys. 14).

Przebieg procesu syntezy izoprenolu zilustrowano na rysunku 15 [39].



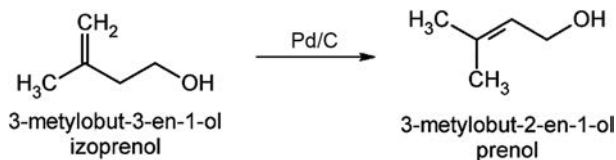
Rys. 15. Schemat instalacji do syntezy izoprenolu: 1 – reaktor, 2 i 3 – kolumny rektyfikacyjne [39]

Kondensacja termiczna izobutenu z formaldehydem (40% wodny roztwór) zachodzi w reaktorze przepływowym (1) w temperaturze 250°C pod ciśnieniem 250 barów. Po opuszczeniu przestrzeni reakcyjnej mieszanina jest ochładzana w celu odseparowania nieprzereagowanego alkeny, który zawracany jest do procesu (2a). Natomiast pozostała mieszanina kierowana jest do rektyfikacji (2b), aby oddzielić izoprenol od wody i ewentualnych produktów ubocznych [40]. Należy nadmienić, że prezentowany schemat technologiczny jest częścią instalacji służącej w koncernie BASF m.in. do procesu otrzymywania izoprenu (w wyniki odwodnienia izoprenolu na katalizatorze o charakterze kwasowym).

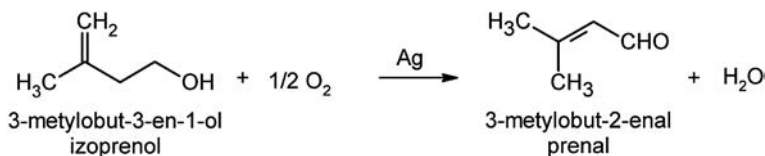
Otrzymany w wyniku kondensacji izoprenol jest poddawany reakcji izomeryzacji do prenolu na katalizatorze palladowym, naniesionym na węgiel aktywny w układzie ciągłym w temperaturze 250°C (rys. 16). Nadmienić należy, że katalizator ten jest również popularnym układem służącym do reakcji uwodornienia [40-43].

W celu otrzymania prenalu izoprenol jest poddawany procesowi utleniającego odwodornienia w obecności katalizatora srebrowego [44] (rys. 17) w układzie przepływowym (czas reakcji wynosi około 0,001 s). Wspomnieć należy, że jest to ten

sam katalizator, który stosowany jest w reakcji otrzymywania formaldehydu z metanolu [45].

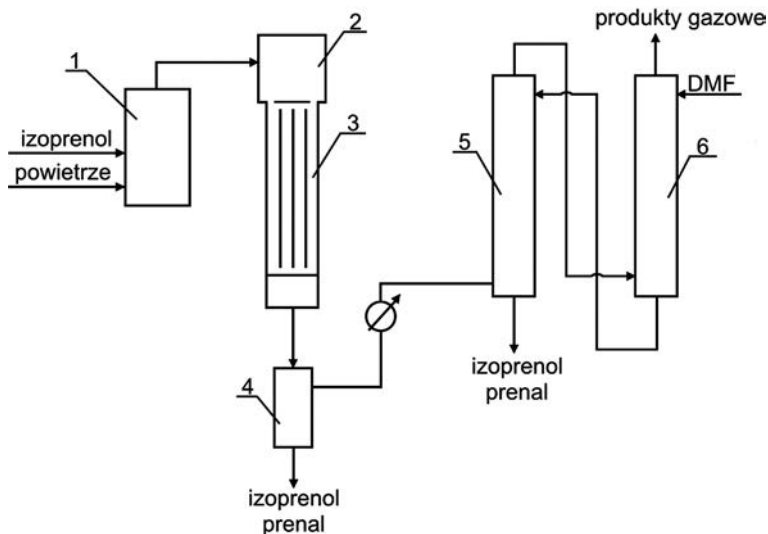


Rys. 16. Reakcja izomeryzacji izoprenolu do prenalu



Rys. 17. Reakcja utleniającego odwodornienia izoprenolu do prenalu

Izoprenol i powietrze są podgrzewane w odparowywaczu (1) do temperatury 70°C, a następnie kierowane do pionowego reaktora przepływowego [46, 47], w którym w górnej części (2) znajduje się złożo katalizatora srebrowego (o grubości około 20 cm) wstępnie ogrzane do 460°C. Proces utleniającego odwodornienia zachodzi w temperaturze 500°C, a czas przebywania mieszaniny w przestrzeni reaktora wynosi 0,001 s. Dodatkowo, jako czynnik obojętny (inert) dodawany



Rys. 18. Schemat procesu utleniającego odwodornienia izoprenolu do prenalu: 1 – odparowywacz, 2 – reaktor, 3 – kondensator, 4 – rozdzielacz, 5 i 6 kolumny absorpcyjne [47]

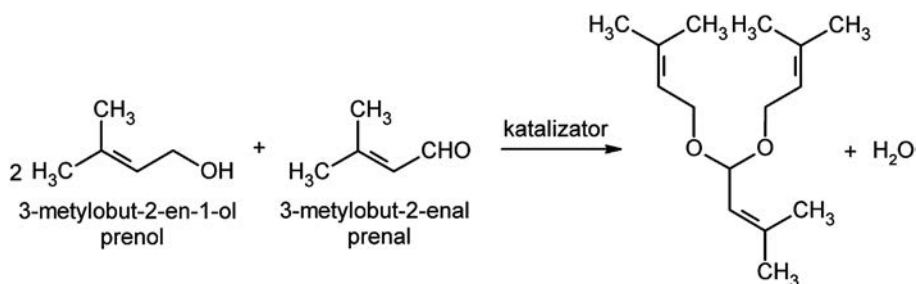
jest azot. Powoduje to, że ciśnienie w układzie jest wyższe od atmosferycznego (1,07 bara).

Po opuszczeniu reaktora strumień poreakcyjny ochładzany jest w kondensatorze (3) do temperatury 25°C i zbierany w rozdzielaczu (4). W pierwszej kolejności oddzielane są izoprenol i prenal, a pozostałe składniki mieszaniny kierowane są do układu absorpcyjnego, składającego się z dwóch kolumn (5 i 6) wypełnionych pierścieniami Raschiga przemywanych DMF. Następuje rozdział produktów gazowych od zawartych w nich dodatkowych ilości alkoholu i aldehydu (rys. 18). Aldehyd otrzymywany jest z wydajnością 95% w odniesieniu do wyjściowego alkoholu [48, 49].

W metodzie otrzymywania cytralu przez koncern BASF można wyróżnić kilka etapów procesu:

- syntezę acetalu z dwóch cząsteczek prenolu i jednej prenalu,
- eliminację jednej cząsteczki prenolu z acetalu,
- przegrupowanie Claisena,
- przegrupowanie Cope’a.

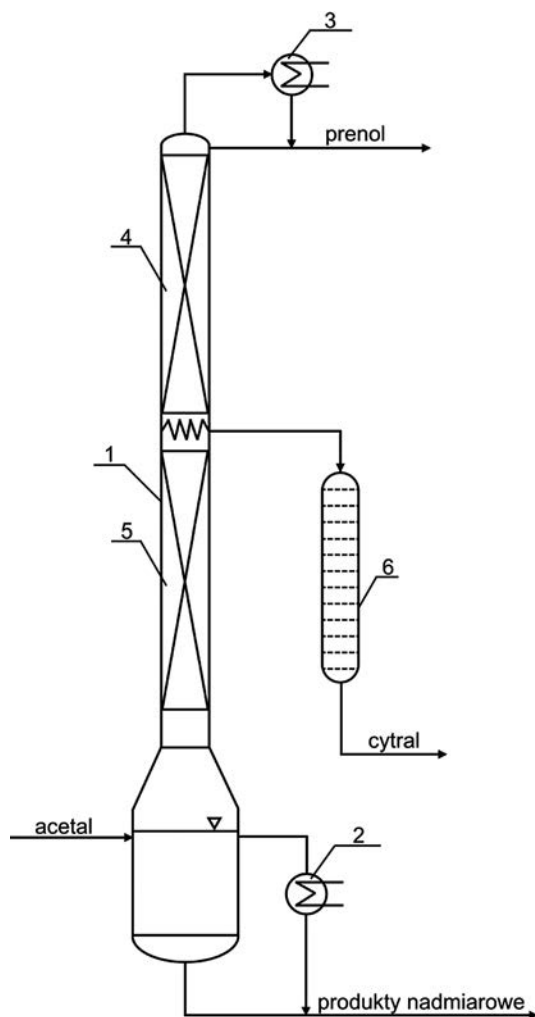
W pierwszym etapie tworzony jest acetal (rys. 19) z dwóch cząsteczek prenolu i jednej prenalu w obecności katalizatora o właściwościach kwasowych.



Rys. 19. Reakcja tworzenia acetalu z prenolu i prenalu

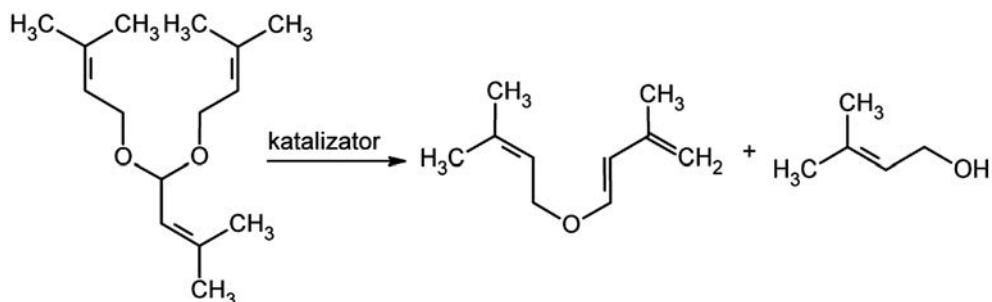
Mieszanina poreakcyjna bezpośrednio z procesu otrzymywania acetalu jest wprowadzana do swego rodzaju kolumny destylacyjnej (1) (rys. 20), w której w dolnej części (reakcyjnej) (5) pod wpływem katalizatora o właściwościach kwasowych następuje eliminacja jednej cząsteczki prenolu z wyjściowego związku (zgodnie z reakcją przedstawioną na rys. 21), w wyniku której wytwarza się prekursor cytralu [50].

W środkowej części kolumny następuje rozdział wytworzonego eteru od prenolu i prenalu (z procesu tworzenia acetalu). Prekursor dalej kierowany jest do reaktora (6), w którym pod wpływem temperatury dochodzi do procesów przegrupowania (Claisena i Cope’a, odpowiednio rys. 22 i 23).

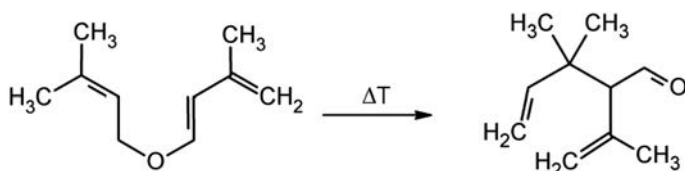


Rys. 20. Schemat instalacji do syntezy cytralu: 1 – kolumna destylacyjna, 2 – ogrzewacz, 3 – skraplacz, 4 – część destylacyjna kolumny, 5 – część reakcyjna kolumny, 6 – reaktor przegrupowania [51]

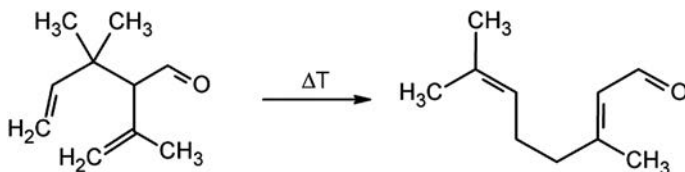
W części destylacyjnej (4) następuje oddzielenie prenolu od pozostałych składników. Alkohol ten zawracany jest do procesu tworzenia acetalu. Natomiast nieznaczne produkty uboczne z rozkładu acetalu, niebędące wcześniej wspomnianymi związkami, odprowadzane są z dolnej części kolumny.



Rys. 21. Reakcja eliminacji jednej cząsteczki prenylu z acetalu



Rys. 22. Reakcja przegrupowania Claisena



Rys. 23. Reakcja przegrupowania Cope'a

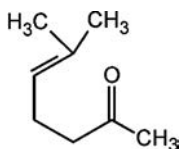
Opisana powyżej technologia otrzymywania cytralu umożliwia uzyskanie związku o bardzo wysokiej czystości, który może być stosowany zarówno jako związek zapachowy w wyrobach perfumeryjnych, aromat w przemyśle spożywczym, jak i w syntezie mentolu, który w chwili obecnej dostępny jest również jako składnik farmaceutyków.

4.1.2. Otrzymywanie cytralu – DSM

Kolejnym liczącym się producentem syntetycznego cytralu jest holenderski koncern DSM. Związkiem wyjściowym w przypadku technologii otrzymywania wspomnianego aldehydu jest 6-metylohept-5-en-2-on, znany pod inną nazwą 2-metylohept-2-en-6-on lub też po prostu metyloheptenon (rys. 24) [52, 53].

Metyloheptenon ma charakterystyczny owocowo-ziółowy zapach i kremowo-owocowo-serowy smak. W przyrodzie występuje w wielu olejkach eterycznych oraz w pomidorach. Stosowany jest przez przemysł perfumeryjny, spożywczy oraz

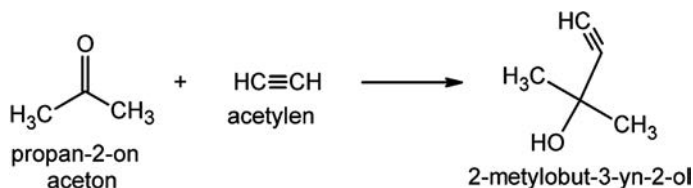
farmaceutyczny. Jest składnikiem wielu kompozycji aromatycznych (0,01% w gotowym produkcie) i smakowych (0,5-10 ppm w wyrobie końcowym). Natomiast ponad 90% otrzymywanego syntetycznie metyloheptenonu stosowane jest w produkcji innych substancji zapachowych, m.in. linalolu i cytralu, oraz w przemyśle farmaceutycznym przy wytwarzaniu leków i witamin (A i E). Spośród producentów metyloheptenonu oprócz koncernu DSM należy wymienić firmy Givaudan (Szwajcaria), BASF (Niemcy) oraz Vigon International (Stany Zjednoczone) [54].



Rys. 24. Wzór strukturalny metyloheptenonu

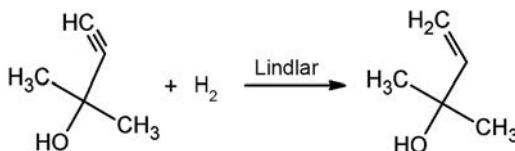
Technologia otrzymywania metyloheptenonu jest wieloetapowa, natomiast w jej trakcie stosowane są jedne z najpowszechniejszych związków przemysłu petrochemicznego.

W pierwszej kolejności w wyniku reakcji acetonu i acetylenu powstaje nienasycony alkohol, 2-metylobut-3-yn-2-ol (rys. 25) [55].

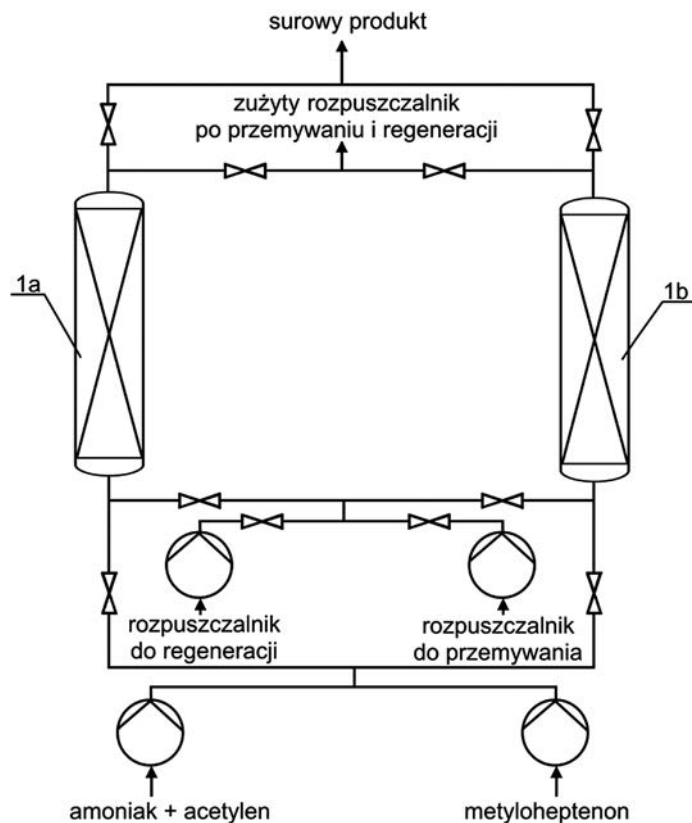


Rys. 25. Reakcja otrzymywania 2-metylobut-3-yn-2-olu

W kolejnym etapie 2-metylobut-3-yn-2-ol poddawany jest procesowi łagodnej redukcji (wiązanie potrójne zmienia się w podwójne) w obecności katalizatora Lindlara (rys. 26) [56]. Nowszym rozwiązaniem jest zastosowanie układu katalitycznego na bazie nanocząstek palladu [57]. Powstaje w ten sposób 2-metylobut-3-en-2-ol [58].



Rys. 26. Reakcja uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu do 2-metylobut-3-en-2-olu

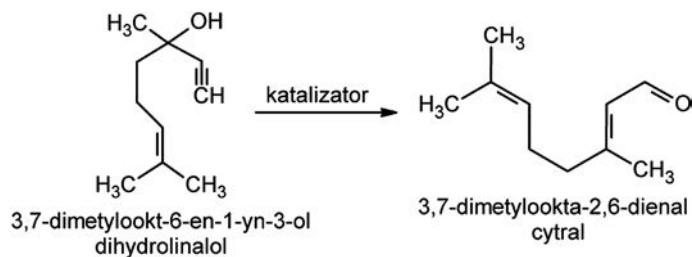


Rys. 29. Schemat prowadzenia procesu otrzymywania dehydrolinalolu:
1a i 1b – reaktory/regeneratory [61]

Po opuszczeniu reaktora mieszanina poreakcyjna kierowana jest do ogrzewanego do 78°C rozdzielacza, gdzie następuje oddzielenie dehydrolinalolu i innych produktów reakcji od mieszaniny amoniaku z acetylenem, która może być zawracana powtórnie do procesu. Gdy katalizator ulegnie dezaktywacji, reaktor przełączany jest na regenerację, a jego rolę przejmuje drugi. W tym celu zamykany jest przepływ mieszaniny acetyleny w amoniaku i utrzymywany jest przez krótki czas przepływ metyloheptenonu. W celu przywrócenia aktywności przez złożę katalizatora przepuszcza się metanol regenerujący (zawiera 5% mas. KOH). Następnie, podobnie jak na początku, katalizator przemyswa się kolejno metanolem i metyloheptenonem. Tak przygotowany układ gotowy jest do przejścia roli reaktora po wyłączeniu drugiego w celu regeneracji złoża katalitycznego.

Ostatnim etapem jest przegrupowanie dehydrolinalolu do cytralu (rys. 30), katalizowane przez katalizator molibdenowy (zastąpił stosowany wcześniej układ katalityczny bazujący na wanadzie, który generował dużą ilość produktów ubocz-

nych) [65]. Reakcja prowadzona jest w temperaturze około 100°C w roztworze zawierającym kwas fenylloctowy i DMSO.



Rys. 30. Otrzymywanie cytralu z dehydrolinalolu

Z mieszaniny poreakcyjnej wydzielany jest cytral, który w kolejnym etapie jest oczyszczany. Wydajność procesu wynosi około 90%.

4.1.3. Otrzymywanie cytralu – Kuraray

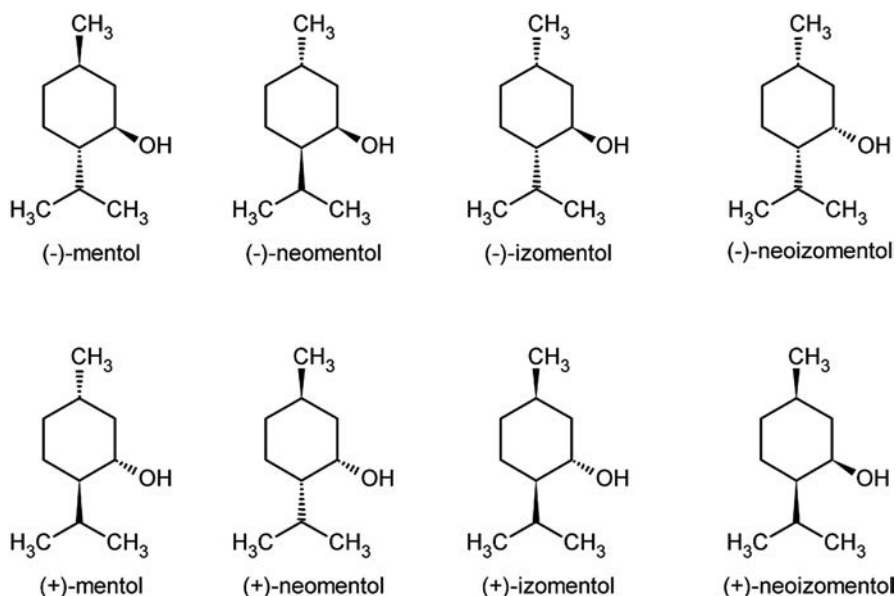
Należy wspomnieć, że oprócz dwóch omówionych technologii otrzymywania cytralu, istnieje jeszcze jedna, opracowana przez firmę Kuraray (Japonia), która w sposobie realizacji przypomina tę prowadzoną przez koncern BASF. Podobieństwo wynika z tworzenia na pewnym etapie procesu acetalu z prenułu i prenalu [66, 67], jego dalszego rozkładu oraz przegrupowania Claisena i Cope'a. Natomiast różnica istnieje na etapie otrzymywania prenułu i prenalu [68].

4.2. Mentol

Mentol jest monoterpemoidem cyklicznym, który ma w swojej strukturze trzy centra chiralne. Każdy z czterech izomerów geometrycznych, znanych jako mentol, neomentol, izomentol i neoizomentol, istnieje w dwóch formach enacjomerycznych (rys. 31) [1, 69].

Największe ilości mentolu zawarte są w różnych odmianach roślin z rodziny jasnotowatych: mięcie pieprzowej (*Mentha piperita*), mięcie polnej (*Mentha arvensis*), mięcie okrągłolistnej (*Mentha rotundifolia*), mięcie kędzierzawej (*Mentha crispata*). Mentol występuje także w olejkach eterycznych wielu innych roślin.

Mentol wywołuje uczucie świeżości na skórze i śluzówce. Powstaje ono, ponieważ związek ten przyłącza się do termoreceptorów na skórze lub śluzówce. Termoreceptory reagują na ciepło lub zimno i wpływają na odczuwanie temperatury otoczenia.



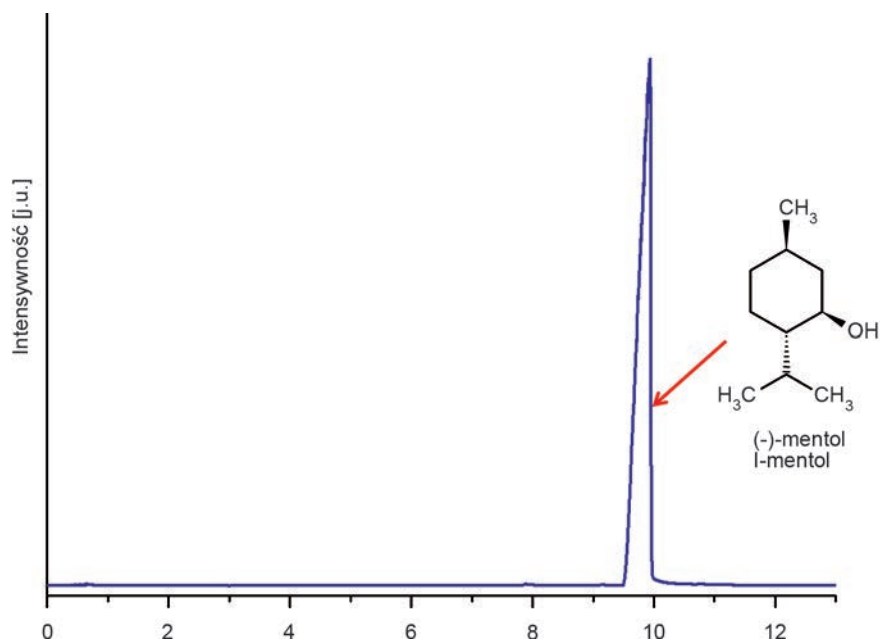
Rys. 31. Wzory strukturalne ośmiu form mentolu

Przyłączenie się mentolu do receptora zimna zwiększa wewnątrzkomórkowe stężenie wapnia i wywołuje taką samą stymulację zakończeń nerwowych jak np. kontakt z zimną wodą. Organizm odczuwa wówczas uczucie świeżości [70].

l-mentol jest najlepiej sprzedającą się substancją aromatyczną na świecie, niezbędną do produkcji wielu produktów konsumenckich (wg danych firmy Givaudan). Jest prawdopodobnie najważniejszym składnikiem smakowym stosowanym w produktach do higieny jamy ustnej. Światowe zapotrzebowanie, szacowane na poziomie 25 000 do 30 000 ton rocznie, już teraz przekracza możliwości produkcyjne. Rośnie ono nieustannie z powodu stosowania mentolu w coraz to nowych produktach [71]. Przykładowy chromatogram l-mentolu zaprezentowano na rys. 32. Częstym zamiennikiem drogiego enancjomeru l-mentolu jest tańsza mieszanina racemiczna zawierająca ($\pm$)-mentol.

W przemyśle farmaceutycznym stosuje się zarówno mentol naturalny, pozyskany z olejku miętowego, jak i syntetyczny przy produkcji maści dermatologicznych o działaniu chłodzącym i lekko znieczulającym, mieszanek do wcierania przeciw nerwobólom, bólom głowy, preparatów stomatologicznych i laryngologicznych, znajdujących zastosowanie w stanach zapalnych błon śluzowych gardła i nosa, oraz innych specyfików (tabaczki, aerozole, sztyfty donosowe itp.).

Przemysł kosmetyczny i chemii gospodarczej stosuje mentol jako aromat (środek zapachowy) w produkcji szamponów, mydeł, detergentów, kremów, toników, maseczek kosmetycznych, preparatów do płukania jamy ustnej.



Rys. 32. Przykładowy chromatogram l-mentolu

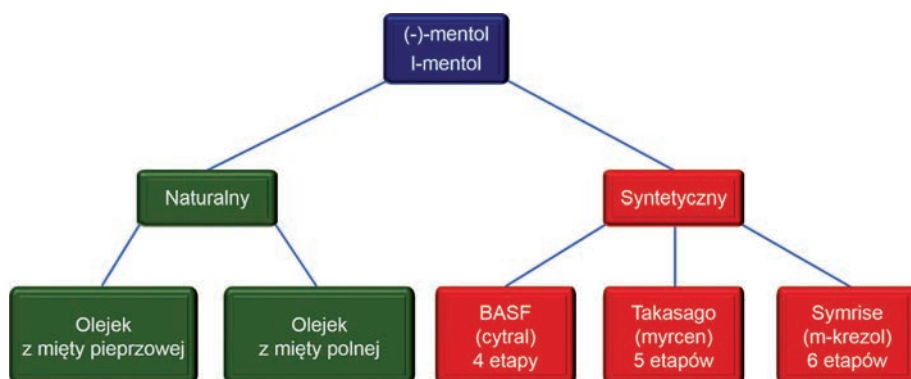
Natomiast przemysł spożywczy znalazł zastosowanie dla tego związku przy wytwarzaniu aromatu miętowego, gum do żucia oraz słodczy.

Według zaleceń IFRA zawartość l-mentolu w koncentracie zapachowym nie powinna przekraczać 8%, natomiast w produktach spożywczych nie więcej niż 1100 ppm [72].

Duże zapotrzebowanie na mentol spowodowało zainteresowanie tym związkiem koncernu BASF (nowa instalacja o zdolności produkcyjnej do 10 000 t/rok). Zapowiedź pojawienia się nowego gracza w tym segmencie spowodowała na rynku sporo zamieszania. Dwaj najwięksi do tej pory producenci, Symrise i Takasago, również poinformowali o podwojeniu ilości wytwarzanego mentolu, odpowiednio do 6000 i 3000 t/rok [73]. Wielkość produkcji szacowana jest na niewiele ponad 20 000 t/rok (zatem deficyt kilku tysięcy ton w stosunku do prognozowanego zapotrzebowania), a cena kształtuje się na poziomie około 30 dolarów za 1 kg w przypadku mentolu naturalnego oraz 17 dolarów za kilogram dla odpowiednika syntetycznego.

Wśród znaczących producentów najbardziej pożądanego z enancjomerów, tzn. l-mentolu, można wymienić firmy Takasago (Japonia), Symrise (Niemcy) i Lanxess (Niemcy) oraz ostatnio koncern BASF (Niemcy) [72].

W chwili obecnej można wyróżnić cztery główne metody otrzymywania mentolu (rys. 33) [74].



Rys. 33. Najważniejsze metody otrzymywania l-mentolu [69]

Pierwotnie czysty l-mentol otrzymywano np. olejku miętowego uzyskanego z mięty polnej (nazwa botaniczna: *Mentha arvensis*). Obecnie produkuje się go 22 000 ton, z czego 18 000 ton w Indiach. Z 1 hektara uprawy otrzymuje się 120-160 kg olejku rocznie. Jest to prawie dwukrotnie więcej w porównaniu z wydajnością otrzymywania olejku miętowego z mięty pieprzowej (60-100 kg z jednego hektara). Z tego też powodu olejek z mięty polnej w obrocie handlowym ma coraz większe znaczenie [75].

Jako ciekawostkę można podać, że już przed II wojną światową w Japonii oraz Chinach mentol produkowano przede wszystkim w wyniku krystalizacji z olejku eterycznego otrzymanego ze wspomnianej rośliny. W 1938 roku Japonia, będąca światowym liderem w produkcji mentolu, wytwarzała 886 ton tego związku, z czego 375 ton przeznaczone było na eksport. Jednak ten sposób wytwarzania ma swoje wady. Na przykład wydajność zbiorów i jakość produktu mogą różnić się w zależności od warunków klimatycznych, powodując braki w zaopatrzeniu. Tą metodą mentol pozyskiwany jest w wyniku wymrażania olejku naturalnego, a następnie odfiltrowania wytrąconych kryształów. Wśród głównych producentów mentolu naturalnego należy wymienić Indie i Chiny [76].

Trzy pozostałe metody otrzymywania syntetycznego mentolu stosują jako wyjściowe związki produkty przemysłu petrochemicznego. Wśród nich dwie bazują na zastosowaniu katalizatora chiralnego w trakcie prowadzenia procesu (BASF i Takasago) [77].

4.2.1. Otrzymywanie mentolu – BASF

Najnowocześniejszą instalacją do otrzymywania l-mentolu jest ta oddana do użytku latem 2012 roku w zakładach BASF w Ludwigshafen.

Firma BASF opracowała nowy proces wytwarzania, oparty na aromatycznym związku chemicznym – cytralu. Jest on już wytwarzany w ramach strategii Verbund firmy BASF. Zdolność produkcyjna instalacji l-mentolu szacowana jest na około 10 000 t/rok. Spowodowało to, że koncern BASF stał się jednym z liczących się producentów tego związku. Jak już wspomniano, w 2017 roku zostanie ukończona budowa instalacji produkcyjnej w Malezji (wraz z firmą Petronas), co może spowodować pojawienie się każdego roku na rynku kolejnych kilku tysięcy ton [16, 78].

Główna zaleta metody opracowanej przez BASF polega na tym, że otrzymywanie l-mentolu jest procesem ciągłym. Zdaniem BASF umożliwia to nie tylko oszczędność czasu, ale również zapewnia wydajniejsze użycie surowców, ponieważ pozwala na wytworzenie większej ilości l-mentolu o czystości minimum 99,7% przy użyciu tej samej ilości związków wyjściowych [79].

Proces otrzymywania mentolu według wymienionej metody jest wieloetapowy [80-82]:

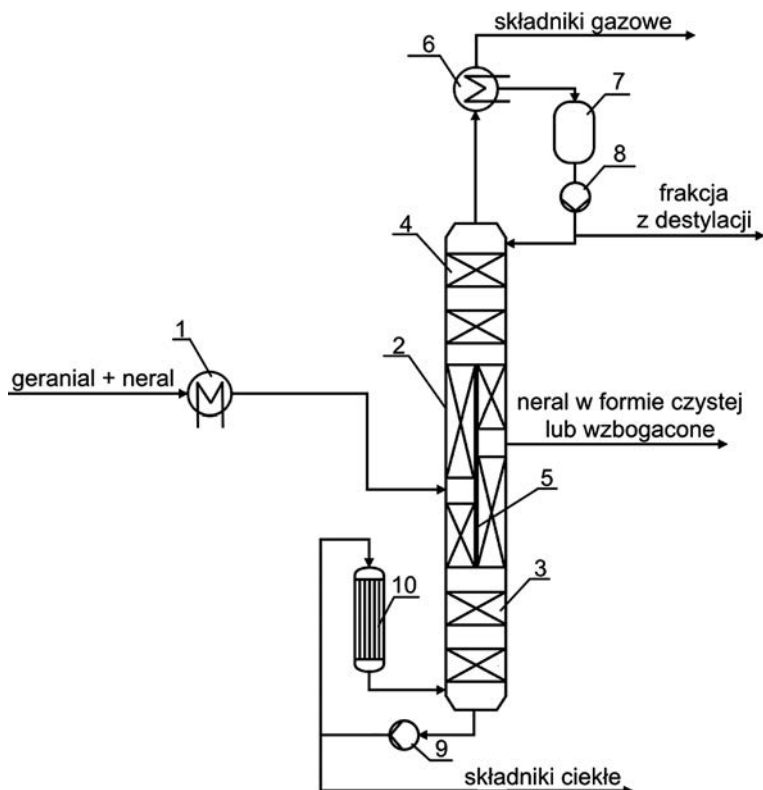
- otrzymywanie frakcji bogatej w neral,
- katalityczne uwodornienie neralu do (R)-cytronelalu,
- cyklizacja cytronelalu do izopulegolu w obecności katalizatora o właściwościach kwasowych,
- oczyszczanie izopulegolu przez krystalizację,
- katalityczne uwodornienie izopulegolu do l-mentolu,
- oczyszczanie l-mentolu (destylacja).

Jak już wspomniano, surowcem do syntezy mentolu w BASF jest neral (cytral b). Etap ten jest jednym z najważniejszych w całym procesie otrzymywania mentolu. W toku przeprowadzonych badań okazało się bowiem, że stosowany w kolejnym etapie katalizator chiralny wykazuje enancjomeryczną selektywność do (R)-cytronelalu, ale tylko wtedy, gdy stosowany jest neral, natomiast takiego działania nie stwierdzono dla geranialu [83].

W pierwszym etapie z cytralu (mieszanina geranialu i neralu) otrzymywana jest frakcja wzbogacona w neral (rys. 34) [84].

Strumień zawierający mieszaninę obu aldehydów jest wstępnie ogrzewany w podgrzewaczu (1), a następnie wprowadzany w połowie kolumny (2) pomiędzy częścią odpędową (3) i rektyfikacyjną (4). W kolumnie w wyniku rektyfikacji otrzymuje się frakcję wzbogaconą w neral (zawierającą poniżej 0,3% geranialu), która odbierana jest po przeciwnej stronie kolumny w stosunku do miejsca wprowadzenia. Obie części, tzn. zasilająca i odbioru frakcji, oddzielone są przegrodą separacyjną (5). W procesie stosuje się wielokrotne zawracanie zarówno strumienia łatwo

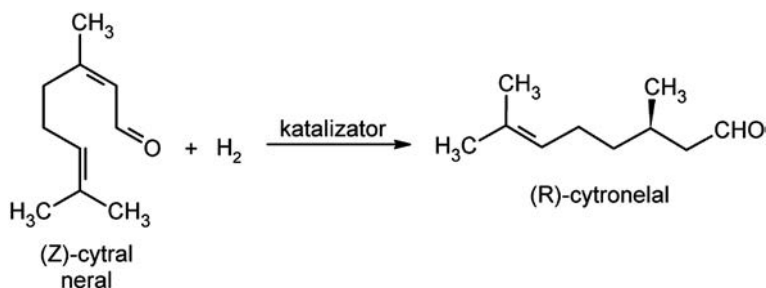
wrzących składników przez układ zawierający skraplacz (6), zbiornik skroplin (7) oraz pompę refluksową (8), jak i tych o wyższej temperaturze wrzenia, stosując pompę cyrkulacyjną (9) i podgrzewacz (10) w celu poprawy skuteczności rozdziału geranialu od neralu.



Rys. 34. Schemat instalacji do otrzymywania frakcji wzbogaconej w neral: 1 – podgrzewacz, 2 – kolumna do wzbogacania frakcji w neral, 3 – część odpędowa, 4 – część rektyfikacyjna, 5 – przegroda separacyjna, 6 – skraplacz, 7 – zbiornik skroplin, 8 – pompa refluksu, 9 – pompa cyrkulacyjna, 10 – odparowywacz [84]

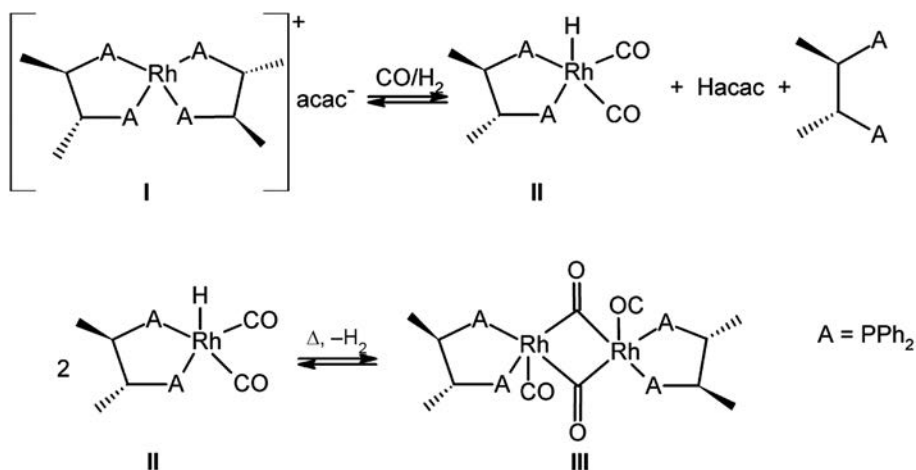
W drugim etapie frakcja wzbogacona w neral poddawana jest reakcji uwodornienia (rys. 35). Proces prowadzony jest w temperaturze 30°C i pod ciśnieniem wodoru 100 barów.

Katalityczne uwodornienie asymetryczne neralu przez koncern BASF jest jednym z kluczowych etapów w procesie otrzymywania mentolu. W tym celu został specjalnie opracowany nowy, wysokowydajny katalizator rodowy, umożliwiający przede wszystkim syntezę pożądanego enancjomeru z cytralu [85].



Rys. 35. Reakcja uwodornienia neralu z zastosowaniem chiralnego katalizatora

Jak można zauważyć na rys. 36, wyróżniamy trzy formy katalizatora rodowego (I, II, III), różniące się liczbą ligandów fosfinowych [86]. Na podstawie przeprowadzonych analiz, wspartych również badaniami kwantowo-chemicznymi, stwierdzono, że aktywną formą jest ta oznaczona cyfrą II, posiada bowiem optymalną wartość stosunku ligand/metal (równą 2) [30]. W przypadku większej liczby ligandów fosfinowych (forma I, rys. 36) powstały układ katalityczny wykazuje niską aktywność i szybko ulega dezaktywacji.

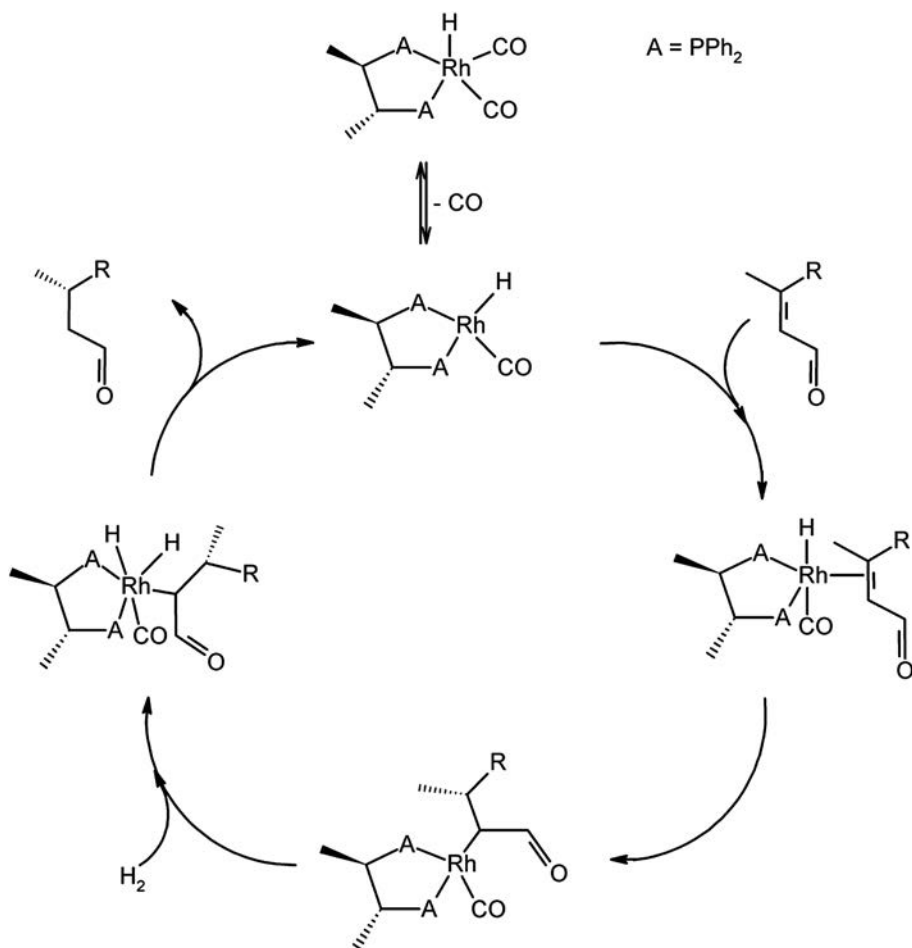


Rys. 36. Formy katalizatora stosowanego w uwodornieniu chiralnym neralu

Innym istotnym parametrem w trakcie procesu, który należy precyzyjnie kontrolować, jest ciśnienie cząstkowe tlenku węgla. Z punktu widzenia aktywności katalitycznej zawartość CO w strumieniu wodoru nie może być ani za niska, ani za wysoka (w obu przypadkach tworzy się niewielka ilość formy II katalizatora). Optymalnym stężeniem okazało się 1000 ppm. Dzięki ostrożnej kontroli wspomnianych parametrów możliwe jest przeprowadzenie reakcji uwodornienia z zadowalającymi wynikami.

Uwodornienie neralu zachodzi zgodnie z mechanizmem zaprezentowanym na rys. 37.

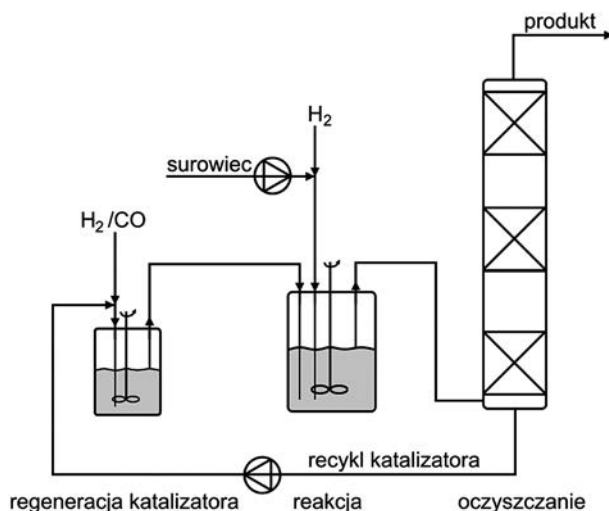
W pierwszym etapie w wyniku dysocjacji następuje odszczepienie cząsteczki CO z układu katalitycznego, oznaczonego na rys. 36 numerem II (podobnie jak w przypadku klasycznego procesu hydroformylowania). Powstała w ten sposób aktywna forma katalizatora tworzy z cząsteczką neralu kompleks π , który następnie ulega reakcji insercji. W kolejnym etapie zachodzi utleniająca addycja wodoru do rodu z wytworzeniem nowego kompleksu. Jest on kluczowy dla szybkości przebiegu całego procesu. Ostatecznie kompleks ten ulega rozkładowi do cząsteczki R-cytronelalu oraz katalizatora, który można powtórnie zastosować w kolejnym cyklu.



Rys. 37. Mechanizm chiralnego uwodornienia neralu [30]

Typowy schemat procesu przedstawiono na rys. 38. Głównymi elementami są reaktor, regenerator katalizatora oraz kolumna destylacyjna.

Problemem, jaki pojawia się w trakcie prowadzenia uwodornienia, jest utrata aktywności katalizatora. Podczas destylacji pod obniżonym ciśnieniem otrzymywana jest nieaktywna forma katalizatora. Można to łatwo rozpoznać po jego zabarwieniu (brązowo-czerwone). Badania optymalizacyjne, dotyczące stosowanego układu katalitycznego, wykazały, że jego aktywność jest najszybciej przywracana w obecności wyższych stężeń CO, jednakże proces uwodornienia zachodzi najłatwiej w przypadku niskich ciśnień cząstkowych tlenku węgla (wspomniana wartość około 1000 ppm). Jak wykazały dalsze badania, całkowita eliminacja CO ze strumienia reakcyjnego w trakcie uwodornienia nie jest możliwa, ponieważ prowadzi do całkowitej utraty aktywności przez katalizator na skutek tworzenia się jego nieaktywnej formy, oznaczonej na rys. 36 jako III. Jest to ciekawa zależność, gdyż większość znanych procesów uwodornienia jest wrażliwa na obecność CO. Jednak w tym przypadku wprowadzenie małych ilości tlenku węgla do strumienia wodoru umożliwia przeprowadzenie procesu uwodornienia chiralnego.

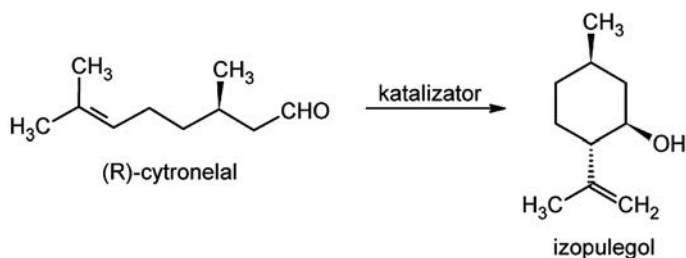


Rys. 38. Schemat procesu chiralnego uwodornienia neralu [83]

W kolejnym etapie otrzymany w wyniku uwodornienia (R)-cytronelal poddawany jest reakcji cyklizacji do izopulegolu (rys. 39).

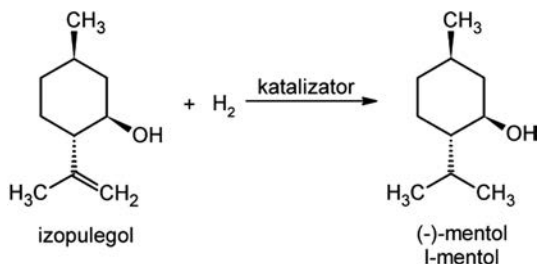
Cyklizacja prowadzona jest, jak to się zwykle dzieje, w niskiej temperaturze (10°C, po wstępnym schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej) w obecności katalizatora, którym jest bis(diarylofenoksy) glin (stosunek reagent:katalizator = 100:1). Stosuje się również rozpuszczalnik (stosunek reagent:rozpuszczalnik = 1,5:1), który ułatwia zajście reakcji, a dodatkowo odprowadza z układu wydzielone ciepło (ogranicza się

w ten sposób zachodzenie reakcji niepożądanych) [87-90]. Proces prowadzony jest przez pięć godzin, a następnie izopulegol oddzielany jest z mieszaniny poreakcyjnej przez destylację pod obniżonym ciśnieniem (100 milibarów). Otrzymany związek oczyszczany jest przez krystalizację w temperaturze wynoszącej około 10°C [91, 92].



Rys. 39. Reakcja cyklizacji (R)-cytronelalu do izopulegolu

Ostatnim etapem jest uwodornienie izopulegolu (o czystości co najmniej 99%) do l-mentolu (rys. 40), realizowane w temperaturze 100°C pod ciśnieniem wodoru równym 50 barów, w obecności katalizatora niklowego (tlenek niklu) modyfikowanego tlenkami cyrkonu, miedzi i molibdenu [93, 94].

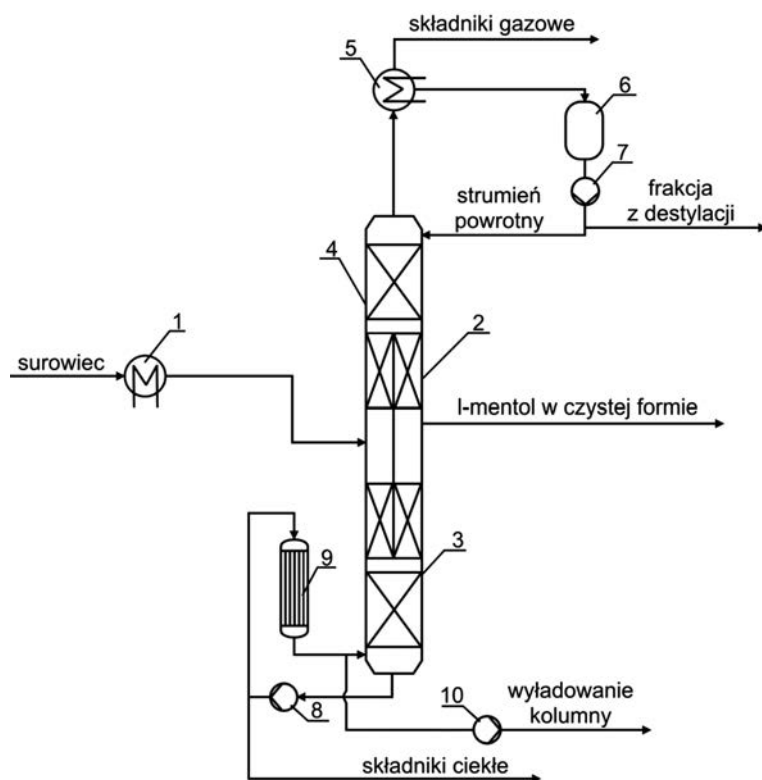


Rys. 40. Reakcja uwodornienia izopulegolu do l-mentolu

Czysty l-mentol (99,7%) otrzymywany jest w wyniku destylacji (rys. 41) z zastosowaniem kolumny o wysokości około 60 m [95]. Układ, w tym przypadku do oczyszczania l-mentolu z niepożądanych związków, takich jak d-mentol czy też neomentole i neoizomentole, ma podobną budowę do zaprezentowanego na rys. 34 systemu do wzbogacania frakcji w neral, mającej zastosowanie w późniejszym uwodornieniu.

Surowiec po ogrzaniu w podgrzewaczu (1) wprowadzany jest do kolumny służącej do oczyszczania l-mentolu (2) w połowie jej wysokości. Aparat, składający się z części odpędowej (3) oraz rektyfikacyjnej (4), pracuje pod ciśnieniem około 100 mbarów. W kolumnie w wyniku rektyfikacji następuje otrzymanie czystego l-mentolu (zawiera poniżej 0,3% zanieczyszczeń, zwłaszcza innych enancjomerów

mentolu), który odbierany jest po przeciwnej stronie kolumny w stosunku do miejsca wprowadzenia. W procesie stosuje się wielokrotne zawracanie zarówno strumienia łatwo wrzących składników przez układ zawierający skraplacz (5), zbiornik skroplin (6) oraz pompę refluksową (7), jak i tych o wyższej temperaturze wrzenia, stosując pompę (8) i podgrzewacz (9) w celu poprawy skuteczności procesu oczyszczania. W razie potrzeby nadmiar składników ciekłych można odprowadzić z kolumny, stosując pompę (10).

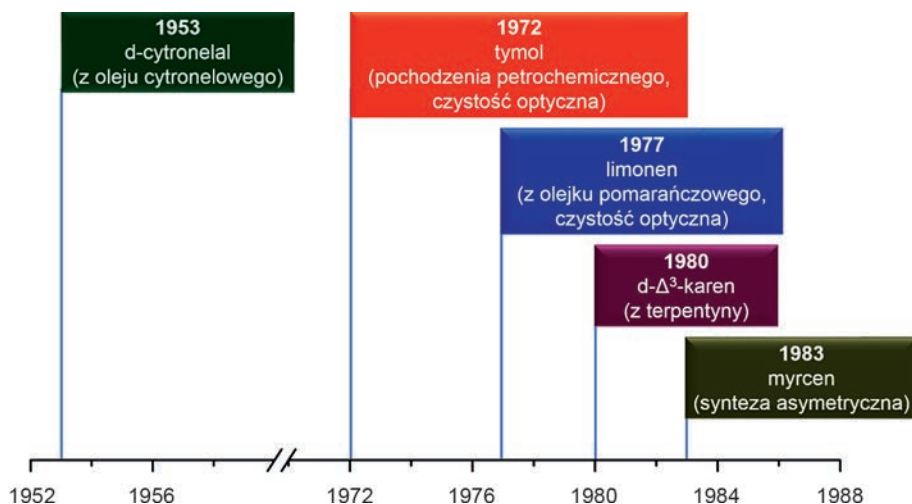


Rys. 41. Schemat instalacji do oczyszczania l-mentolu: 1 – podgrzewacz, 2 – kolumna do oczyszczania mentolu, 3 – część odpędowa kolumny, 4 – część rektyfikacyjna kolumny, 5 – skraplacz, 6 – zbiornik skroplin, 7 – pompa refluksowa, 8 – pompa, 9 – podgrzewacz, 10 – pompa [95]

Końcowy produkt formowany jest np. w postaci płatków o wymiarach od 1 do 20 mm oraz grubości około 0,1-3 mm [96].

4.2.2. Otrzymywanie mentolu – Takasago

Innym znaczącym producentem l-mentolu jest firma Takasago. l-mentol wytwarzany jest przez tę firmę od lat 50. ubiegłego stulecia (rys. 42). Pierwotnie surowcem stosowanym w produkcji wspomnianego związku zapachowego był d-cytronelal, otrzymywany z 35-procentową wydajnością z oleju cytronelowego. Ze zubożonego w cytronelal olejku eterycznego pozyskiwano ponadto inne wartościowe związki, a mianowicie geraniol i jego estry. Czystość optyczna zastosowanego do produkcji l-mentolu surowca wynosiła około 80%. Metodą tą produkowano rocznie 300 ton tytułowego związku. W związku ze zwiększonym zapotrzebowaniem na l-mentol potrzebne były również większe ilości olejku cytronelowego. Już do otrzymania wspomnianych 300 ton potrzeba było 1300 ton olejku eterycznego, co stanowiło 50% światowego zapotrzebowania na niego. Spowodowało to, że w 1972 roku firma Takasago zastosowała jako surowiec tymol, otrzymywany z m-krezolu, będącego produktem przeróbki ropy naftowej. l-mentol otrzymywany był w wyniku destylacji mieszaniny zawierającej cztery pary enancjomerów mentolu. Problemy, jakie pojawiły się na rynku paliw, i drastyczny wzrost ceny ropy naftowej spowodował,



Rys. 42. Historia produkcji l-mentolu przez concern Takasago [71]

że firma Takasago zaczęła poszukiwać alternatywnego surowca, z którego można otrzymać l-mentol. Jako związek wyjściowy zastosowano d-limonen, pozyskiwany z taniego surowca, jakim jest olejek pomarańczowy. Metoda ta była zbliżona do tej bazującej na tymolu, ponieważ i tu niezbędnym etapem była separacja mieszaniny powstałych enancjomerów. Aż do 1980 roku obie technologie (bazująca na tymolu i limonenie) prowadzone były równocześnie. W następstwie kolejnego kryzysu

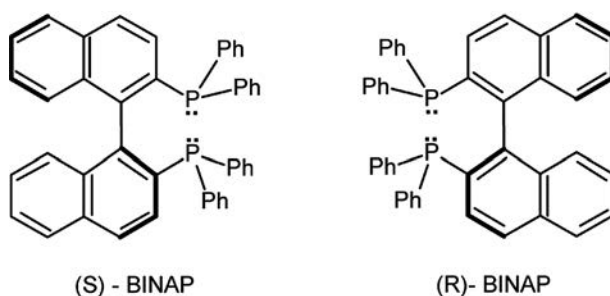
na rynku ropy naftowej do produkcji jako surowiec wprowadzono d- Δ^3 -karen otrzymywany z destylacji terpentyny [76].

Początki obecnie stosowanej technologii otrzymywania l-mentolu datowane są na lata 80. XX wieku. Instalacja do produkcji omawianego związku zapachowego znajduje się w mieście Iwata w prefekturze Suzuka. Nadmienić należy, że l-mentol wytwarzany jest w tym miejscu od 1968 roku [97].

Wielkość produkcji l-mentolu i jego pochodnych szacowana jest na około 3000 t/rok [98]. W odróżnieniu od opisanej wcześniej metody uzyskiwania mentolu przez firmę BASF, w tym przypadku zastosowanie katalizatora chiralnego odbywa się w reakcji izomeryzacji. Ten układ katalityczny został opracowany przez grupę profesora Ryoji Noyori z uniwersytetu w Nagoi [99]. Należy nadmienić, że za to oraz inne osiągnięcia w dziedzinie układów chiralnych i procesów uwodornienia otrzymał on w 2001 roku Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii [100]. Ogólnie stosowany układ należy do katalizatorów rodowych typu BINAP. Oba ligandy tego rodzaju zostały pokazane na rys. 43.

Układy tego typu otrzymywane są w wyniku reakcji 1,1'-binaftolu i $(C_6H_5)_3PBr_2$ (dibromek trifenylofosfiny) prowadzonej w temperaturze 320°C [101, 102].

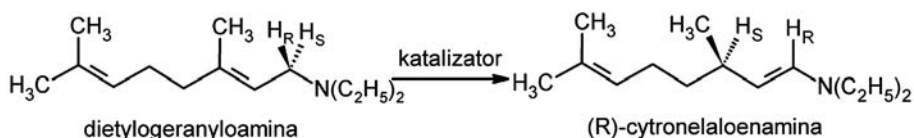
Technologia otrzymywania l-mentolu, opracowana przez firmę Takasago, jest kilkietapowa (dokładnie jak to zaprezentowano na rys. 33, pięcioetapowa). Pierwszym etapem jest otrzymanie dietylogeranyloaminy z myrcenu, która następnie z zastosowaniem katalizatora chiralnego jest przekształcana do (R)-cytronelaloenaminy. Powstała enamina jest poddawana reakcji hydrolizy do (R)-cytronelalu. Dwa ostatnie etapy są podobne do tych znanych z technologii BASF. Jest to cyklizacja (R)-cytronelalu do izopulegolu, a następnie uwodornienie izopulegolu do l-mentolu [103].



Rys. 43. Ligandy BINAP (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalene)

Jak wspomniano, surowcem wyjściowym stosowanym przez firmę Takasago jest myrcen [104]. Związek ten jest szeroko rozpowszechniony w przyrodzie, jednak co ciekawe nie jest pozyskiwany z surowców roślinnych. Przemysłowe metody otrzymywania myrcenu bazują na reakcji pirolizy β -pinenu, prowadzonej w zależ-

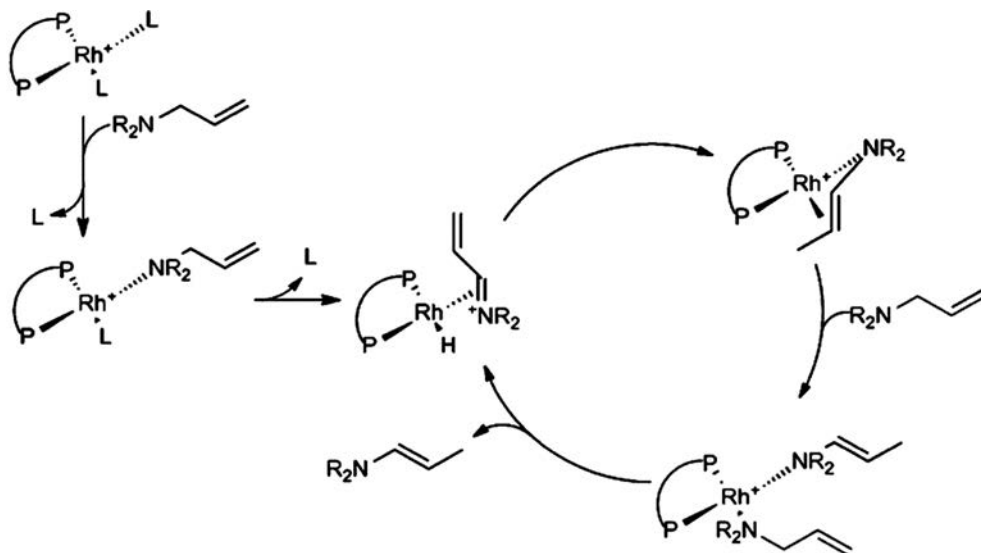
Powstała dietylogeranyloamina jest poddawana reakcji enancjoselektywnej izomeryzacji (rys. 46). Jest ona prowadzona w temperaturze około 80°C w obecności THF [107]. Katalizatorem procesu jest wspomniany już układ katalityczny, opracowany przez grupę profesora Noyori. Stwierdziła ona, że allilowa migracja wodoru w alliloaminie występuje w przypadku zastosowania katalizatora typu BINAP (o strukturze ligandów przedstawionej na rys. 41) [108].



Rys. 46. Reakcja otrzymywania (R)-cytronelaloeaminy z dietylogeranyloaminy z zastosowaniem katalizatora chiralnego

Po zakończeniu izomeryzacji mieszanina poreakcyjna (THF, enamina i katalizator) jest poddawana destylacji pod obniżonym ciśnieniem (na początku około 0,5 bara, a na końcu 3 milibary). Wydzielany jest rozpuszczalnik i produkt. Katalizator jest strącany z pozostałości podestylacyjnych przez dodatek n-heptanu. Mechanizm reakcji izomeryzacji zaprezentowano na rys. 47.

Produktem przekształcenia jest, otrzymywana z wysoką enancjoselektywnością (97,6%), optycznie aktywna enamina [(R)-cytronelaloeamina].



Rys. 47. Schemat działania katalizatora BINAP w procesie syntezy mentolu w firmie Takasago [109]

Nadmienić należy, iż na przestrzeni lat koncern używał różnych modyfikacji katalizatora, jak i sposobów prowadzenia procesu enancjoselektywnej izomeryzacji, aby zwiększyć efektywność wytwarzania pożądanego związku. Przykłady różnych rozwiązań, jakie były wykorzystywane, oraz ich wpływ na wartość TON (*turnover number* – liczba moli substratu, którą przekształca katalizator, zanim stanie się nieaktywny) zaprezentowano w tabeli 2. W pierwszej wersji technologii firmy Takasago stosowany był katalizator typu $[\text{Rh}(-)\text{-BINAP}(\text{COD})]\text{ClO}_4$, zatem zawierający jeden ligand binaftalenowy oraz drugi cyklooktadienowy [110].

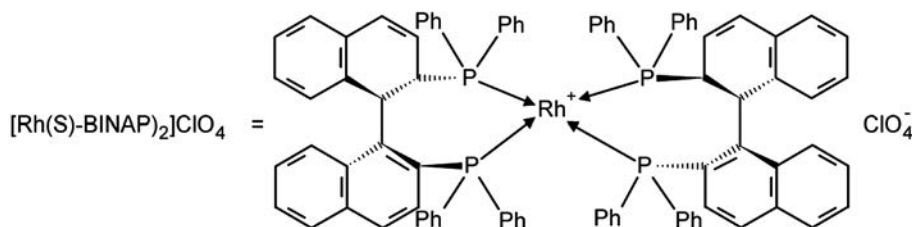
Tabela 2

Wartości TON dla poszczególnych wariantów modyfikacji procesu [111]

Modyfikacja procesu	TON
Katalizator $[\text{Rh}((\text{S})\text{-BINAP})\text{COD}]\text{ClO}_4$ Surowiec nieoczyszczony	100
Katalizator $[\text{Rh}((\text{S})\text{-BINAP})\text{COD}]\text{ClO}_4$ Surowiec oczyszczony poprzez zastosowanie Vitride®	1000
Katalizator $[\text{Rh}((\text{S})\text{-BINAP})\text{COD}]\text{ClO}_4$ Po usunięciu amin (trucizn)	8000
Katalizator $[\text{Rh}((\text{S})\text{-BINAP})_2]\text{ClO}_4$	80 000
Katalizator $[\text{Rh}((\text{S})\text{-BINAP})_2]\text{ClO}_4$ Powtórnie zastosowany	400 000

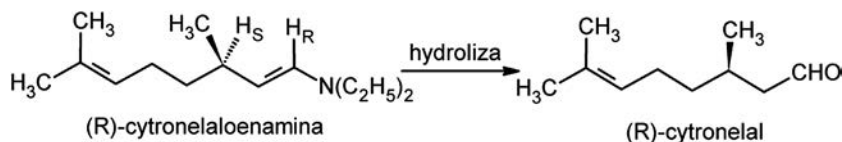
Jak można zaobserwować, różnica w wartości TON pomiędzy pierwotnie stosowanym katalizatorem a obecnie używanym (mającym w swej strukturze dwa ligandy binaftalenowe) jest znacząca. Katalizatory tego typu, podobnie jak wiele innych katalizatorów chiralnych, są bardzo kosztowne, w związku z tym powinny charakteryzować się wysoką skutecznością, opisywaną przez wartości TON. Dla pierwszej wersji katalizatora Takasago wynosiła ona zaledwie 100. Natomiast, aby zapewnić zaplanowaną zdolność produkcyjną (a co za tym idzie opłacalność prowadzenia procesu) na poziomie około 2000 t/rok, wartość TON powinna wynosić ponad 100 000, dodatkowo przy zachowaniu wysokiej selektywności tworzenia głównego produktu reakcji [112]. Tak niska wartość spowodowana była między innymi obecnością w strumieniu reakcyjnym rozmaitych trucizn katalizatora, a chiralne układy katalityczne są bardzo wrażliwe na obecność różnego rodzaju związków chemicznych. Podobnie jest w przypadku katalizatora BINAP. Wśród czynników chemicznych, które należy wymienić, są m.in.: tlen, wilgoć, ditlenek węgla, aminy czwartorzędowe, a zwłaszcza 2-[2-(N,N-dietyloamino)etylo]-6-metylohepta-1,5-dien (obecny w około 0,07% w handlowej alliloaminie). W związku z tym alliloaminę osusza się i poddaje działaniu czynnika redukującego (toluenowy roztwór

$\text{NaAlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ zwany inaczej Vitride), a niepożądaną aminę usuwa się w trakcie destylacji frakcjonowanej. Jednak największy efekt osiągnięto przez zastąpienie liganda cyklooktadienowego kolejnym fragmentem BINAP. Najnowszy układ katalityczny $[\text{Rh}(\text{S})\text{-BINAP}]_2\text{ClO}_4$ (rys. 48) otrzymany został w wyniku reakcji $[\text{Rh}(\text{COD})\text{BINAP}]\text{ClO}_4$ z BINAP w atmosferze wodoru. Co najważniejsze, jest on stabilny termicznie i dodatkowo może być powtórnie zastosowany (po destylacji). W realizowanym obecnie wariantcie prowadzenia procesu stosunek substratu do katalizatora wynosi 8000, natomiast wartość TON kształtuje się na poziomie 400 000 (czterokrotnie więcej niż wartość założona, aby proces był opłacalny). Jak podaje koncern Takasago, od chwili uruchomienia opisywanej technologii (przez pierwsze 15 lat) na wyprodukowanie 28 700 ton (-)-mentolu firma zużyła 250 kg katalizatora BINAP (w jego różnych modyfikacjach) [113].



Rys. 48. Wzór strukturalny obecnie stosowanego przez firmę Takasago katalizatora chiralnego

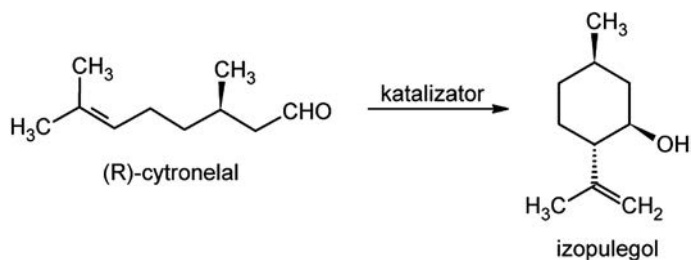
W kolejnym etapie (R)-cytronelaloenamina jest poddawana procesowi hydrolizy z zastosowaniem katalizatora o właściwościach kwasowych (rys. 49).



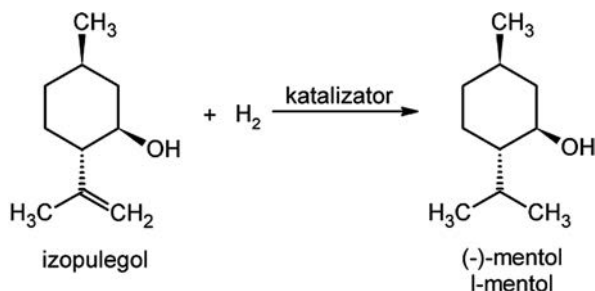
Rys. 49. Reakcja hydrolizy (R)-cytronelaloenaminy

Dwa ostatnie etapy, obejmujące cyklizację (R)-cytronelalu do izopulegolu (rys. 50) oraz uwodornienie tego drugiego związku do l-mentolu (rys. 51), są identyczne jak w przypadku opisanego procesu otrzymywania mentolu przez firmę BASF. Cyklizacja zachodzi w obecności katalizatora glinowego (wcześniej ZnBr_2) w temperaturze około 110°C . Wydajność otrzymywania izopulegolu wynosi 98% [114-117].

Ostatnim etapem jest uwodornienie izopulegolu do l-mentolu (rys. 51). Proces realizowany jest w temperaturze 80°C pod ciśnieniem wodoru równym 30 barom [118]. Uwodornienie prowadzone jest przez trzy godziny w obecności katalizatora, którym jest nikiel Raneya.



Rys. 50. Reakcja cyklizacji (R)-cytronelalu do izopulegolu



Rys. 51. Reakcja uwodornienia izopulegolu do l-mentolu

4.2.3. Otrzymywanie mentolu – Symrise

Symrise (wcześniej jako Haarmann & Reimer, będący wówczas częścią koncernu Bayer) wytwarza mentol, stosując od 1973 roku niezmiennie tę samą metodę (rys. 52). Koncern posiada instalacje produkcyjne w Holzminden (Niemcy; jednocześnie siedziba firmy) oraz w Byshy Park (Stany Zjednoczone) [119].

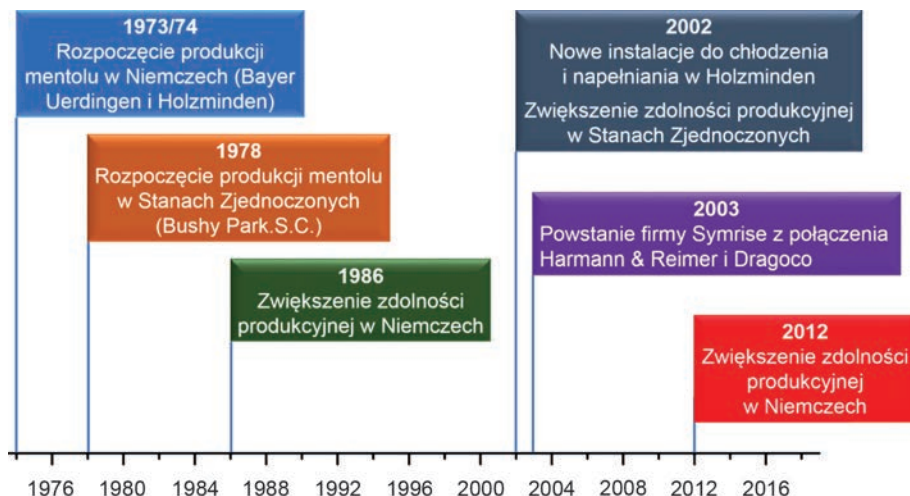
Przy produkcji wyżej wymienionego związku zapachowego blisko współpracuje z inną niemiecką firmą, a mianowicie z Lanxess (rys. 53) [120].

Firma Lanxess AG powstała w 2004 roku w wyniku wydzielania z koncernu Bayer AG części nie związanej z ochroną zdrowia. Siedziba firmy znajduje się w Kolonii. Pod względem sprzedaży Lanxess to czwarty co do wielkości koncern chemiczny w Niemczech. Lanxess zajmuje się wytwarzaniem m.in. polimerów, półproduktów i specjalistycznych środków chemicznych, a także kauczuku.

Obaj partnerzy w ostatnich kilku latach zainwestowali kilkadziesiąt milionów dolarów (w tym sama firma Symrise około 20 milionów) w celu podwojenia zdolności produkcyjnej mentolu [121, 122].

Ruch ten spowodowany był m.in. wzrostem zapotrzebowania na ten związek oraz prognozami firmy Givaudan (potentata na rynku substancji zapachowych stosowanych w kosmetyce i aromatów spożywczych), dotyczącymi stałego wzrostu popytu na mentol. Symrise wytwarza mentol o bardzo wysokiej czystości, stąd też

znajduje on zastosowanie nie tylko w przemyśle kosmetycznym, ale i spożywczym oraz farmaceutycznym.



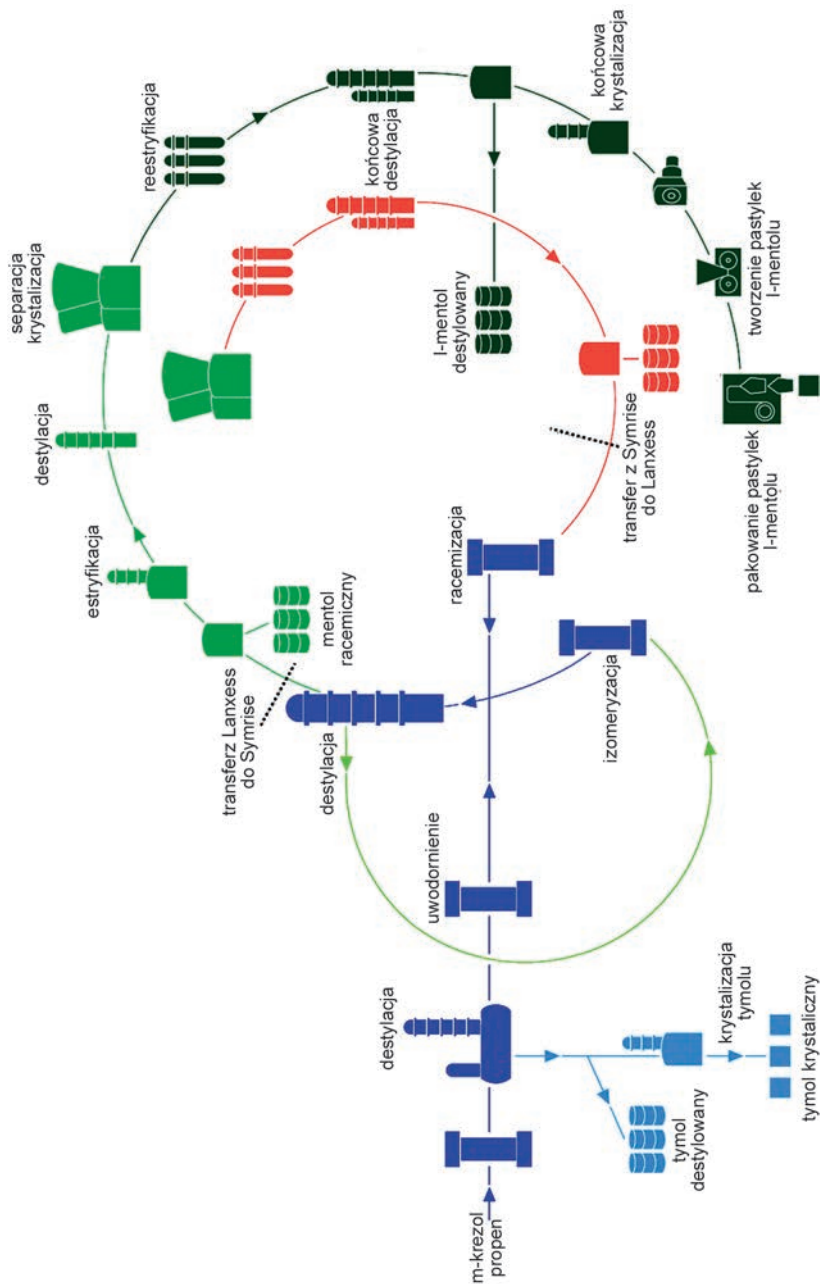
Rys. 52. Historia produkcji mentolu w koncernie Symrise [119]

Schemat wytwarzania mentolu w oparciu o rozwiązania stosowane w firmie Symrise przedstawiono na rys. 54 [123]. Spośród trzech największych technologii otrzymywania mentolu syntetycznego jest to proces składający się z największej ilości etapów (sześciu). Dodatkowo, w odróżnieniu od dwóch wcześniej prezentowanych metod otrzymywania mentolu, nie wymaga stosowania katalizatora o właściwościach chiralnych.

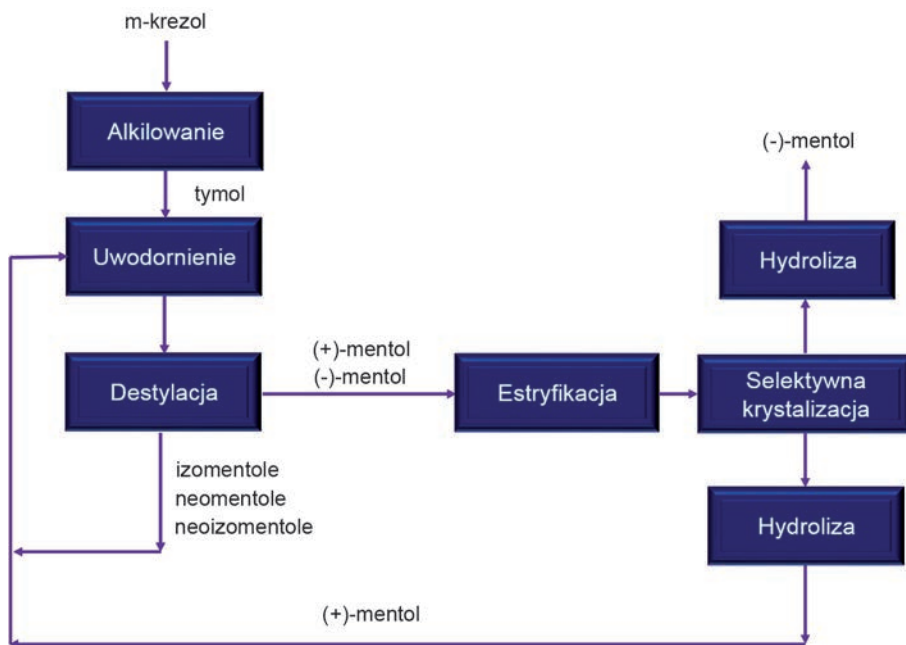
W technologii wprowadzonej przez firmę Symrise można wyróżnić następujące etapy (rys. 54):

- otrzymywanie tymolu w wyniku alkilowania m-krezolu,
- uwodornienie tymolu do mieszaniny enancjomerów mentolu,
- destylacja w celu wydzielenia frakcji mentolowej (l- i d-mentol),
- transestryfikacja frakcji mentolowej benzoesanem metylu,
- selektywna krystalizacja (wydzielenie benzoesanu l-mentylu),
- hydroliza benzoesanu l-mentylu w celu otrzymania l-mentolu.

Związkiem wyjściowym, stosowanym przez firmę Symrise do syntezy mentolu, jest m-krezol, dostarczany do firmy Symrise przez koncern Lanxess. Najnowocześniejsza instalacja do produkcji krezoli znajduje się w Leverkusen. Została ona uruchomiona w listopadzie 2013 roku. Całkowity koszt inwestycji szacowany jest na ponad 20 milionów euro. W porównaniu do starej instalacji w nowej zoptymalizowano zużycie energii stosowanej do produkcji krezoli. Uruchomienie instalacji spowodowało około 20-procentowy wzrost w ilości dostępnych na rynku krezoli.



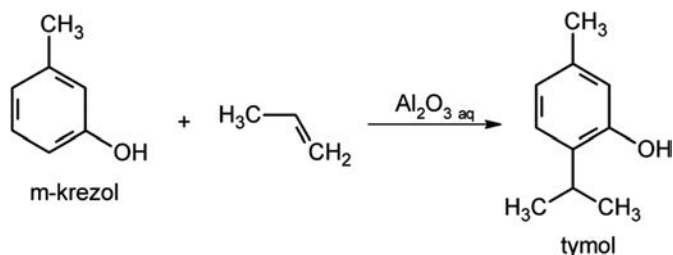
Rys. 53. Schemat otrzymywania mentolu przez firmę Symrise przy współudziale firmy Lanxess [120]



Rys. 54. Schemat otrzymywania mentolu w technologii realizowanej przez firmę Symrise [123]

Elementem charakterystycznym instalacji jest 46-metrowa kolumna destylacyjna, służąca do rozdzielania mieszaniny krezoli na poszczególne izomery.

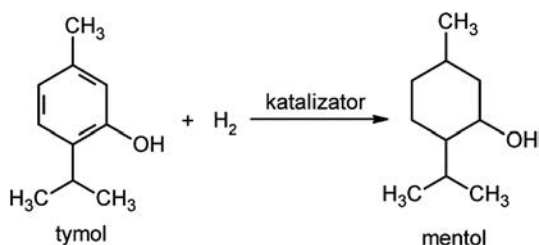
m-krezol poddawany jest procesowi alkirowania propylenem. Przed wprowadzeniem mieszaniny wyjściowej do reaktora jest ona wstępnie ogrzewana do temperatury około 300°C. Ogrzane reagenty wprowadzane są od dołu reaktora, natomiast tymol odbierany jest u góry. Alkirowanie zachodzi w temperaturze 360°C pod ciśnieniem 50 barów w obecności katalizatora glinowego i niewielkiej ilości cykloheksyloaminy (kilkaset ppm), dodatek której umożliwia zmniejszenie ilości tworzonych produktów ubocznych (poniżej 1% w strumieniu poreakcyjnym) [124]. Głównym produktem reakcji jest tymol (rys. 55).



Rys. 55. Reakcja otrzymywania tymolu z krezolu

Nowszym rozwiązaniem jest zastosowanie w trakcie alkilowania katalizatora zeolitowego (np. mordenitu) w formie wodorowej. Umożliwia to przeprowadzenie procesu otrzymywania tymolu pod ciśnieniem 1-2 barów w temperaturze wynoszącej około 250°C [125].

Następnym etapem jest reakcja uwodornienia tymolu (rys. 56), zachodząca w obecności katalizatora Co – Mn – Cu (Co – 49,1%, Mn – 22,9%, Cu – 0,2%) [126].



Rys. 56. Reakcja uwodornienia tymolu do mentolu

Proces prowadzony jest w temperaturze 180-210°C pod ciśnieniem około 100 barów. W wyniku uwodornienia otrzymujemy mieszaninę równowagową, składającą się z ośmiu stereoizomerów, ale z przewagą d- i l-mentolu (ponad 60%, tabela 3).

Jak można zauważyć, temperatury wrzenia par enancjomerów różnią się od siebie. W związku z tym możliwy jest proces ich rozdzielenia z zastosowaniem wysokosprawnych kolumn destylacyjnych (wysokość około 50 m).

Tabela 3

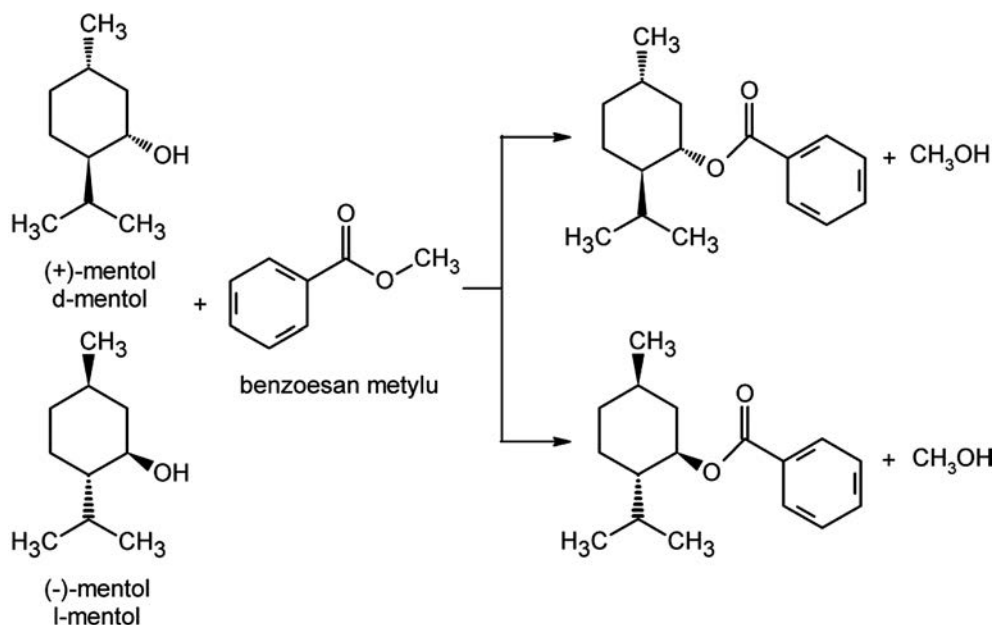
Produkty uwodornienia tymolu

Związek	Zawartość [%]	T _{wrz.} [°C]
d,l-mentol	62-64	216,5
d,l-neomentol	18-20	212
d,l-izomentol	10-12	218
d,l-neoizomentol	1-2	214,6

Niepożądane izomery są zawracane do procesu uwodornienia, gdzie następuje odtworzenie składu równowagowego wszystkich ośmiu izomerów mentolu. Mieszanina racemiczna l- i d-mentolu poddawana jest transestryfikacji z zastosowaniem benzoesu metylu (rys. 57). W wyniku reakcji tworzy się mieszanina benzoesanów l- i d-mentylu, która może być rozdzielana z zastosowaniem krystalizacji frakcjonowanej.

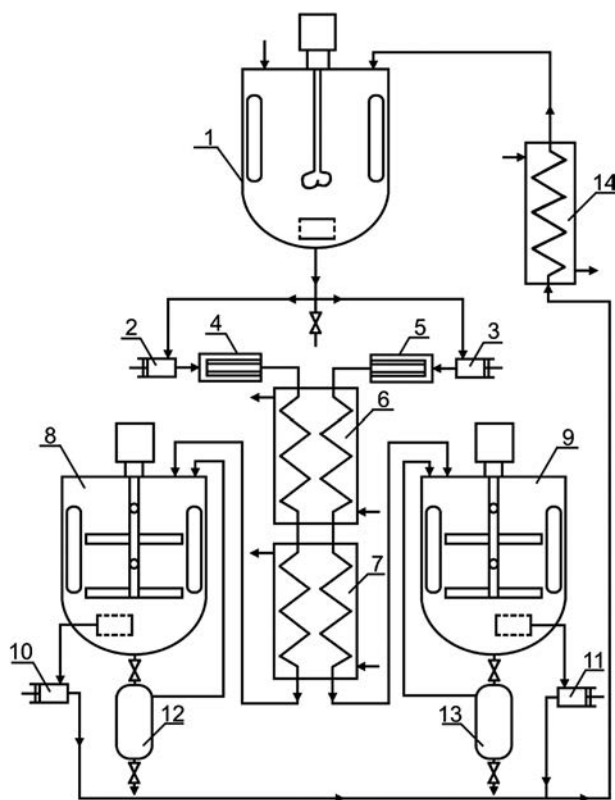
Schemat rozdzielenia wspomnianych estrów przedstawiono na rys. 58 [127]. Nasycony roztwór benzoesanów (-)-mentolu i (+)-mentolu umieszczony jest w zbiorniku

ku (1), wyposażonym w efektywny układ mieszający oraz spirale chłodzące. Zawartość zbiornika zasysana jest przez dwie pompy (2, 3) (dwa oddzielne strumienie), które tłoczą roztwór przez układ filtrujący (4, 5) w celu usunięcia ewentualnych kryształów, które mogą być ciągle obecne w roztworach nasyconych. Następnie oba strumienie filtratów kierowane są do pierwszego wymiennika ciepła (6), w którym ogrzewane są do 2°C, ponieważ roztwory znajdują się niewiele poniżej stanu nasycenia, a ewentualne zarodki kryształów, obecne w układzie po przejściu przez filtry, zanikają.

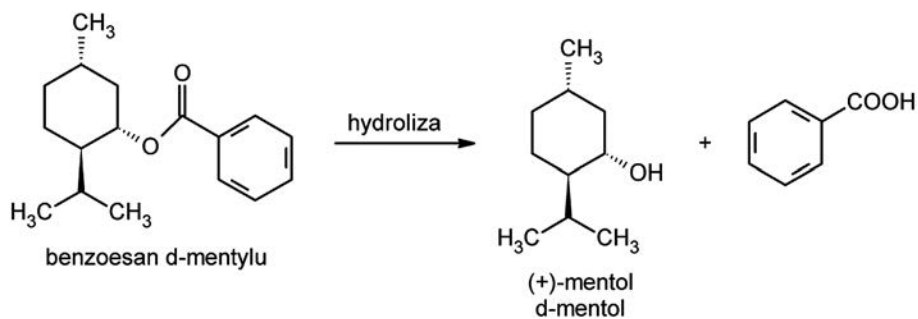


Rys. 57. Reakcja transestryfikacji benzoesanem metylu

W kolejnym wymienniku ciepła (7) strumienie są ochładzane o około 1°C poniżej stanu nasycenia i kierowane do dwóch 250-litrowych zbiorników (8, 9), podobnie jak wyjściowy wyposażonych w układy mieszające i spirale chłodzące. Ponieważ roztwory znajdują się w stanie przesylenia, może nastąpić krystalizacja. Aby przyspieszyć ten proces, dodawane są zarodki krystalizacji, np. czystego optycznie benzoesu l-mentolu. Wytrącone kryształy estru benzoesowego l-mentolu oddzielane są od cieczy macierzystej przez sączenie do zbiorników (12, 13), natomiast roztwór zawierający benzoesan d-mentolu toczony jest przez pompy (10, 11), przez wymiennik ciepła (14) do zbiornika z wyjściową mieszaniną obu estrów. Inną możliwością jest ta, jaką zaprezentowano na rys. 54, czyli zawrócenie d-mentolu po hydrolizie (rys. 59) do mieszaniny w procesie redukcji tymolu.

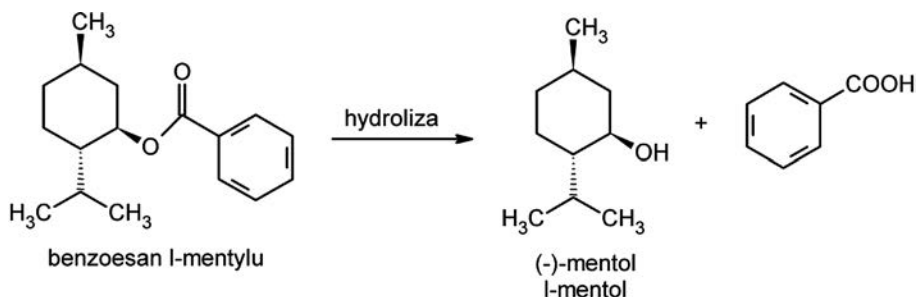


Rys. 58. Schemat rozdziału mieszaniny benzoesanów l- i d-mentylu: 1 – zbiornik estrów, 2 i 3 – pompy dozujące, 4 i 5 – filtry, 6 i 7 – wymienniki ciepła, 8 i 9 – zbiorniki estrów, 10 i 11 – pompy tłoczące, 12 i 13 – zbiorniki benzoesanu l-mentylu, 14 – wymiennik ciepła [127]



Rys. 59. Reakcja hydrolizy benzoesanu d-mentolu

Ostatnim etapem jest hydroliza wydzielonego benzoesanu l-mentylu w celu otrzymania czystego l-mentolu (rys. 60). W obu przypadkach hydroliza zachodzi w obecności lipazy (*Candida rugosa*) [128].

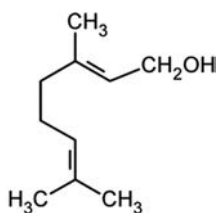


Rys. 60. Reakcja hydrolizy benzoesanu l-mentolu

Analizując powyższą technologię, można wyciągnąć jeden bardzo istotny wniosek. Mianowicie, możliwe jest zawrócenie do procesu uwodornienia praktycznie każdego z izomerów mentolu, jednak to, czy jest to realizowane, zależy przede wszystkim od rachunku ekonomicznego. Nadmienić należy, że wszystkie operacje i procesy związane z recyklem poszczególnych związków nie są tanie.

4.3. Geraniol

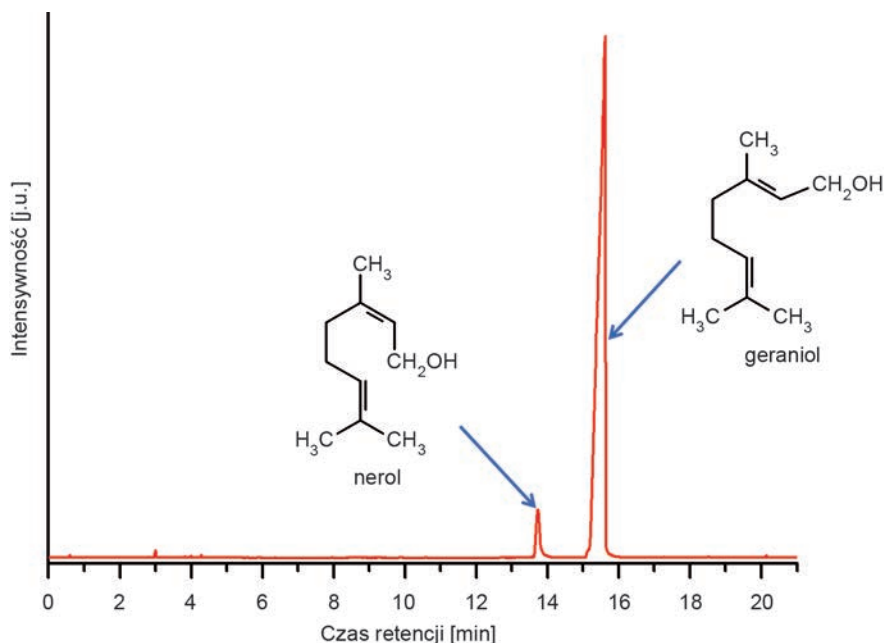
Geraniol (rys. 61), inaczej trans-3,7-dimetylookta-2,6-dien-1-ol, należy do alkoholi monoterpenowych. Ma on charakterystyczny zapach, przypominający pelargonie (geranium).



Rys. 61. Wzór strukturalny geraniolu

Po raz pierwszy jego obecność została stwierdzona we wspomnianej roślinie, stąd też wywodzi się nazwa tego związku. Trwałość zapachu wynosi ponad 24 godziny. Jest on zawarty w wielu olejkach eterycznych (około 250) wraz z drugim związkiem izomerycznym, czyli nerolem [24]. Stosunek obu izomerów (geraniolu do nerolu) wynosi 60:40. Ten stosunek jest zachowany również w przypadku otrzy-

mywania geraniolu syntetycznego. Można go znaleźć w olejkach różanym i cytrynowym (gdzie stanowi jeden z głównych składników), lawendowym, pelargoniovym (w niewielkich ilościach), a także w wielu roślinach przyprawowych (gałka muskatołowa), warzywach (marchew, kolendra) oraz owocach (bergamotka, pomarańcza, jagody i jeżyny) [1]. Czysty geraniol, pochodzący zarówno z syntezy, jak i z surowców naturalnych (pozbawiony całkowicie nerolu lub zawierający jego niewielkie ilości), może być otrzymywany z zastosowaniem destylacji frakcjonowanej. Przykładowy chromatogram tego związku zaprezentowano na rys. 62.

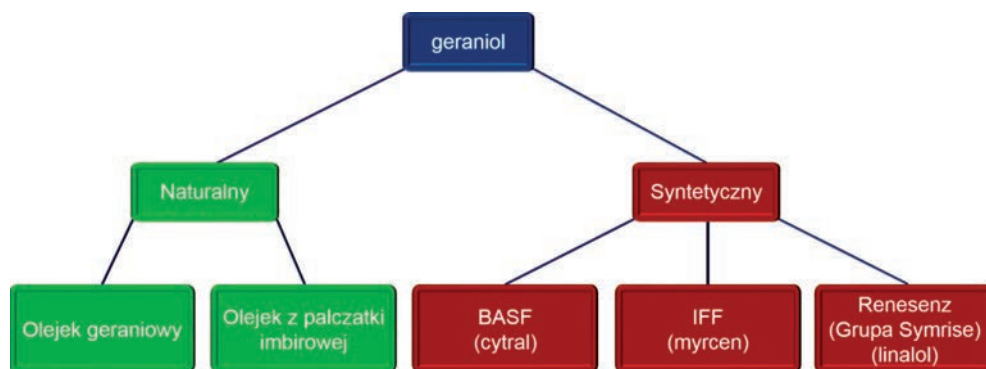


Rys. 62. Przykładowy chromatogram geraniolu

Geraniol ma właściwości przeciwutleniające. Jest też jednym z bardziej znanych alergenów występującym w kosmetykach. Jednak jego działanie uczulające jest słabe, tzn. może być stosowany w wyrobach w większych ilościach (nawet do 50%) niż pozostałe alergeny.

Geraniol jest związkiem niezwykle popularnym jako składnik różnego rodzaju kwiatowych kompozycji zapachowych (dobrze imituje zapach różany, jest jego tanim zamiennikiem). Znajduje zastosowanie w produktach do higieny osobistej, mydłach, środkach czystości oraz w wyrobach perfumeryjnych (nuta górna). Ponadto, w ilości od 1 do 10 ppm, stosowany jest również w dodatkach smakowych typu owocowego, m.in. brzoskwińowym, malinowym, grejpfrutowym, jabłkowym, śliwkowym, jagodowym, pomarańczowym i ananasowym [129].

Ze względu na szerokie zastosowanie, jakie znajduje geraniol, wytwarzany jest w ilości około 7000 t/rok. Produkowany jest zarówno metodami syntetycznymi, jak również pozyskiwany z surowców roślinnych (rys. 63).



Rys. 63. Wybrane przemysłowe metody otrzymywania geraniolu

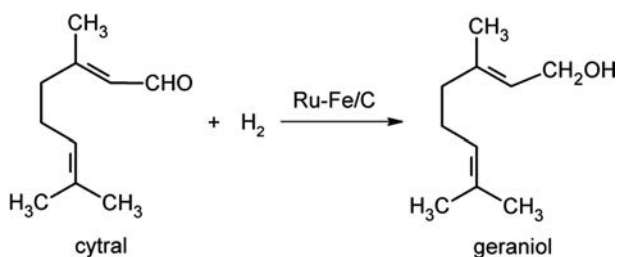
Wśród producentów tego związku wymienić należy firmy: BASF (Niemcy), Takasago (Japonia), IFF, Penta International, Renesez (wszystkie ze Stanów Zjednoczonych) oraz Robertet (Francja) [130]. Biorąc pod uwagę tak liczną grupę producentów, geraniol można spotkać pod wieloma nazwami handlowymi, m.in. Geraniol (nazwa ta dotyczy zarówno czystego izomeru, jak i mieszaniny izomerycznej, z tego też powodu podawana jest liczba określająca procentową zawartość głównego związku), Gerallol, Meranol, Reuniol, Rhodeanol, Rhodinol, Roseneone i Roseol.

4.3.1. Otrzymywanie geraniolu – BASF

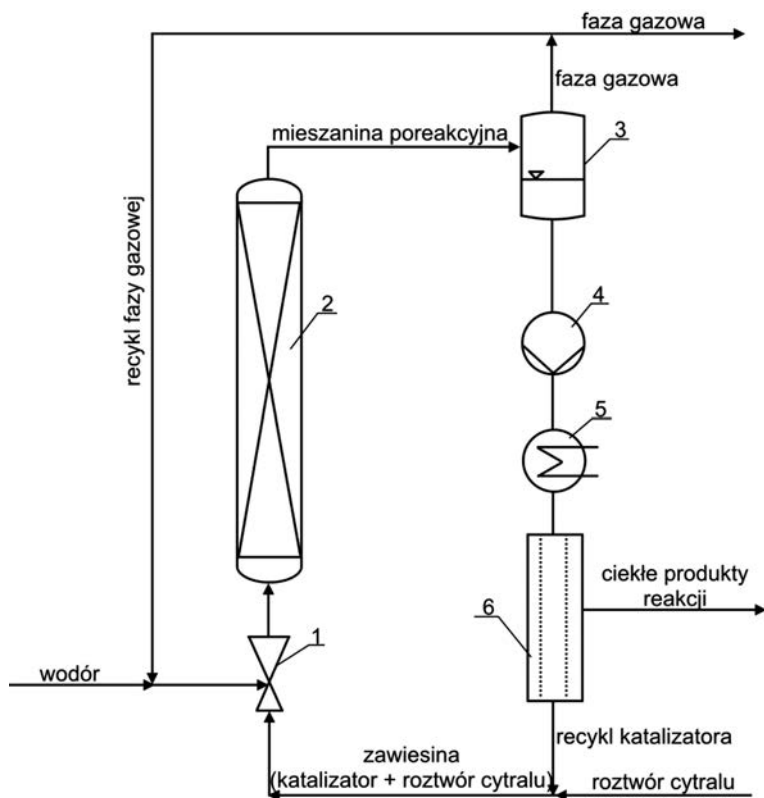
Geraniol otrzymywany jest przez ten niemiecki koncern z cytralu. Jest on wytwarzany, podobnie jak mentol, w ramach tzw. strategii Verbund, realizowanej przez firmę BASF.

Jak wspomniano, surowcem wyjściowym jest cytral, produkowany w dużych ilościach przez koncern z Ludwigshafen. Poddawany jest on reakcji uwodornienia (rys. 64), prowadzonej w obecności katalizatora Ru-Fe/C (5% rutenu i 1% żelaza na węglu aktywnym) [131, 132].

Proces realizowany jest w sposób ciągły (rys. 65) w fazie ciekłej (układ katalityczny znajduje się w zawieszynie), której składnikami są cytral (70% mas.), metanol (27% mas.) oraz trimetyloamina (3% mas.). Powyższa zawieszyna kierowana jest wraz z wodorem do dyszy mieszającej (1), a następnie wprowadzana jest do reaktora uwodornienia (2), będącego kolumną pęcherzykową z odpowiednio zaprojektowanymi przegrodami.



Rys. 64. Reakcja uwodornienia cytralu do geraniolu



Rys. 65. Schemat instalacji do uwodornienia cytralu do geraniolu: 1 – dysza mieszająca, 2 – reaktor z wypełnieniem, 3 – separator, 4 – pompa, 5 – wymiennik ciepła, 6 – filtr typu cross-flow [133]

Proces prowadzony jest w temperaturze 80°C pod ciśnieniem wodoru równym 22 barom. Po opuszczeniu reaktora mieszanka poreakcyjna kierowana jest do separatora (3) w celu oddzielenia fazy gazowej od zawiesiny z układem katalitycznym. W celu zapobieżenia reakcjom niepożądanym, faza gazowa tylko częściowo jest

zawracana do reaktora (pozostałą usuwa się z układu). Natomiast zawiesina substancji ciekłych oraz katalizatora, przy zastosowaniu pompy (4), przesyłana jest do wymiennika ciepła (5) w celu podgrzania do pożądanej temperatury, a następnie poddawana jest procesowi filtracji z zastosowaniem filtrów typu cross-flow (6). Po oddzieleniu katalizator dodawany jest do świeżej porcji roztworu cytralu i zawracany w ten sposób powtórnie do reakcji [133].

W wyniku tak realizowanego procesu uwodornienia przereagowuje 90% cytralu, głównie do geraniolu i nerolu, wytwarzanych z selektywnością powyżej 94%. Dodatkowo tworzona jest niewielka ilość cytronelolu (wartość selektywności nieco powyżej 1%). Jak już wspomniano, w celu otrzymania czystego geraniolu (pozbawionego nerolu) uzyskaną mieszaninę izomerów poddaje się destylacji frakcjonowanej.

W innym wariantcie tego samego procesu uwodornienia zastosowano wyższe ciśnienie wodoru (30 barów). Umożliwiło to osiągnięcie wyższej wartości stopnia konwersji cytralu (96%), jednakże w tym samym czasie selektywność otrzymywania mieszaniny geraniolu i nerolu spada do około 92%, a wzrasta ilość tworzonego cytronelolu [133].

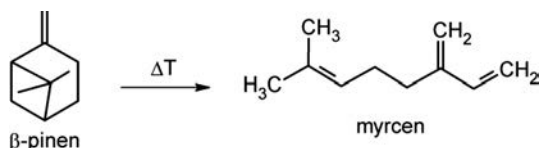
4.3.2. Otrzymywanie geraniolu – IFF

Kolejnym znaczącym producentem geraniolu jest amerykański koncern IFF. W 1997 roku w Jacksonville na Florydzie uruchomiono instalację do wytwarzania tego alkoholu terpenowego. W związku z rosnącym zapotrzebowaniem na geraniol w 2000 roku, po zmodernizowaniu instalacji kosztem 10 milionów dolarów, IFF zwiększył jej zdolność produkcyjną o 250% do 8000 t/rok. Koncern na przestrzeni lat praktycznie wytwarza geraniol w niezmienionej ilości tylko w jednym miejscu (Jacksonville).

Surowcem w rozwijanej przez firmę IFF technologii otrzymywania geraniolu jest myrcen, uzyskiwany – podobnie jak w przypadku syntezy mentolu przez firmę Takasago – w wyniku pirolizy β -pinenu (rys. 66). Zarówno α -pinen, jak i β -pinen otrzymywane są w wyniku destylacji frakcjonowanej terpentyny. Zawartość pierwszego izomeru w surowcu jest prawie trzykrotnie większa od ilości drugiego ze związków. β -pinen jest substancją bardziej uniwersalną, biorąc pod uwagę jej potencjalne zastosowanie, w związku z czym ma większą wartość handlową. α -pinen najczęściej przekształcany jest do β -pinenu w procesie izomeryzacji w obecności katalizatorów na bazie metali szlachetnych. Dzięki takim układom katalitycznym izomer β wytwarzany jest z wysoką selektywnością.

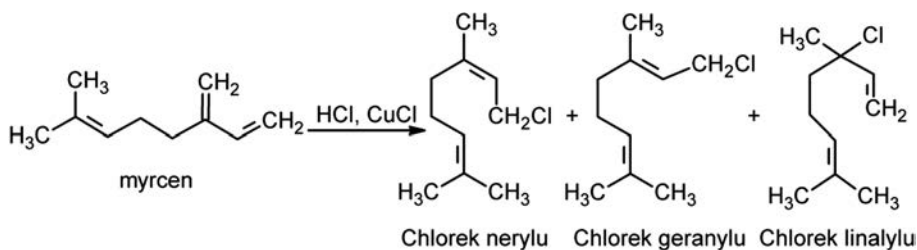
Nadmienić należy, że do początku lat 80. XX wieku z myrcenu geraniol wytwarzany był również przez amerykańską firmę Renessenz (obecnie należącą do koncernu Symrise) [134].

W pierwszym etapie β -pinen poddawany jest procesowi pirolizy (rys. 66), prowadzonym w temperaturze 555-600°C przy bardzo krótkim czasie przebywania w reaktorze.

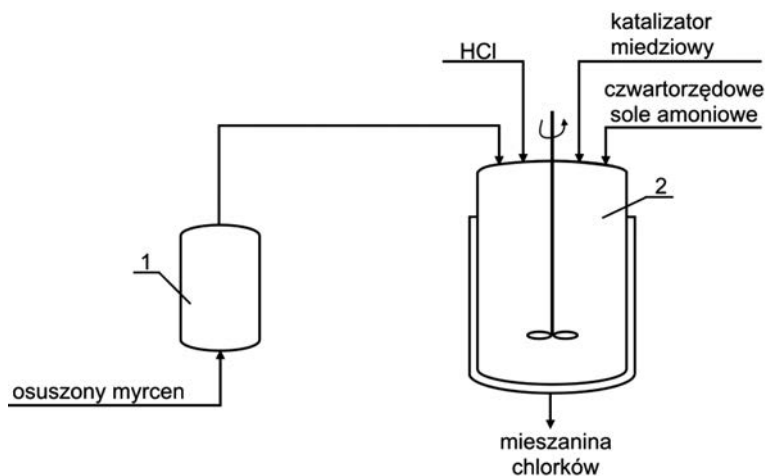


Rys. 66. Reakcja pirolizy β -pinenu

Myrcen wytwarzany jest z 90-procentową wydajnością. Pozostałymi związkami otrzymywanymi w procesie są pseudomyrcen oraz 1,2-dimetylo-3-izopropenylocyklopentan. Czysty myrcen wydzielany jest na drodze destylacji frakcjonowanej.



Rys. 67. Reakcja hydrochlorowania myrcenu

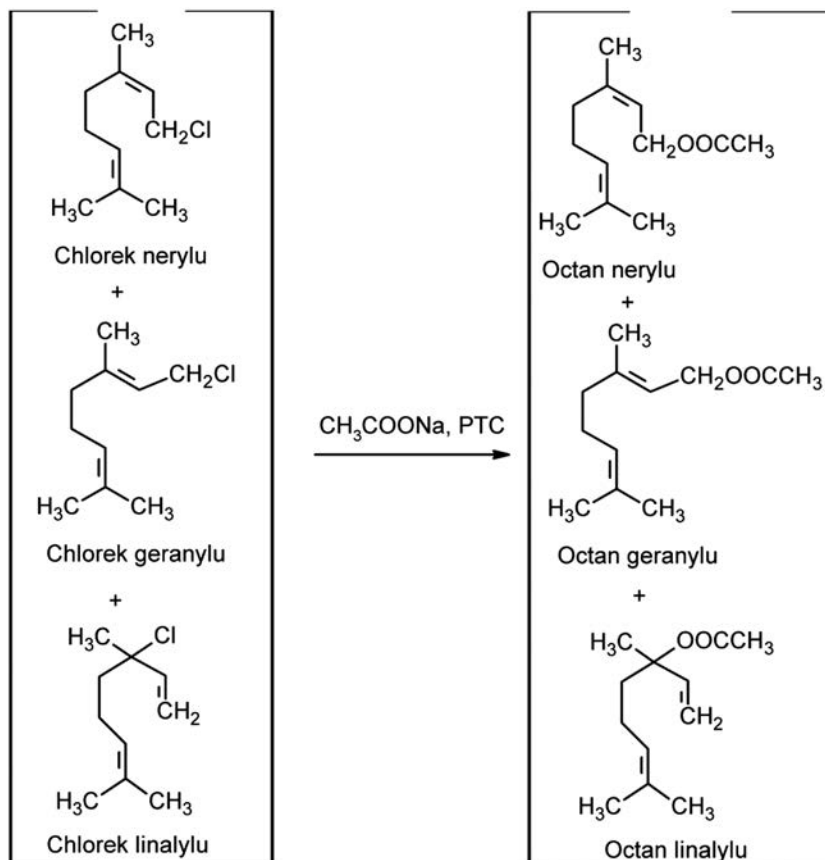


Rys. 68. Schemat procesu hydrochlorowania myrcenu: 1 – chłodzony zbiornik, 2 – reaktor hydrochlorowania [129]

W następnym etapie myrcen reaguje z chlorowodem (hydrochlorowanie) w obecności CuCl jako katalizatora i niewielkiej ilości czwartorzędowej soli amoniowej. W wyniku reakcji otrzymywane są jako główne produkty chlorki geranylu i nerylu oraz w niewielkiej ilości chlorek linalylu (rys. 67).

Zastosowanie chlorku miedzi (II) jako układu katalitycznego prowadziłooby w tym przypadku do odwrotnej sytuacji. Mianowicie w produktach reakcji dominującym składnikiem byłby octan linalylu. Schemat przebiegu procesu zaprezentowano na rys. 68.

Oczyszczony i osuszony myrcen (dzięki czemu zapobiega się jego polimeryzacji) przechowywany jest w chłodzonym zbiorniku (1) w temperaturze około 10°C (w wyższych temperaturach zachodzi proces dimeryzacji). Ze zbiornika magazynowego kierowany jest on do reaktora hydrochlorowania (2), gdzie wprowadzany jest gazowy chlorowódor, katalizator oraz czwartorzędowa sól amoniowa, np. chlorek



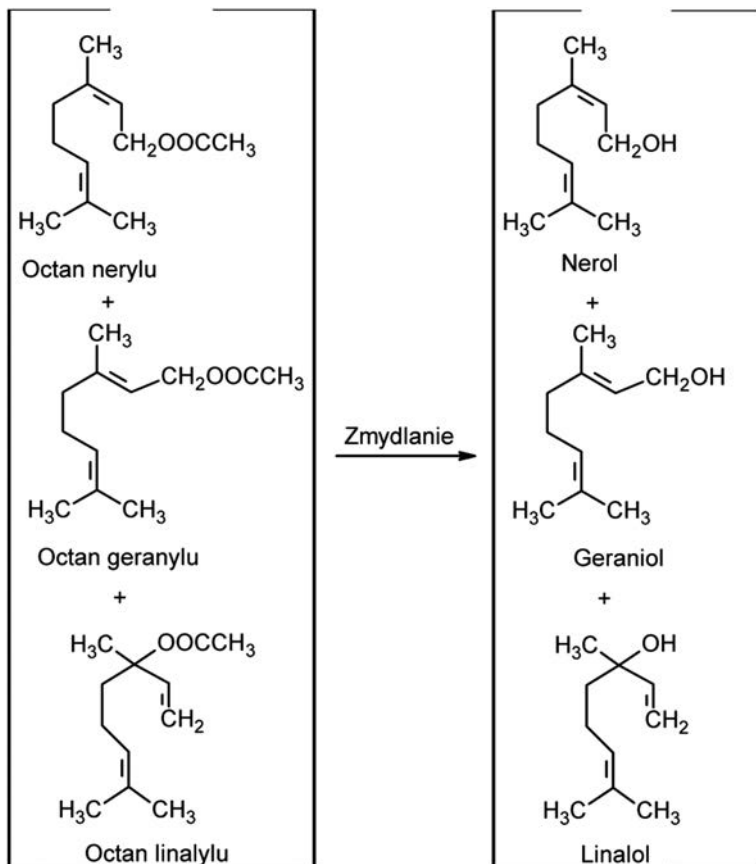
Rys. 69. Reakcja estryfikacji chlorków nerylu, geranylu i linalylu

metylotrioktyloamoniowy. Proces hydrochlorowania prowadzony jest w temperaturze 10°C przez około 8 godzin [135].

Po usunięciu katalizatora surowa mieszanina chlorków jest przekształcana to octanów geranylu, nerylu oraz linalyłu w wyniku reakcji z octanem sodu w obecności katalizatora przeniesienia fazowego (*phase transfer catalyst* – PTC) lub trietyloaminy (rys. 69).

Produktami procesu są głównie octan geranylu (50-55%) i octan nerylu (40-50%) oraz niewielkie ilości octanu linalyłu.

Otrzymane octany poddawane są zmydłaniu do odpowiednich alkoholi terpenowych, natomiast powstały octan sodu jest zawracany do procesu (rys. 70). Mieszanina geraniolu, nerolu i linalolu rozdzielana jest z zastosowaniem destylacji frakcjonowanej w celu uzyskania przede wszystkim pierwszego ze wspomnianych związków (o 98% czystości) [136].



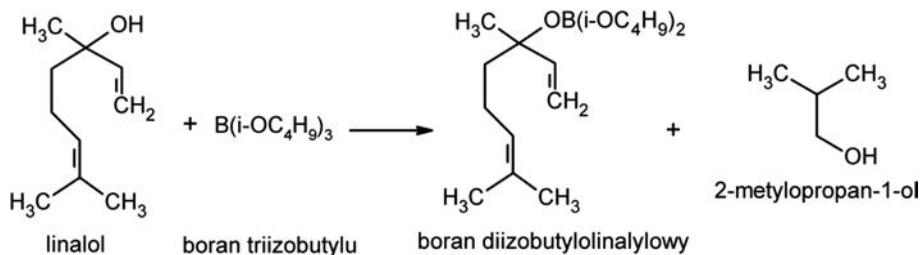
Rys. 70. Reakcja hydrolizy chlorków nerylu, geranylu i linalyłu

4.3.3. Otrzymywanie geraniolu – Renessenz (Grupa Symrise)

W 1982 roku firma SCM Corporation (obecnie Renessenz, część koncernu Symrise) poinformowała o uruchomieniu instalacji do otrzymywania geraniolu w oparciu o α -pinen, który występuje w większych ilościach niż jego odpowiednik β . Nie potrzeba zatem wówczas również dużej ilości terpentyny, z której należałoby wyizolowywać β -pinen. Dzięki temu już na etapie wyboru surowca technologia bazuje na tańszym związku wyjściowym [137].

Instalacje do produkcji geraniolu i niezbędnego do jego wytwarzania linalolu znajdują się w mieście Brunswick (Georgia, Stany Zjednoczone). Natomiast surowiec (α -pinen) do syntezy pozyskiwany jest w Jacksonville (Floryda, Stany Zjednoczone). Znajdują się tam instalacje do destylacji frakcjonowanej terpentyny. Oprócz wspomnianego węglowodoru terpenowego pozyskiwany jest również jego izomer β . Zarówno α -, jak i β -pinen stosowane są do produkcji rozmaitych związków zapachowych, np. anetolu czy też syntetycznego olejku sosnowego i wielu innych.

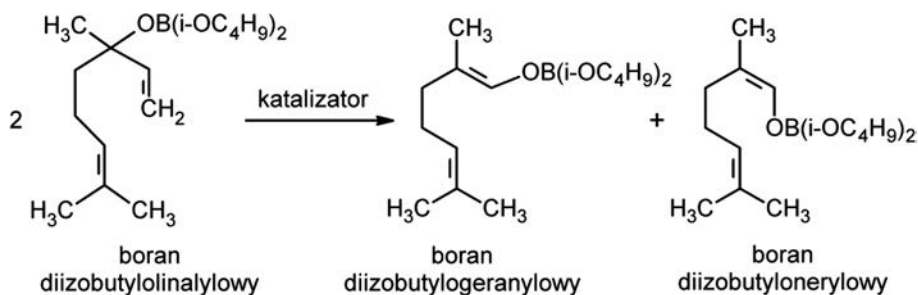
W pierwszym etapie wytwarzany jest inny alkohol terpenowy, a mianowicie linalol. Metoda otrzymywania linalolu, opracowana przez firmę Renessenz, zostanie dokładnie omówiona w rozdziale 5.4. Natomiast geraniol uzyskiwany jest w wyniku reakcji transestryfikacji w celu otrzymania estru linalylu i późniejszej izomeryzacji wspomnianego związku do estrów geraniolu i nerolu [138]. W pierwszym etapie, w wyniku reakcji transestryfikacji pomiędzy boranem triizobutylovym i linalolem, tworzony jest boran diizobutylolinalylowy (rys. 71).



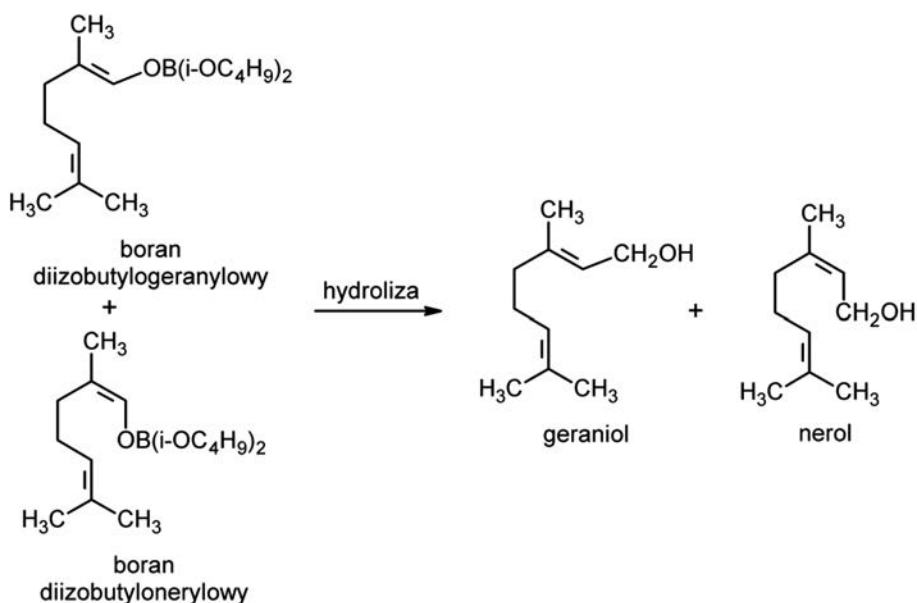
Rys. 71. Reakcja transestryfikacji linalolu z boranem triizobutylovym

Pod wpływem katalizatora wanadowego (np. ortowanadanu triheksylu) następuje izomeryzacja estru borowego linalylu do boranów diizobutylogeranylu i diizobutylonerylu (rys. 72), które następnie poddaje się reakcji hydrolizy (rys. 73).

W wyniku procesu otrzymywana jest mieszanina geraniolu i nerolu, która jest oczyszczana i wyodrębniany jest z niej w formie czystej pierwszy ze wspomnianych alkoholi terpenowych.



Rys. 72. Reakcja izomeryzacji boranu linalyłowodziobutyłowego



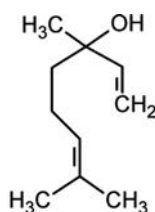
Rys. 73. Reakcja hydrolizy boranów geranyłodziobutyłowych i neryłodziobutyłowego

4.4. Linalol

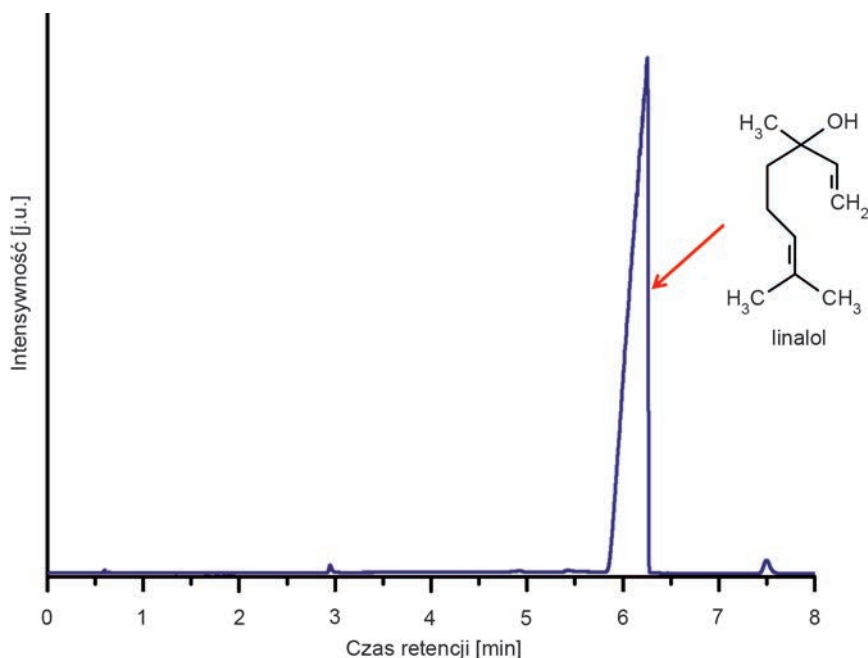
Linalol (rys. 74) jest jednym z najbardziej interesujących alkoholi terpenowych, jakie występują w naturze. Ma on przyjemny kwiatowy zapach z nutką cytrynową i lekko terpenową. Zapach jest trwały przez około 12 godzin.

W surowcach roślinnych można go znaleźć zarówno w stanie wolnym, jak i bardzo często w formie estrów (w ponad 200 różnych roślinach). Jest składnikiem m.in. olejku otrzymywanego z brazylijskiego drzewa różanego (stanowi tam nawet 90% zawartości wszystkich składników) oraz uzyskiwanego z kolendry (70%), geranium,

bergamotki i ylang-ylang (inna nazwa jagodlin wonny). Natomiast w niewielkich ilościach znajduje się również w olejku cytrynowym i innych olejkach kwiatowych. Przykładowy chromatogram linalolu zaprezentowano na rys. 75.



Rys. 74. Wzór strukturalny linalolu



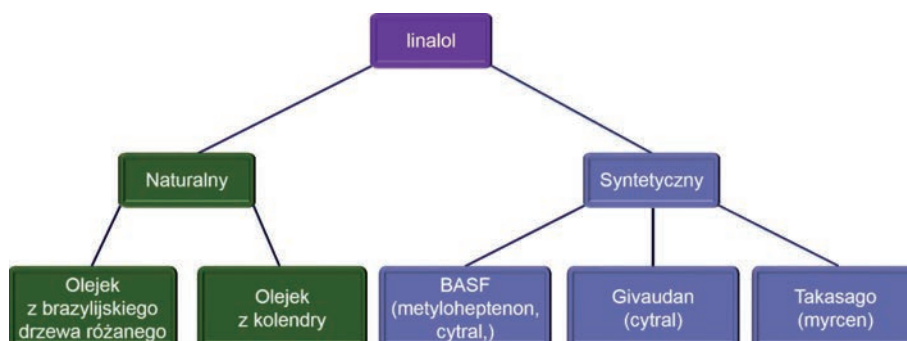
Rys. 75. Przykładowy chromatogram dla linalolu

Zainteresowanie tym związkiem jest bardzo duże. Ze względu na swoją budowę strukturalną może być związkiem wyjściowym w syntezie innych połączeń terpenowych, wśród których można wymienić terpineol, geraniol i cytral. Taką też rolę pełni w przyrodzie jako związek uczestniczący w biosyntezie innych terpenoidów. Ponadto stosowany może być również przy produkcji cytronelolu, witaminy A i innych seskwiterpenów [139].

Czysty linalol znajduje zastosowanie w dużych ilościach w mydłach i detergentach. Zawdzięcza to wysokiej stabilności w różnych produktach oraz temu, że nie ulega zabarwieniom. Dodatkowo jego łagodny charakter zapachu i świeżość mają znaczenie w przypadku kompozycji zapachowych bazujących na związkach syntetycznych, nadając im wrażenie naturalności. Z tego też powodu linalol stosowany jest w szerokim zakresie w rozmaitych zapachach kwiatowych, ale również i niekwiatowych wyrobach perfumeryjnych.

Natomiast wśród estrów linalolu największe znaczenie ma octan linalylu. Jest on składnikiem wielu olejków eterycznych, wśród których należy wymienić otrzymany z bergamotki petitgrain. Podobnie jak czysty alkohol terpenowy stosowany jest w dużych ilościach w mydłach i detergentach, włącznie z produktami o wysokiej alkaliczności.

Linalol wytwarzany jest wieloma metodami. Stosuje się w nich zarówno związki chemiczne pochodzące z przeróbki ropy naftowej oraz gazu ziemnego, jak i te wydobywane z surowców naturalnych (rys. 76).



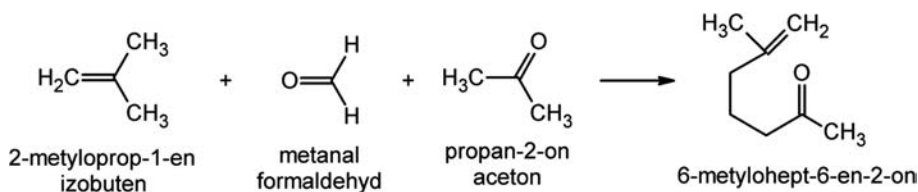
Rys. 76. Źródła przemysłowego pozyskiwania linalolu

Czysty linalol może być otrzymywany w wyniku frakcjonowanej destylacji olejków z brazylijskiego drzewa różanego lub z kolendry. Wśród tych dwóch najpopularniejszych surowców pochodzenia naturalnego najważniejszy jest olejek z drzewa różanego z Brazylii.

Wśród producentów linalolu (naturalnego i syntetycznego) można wymienić firmy: BASF (Niemcy), Renessenz, Prinova (Stany Zjednoczone), DSM Nutritional (Dania) i Takasago (Japonia) [140].

4.4.1. Otrzymywanie linalolu – BASF

Jest to jedna ze starszych technologii otrzymywania linalolu. Koncern BASF wytwarza linalol w oparciu o metyloheptenon (a dokładnie 6-metylohept-5-en-2-on). W pierwszej kolejności otrzymywany jest jednak jego izomer, a mianowicie 6-metylohept-6-en-2-on. Jest to proces jednoetapowy. Surowcami są izobuten, formaldehyd oraz aceton (rys. 77). Proces prowadzony jest w temperaturze 250°C pod ciśnieniem około 150 barów [39].

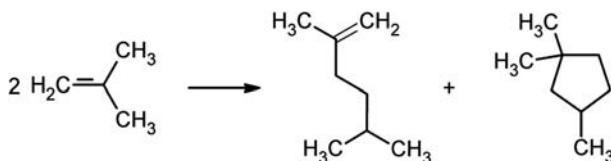


Rys. 77. Reakcja otrzymywania metyloheptenonu

W podanych warunkach ciśnienia i temperatury trzy stosowane związki mogą reagować nie tylko do metyloheptenonu, ale również pomiędzy sobą, tworząc różnego rodzaju połączenia chemiczne. Są to zarówno związki o małej masie cząsteczkowej, jak i ugrupowania wielocząsteczkowe. I tak na przykład formaldehyd ulega reakcji Cannizzaro (rys. 78), natomiast cząsteczki izobutenu reagując umożliwiają otrzymanie dimetyloheksenu i trimetylocyklopentanu (rys. 79).

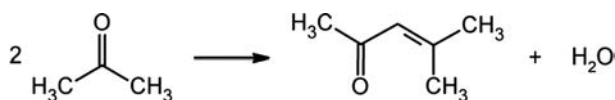


Rys. 78. Reakcja Cannizzaro

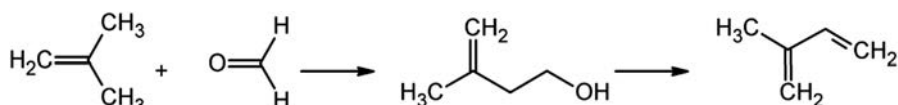


Rys. 79. Reakcja dimeryzacji izobutenu

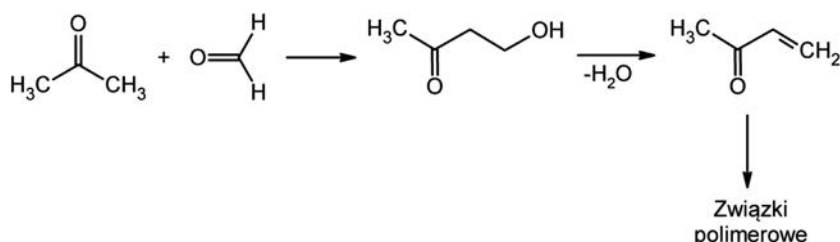
Pozostałymi reakcjami są tworzenie: tlenku mezytylu (z acetonu, rys. 80), 3-metylobut-3-en-1-ol, a finalnie, w wyniku jego odwodnienia, izoprenu (z izobutenu i formaldehydu, rys. 81) czy też powstawanie ketobutanolu, przekształcającego się z łatwością do metylowinyloketonu (w reakcji acetonu i formaldehydu, rys. 82).



Rys. 80. Reakcja kondensacji acetonu



Rys. 81. Reakcja otrzymywania izoprenu z izobutenu i metanal



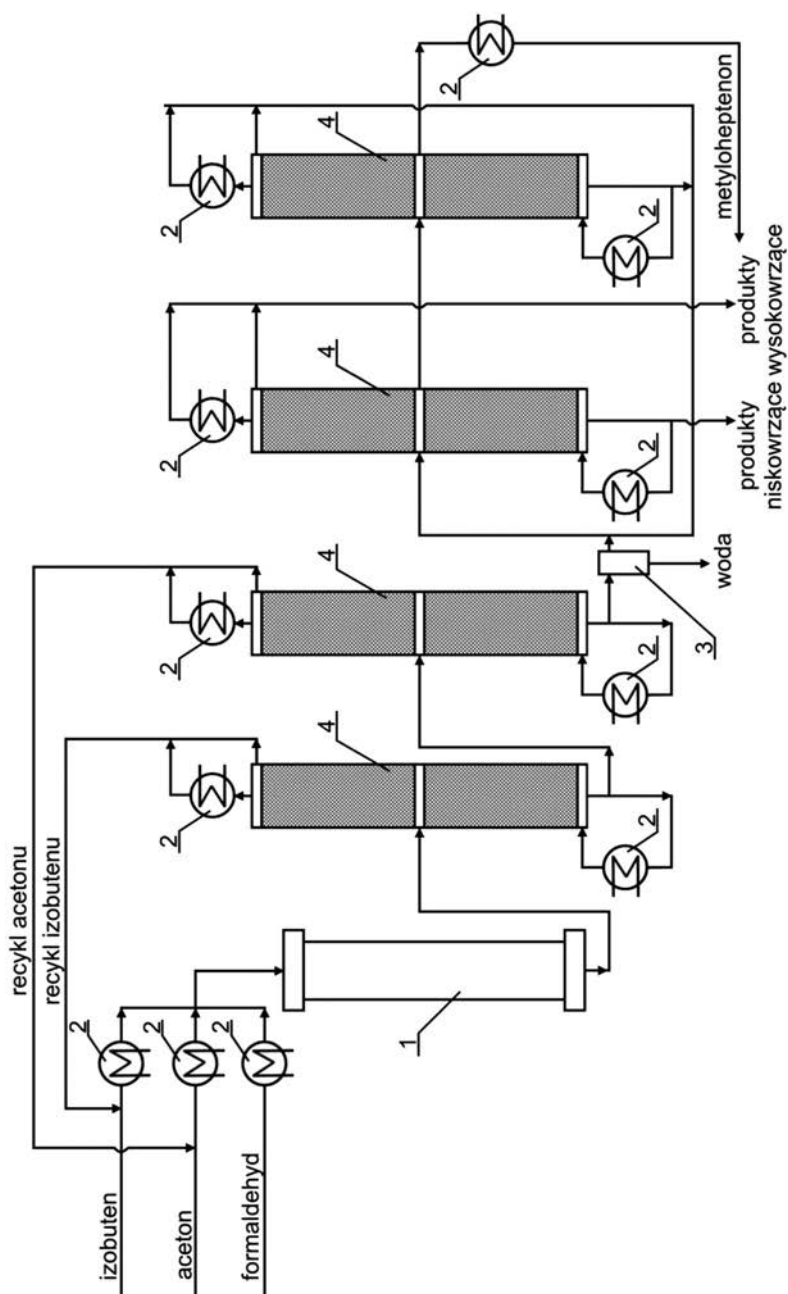
Rys. 82. Reakcja otrzymywania związków polimerycznych z acetonu i formaldehydu

Z tego też powodu nieodzowna jest precyzyjna kontrola parametrów prowadzenia procesu tworzenia metyloheptenonu, która ogranicza zachodzenie niekorzystnych reakcji (oczywiście nie całkowicie). Schemat procesu otrzymywania metyloheptenonu zaprezentowano na rys. 83.

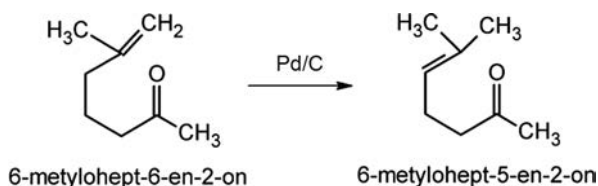
Izobuten, aceton oraz wodny roztwór formaldehydu są oddzielnie wstępnie ogrzewane (2) do pożądanej temperatury, a następnie kierowane do przestrzeni reaktora wysokociśnieniowego (1). Po opuszczeniu przestrzeni reakcyjnej ze strumienia produktów i nieprzereagowanych substratów oddestylowywane są w kolumnach ciśnieniowych (4) izobuten oraz aceton, które zawracane są do procesu. Pozostałe składniki mieszaniny poreakcyjnej są oddzielane przez destylację prowadzoną w kilku kolumnach (4). W pierwszej kolejności wyodrębniane są niskowrzące produkty uboczne reakcji, a następnie wyżej wrzące. Na końcu otrzymywany jest czysty 6-metylohept-6-en-2-on.

W kolejnym etapie 6-metylohept-6-en-2-on poddawany jest reakcji izomeryzacji do 6-metylohept-5-en-2-onu (rys. 84).

Proces prowadzony jest w temperaturze 150°C pod ciśnieniem atmosferycznym przez cztery godziny. Katalizatorem reakcji izomeryzacji jest chlorek palladu (II) [141]. Podobnie jak w poprzednim przypadku mieszanina poreakcyjna kierowana jest do układu destylacyjnego w celu wydzielenia czystego 6-metylohept-5-en-2-onu.

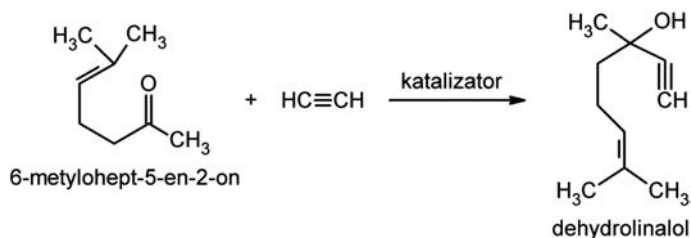


Rys. 83. Schemat otrzymywania metyloheptenonu: 1 – reaktor wysokociśnieniowy, 2 – wymienniki ciepła, 3 – kolumny destylacyjne [39]



Rys. 84. Reakcja otrzymywania 6-metylohept-5-en-2-onu

Bezpośrednim prekursorem przy otrzymywaniu linalolu jest dehydrolinalol. Jedną z metod jego otrzymywania (zaproponowaną przez koncern DSM) została zaprezentowana w rozdziale 5.1, dotyczącym produkcji cytralu w oparciu o wyżej wymieniony związek. Technologia zaproponowana przez BASF bazuje również na reakcji 6-metylohept-5-en-2-onu z acetylenem (rys. 85).



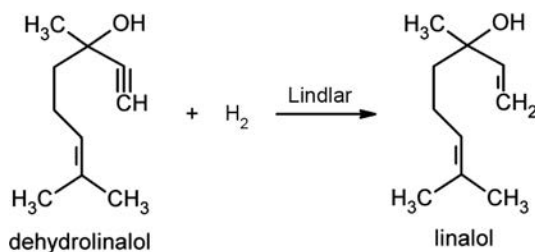
Rys. 85. Reakcja otrzymywania dehydrolinalolu

Podobnie jak w przypadku otrzymywania dehydrolinalolu przez koncern DSM (rozdział 5.1), również BASF stosuje jako katalizator w procesie żywej jonowymiennej o właściwościach zasadowych oraz roztwór acetyleny w amoniaku [142]. Również sposób przygotowania katalizatora do pracy jest identyczny. W pierwszej kolejności jest on przemiany wodorotlenkiem sodu, następnie wodą do pH neutralnego, a później metanolem (w celu usunięcia pozostałości wody – poniżej 0,1% mas.). Proces otrzymywania dehydrolinalolu prowadzony jest w reaktorze rurowym pod ciśnieniem około 25 barów w temperaturze 40°C. Mieszanina poreakcyjna poddawana jest destylacji. Wydzielany w jej trakcie aceton jest powtórnie stosowany w procesie. Po pewnym czasie katalizator ulega dezaktywacji. W celu przywrócenia mu początkowej aktywności wykonuje się podobne czynności jak przy jego pierwszym zastosowaniu.

Ostatnim etapem w technologii otrzymywania linalolu, realizowanej przez koncern BASF, jest uwodornienie dehydrolinalolu (rys. 86), prowadzone w obecności katalizatora typu Lindlara (pallad na nośniku, częściowo zdezaktywowany ołowiem).

Proces prowadzony jest w sposób dwustopniowy. Do pierwszego reaktora rurowego, ogrzewanego do 80°C, wprowadzany jest dehydrolinalol i wodór pod ciśnieniem około 1,2 bara, następnie mieszanina zawierająca około 15% nieprzereagowa-

nego surowca kierowana jest do kolejnego układu reakcyjnego. W drugim etapie również w temperaturze 80°C i pod ciśnieniem cząstkowym wodoru wynoszącym 0,1 bara (wodór zostaje częściowo zastąpiony gazem obojętnym) następuje uwodornienie pozostałego dehydrolinalolu. Zastosowanie powyższego rozwiązania umożliwia całkowite przereagowanie surowca wyjściowego. Selektywność otrzymywania linalolu w procesie uwodornienia osiąga wartość 99,5% [143, 144].



Rys. 86. Reakcja otrzymywania linalolu

Alternatywną metodą otrzymywania linalolu, zaproponowaną przez koncern BASF, jest izomeryzacja mieszaniny geraniolu i nerolu [145]. W tym rozwiązaniu stosowany może być zarówno czysty geraniol [146], jego mieszanina z nerolem [147], jak też, co jest najbardziej istotne, frakcja pochodząca bezpośrednio z uwodornienia cytralu do powyższych alkoholi, która oprócz nich może zawierać przede wszystkim cytronelol (rozdział 5.6) [148]. Niezależnie od rodzaju surowca zastosowanego do izomeryzacji, przekształcenie do linalolu zachodzi w obecności katalizatora wolframowego. Proces prowadzony jest metodą ciągłą bez udziału rozpuszczalnika w układzie homogenicznym w temperaturze 160°C pod obniżonym ciśnieniem (około 130 milibarów) w reaktorze przypominającym kolumnę destylacyjną. Od dołu kolumny wprowadzana jest mieszanina geraniol/nerol, która ulega reakcji izomeryzacji do linalolu. Wytworzony produkt jest w sposób ciągły oddestylowywany z mieszaniny reakcyjnej (jeśli jego zawartość w fazie ciekłej osiągnie wartość 8%). Jednocześnie z identyczną szybkością w miejsce usuniętego linalolu wprowadzany jest surowiec. Powstające w reakcji cytronelol i inne związki uboczne pozostają w fazie ciekłej i nie są usuwane z fazy ciekłej. Te pozostałości destylacyjne mogą być stosowane jako surowiec w procesie otrzymywania np. tetrahydrogeraniolu (rozdział 5.9).

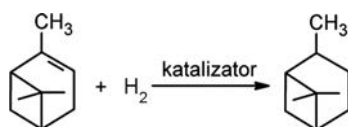
4.4.2. Otrzymywanie linalolu – Renessenz

Proces wytwarzania linalolu, realizowany przez koncern Renessenz (dawniej SCM Corporation), jest częścią większej technologii, umożliwiającej w oparciu o związek pochodzenia naturalnego, jakim jest α -pinen, otrzymywanie innych uży-

tecznych substancji zapachowych [149]. Renessenz to firma z ponadstuletnią historią. Wraz z firmą Prinova należą do Holdingu Prinova. Holding ten został przejęty przez Symrise za kwotę 397 milionów dolarów od kanadyjskiej firmy TorQuest Partners. Renessenz jest jednym z liderów w produkcji związków zapachowych (dla przemysłu kosmetycznego i spożywczego), otrzymywanych na bazie terpenów. Instalacje produkcyjne znajdują się w Jacksonville Plant w Jacksonville (Floryda) i Colonels Island Plant w Brunswiku (Georgia). Związki terpenowe stosowane w produkcji otrzymywane są z surowców naturalnych.

Wśród tych związków należy wymienić chociażby Ebanol® czy też geraniol, którego metoda otrzymywania została zaprezentowana w rozdziale 5.3. Prekursorem służącym do uzyskania wspomnianego alkoholu terpenowego jest linalol.

Technologia wytwarzania linalolu jest wieloetapowa. W pierwszym etapie α -pinen, wyodrębniony np. z tzw. terpentyny siarczanowej, poddaje się procesowi uwodornienia (rys. 87).



Rys. 87. Reakcja uwodornienia α -pinenu do pinanu

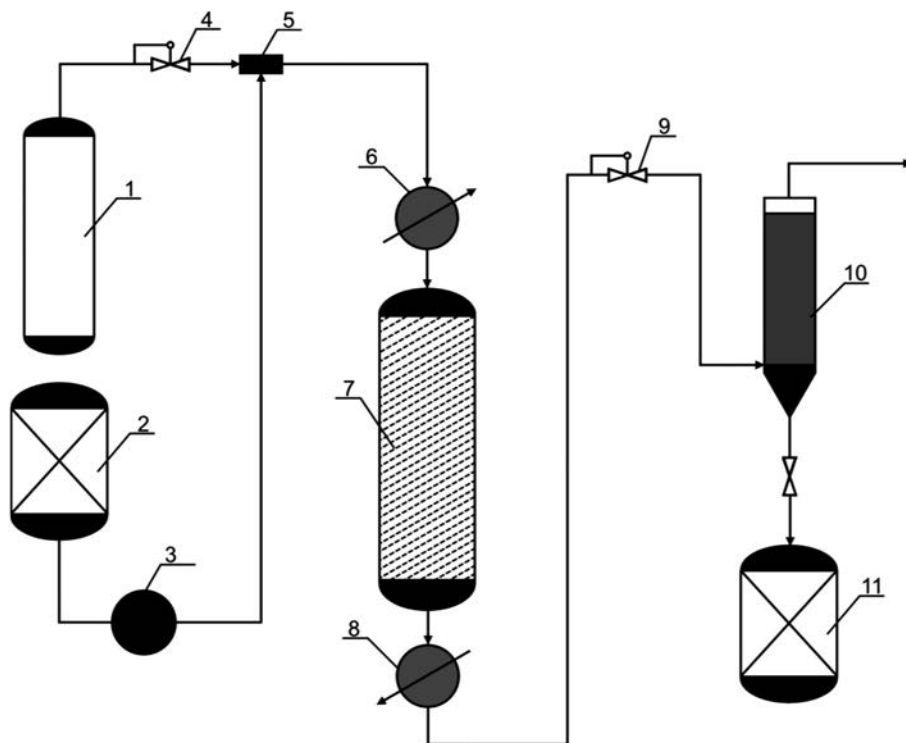
Uwodornienie prowadzone jest w temperaturze około 50°C pod ciśnieniem 150 barów w obecności katalizatora niklowego (w nowszej wersji rutenowego) [150].

Typowy schemat dla procesu uwodornienia pinenu do pinanu przedstawiono na rys. 88. Wodór ze zbiornika magazynowego (1) przez zawór kontrolny (4) dostarczany jest do mieszalnika (5), do którego przy użyciu pompy (3) wprowadzany jest również surowy α -pinen, zawierający poniżej 5 ppm zanieczyszczeń związkami siarki (2). Otrzymana mieszanina przepływa przez reaktor (7), w którym znajduje się katalizator. Temperatura panująca w przestrzeni reakcyjnej kontrolowana jest przez dwa wymienniki ciepła, znajdujące się przed (6) i za (8) reaktorem. Następnie mieszanina poreakcyjna jest rozprężana do ciśnienia atmosferycznego (9) i kierowana do separatora (10) oddzielającego fazę gazową (zawracaną w razie potrzeby do procesu) od ciekłej, zawierającej główny produkt reakcji (cis-pinan) oraz niewielkie ilości nieprzereagowanego α -pinenu i ubocznego związku powstającego w trakcie uwodornienia (trans-pinan), które magazynowane są w zbiorniku (11).

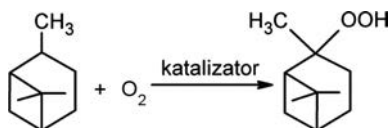
Stopień konwersji α -pinenu wynosi 99%, a główny produkt cis-pinan wytwarzany jest z 99-procentową selektywnością.

W kolejnym etapie mieszanina pinanów (głównie cis i znikome ilości trans) utleniana jest do wodoronadtlenków (rys. 89). Reakcja zachodzi w temperaturze 70°C, a katalizowana jest katalizatorem kobaltowym. Oprócz dwóch wspomnia-

nych związków otrzymywana jest duża ilość produktów ubocznych utleniania. Z mieszaniny poreakcyjnej wydzielamy wodoronadtlenek 2-pinanu [152].



Rys. 88. Schemat uwodornienia α -pinenu: 1 – zbiornik wodoru, 2 – zbiornik α -pinenu, 3 – pompa, 4 i 9 – zawory kontrolne, 5 – mieszalnik, 6 i 8 – wymienniki ciepła, 10 – separator, 11 – zbiornik pinanu [151]



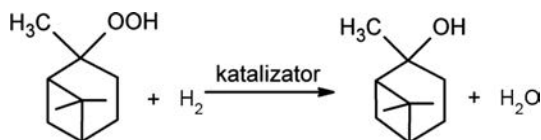
Rys. 89. Utlenianie pinanu

Wodoronadtlenek ten jest rozkładany w procesie redukcji (rys. 90), prowadzonym w 50°C w obecności katalizatora palladowego na nośniku (Pd/C) [153].

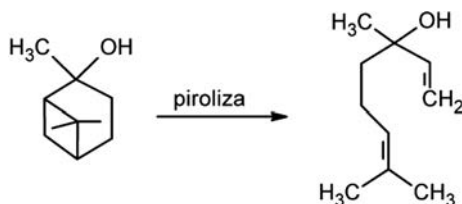
Produktem reakcji rozkładu jest pinan-2ol, który w ostatnim etapie kierujemy do procesu pirolizy (rys. 91), w którym otrzymujemy jako produkt główny linalol.

Proces pirolizy, zależnie od wariantu, prowadzony jest w zakresie temperatur od 450°C do 600°C . Temperatura oraz geometria zastosowanego reaktora wpływa-

ją na rodzaj otrzymanych produktów ubocznych (m.in. cyklopentanolu, zwanych inaczej plinolami) [152].



Rys. 90. Redukcja wodoronadtlenku pinanu

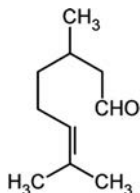


Rys. 91. Reakcja otrzymywania linalolu

Całkowita wydajność procesu otrzymywania linalolu z α -pinenu wynosi około 30% (należy pamiętać o dużej gamie rozmaitych związków niepożądanych, tworzonych na wszystkich etapach, począwszy od utleniania mieszaniny pinanów).

4.5. Cytronelal

Cytronelal – nazwa systematyczna 3,7-dimetylo-6-oktenal (rys. 92). Występuje on w dwóch odmianach izomerycznych jako (R)-cytronelal i (S)-cytronelal. Jest głównym składnikiem olejków: cytronelowego (*Cymbopogon nardus*, 40-50%), z eukaliptusa cytrynowego (*Eucalyptus citriodora*, około 85%) i balsamu cytrynowego (*Melissa officinalis*, około 35%), skąd pozyskiwany jest w wyniku destylacji z parą wodną czy też metodami ekstrakcyjnymi [154]. Obecność cytronelalu potwierdzono w ponad 50 innych olejkach eterycznych, ale również można go znaleźć w pomidorach czy też kardamonie. Omawiany związek ma również właściwości



Rys. 92. Wzór strukturalny cytronelalu

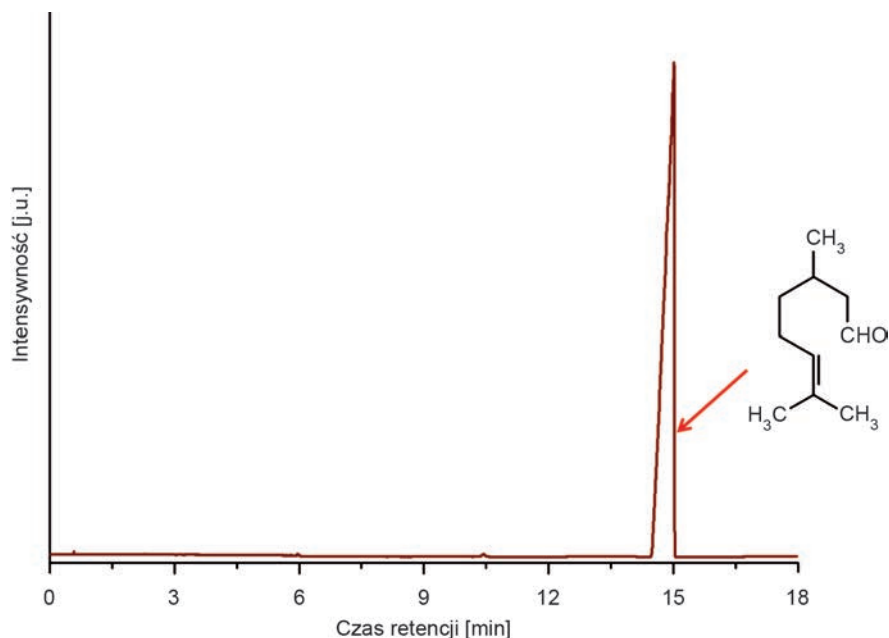
odstraszające owady, zwłaszcza wysoką efektywność wykazuje w odstraszaniu komarów (może znajdować zastosowanie w produkcji różnego rodzaju repelentów), a także przeciwgrzybiczne [155].

Cytronelal, którego chromatogram zaprezentowano na rys. 93, ma intensywny cytrusowy zapach, podobny do cytralu, chociaż mniej słodki i owocowy w porównaniu z nim.

Trwałość zapachu wynosi ponad 48 godzin, zatem pachnie dłużej niż cytral. Znajduje zastosowanie jako składnik kompozycji zapachowych, przede wszystkim o charakterze cytrusowym [25]. Syntetyczny cytronelal praktycznie w niczym nie ustępuje swojemu odpowiednikowi naturalnemu, pozyskanemu np. z olejku cytronelowego, stąd też może być jego zamiennikiem. Zalecana zawartość cytronelalu w koncentracie zapachowym waha się od 1 do 3%.

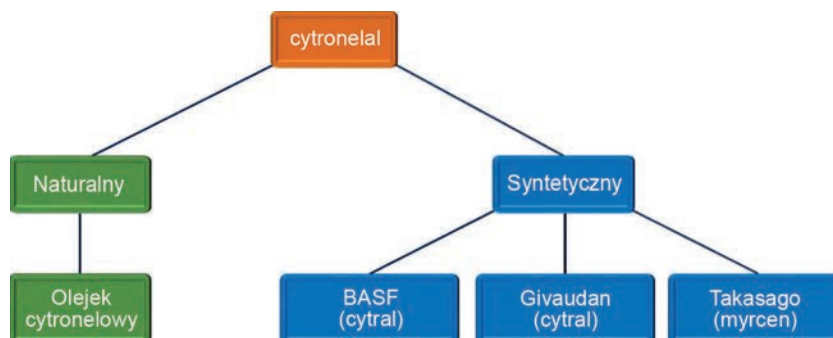
Zastosowanie cytronelalu w produktach spożywczych jest raczej marginalne (poniżej 10 ppm w produkcie), co w głównej mierze wynika z niestabilności powyższego związku.

Cytronelal jest również wartościowym związkiem wyjściowym, stosowanym w różnych technologiach, do otrzymywania innych substancji zapachowych, wśród których można wymienić: hydroksycytronelal, dimetylooktanal, geranonitryl i cytronelylonitryl.



Rys. 93. Przykładowy chromatogram cytronelalu

Obecnie na rynku dostępny jest cytronelal pochodzenia naturalnego, a także syntetycznego (rys. 94). Wytwarzany jest zarówno czysty (R)-cytronelal, jak również mieszanina izomeryczna (R + S). Wśród producentów i dystrybutorów tego związku można wyróżnić m.in. koncern BASF (Niemcy), Robertet (Francja), Takasago (Japonia) czy też Vigon International i Penta International (oba ze Stanów Zjednoczonych) [156].

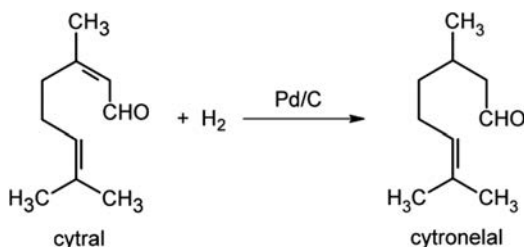


Rys. 94. Wybrane przemysłowe metody otrzymywania cytronelalu

Do głównych producentów cytronelalu syntetycznego, którego rynek w porównaniu z naturalnym jest relatywnie mały, zalicza się koncern BASF. Związek ten otrzymywany jest przez wymieniony koncern z cytralu w ramach tzw. strategii Verbund (podobnie jak wiele innych związków zapachowych w koncernie BASF).

4.5.1. Otrzymywanie cytronelalu – BASF

Jak wspomniano, surowcem wyjściowym jest cytral produkowany w dużych ilościach przez koncern z Ludwigshafen. Trudność w prowadzeniu wspomnianego procesu wynika z obecności dwóch wiązań podwójnych węgiel-węgiel oraz grupy funkcyjnej (karbonylowej). Stąd też należy zastosować umiarkowane warunki w procesie uwodornienia, aby ograniczyć potencjalnie możliwe całkowite uwodor-

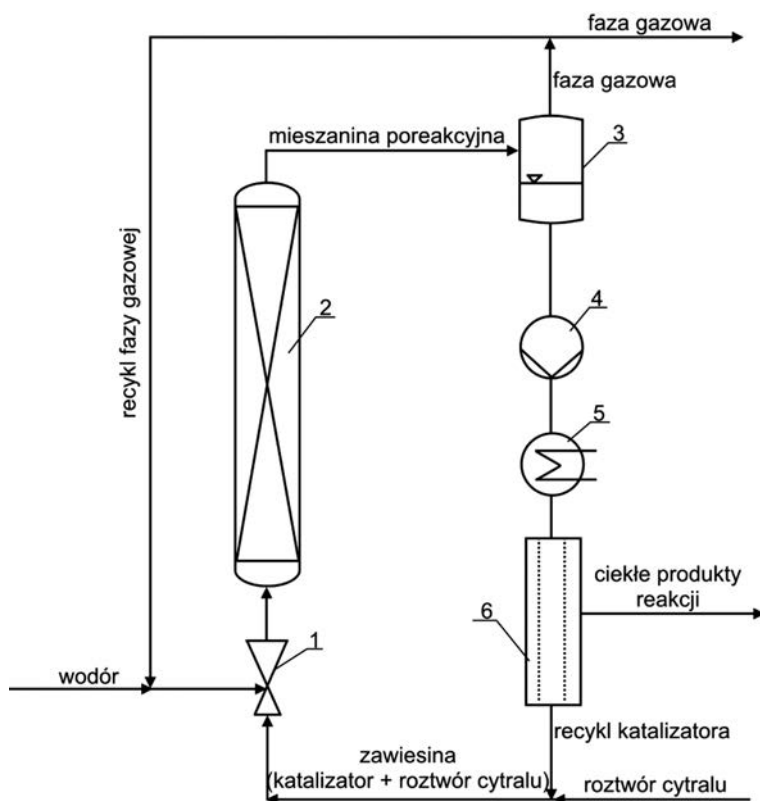


Rys. 95. Reakcja uwodornienia cytralu do cytronelalu

nienie powyższego związku. W toku badań przeprowadzonych przez koncern BASF okazało się, że efektywnym układem katalitycznym, który może znaleźć zastosowanie w rozważanym procesie, jest pallad naniesiony na węgiel aktywny. Uwodornieniu poddawana jest mieszanina geranialu i neralu (rys. 95).

Proces uwodornienia może być prowadzony w reaktorze zbiornikowym lub przepływowym. W produkcji cytronelalu drugi sposób realizacji jest efektywniejszy. Przykładowy schemat instalacji do procesu uwodornienia cytralu zaprezentowano na rys. 96.

W pierwszej kolejności tworzona jest zawiesina katalizatora w roztworze zawierającym: cytral (70%mas.), metanol (27%mas.) oraz trimetyloaminę (3%mas.). Powstała zawiesina mieszana jest w dyszy mieszającej (1) z wodorem i kierowana do reaktora uwodornienia (2) pracującego w temperaturze 70°C pod ciśnieniem ośmiu barów.



Rys. 96. Schemat instalacji uwodornienia cytralu do cytronelalu: 1 – dysza mieszająca, 2 – reaktor z wypełnieniem, 3 – separator, 4 – pompa, 5 – wymiennik ciepła, 6 – filtr typu cross-flow [157]

Po opuszczeniu reaktora mieszanina poreakcyjna przesyłana jest do separatora (3), mającego za zadanie oddzielenie fazy gazowej od zawiesiny zawierającej układ katalityczny. Część fazy gazowej zawracana jest do procesu uwodornienia w celu zapobieżenia reakcjom niepożądanym, natomiast pozostałą usuwa się z układu. Zawiesina, składająca się z katalizatora oraz substancji ciekłych i pozbawiona produktów gazowych, przy użyciu pompy (4) kierowana jest do wymiennika ciepła (5) w celu podgrzania do pożądanej temperatury, a następnie poddawana jest filtracji z zastosowaniem filtrów typu cross-flow (6).

Po oddzieleniu katalizator dodawany jest do świeżej porcji roztworu cytralu i jest zawracany w ten sposób powtórnie do reakcji [157, 158]. Otrzymaną mieszaninę substancji ciekłych poddaje się destylacji frakcjonowanej.

Cytronelal otrzymywany jest w tym procesie z selektywnością 95% przy prawie całkowitym przereagowaniu cytralu (99,5%).

4.5.2. Otrzymywanie cytronelalu – Givaudan

Również koncern Givaudan wytwarza cytronelal w oparciu o uwodornienie cytralu. Podobnie jak w przypadku opisanego wyżej rozwiązania technologicznego, opracowanego przez firmę BASF, katalizatorem stosowanym w reakcji uwodornienia jest pallad naniesiony na węgiel aktywny. Natomiast sam proces realizowany jest w temperaturze 40-50°C pod ciśnieniem trzech barów w środowisku zasadowym (dodatek węglanu amonu) [159].

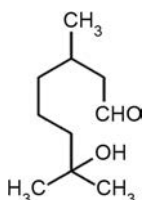
4.5.3. Otrzymywanie cytronelalu – Takasago

Trzecim znanym producentem cytronelalu jest koncern Takasago, wytwarzający jeden z izomerów tego związku, a mianowicie (R)-cytronelal. Jest on bowiem jednym ze związków pośrednich w technologii otrzymywania jednej z najważniejszych substancji zapachowej produkowanej przez ten koncern, czyli l-mentolu. Dokładną metodę przemysłowego otrzymywania (R)-cytronelalu opisano w rozdziale 4.2 dotyczącym l-mentolu.

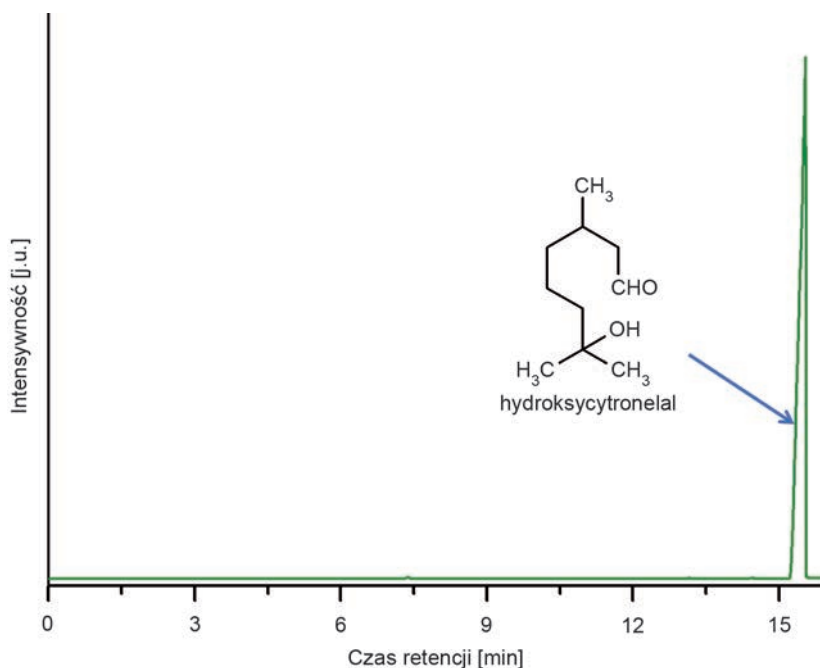
4.6. Hydroksycytronelal

Kolejnym związkiem otrzymywanym na bazie cytralu jest hydroksycytronelal (rys. 97) – nazwa systematyczna 7-hydroksy-3,7-dimetyloktanal. Aldehyd ten ma zapach przypominający konwalię majową.

Trwałość zapachu hydroksycytronelalu określana jest na 218 godzin. Jest związkiem występującym w przyrodzie (na rys. 98 zaprezentowano przykładowy chromatogram tego aldehydu terpenowego).



Rys. 97. Wzór strukturalny hydroksycytronelalu



Rys. 98. Przykładowy chromatogram hydroksycytronelalu

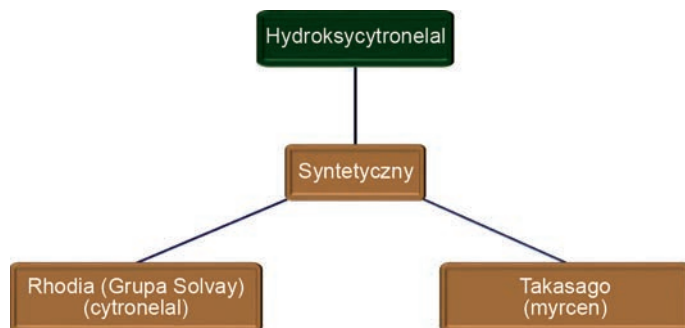
Jest on składnikiem olejków: limetkowego, ze słodkich pomarańczy, petitgrain, mandarynkowego, z drzewa sandałowego oraz z ylang-ylang (jagodlin wonny). Związek ten znalazł zastosowanie w wielu produktach kosmetycznych i chemii gospodarczej, wśród których można wymienić mydła, szampony, detergenty, wyroby perfumeryjne oraz preparaty do czyszczenia i konserwacji powierzchni. Hydroksycytronelal jest związkiem o niskiej stabilności na wysokie i niskie pH. Często przekształcany jest do bardziej stabilnych związków, jakimi są acetale, np. acetal dimetylowi.

W wyrobach perfumeryjnych hydroksycytronelal można znaleźć np. w wodach kolońskich (w połączeniu z nutami cytrusowymi charakterystycznymi dla tego typu produktów), a także w wodach toaletowych i perfumach o charakterze orientalnym.

Aldehyd ten jest zaliczany przez IFRA do tzw. potencjalnych alergenów i w zależności od kategorii produktu, w którym znajduje zastosowanie, jego ilość podlega ścisłym ograniczeniom do odpowiednich poziomów [160].

Maksymalna zawartość hydroksycytronelalu jest uzależniona od rodzaju produktu, w którym ma zastosowanie. W detergentach do prania wynosi ona maksymalnie 70 ppm, a w płynach do zmiękczenia tkanin jest to również 70 ppm. Większa zawartość dopuszczalna jest w produktach do mycia naczyń (90 ppm), a najmniejsza (10 ppm) w preparatach do czyszczenia toalet i innych powierzchni.

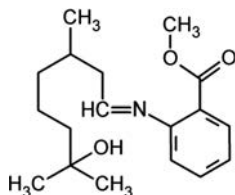
Hydroksycytronelal wytwarzany jest na drodze syntezy chemicznej w ilości około 1000 t/rok. Cena oscyluje między 7 a 12 dolarami za 1 kg. Na rysunku 99 zaprezentowano wybrane technologiczne metody otrzymywania tego związku.



Rys. 99. Wybrane przemysłowe metody otrzymywania hydroksycytronelalu

W handlu hydroksycytronelal dostępny jest pod wieloma nazwami handlowymi, wśród których wymienić można chociażby takie jak: Anthosal, Centaflor, Cyclalia, Cycilia, Cyclosia® Base, Cyclodor, Fixonal, Cyclohydronal, Fixol oraz l-Laurinal.

Aldehyd ten jest stosowany również w celu otrzymania najpopularniejszej zasady Schiffa, jaką jest Aurantiol® (rys. 100).



Rys. 100. Wzór strukturalny Aurantiolu®

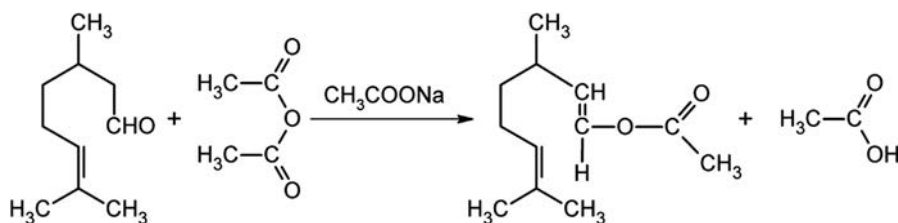
Producentami i dystrybutorami hydroksycytronelalu są m.in.: BASF (Niemcy), Firmenich (Szwajcaria), Takasago (Japonia), Penta International (Stany Zjednoczone) oraz wiele innych mniej znanych firm [161].

Związkiem wyjściowym, stosowanym przy otrzymywaniu hydroksycytronelalu, jest cytronelal. Bezpośrednia reakcja hydratacji cytronelalu do hydroksycytronelalu nie jest możliwa. Spowodowane jest to konkurencyjną reakcją, w wyniku której otrzymywany jest izopulegol (prekursor mentolu). W celu zapobieżenia tej niepożądananej reakcji w pierwszej kolejności należy zabezpieczyć grupę aldehydową.

4.6.1. Otrzymywanie hydroksycytronelalu – Rhodia (Grupa Solvay)

Jedną z technologii otrzymywania hydroksycytronelalu jest ta opracowana przez firmę Rhodia, wchodzącą w skład koncernu Solvay. Związkiem wyjściowym jest cytronelal. Proces jest trzyetapowy.

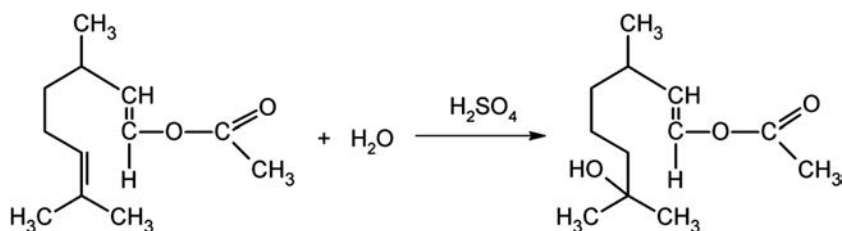
W pierwszej kolejności zabezpieczana jest grupa karbonylowa. W tym celu aldehyd poddaje się reakcji z bezwodnikiem octowym w celu wytworzenia enolowej formy estru (rys. 101).



Rys. 101. Reakcja tworzenia enolowej formy estru cytronelowego

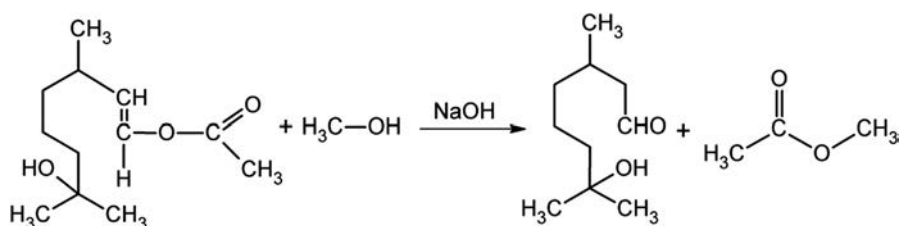
Proces prowadzony jest w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej w obecności octanu sodu. Powstający w reakcji kwas octowy może powodować cyklizację zarówno cytronelalu (do izopulegolu), jak i wytworzonego monoestru kwasu octowego. W związku z tym jest on sukcesywnie usuwany ze środowiska reakcji. Ponieważ zarówno mono-, jak i diester umożliwiają otrzymanie tego samego produktu końcowego, z ekonomicznego punktu widzenia nie ma potrzeby stosowania nadmiaru bezwodnika octowego [162]. Otrzymana mieszanina poddawana jest destylacji frakcjonowanej w celu otrzymania czystej formy enolowej octanu cytronelolu.

W kolejnym etapie (rys. 102) następuje przyłączenie cząsteczki wody do wiązania podwójnego z wytworzeniem hydroksyestru uzyskanego w poprzedniej reakcji. Proces hydratacji prowadzony jest z zastosowaniem wodnego roztworu kwasu siarkowego (około 70%) w temperaturze 18°C. Stosunek zastosowanego kwasu do użytego estru jest niewiele większy od jedności. Nieprzereagowany surowiec, w ilości około 20%, zwracany jest do procesu uwodnienia. Hydroksylowa forma estru kwasu octowego wytwarzana jest z wydajnością 75% w odniesieniu do przereagowanego związku wyjściowego [163].



Rys. 102. Reakcja hydratacji enolowej formy estru cytronelowego

W ostatnim etapie następuje usunięcie grupy funkcyjnej zabezpieczającej grupę karbonylową (rys. 103).



Rys. 103. Reakcja hydrolizy powstałego hydroksy estru

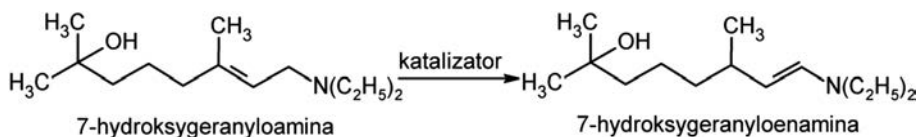
W tym celu związek otrzymany w reakcji na rys. 102 poddajemy procesowi alkoholizy, realizowanemu z zastosowaniem metanolu w środowisku zasadowym. Zastosowanie alkoholu w porównaniu z wodnymi roztworami wodorotlenków nie powoduje degradacji powstającego w reakcji hydroksycytronelalu, który jest wrażliwy na wysokie i niskie wartości pH. Reakcja prowadzona jest w temperaturze 68°C przez sześć godzin. Alkohol metylowy oddestylowywany jest z układu, a wytrącony katalizator rozpuszczany w wodzie. Po usunięciu fazy wodnej produkt reakcji ekstrahowany jest z fazy organicznej eterem izopropylowym. Hydroksycytronelal otrzymywany jest z wydajnością 97% [164].

4.6.2. Otrzymywanie hydroksycytronelalu – Takasago

Druga metoda otrzymywania hydroksycytronelalu, opracowana przez koncern Takasago, opiera się na 7-hydroksygeranyloaminie jako związku wyjściowym. Powyższa amina otrzymywana jest w reakcji myrcenu z dietyloaminą w obecności metalu alkalicznego, np. litu [165].

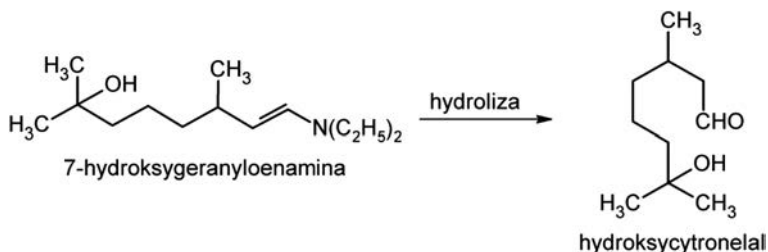
Powstała 7-hydroksygeranyloamina w kolejnym etapie w reakcji izomeryzacji przekształcana jest do 7-hydroksygeranyloenaminy (rys. 104). Proces realizowany jest w roztworze zawierającym THF jako rozpuszczalnik, fenolan sodu oraz katalizator palladowy modyfikowany trifenylfosfinami. Reakcja prowadzona jest w tempe-

raturze 150°C przez 15 godzin. W celu otrzymania hydroksycytronelalu o wysokiej czystości w pierwszej kolejności rozkładany jest katalizator w następstwie dodania do układu niewielkiej ilości wody. Mieszanina poreakcyjna poddawana jest destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w celu otrzymania 7-hydroksygeranyloenaminy. Powstała enamina wytwarzana jest z wydajnością powyżej 80% [166].



Rys. 104. Reakcja izomeryzacji 7-hydroksygeranyloaminy do 7-hydroksygeranyloenaminy

W ostatnim etapie (rys. 105) z powstałej w poprzedniej reakcji 7-hydroksygeranyloenaminy w wyniku hydrolizy otrzymywany jest hydroksycytronelal. Katalizatorem procesu jest rozcieńczony kwas mineralny, np. może to być 1 molowy kwas siarkowy. Rozcieńczony wodny roztwór katalizatora umożliwia stopniową hydrolizę enaminy i uwalnianie się do środowiska reakcji 7-hydroksycytronelalu.



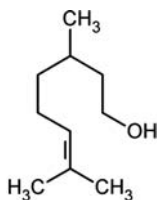
Rys. 105. Reakcja hydrolizy 7-hydroksygeranyloenaminy

4.7. Cytronelol

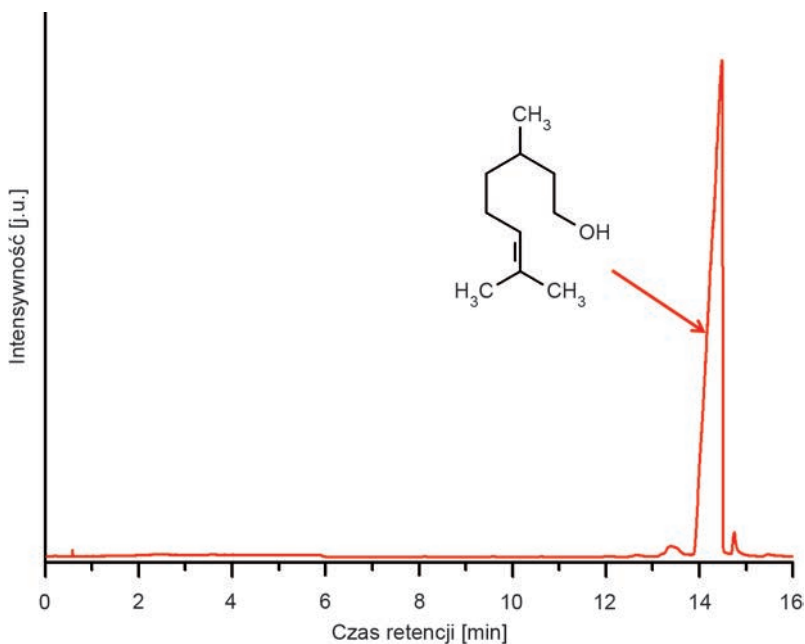
Cytronelol (rys. 106), znany pod nazwą systematyczną 3,7-dimetylokt-6-en-1-ol, jest kolejnym ważnym alkoholem monoterpenowym. Przykładowy chromatogram cytronelolu zaprezentowano na rys. 107. Alkohol ten może występować w dwóch formach izomerycznych – jako (R)-cytronelol i (S)-cytronelol. Oba związki można znaleźć w olejkach eterycznych, m.in z boronii cytrynowej (*Boronii citriodora* – około 80%), eukaliptusa cytrynowego (*Eucalyptus citriodora* – od 15 do 20%), geranium i róży (50%), drzewa sandałowego i szaławii muskatołowej [30].

Cytronelol znajduje zastosowanie w produktach kosmetycznych i spożywczych [167]. W przemyśle kosmetycznym stosowany jest w wyrobach mających świeży, długo utrzymujący się zapach różany (powyżej 48 godzin). Jest również

nieodzownym składnikiem kompozycji kwiatowych. Cytronelol charakteryzuje się wysoką stabilnością w różnych produktach kosmetycznych. Może być stosowany w ilości do 30% w koncentracie zapachowym [168].



Rys. 106. Wzór strukturalny cytronelolu

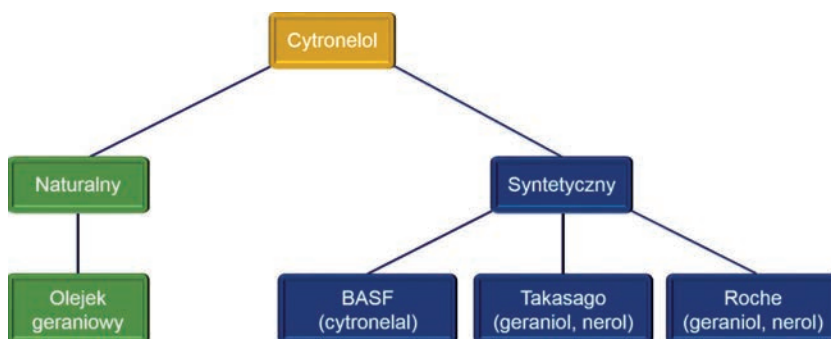


Rys. 107. Przykładowy chromatogram cytronelolu

Natomiast przez przemysł spożywczy stosowany jest jako składnik koncentratów imitujących zapachy owocowe, takie jak: cytrusowy, wiśniowy, truskawkowy, brzoskwiniowy lub tzw. miksty owocowe. W przypadku tego rodzaju produktów zalecana ilość zastosowanego cytronelolu nie powinna przekraczać 60 ppm.

Oprócz wspomnianych zastosowań cytronelolu można wymienić również użycie go w syntezie innego bardzo ważnego związku zapachowego, jakim jest tlenek różany.

Na rynku dostępny jest zarówno cytronelol pochodzenia naturalnego, jak i syntetycznego (rys. 108). Wśród producentów należy wyróżnić takie firmy jak: BASF (Niemcy), IFF i Renessenz (Stany Zjednoczone), Mane (Francja) i Takasago (Japonia) [168].

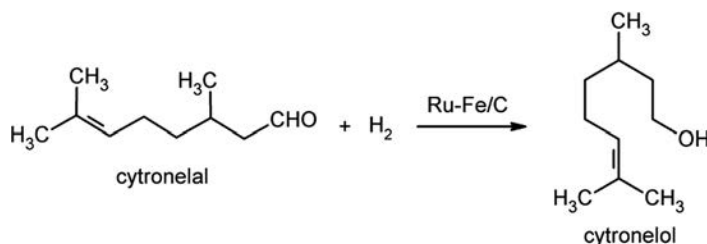


Rys. 108. Wybrane technologie otrzymywania cytronelolu

Cytronelol produkowany jest w ilości kilku tysięcy ton rocznie (między 3000 a 6000 ton). Dotyczy to zarówno samego alkoholu, jak i jego pochodnych. Cena kształtuje się na poziomie od 5 do 10 dolarów za kilogram (zależnie od stopnia czystości). W przypadku stosowania rozmaitych technologii otrzymywania cytronelolu jako produkt reakcji uzyskuje się albo mieszaninę izomerów (R)-cytronelolu i (S)-cytronelolu (zastosowanie tradycyjnych katalizatorów uwodornienia) lub też oba wspomniane związki w formie czystych odmian R i S (użycie katalizatorów chiralnych, które w sposób selektywny wytwarzają tylko jedną z form).

4.7.1. Otrzymywanie cytronelolu – BASF

Surowcem w technologii stosowanej przez koncern BASF jest w tym przypadku cytronelal, który otrzymywany jest w procesie uwodornienia cytralu (rys. 109). Nadmienić należy, że w wyniku procesu otrzymywana jest mieszanina składająca

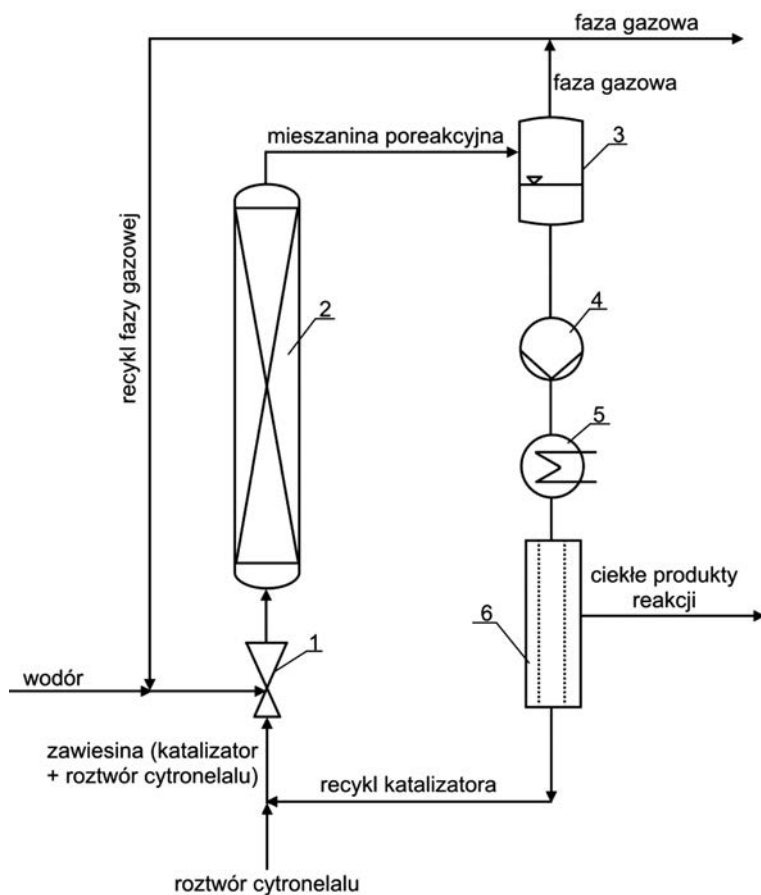


Rys. 109. Reakcja uwodornienia cytronelalu do cytronelolu

ca się z (R)-cytronelolu i (S)-cytronelolu (pierwszy ze wspomnianych wariantów realizacji procesu uzyskiwania cytronelolu).

Podobnie jak to się działo w przypadku klasycznego procesu uwodornienia cytralu do geraniolu, również tutaj stosowany jest katalizator Ru-Fe/C o identycznym składzie co poprzednio (5% rutenu i 1% żelaza na węglu aktywnym). Układ katalityczny znajduje się w zawieszinie, której składnikami są cytronelal (70%mas.), metanol (27%mas.) oraz trimetyloamina (3%mas.), zatem skład jak przy uwodornieniu cytralu, z tą tylko różnicą, że tutaj związkiem wyjściowym jest cytronelal [169, 170].

Jak można zaobserwować na rys. 110, proces realizowany jest w identycznej instalacji jak we wspomnianej technologii otrzymywania geraniolu (rozdział 5.3) czy też cytronelalu (rozdział 5.5).



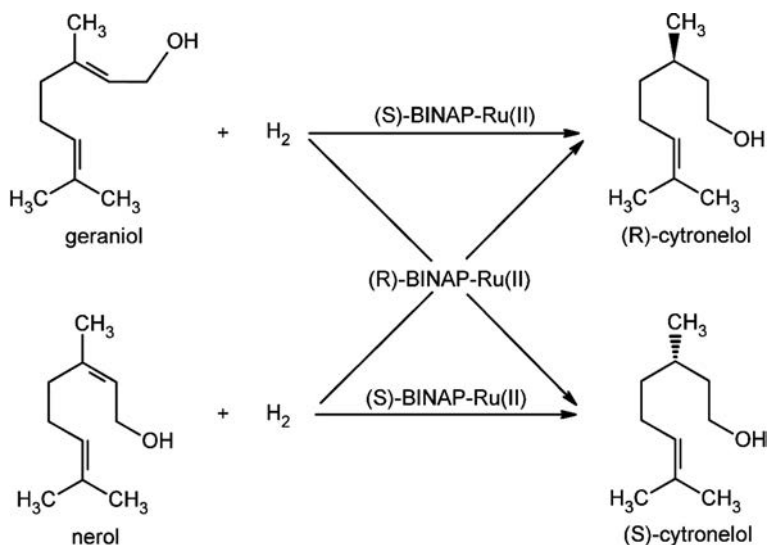
Rys. 110. Schemat otrzymywania cytronelolu: 1 – dysza mieszająca, 2 – reaktor z wypełnieniem, 3 – separator, 4 – pompa, 5 – wymiennik ciepła, 6 – filtr typu crossflow [171]

Otrzymana zawiesina wraz z wodorem wprowadzana jest w pierwszej kolejności do dyszy mieszającej (1), a następnie kierowana do reaktora uwodornienia (2), którym jest kolumna pęcherzykowa ze specjalnie zaprojektowanymi przegrodami. Proces prowadzony jest w temperaturze 80°C pod ciśnieniem wodoru równym 20 barom. Po opuszczeniu reaktora mieszanina poreakcyjna jest rozdzielana w separatorze (3) na fazę gazową i zawiesinę zawierającą produkt, rozpuszczalnik, nieprze-reagowany cytronelal oraz katalizator. Realizowane jest również częściowe zawracanie fazy gazowej do reaktora (mające na celu zapobieżenie reakcjom ubocznym). Zawiesina substancji ciekłych oraz katalizatora przy użyciu pompy (4) tłoczona jest do wymiennika ciepła (5) w celu podgrzania do pożądanej temperatury, a następnie poddawana jest procesowi filtracji z zastosowaniem filtrów typu cross-flow (6). Po oddzieleniu katalizator dodawany jest do świeżej porcji roztworu cytronelalu i powtórnie kierowany do reakcji [171].

W przypadku uwodornienia cytronelalu do cytronelolu konwersja wyjściowego aldehydu wynosi 95%, natomiast pożądany alkohol wytwarzany jest z 99-procentową selektywnością.

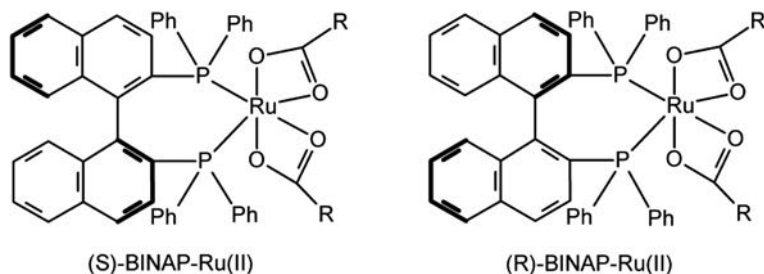
4.7.2. Otrzymywanie cytronelolu – Takasago

Koncern Takasago specjalizuje się w prowadzeniu procesów otrzymywania związków zapachowych, w tym również monoterpenuidowych, stosując katalizatory chiralne. Nie inaczej jest również w przypadku cytronelolu. Jako surowiec



Rys. 111. Schemat uwodornienia nerolu i geraniolu z zastosowaniem katalizatorów chiralnych

do syntezy może być stosowany zarówno geraniol, jak i nerol [172]. W zależności od potrzeb używany jest odpowiedni układ katalityczny, umożliwiający uzyskanie jako produktu reakcji tylko konkretnego izomeru cytronelolu (rys. 111). W odróżnieniu od syntezy mentolu, gdzie stosowany był katalizator rodowy zawierający ligandy typu BINAP, w reakcji uwodornienia geraniolu i nerolu stosowany jest układ rutenowy, który zawiera tylko jeden fragment binaftalenowy (rys. 112) [173, 174].



Rys. 112. Wzór strukturalny katalizatorów stosowanych do chiralnego uwodornienia geraniolu i nerolu do cytronelolu [175]

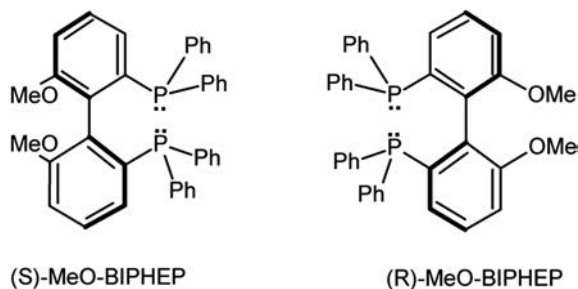
Proces uwodornienia prowadzony jest w temperaturze 20°C pod ciśnieniem 30 barów w obecności metanolu jako rozpuszczalnika. Wartość TON w tym przypadku wynosi 50 000 [176, 177]. W ten sposób rocznie przez firmę wytwarzane jest od 300 do 500 ton różnych form izomerycznych cytronelolu. W wyniku procesów uwodornienia otrzymywane są produkty o czystości enancjomerycznej równej 96-99%.

Układy katalityczne, stosowane w produkcji (R)-cytronelolu oraz (S)-cytronelolu, są również z sukcesem używane jako katalizatory w reakcjach uwodornienia α,β -nienasyconych estrów kwasów karboksylowych, laktonów i ketonów, jak również alkaloidów izochinolinowych morfiny i jej syntetycznych analogów.

4.7.3. Otrzymywanie cytronelolu – Roche

Oprócz wspomnianych metod wytwarzania cytronelolu istnieje jeszcze technologia opracowana przez firmę Roche. Uruchomiona jest jak na razie instalacja pilotażowa, służąca do produkcji (z geraniolu i nerolu) tylko (R)-cytronelolu przeznaczonego do celów farmaceutycznych. Katalizatorem stosowanym w procesie jest również układ chiralny, podobnie jak w przypadku technologii koncernu Takasago, bazujący na rutenie, a mianowicie $\text{Ru}(\text{MeO-Biphep})_2$ (rys. 113) [178].

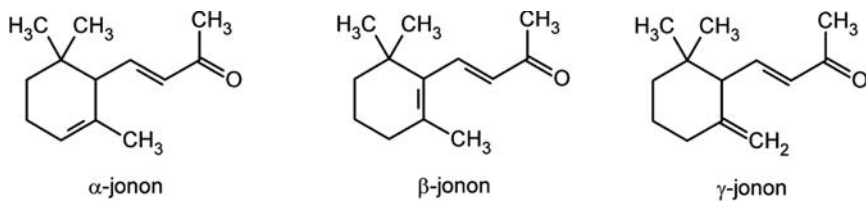
Uwodornienie prowadzone jest w temperaturze 20°C pod ciśnieniem 60 barów. W tym przypadku rozpuszczalnikiem jest również metanol. W odróżnieniu od technologii Takasago wartość TON nie przekracza 20 000. W wyniku procesu otrzymywany jest (R)-cytronelol o czystości enancjomerycznej równej 99%.



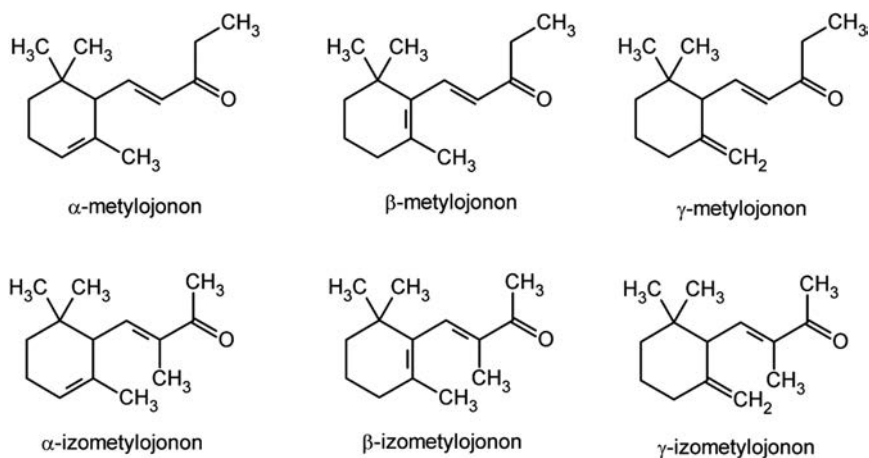
Rys. 113. Ligandy typu MeO-Biphep

4.8. Jonony i metylojonony

Jak wspomniano w rozdziale dotyczącym cytralu, związkami zapachowymi powstającymi przy jego udziale są jonony (rys. 114) i ich metylowe pochodne (rys. 115).



Rys. 114. Wzory strukturalne jononów



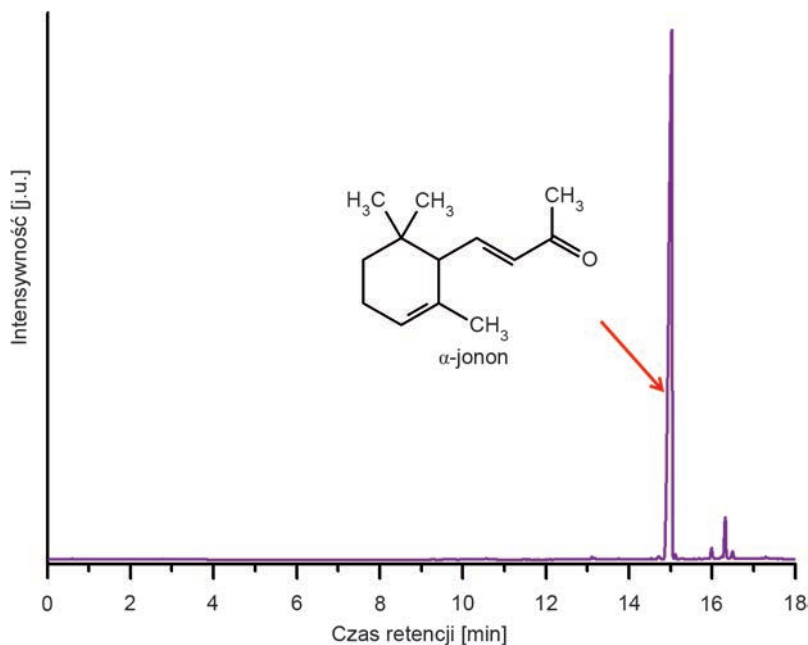
Rys. 115. Wzory strukturalne metylowych pochodnych jononów

W przypadku jononów i ich metylowych pochodnych najważniejszymi związkami znajdującymi zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, czy to kosmetycznego, chemii gospodarczej, czy farmaceutycznego, są α - i β -jonon oraz α -izometylojonon.

α -jonon – nazwa systematyczna 4-(2,6,6-trimetylocykloheks-2-enylo)-but-3-en-2-on – ma zapach fiołkowy z nutami drzewnymi, co spowodowane jest zawartością niewielkiej ilości izomeru β (chromatogram zaprezentowano na rys. 116).

Jego zapach wyczuwalny jest przez 112 godzin. Obecność tego związku w niewielkich ilościach stwierdzono w olejkach z boronii (*Boronia megastigma*) oraz z akacji (*Acacia farnesiana*), migdałach, śliwkach, czarnej porzeczce, malinach, whisky oraz tytoniu. Z powodu niewielkiej zawartości tego związku w surowcach naturalnych cena pozyskanego z nich α -jononu jest bardzo wysoka [1, 29].

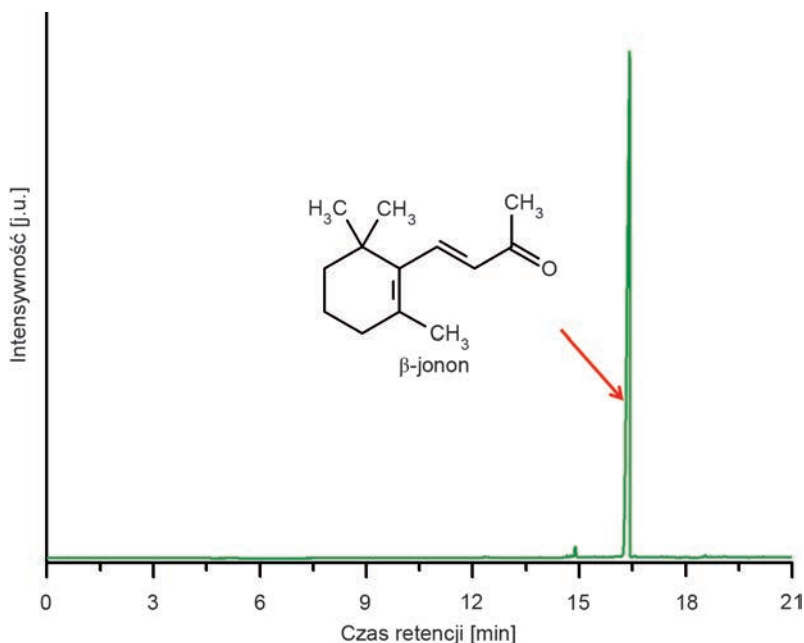
Keton ten ma szerokie zastosowanie w różnego rodzaju wyrobach zarówno kosmetycznych, m.in. szamponach, mydłach, wodach toaletowych i kosmetykach do makijażu, jak również w produktach niekosmetycznych, takich jak środki czystości stosowane w gospodarstwach domowych. W wyrobach perfumeryjnych jest stosowany w produktach o zapachu drzewnym, kwiatowym lub cytrusowym. Dodatkowo przemysł kosmetyczny w oparciu o powyższy związek wytwarza również rozmaite owocowe kompozycje zapachowe, np. brzoskwiniowe, malinowe, grejpfrutowe, jabłkowe, śliwkowe, jagodowe.



Rys. 116. Przykładowy chromatogram α -jononu

Roczna produkcja tego związku szacowana jest na od 100 do 1000 ton. Występuje pod wieloma nazwami handlowymi, np. Irisone Alpha, Alphaline 70, Alpha-Ionone Extra 70 i 80, Ionone Alpha, Alpha-Ionone Natural. Wśród producentów i dystrybutorów są koncerny: Givaudan (Szwajcaria), DSM Nutritional (Holandia), Takasago (Japonia), IFF (Stany Zjednoczone) oraz firma WEN International, Inc. (Chiny) [179].

Drugim ważnym izomerem spośród jononów, a nawet najważniejszym, jest β -jonon. Nazwa systematyczna tego związku to 4-(2,6,6-trimetylocykloheks-1-enylo)-but-3-en-2-on. Przykładowy chromatogram przedstawiono na rys. 117.



Rys. 117. Przykładowy chromatogram β -jononu

Ma on zapach intensywny drzewny z nutami owocowymi. Próg wyczuwalności zapachu określany jest na poziomie 0,007 ppb, a jego trwałość wynosi 112 godzin. Podobnie jak w przypadku α -jononu obecność izomeru β stwierdzono w olejku z boronii (*Boronia megastigma*), jak również w migdałach, brzoskwiniach, pomidorach, pomarańczach, tytoniu oraz marchwi. Występuje on również w śladowych ilościach w wodach rzek i jezior, co jest wynikiem biotransformacji różnych gatunków glonów i alg. β -jonon zawarty w pomidorach i w marchwi nadaje im delikatny słodki smak [180].

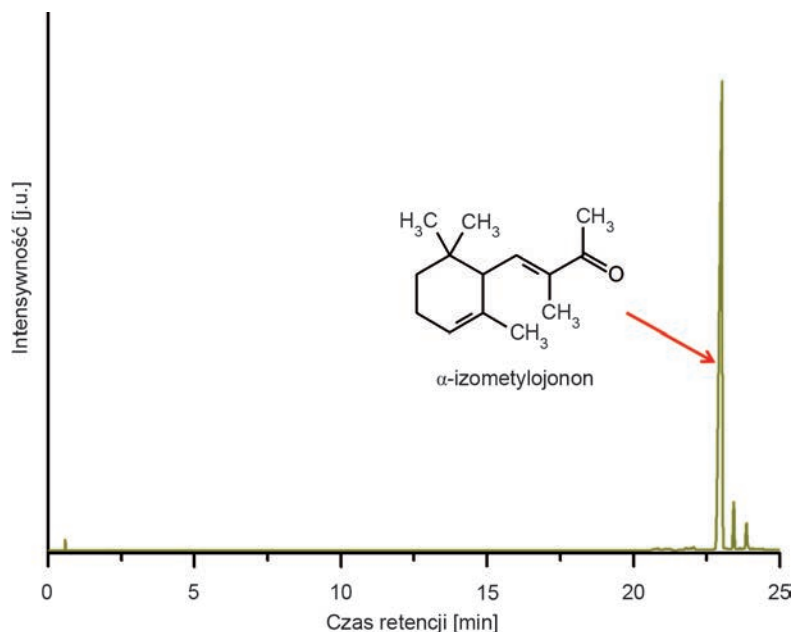
Spośród wszystkich izomerów jononów i ich metylowych pochodnych β -jonon wytwarzany jest w największej ilości. Wielkość produkcji tego związku szacowana

jest na ponad 10 000 t/rok. Dostępny jest pod takimi nazwami jak: Beta-Ionone R, Ionone Beta, Beta-Ionone, Beta-Ionone Extra 70 i 80 oraz Ionone Beta Natural.

Wytwarzany β -jonon jest używany przede wszystkim przy otrzymywaniu związków niezbędnych w syntezie witaminy A [181, 182] oraz innych czynnych optycznie karotenoidów [183, 184]. Szacuje się, że ponad 75% produkowanego β -jononu jest zużywana właśnie przez przemysł wytwarzający wspomnianą grupę produktów. Pozostała ilość stosowana jest natomiast w produkcji kosmetyków i wyrobów chemii gospodarczej. Używany jest w wyrobach perfumeryjnych z akordem fiołkowym, ale także w tych o charakterze drzewnym i owocowym [185].

Wielu producentów tego związku wytwarza go tylko na własne potrzeby, przede wszystkim jako surowiec do otrzymywania witaminy A. W tym miejscu można na przykład podać chociażby koncerny BASF (Niemcy) czy też DSM (Holandia). Tylko 30% wytwarzanego przez te dwa koncerny β -jononu jest sprzedawana innym podmiotom. Ponadto wśród producentów i dystrybutorów są koncern Takasago (Japonia), Givaudan (Szwajcaria) i Vigon International, Inc. (Stany Zjednoczone) [186].

Najważniejszym związkiem spośród zarówno n-metylowych, jak i izometylowych pochodnych jononów jest α -izometylojonon. Jego nazwa systematyczna to 3-metylo-4-(2,6,6-trimetylo-2-cykloheksenylo)-3-buten-2-on. Przykładowy chromatogram tego aromatu przedstawiono na rys. 118. Wspomnieć tutaj należy



Rys. 118. Przykładowy chromatogram α -izometylojononu

również o pewnej niekonsekwencji w stosowanym przez niektórych producentów nazewnictwie. Mianowicie α -izometylojonon można znaleźć pod nazwą gamma jonon, co sugerowałoby, że jest to trzeci po α i β izomer jononów (rys. 114), natomiast mamy tu do czynienia z pochodną metylową α -jononu (rys. 115).

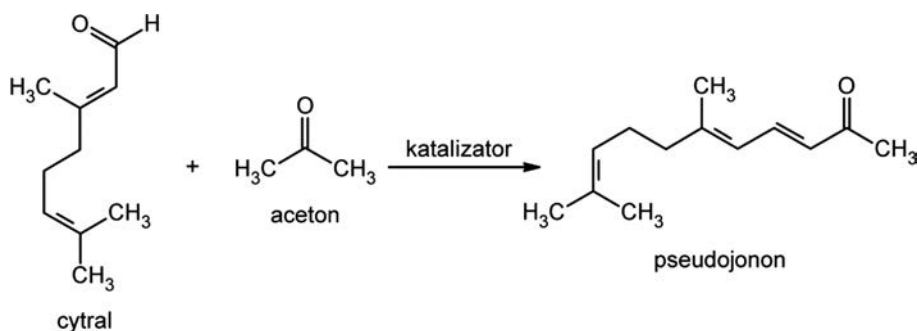
Związek ten ma zapach (fiołkowy) zaliczany do grupy kwiatowych z nutami drzewnymi i owocowymi. Trwałość zapachu wynosi 124 godziny. α -izometylojonon jest związkiem bardzo popularnym i często stosowanym. Znajduje zastosowanie w różnych kosmetykach takich jak: płyny po goleniu, szampony, produkty do kąpieli i pielęgnacji włosów, kremy nawilżające, perfumy i wody kolońskie oraz preparaty do pielęgnacji skóry. Wśród produktów przemysłu perfumeryjnego, w których można znaleźć wspomniany związek, są m.in.: *Chanel No. 19* (1971), *Chanel Coco*, *Yves Saint Laurent Paris* (1983) oraz *Lancôme Trésor* (1990).

α -izometylojonon jest jednym ze znanych potencjalnych alergenów, w związku z tym jego zalecana ilość jest ściśle określona przez IFRA. W handlu można go spotkać pod różnymi nazwami, takimi jak: Isoraldeine® Cetone Alpha, Gamma-Methyl Ionone, Gamma-Methyl Ionone EQ, Isoraldeine 95 (Gamma Methyl Ionone 83%).

Wielkość produkcji szacowana jest na kilkaset ton. Głównymi producentami i dystrybutorami są m.in. Givaudan (Szwajcaria), Takasago (Japonia), Vigon International (Stany Zjednoczone) [187].

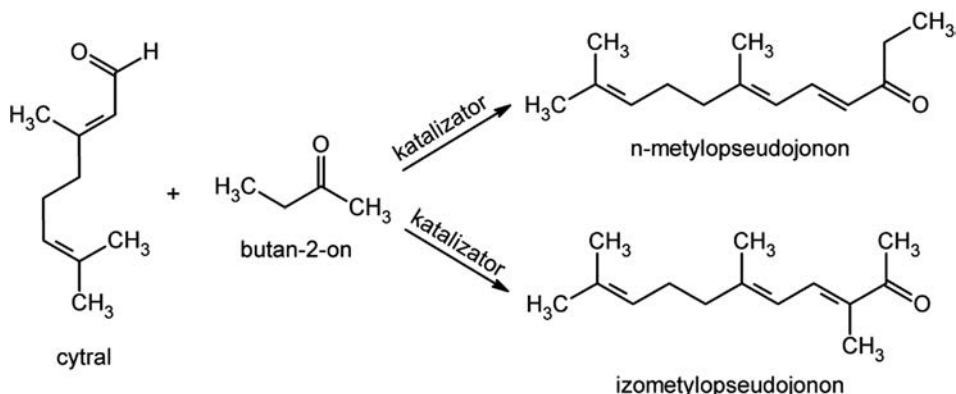
Przemysłowo stosowane procesy opierają się na reakcjach kondensacji i późniejszej cyklizacji, przeprowadzanych najczęściej w układzie homogenicznym [188]. Nadmienić należy, że wszyscy najwięksi producenci tych związków wytwarzają je praktycznie w identyczny sposób (z niewielkimi zmianami w parametrach prowadzenia procesu oraz stosowanych rozpuszczalników i układów katalitycznych).

W pierwszej kolejności w wyniku reakcji kondensacji aldolowej cytralu z acetonem otrzymywany jest pseudojonon (rys. 119). Pseudojonon to związek, który nie występuje w przyrodzie w dużych ilościach [189, 190].



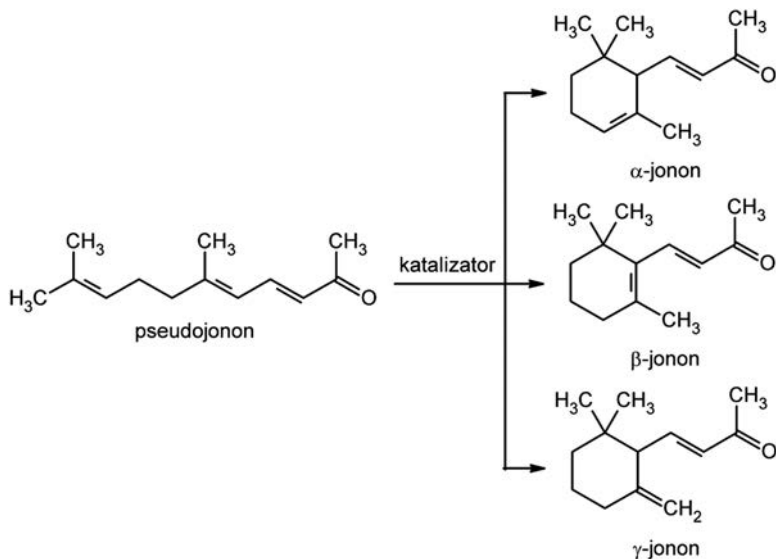
Rys. 119. Reakcja kondensacji cytralu z acetonem

Natomiast, jeśli zamiast acetonu zastosujemy butan-2-on (metyloetyloketon), to produktem kondensacji będą metylopseudojonon oraz izometylopseudojonon (rys. 120). Wspomniane reakcje zachodzą w obecności katalizatorów o charakterze zasadowym.

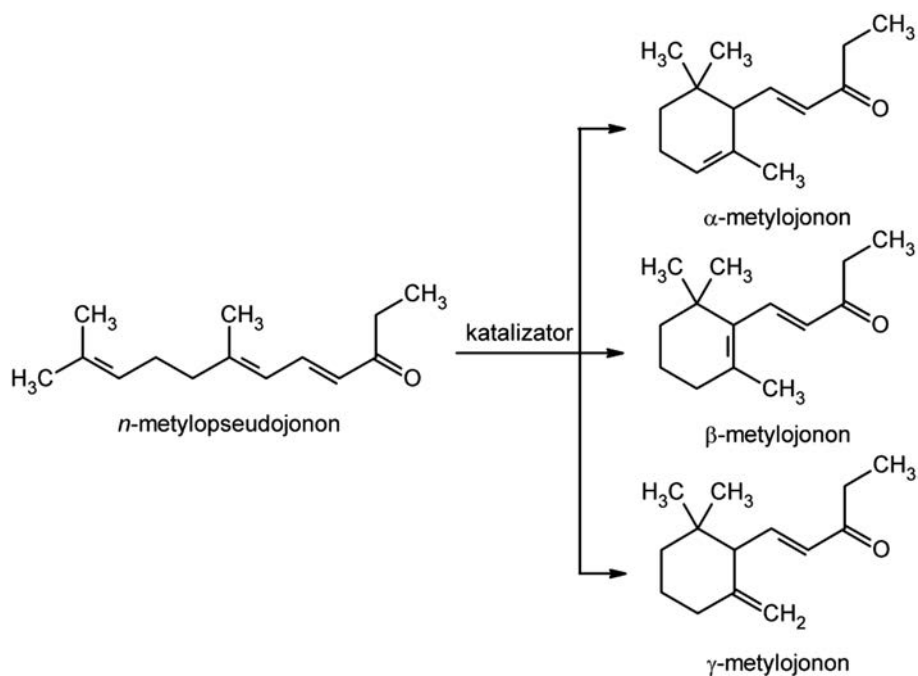
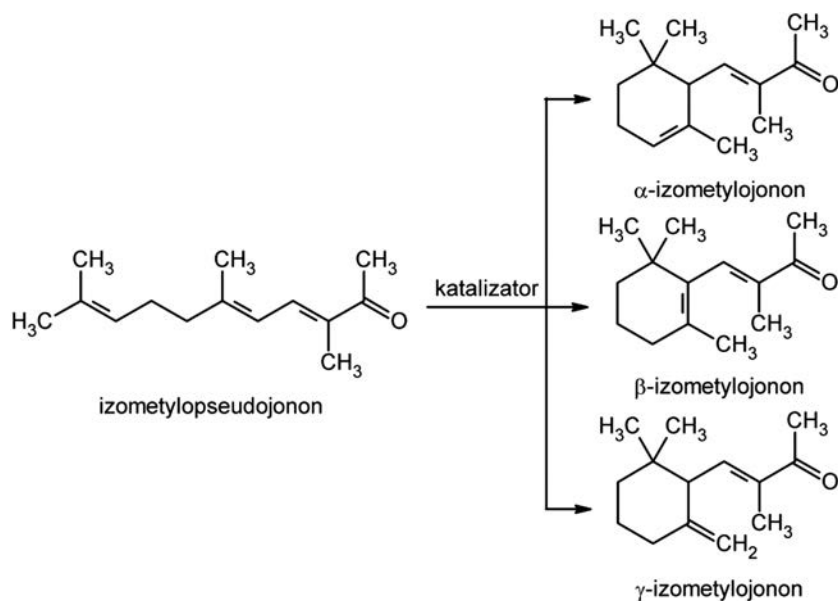


Rys. 120. Reakcja kondensacji cytralu z butan-2-onem

W kolejnym etapie otrzymane pseudojonony i (izo)metylopseudojonony poddawane są reakcjom cyklizacji z zastosowaniem katalizatorów kwasowych (rys. 121-123). W wyniku tych procesów otrzymujemy dziewięć izomerów jononów i ich metylowych pochodnych.



Rys. 121. Reakcja cyklizacji pseudojononu

Rys. 122. Reakcja cyklizacji *n*-metylopseudojononu

Rys. 123. Reakcja cyklizacji izometylopseudojononu

4.8.1. Otrzymywanie jononów – BASF

Jak już wspomniano, koncern BASF jest jednym z ważniejszych producentów jononów i ich metylowych pochodnych. W pierwszym etapie przemysłowej metody otrzymywania jononów z cytralu i acetonu (lub butan-2-onu) powstaje pseudojonon (lub metylopseudojonony). W przypadku otrzymywania pseudojononu reakcja kondensacji aldolowej prowadzona jest w temperaturze 112°C w obecności 5-procentowego wodnego roztworu NaOH, pełniącego rolę katalizatora. Proces realizowany jest w reaktorach rurowych. Mieszanina podgrzewana jest wstępnie do 108°C, a następnie pompowana do układu reakcyjnego. Reakcja aldolizacji jest egzotermiczna, co powoduje wzrost temperatury w układzie do pożądanej wartości (112°C). Czas przebywania mieszaniny w przestrzeni reakcyjnej wynosi dwie minuty. Konwersja cytralu osiąga wartość 93%. Po opuszczeniu reaktora z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowywany jest aceton, który zawracany jest do procesu, a pozostałość jest ochładzana. Po neutralizacji roztworem kwasu faza organiczna jest oddzielana od wodnej. Pseudojonon jest oczyszczany z zastosowaniem destylacji pod obniżonym ciśnieniem (50 milibarów) [191].

W podobny sposób wytwarzany jest metylopseudojonon, z tą różnicą, że proces prowadzony jest w temperaturze około 120-130°C (zależnie od zastosowanego stężenia wodnego roztworu wodorotlenku sodu). Głównym produktem reakcji jest metylopseudojonon, w niewielkich ilościach wytwarzany jest również izometylopseudojonon [192], który też jest wartościowym prekursorem w otrzymywaniu związków zapachowych (zwłaszcza α -izometylojononu).

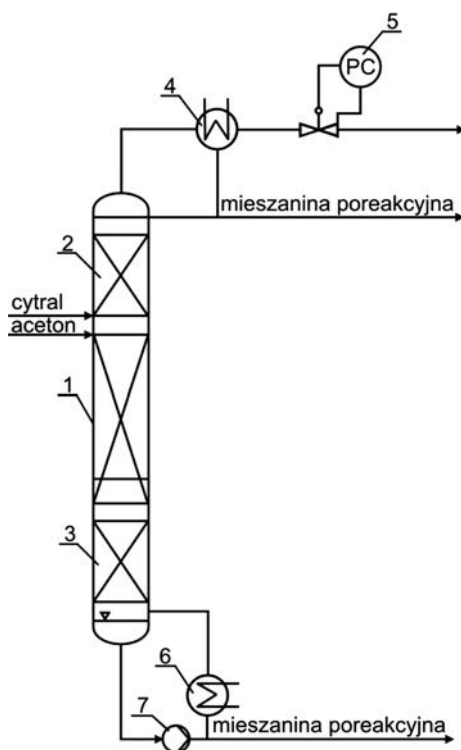
W celu otrzymania czystego izometylopseudojononu proces kondensacji aldolowej prowadzony jest w obecności łagodniejszych katalizatorów zasadowych, jakimi są czwartorzędowe wodorotlenki amoniowe.

Nowszym rozwiązaniem, proponowanym przez koncern BASF, które eliminuje konieczność neutralizacji mieszaniny poreakcyjnej i rozdzielenia fazy organicznej i nieorganicznej jest przeprowadzenie reakcji kondensacji w sposób ciągły, z zastosowaniem w jej trakcie układu katalitycznego naniesionego na specjalnie zaprojektowany nośnik. Schemat prowadzenia procesu we wspomniany sposób zaprezentowano na rys. 124.

Głównym elementem instalacji jest reaktor w kształcie kolumny destylacyjnej (1) ze strefą reakcyjną złożoną z dwóch części. Górną stanowi specjalne wypełnienie z katalizatorem (cylindry o wymiarze kilku milimetrów z naniesionymi 5% praeodymu na γ -Al₂O₃), natomiast dolna zawiera tylko wypełnienie o geometrii, która uniemożliwia przedostawanie się katalizatora do dolnej części kolumny.

Powyżej górnej i poniżej dolnej strefy reakcyjnej znajdują się dwie strefy oddzielające (2, 3), wyposażone dodatkowo w elementy poprawiające skuteczność rozdzielenia. Proces kondensacji prowadzony jest w temperaturze około 90°C pod ciśnie-

niem około trzech barów. Strumienie reagentów (cytralu i acetonu) wprowadzane są powyżej górnej strefy reakcyjnej. Z dolnej część kolumny reakcyjnej odbierany jest strumień poreakcyjny. Zawiera on pseudojonon (około 25% mas.), nieprzereagowany aceton (około 62% mas.), cytral (około 9% mas) oraz niewielkie ilości wody, alkoholu diacetonowego (produkt kondensacji dwóch cząsteczek acetonu) oraz tlenek mezytylu. Jest on kierowany do wymiennika ciepła, tzw. reboilera (6), ogrzewanego do 124°C. Generowane w nim lotne składniki w postaci pary kierowane są ponownie do reakcji, a frakcja wysokowrząca (wzbogacona w główny produkt reakcji) usuwana jest w formie ciekłej.



Rys. 124. Schemat otrzymywania pseudojononu z zastosowaniem katalizatora heterogenicznego:
 1 – reakcyjna kolumna destylacyjna, 2 i 3 – strefy oddzielające, 4 – skraplacz,
 5 – kontroler ciśnienia, 6 – reboiler, 7 – pompa tłocząca [193]

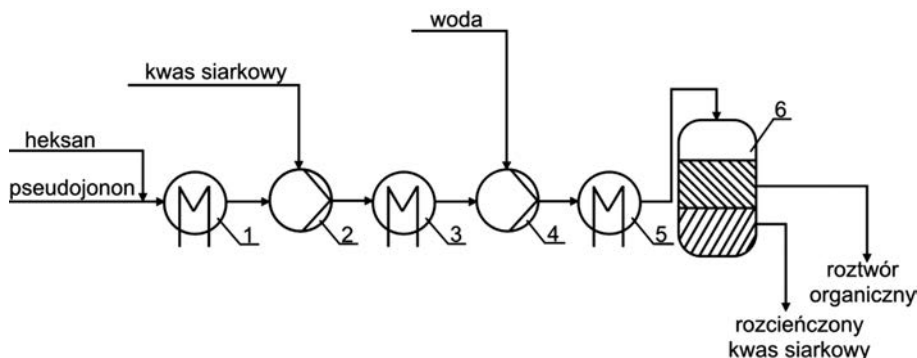
U góry kolumny odbierane są lotne składniki mieszaniny poreakcyjnej (96% mas. acetonu i 4% mas. wody), które po skropleniu (4) w postaci refluksu częściowo zawracane są do reakcji [193, 194].

Tak opracowany układ reakcyjny może pracować 24 godziny na dobę. Selektywność procesu otrzymywania pseudojononu wynosi około 97% i 84% w odniesieniu

odpowiednio do cytralu i acetonu, natomiast wydajność w stosunku do aldehydu wynosi prawie 67% [195].

Jak już wspomniano, otrzymywanie jononów jest procesem dwuetapowym. Kolejnym etapem w przypadku otrzymywania jononów jest cyklizacja pseudojononów. W tym celu stosuje się szczególny rodzaj pomp, w których zachodzi reakcja cyklizacji (rys. 125). Głównym związkiem, na produkcję którego nastawiona jest prezentowana instalacja, jest β -jonon. Jest to oczywiście związane z wysokim zapotrzebowaniem na ten związek ze strony przemysłu farmaceutycznego wytwarzającego w oparciu o niego witaminy.

W pierwszej kolejności sporządzany jest roztwór pseudojononu w heksanie, zadaniem którego jest odbieranie ciepła egzotermicznej reakcji cyklizacji. Dodatkowo roztwór przed wprowadzeniem do pompy reakcyjnej ochładzany jest w wymienniku ciepła (1) do temperatury poniżej 10°C. Dokładna wartość stosowanej temperatury uzależniona jest od ilości zarówno wyjściowej pseudojononu poddanego reakcji, jak i kwasu siarkowego stosowanego do cyklizacji. Ochłodzony roztwór pseudojononu w heksanie kierowany jest, jak wspomniano, do pompy (2). Komora mieszająca pompy umożliwia zarówno mieszanie pseudojononu z kwasem, jak i reakcję cyklizacji. Czas przebywania mieszaniny w strefie reakcyjnej (poniżej 10 sekund) jest uzależniony od surowca, jaki poddawany jest reakcji cyklizacji, oraz produktu, jaki w jej wyniku jest otrzymywany. Proces prowadzony jest pod ciśnieniem około dwóch barów.



Rys. 125. Schemat instalacji do otrzymywania jononów w BASF: 1, 3, 5 – wymienniki ciepła, 2 i 4 – pompy reakcyjne, 6 – rozdzielacz [196]

Po opuszczeniu pompy mieszanina poreakcyjna jest ochładzana w wymienniku (3) (zwykle o około 10°C), a następnie przesyłana do kolejnej pompy (4), do której wprowadzana jest woda w celu rozcieńczenia kwasu siarkowego znajdującego się w mieszaninie poreakcyjnej. Powstała mieszanina przed skierowaniem do rozdzielacza (6) ochładzana jest w wymienniku ciepła (5) do temperatury 40°C.

W razie potrzeby układ może składać się z większej liczby pomp reakcyjnych. Górna faza w oddzielaczu poddawana jest procesowi destylacji frakcjonowanej w celu wydzielenia czystych produktów reakcji. Wydajność otrzymywania β -jononu przekracza 80%. Nadmienić należy, że w zależności od stężenia zastosowanego katalizatora można w tej samej instalacji otrzymać mieszaninę produktów zawierających głównie β -jonon (gdy stężenie wodnego roztworu H_2SO_4 wynosi ponad 90%) lub α -jonon (w przypadku rozcieńczonego kwasu poniżej 60%), a także w podobny sposób mieszaninę metylowych pochodnych jononów [196, 197].

4.8.2. Otrzymywanie β -jononu – DSM

Podobnie jak koncern BASF również DSM jest jednym z liczących się producentów jononów. W tym przypadku koncentruje się on wyłącznie na produkcji β -jononu, stosowanego jako związek wyjściowy m.in. w syntezie witaminy A.

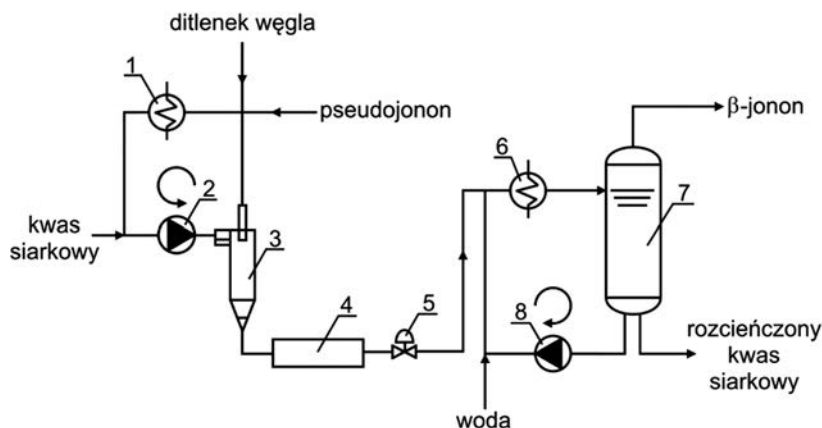
Jak już wspomniano, pierwszym etapem jest otrzymanie pseudojononu w reakcji kondensacji aldolowej cytralu i acetonu. Podobnie jak w przypadku nowego rozwiązania, zaproponowanego przez firmę BASF, również koncern DSM prowadzi proces otrzymywania pseudojononu z zastosowaniem heterogenicznego układu katalitycznego zamiast wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Jednym z wariantów jest użycie żywicy jonowymiennej, posiadającej grupy funkcyjne o charakterze zasadowym, np. Ambersept 900 OH. Proces otrzymywania pseudojononu prowadzony jest w temperaturze 60°C przez trzy godziny. Następnie katalizator oddzielany jest od fazy organicznej, z której następnie wydzielany jest pseudojonon. Wydajność procesu aldolizacji wynosi 62%. Katalizator po przemyciu etanolem może być ponownie zastosowany [198].

Nowszym rozwiązaniem, zaproponowanym przez DSM, jest przeprowadzenie procesu otrzymywania pseudojononu w obecności tlenu lantanu, pełniącego rolę katalizatora reakcji kondensacji aldolowej cytralu z acetonem [199, 200]. Proces realizowany jest w temperaturze 200°C przez trzy godziny pod ciśnieniem 25 barów. Wydajność otrzymywania pseudojononu wynosi około 60%. Katalizator po procesie jest regenerowany przez kalcynację w temperaturze 900°C i zwracany do procesu kondensacji.

W drugim etapie pseudojonon poddawany jest reakcji cyklizacji w obecności kwasu siarkowego. Schemat procesu w tym wariantcie zaprezentowano na rys. 126.

Dodatkowo stosowane są różnego rodzaju rozpuszczalniki organiczne, mające za zadanie odebranie ciepła wytwarzającego się w trakcie procesu. Najbardziej efektywnymi są pochodne chlorowe związków organicznych, przede wszystkim alkanów, np. chlorek metylenu. Stosowanie jednak tych związków powoduje konieczność dokładnego ich usunięcia z otrzymanego pseudojononu, zwłaszcza gdy ma on być użyty w produkcji prekursorów znajdujących zastosowanie przy otrzy-

mywaniu witamin. Z tego też powodu miejsce wspomnianych rozpuszczalników organicznych zajął ditlenek węgla, który nie ma negatywnego wpływu na końcowy produkt [201].



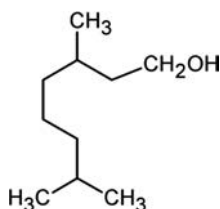
Rys. 126. Schemat otrzymywania β -jononu przez firmę DSM: 1 – wymiennik ciepła, 2 – pompa odśrodkowa, 3 – cyklon, 4 – reaktor, 5 – zawór redukcyjny, 6 – wymiennik ciepła, 7 – rozdzielacz, 8 – pompa odśrodkowa [202]

Pseudojonon mieszany jest ze strumieniem cyrkulującego ditlenku węgla znajdującego się pod ciśnieniem 80-100 barów. Niewielka ilość CO_2 ochładzana jest w wymienniku ciepła (1) i wprowadzana do strumienia kwasu siarkowego o stężeniu 98%. W wyniku połączenia obu strumieni powstaje układ emulsyjny, który przy użyciu pompy odśrodkowej (2) wprowadzany jest do hydrocyklonu (3), oddzielającego lekką fazę organiczną cyrkulującą w układzie oraz cięższą fazę (zawierającą, m.in. kwas siarkowy i pseudojonon) kierowaną do reaktora (4).

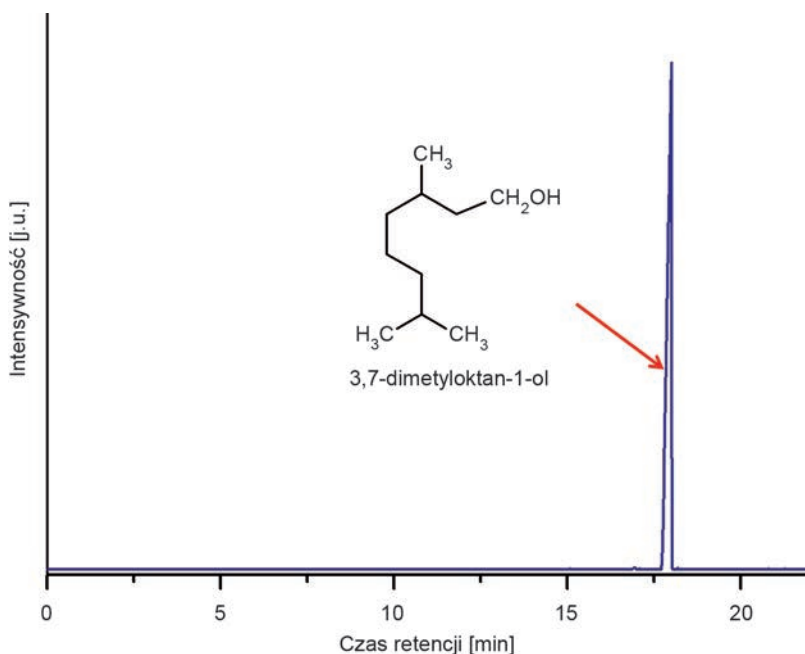
Proces cyklizacji zachodzi w temperaturze 0°C . Po opuszczeniu przestrzeni reakcyjnej mieszanina poreakcyjna rozprężana jest (5) do ciśnienia atmosferycznego, a następnie rozcieńczana wodą i ochładzana w wymienniku (6) w celu odbioru ciepła wydzielonego w trakcie rozcieńczania. Faza organiczna oddzielana jest od wodnego roztworu kwasu siarkowego w rozdzielaczu (7). Wydajność otrzymywania β -jononu wynosi około 70%.

4.9. Dimetylooktanol

Dimetylooktanol (rys. 127) – zwany inaczej tetrahydrogeraniolem lub też dihydrocytronelolem (przykładowy chromatogram zamieszczono na rys. 128). Nazwa systematyczna to 3,7-dimetylooktan-1-ol.



Rys. 127. Wzór strukturalny dimetylooktanolu



Rys. 128. Przykładowy chromatogram dimetylooktanolu

Tetrahydrogeraniol ma zapach świeży, lekko cytrusowy, przypominający różę, z akcentami woskowymi w tle. Trwałość zapachu wynosi 24 godziny. Występuje w olejku cytrynowym oraz tymiankowym.

Dimetylooktanol znajduje zastosowanie zarówno w produktach przemysłu kosmetycznego, chemii gospodarczej, jak i przemysłu spożywczego. Stosowany jest jako składnik różnych kompozycji zapachowych oraz czynnik maskujący nieprzyjemny zapach wytworzonego produktu. Popularność ta wynika z wysokiej stabilności powyższego alkoholu, niezależnie od środowiska, w którym się znajduje. Jako dodatek aromatyzujący produkty spożywcze stosowany jest zwykle w wyrobach o zapachu owocowym, wśród których można wymienić lody, gumy do żucia, cukierki i wyroby bezalkoholowe. Zalecana zawartość tetrahydrogeraniolu w tej grupie

wyrobów nie powinna przekraczać 50 ppm. Natomiast w przypadku przemysłu kosmetycznego i chemii gospodarczej stosowany jest w szerokiej gamie produktów, również w detergentach (co wynika z jego wysokiej odporności na wysokie i niskie wartości pH). W tym przypadku zawartość w produkcie nie powinna przekraczać 10%.

Można go znaleźć pod takimi nazwami handlowymi jak: Tetrahydrogeraniol, l-Dihydro Citronellol, Dimethyl Octanol. Wśród producentów i dystrybutorów znajdują się m.in. koncerny BASF, Takasago, IFF, firmy Berjé i Ernesto Ventós [203].

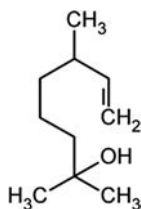
Reakcja otrzymywania tetrahydrogeraniolu w wyniku całkowitego uwodornienia nienasyconych prekursorów (takich jak: cytral, geraniol, nerol czy też cytronelal) jest znana od początku XX wieku. Jednakże w chwili obecnej procesy bazujące na stosunkowo drogich, czystych formach wspomnianych związków z ekonomicznego punktu widzenia nie mają większego sensu. Stąd też jako surowiec do reakcji otrzymywania dimetylooktanolu można zastosować pozostałości podestylacyjne po procesie otrzymywania linalolu, geraniolu, nerolu, cytronelolu czy też cytronelalu, które zawierać będą niewielkie ilości linalolu i geraniolu wraz z nerolem. Nadmienić należy, że stosować można zarówno frakcje produktów ubocznych z poszczególnych technologii, jak i mieszaninę uzyskaną po połączeniu pozostałości podestylacyjnych z kilku różnych procesów. Wymagania dotyczące niewielkiej zawartości geraniolu, nerolu i linalolu mają dwie przyczyny. W przypadku uwodornienia geraniolu lub nerolu pojawia się problem z rozdziałem nasyconego produktu reakcji (tetrahydrogeraniolu) od nienasyconych związków wyjściowych. Kolejny problem związany jest z linalolem. Mianowicie w przypadku stosowania surowca zawierającego powyższy alkohol terpenowy stosowany układ katalityczny powinien umożliwiać nie tylko całkowite uwodornienie tego związku, ale również jego izomeryzację (przeniesienie grupy wodorotlenowej na początek łańcucha węglowego). W przeciwnym razie produktem reakcji całkowitej hydrogenacji będzie tetrahydrolinalol [204].

Według takiego rozwiązania dimetylooktanol wytwarzany jest przez koncern BASF. Jako surowiec do procesu stosowana jest frakcja pochodząca z procesu otrzymywania geraniolu, w skład której wchodzi głównie cytronellol i izonerol oraz nie więcej niż 10% geraniolu/nerolu oraz linalolu. Wymagania co do zawartości trzech ostatnich związków związane są z opisanymi wyżej problemami. Jako układy katalityczne stosowane są najczęściej pallad (5%) naniesiony na węgiel aktywny lub nikiel Raneya. Jak się okazało, najlepszym wyborem jest zastosowanie tego drugiego katalizatora. Natomiast warunki prowadzenia reakcji uwodornienia uzależnione są od stosowanego do procesu surowca. Dotyczy to temperatury, ciśnienia, jak i czasu trwania uwodornienia [205, 206]. Dobór odpowiednich surowców (niewielka zawartość trzech wspomnianych związków) i parametrów (temperatura i ciśnienie) umożliwia prawie całkowite przereagowanie związków (99%), które mogą w wyniku procesu przekształcić się do dimetylooktanolu.

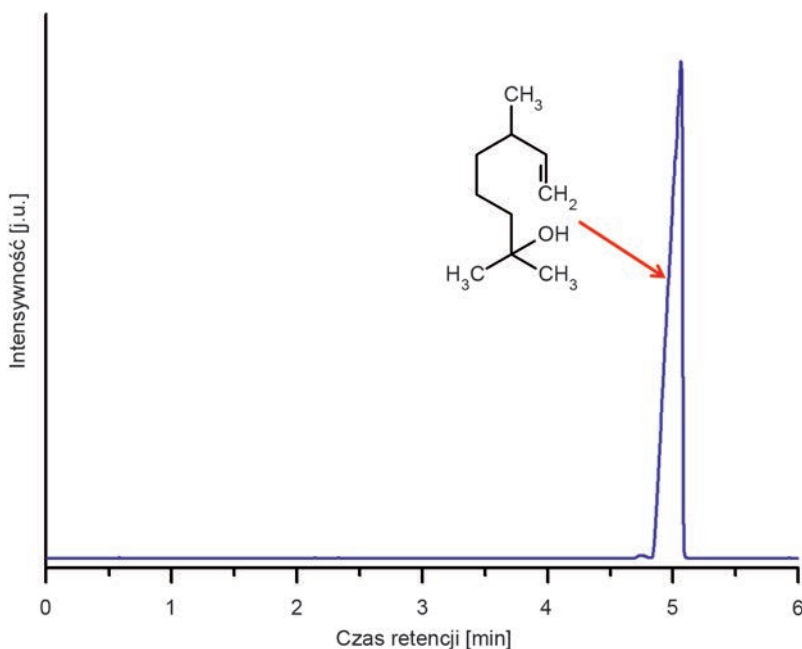
4.10. Dihydromyrcenol

Dihydromyrcenol (nazwa systematyczna 2,6-dimetylookt-7-en-2-ol) jest jednym z popularniejszych związków zapachowych pochodzących z grupy tzw. monoterpenoidów (rys. 129). Ma on zapach cytrusowy (przypominający limonkę) z nutami kwiatowymi. Jest wyczuwalny przez 16 godzin. Związek ten występuje w przyrodzie – można go znaleźć chociażby w imbirze, mango, owocach czarnej porzeczki i owocach kumkwatu [207]. Przykładowy chromatogram tego związków zaprezentowano na rys. 130.

Dihydromyrcenol po raz pierwszy został otrzymany w sposób syntetyczny w 1975 roku. Znajduje on zastosowanie jako czynnik zapachowy w przemyśle spo-



Rys. 129. Wzór strukturalny dihydromyrcenolu



Rys. 130. Przykładowy chromatogram dihydromyrcenolu

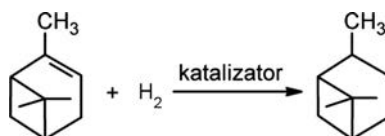
żywym i kosmetycznym. W produktach spożywczych można go znaleźć w słodczych, wyrobach mięsnych oraz napojach alkoholowych i bezalkoholowych. Natomiast maksymalna ilość, jaka jest w nich stosowana, uzależniona jest od rodzaju produktu i waha się od kilku do 100 ppm. Jak już wspomniano, związek ten jest bardzo popularnym składnikiem rozmaitych kompozycji zapachowych, stosowanych zarówno w produkcji tanich wyrobów, takich jak na przykład mydła czy też środki piorące i czyszczące, ale także w przypadku droższych wyrobów perfumeryjnych. Wynika to przede wszystkim z jego niskiej ceny oraz wysokiej stabilności w porównaniu do równie popularnych substancji zapachowych, jakimi są geraniol i linalol. Dodatkowo dihydromyrcenol jest doskonałym czynnikiem maskującym nieprzyjemny zapach różnych produktów. Może być stosowany w dużych ilościach. Zalecana zawartość tej substancji aromatycznej w koncentracie zapachowym może dochodzić nawet do 75%.

Pierwszym wyrobem perfumeryjnym, w którym zastosowano dihydromyrcenol, były perfumy dla mężczyzn o nazwie Drakkar Noir (*Guy Laroche*), należące do grupy zapachów aromatyczno-paprociovych. Dodatek tego związku miał za zadanie dodanie cytrusowego akcentu do podstawowego paprociovego charakteru tych perfum. Zdolność do nadawania świeżości kompozycjom zapachowym została również wykorzystana w późniejszym okresie. W 1988 roku dihydromyrcenol znalazł zastosowanie w większej ilości niż w poprzednim przypadku w wodzie toaletowej Cool Water firmy Davidoff. Oba wspomniane przykłady są tylko przykładami szerszego zastosowania tego związku w wyrobach perfumeryjnych i preparatach kosmetycznych, adresowanych nie tylko dla mężczyzn, ale również dla kobiet. Dihydromyrcenol bardzo często występuje w kwiatowych kompozycjach zapachowych, przypominających konwalię majową, lilię, bez czy też hiacynt. Producenci również bardzo często mieszają ten związek z substancjami o zapachu różanym.

Na rynku związek ten dostępny jest najczęściej pod nazwą dihydromyrcenol, ale także 2,6-dimetyl-7-octen-2-ol lub Lymolene. Natomiast wśród producentów i dystrybutorów omawianego związku można wymienić takie podmioty jak: Renessenz (Stany Zjednoczone), Vigon International (Stany Zjednoczone) oraz Ernesto Ventós (Hiszpania) [207].

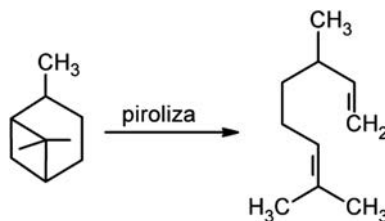
Dihydromyrcenol może być otrzymany w wyniku bezpośredniej hydratacji dihydromyrcenu. Jednakże oprócz pożądanego związku w mieszaninie poreakcyjnej stwierdzono obecność innego alkoholu monoterpenowego, który jest izomerem dihydromyrcenolu. Związek ten powstaje w wyniku addycji wody do drugiego z wiązań podwójnych, znajdującego się pomiędzy pierwszym i drugim atomie węgla w cząsteczce dihydromyrcenu. Jedną z przemysłowych metod otrzymywania dihydromyrcenolu opiera się na reakcji otrzymywania chlorowcowej pochodnej dihydromyrcenu.

Związkiem wyjściowym w tej technologii jest pinan. Związek ten stosowany jest jako surowiec w procesie otrzymywania linalolu według rozwiązania firmy Rennessenz, należącej do Grupy Symrise (rozdział 4.4.2). Dla przypomnienia, związek ten otrzymywany jest w reakcji uwodornienia α -pinenu (rys. 131) [208, 209].



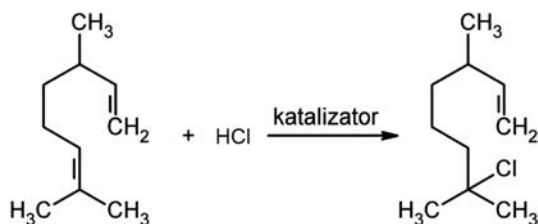
Rys. 131. Reakcja uwodornienia α -pinenu do pinanu

Proces realizowany jest w temperaturze 100-120°C pod ciśnieniem 3,4-5,5 bara w obecności katalizatora niklowego. W kolejnym etapie otrzymany w wyniku uwodornienia pinan poddawany jest reakcji pirolizy w celu otrzymania dihydromyrcenu (rys. 132).



Rys. 132. Reakcja pirolizy pinanu

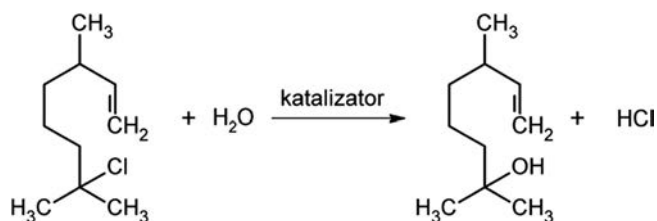
Piroliza prowadzona jest w temperaturze 600-620°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Głównym produktem reakcji jest dihydromyrcen. Ponadto w wyniku pirolizy pinanu mieszanina poreakcyjna zawiera inne węglowodory terpenowe, różniące się między sobą położeniem wiązań podwójnych i podstawników metylowych w cząsteczce. Pirolizat bez wyodrębniania dihydromyrcenu poddawany jest reakcji hydrohalogenowania (rys. 133) z zastosowaniem bezwodnego chlorowodoru. Proces realizowany jest w temperaturze 40°C przez dwie godziny w obecności



Rys. 133. Reakcja hydrochlorowania dihydromyrcenu

katalizatora, którym jest $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. W wyniku hydrochlorowania otrzymywana jest mieszanina czwartorzędowych chlorków z przewagą chlorku dihydromyrcenu.

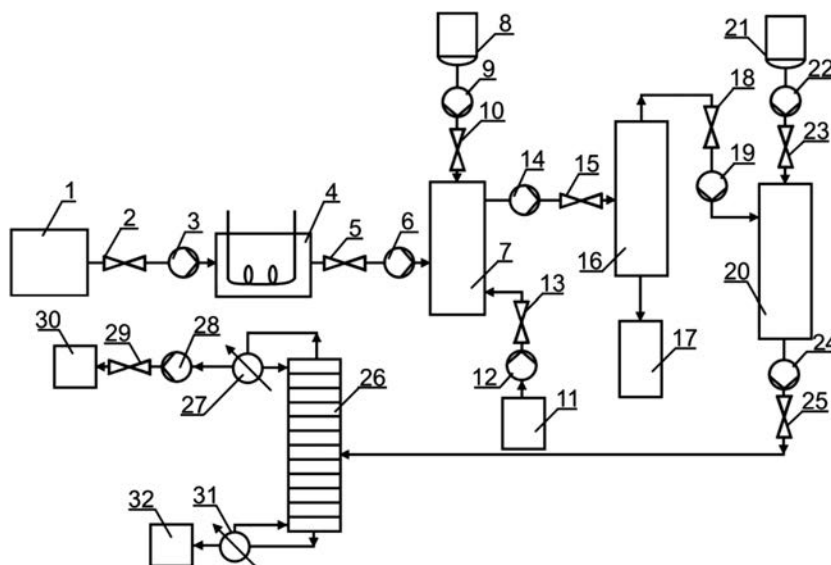
Mieszanina poreakcyjna jest przemywana wodą, aby zahamować reakcję podstawienia chlorowodoru. Po rozdzieleniu fazy organicznej od nieorganicznej pierwsza z nich, zawierająca czwartorzędowe chlorki, kierowana jest do reakcji hydroksylacji (rys. 134).



Rys. 134. Reakcja hydrolizy chlorku dihydromyrcenu

W tym przypadku proces prowadzony jest w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej przez 4,5 godziny w obecności katalizatora cynkowego (tlenek cynku). Produktami reakcji są dihydromyrcenol oraz mieszanina węglowodorów monoterpenowych, różniących się położeniem wiązań podwójnych i podstawników metylowych w łańcuchu węglowym. Po upływie wspomnianego wyżej czasu otrzymana mieszanina organiczna ochładzana jest do temperatury pokojowej i przemywana wodą i 10-procentowym wodnym roztworem chlorku sodu [208].

Schemat instalacji do otrzymywania dihydromyrcenolu z pinanu zaprezentowano na rys. 135. Pinan ze zbiornika (1) przez zawór kontrolny (2) i pompę dozującą (3) wprowadzany jest do reaktora pirolizy (4). Pirolizat opuszczający przestrzeń reakcyjną ponownie przez zawór kontrolny (5) i pompę dozującą (6) wprowadzany jest do reaktora hydrochlorowania (7), do którego dozowany jest ze zbiornika (8) przez zawór (9) i pompę (10) chlorowódor. Po zakończeniu reakcji mieszanina poreakcyjna rozcieńczana jest wodą ze zbiornika (11). Faza organiczna i nieorganiczna kierowana jest do separatora (16) w celu rozdzielenia. Część nieorganiczna odprowadzana jest do zbiornika (17), natomiast organiczna przesyłana jest do reaktora (20), do którego dostarczana jest woda (21) do procesu hydroksylacji (hydrolizy chlorków). Mieszanina poreakcyjna poddawana jest rozdzielaniu w kolumnie destylacyjnej. Otrzymywany jest dihydromyrcenol i pozostałość podestylacyjna, zawierająca przede wszystkim węglowodory monoterpenowe powstałe na etapie pirolizy [210].

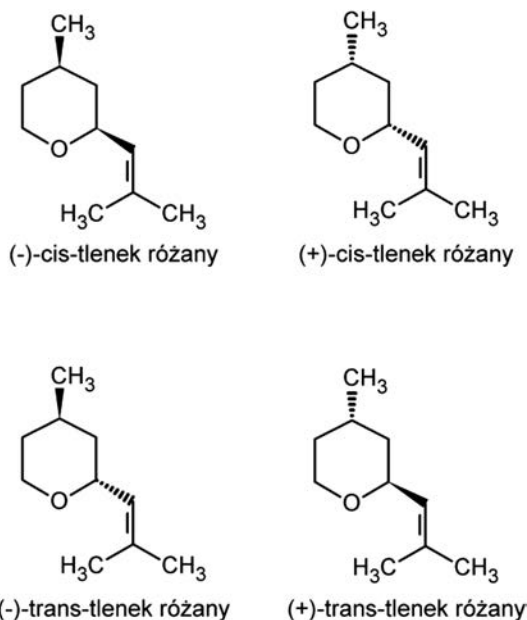


Rys. 135. Schemat procesu otrzymywania dihydromyrcenolu z pinanu: 1 – zbiornik pinanu, 2, 5, 10, 13, 15, 18, 25, 29 – zawory kontrolne, 3, 6, 9, 12, 14, 19, 22, 24, 28 – pompy tłoczące, 4 – reaktor pirolizy pinanu, 7 – reaktor hydrochlorowania, 8 – zbiornik chlorowodoru, 11 – zbiornik wody do przemycania, 16 – separator, 17 – zbiornik fazy nieorganicznej, 20 – reaktor hydroksylacji, 21 – zbiornik wody, 26 – kolumna destylacyjna, 27 i 31 – reboiler, 30 – zbiornik dihydromyrcenolu, 32 – zbiornik pozostałości podestylacyjnych [210]

4.11. Tlenek różany

Tlenek różany (nazwa systematyczna 2-izobutenylo-4-metylotetrahydropi-ran) ma dwa centra chiralne, stąd też będzie miał cztery enancjomery (rys. 136) [211, 212].

Enancjomery tlenku różanego wyróżniają się nie tylko odmiennymi zapachami, ale również dosyć dużymi różnicami w progu ich wyczuwalności. Spośród wszystkich izomerów najcenniejsze ze względu na intensywność zapachu są formy (-)-cis oraz (+)-cis omawianego związku, charakteryzujące się poziomem wyczuwalności wynoszącym 0,05 i 50 ppb, natomiast enancjomery (-)-trans i (+)-trans odpowiednio 80 i 180 ppb. W przypadku zapachu sytuacja jest nieco odmienna, a mianowicie to enancjomery (-)-cis i (-)-trans mają zapach kwiatowy, a odmiany (+)-cis i (+)-trans zapach ziołowy. Biorąc pod uwagę zarówno zapach, jak i jego próg wyczuwalności, najbardziej pożądanym enancjomerem tlenku różanego jest (-)-cis-tlenek różany. Dodatkowo można stosować mieszaninę wszystkich czterech odmian omawianego związku.



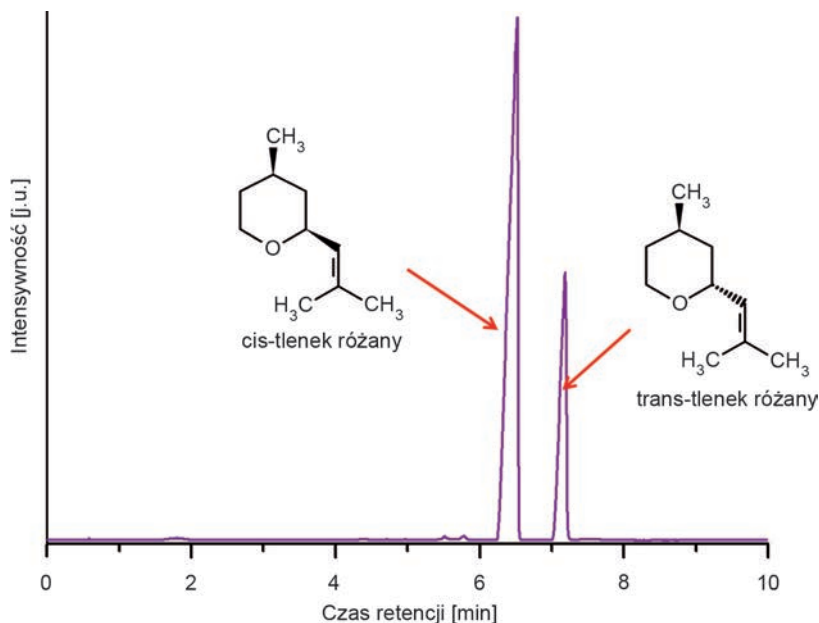
Rys. 136. Wzory strukturalne enancjomerów tlenku różanego

Mieszanina enancjomeryczna charakteryzuje się mocnym, wyrazistym zapachem, przypominającym geranium lub różę z nutą owocową lub ziołową (te dodatkowe nuty zależą od tego, z którymi enancjomerami i w jakiej ilości mamy do czynienia) [213, 214]. Dodatkowo zapach tlenku różanego jest bardzo trwały (388 godzin) [215]. Przykładowy chromatogram tlenku różanego przedstawiono na rys. 137.

Tlenek różany występuje w wielu olejkach eterycznych, wśród których najważniejsze to różany i geraniowy [213]. Olejek z róży bułgarskiej może być stosowany jako surowiec do pozyskania tzw. naturalnego tlenku różanego. Ponadto wspomniany związek można znaleźć w niektórych owocach, np. liczi. Jednak ilości, jakie w nich występują, są znikome (jest to tzw. mikroskładnik).

Ze względu na bardzo wysoką cenę tlenku różanego pochodzenia naturalnego związek ten wytwarzany jest w dużych ilościach metodami syntetycznymi. Po raz pierwszy został otrzymany w latach 60. XX wieku przez firmę Firmenich [216, 217]. Przez wiele lat była ona jedynym jego producentem. Jako ciekawostkę można podać, że odkrycie tlenku różanego przez firmę Firmenich postanowiła uczcić poczta ZSRR, wprowadzając do obiegu znaczek pocztowy z okazji Międzynarodowego Kongresu Olejków Eterychnych, na którym zaprezentowano wzór strukturalny tego związku. Jest to pierwszy i chyba jedyny przypadek, kiedy substancja aromatyczna

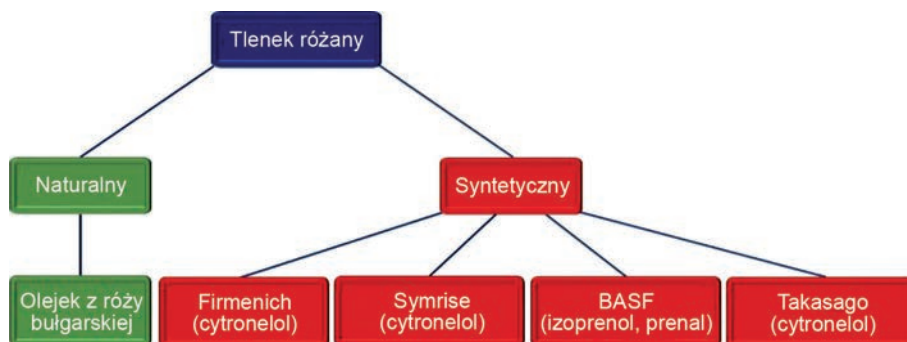
zadebiutowała nie tylko jako składnik kompozycji zapachowej, ale również w całym innej branży.



Rys. 137. Przykładowy chromatogram tlenku różanego

Tlenek różany znajduje szerokie zastosowanie przy produkcji wyrobów perfumeryjnych. Zalecana jest maksymalna ilość w koncentracji zapachowym, nie większa niż 3% [215]. Bardzo często jednak stosowany jest w niewielkiej ilości (od kilkudziesięciu do kilkuset ppm) w celu nadania poszczególnym kompozycjom wrażenia naturalności i niejednokrotnie złagodzenia ich ostrego charakteru (jeśli chodzi o zapach). Sytuacja taka dotyczy zarówno produktów o zapachu owocowym, jak również kwiatowym [213].

Oprócz wspomnianej już firmy Firmenich producentami tlenku różanego są obecnie: Symrise, BASF (obie z Niemiec) oraz Takasago (Japonia) [215]. Ważniejsze przemysłowe metody otrzymywania tlenku różanego przedstawiono na rys. 138. Wielkość produkcji to kilkaset ton rocznie, natomiast cena uzależniona jest od typu enancjomeru. W przypadku formy (-)-cis cena kształtuje się na poziomie około 1000 dolarów za kilogram, natomiast dla mieszaniny racemicznej wynosi ona 170 dolarów za kilogram.

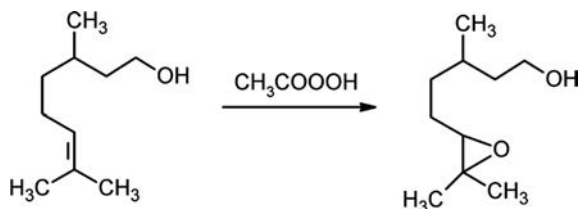


Rys. 138. Ważniejsze przemysłowe metody otrzymywania tlenku różanego

4.11.1. Otrzymywanie tlenku różanego – Firmenich

Jak już wspomniano, technologia otrzymywania tlenku różanego opracowana przez firmę Firmenich jest jedną z najstarszych. Surowcem wyjściowym do procesu jest cytronelol (metody jego otrzymywania opisano w rozdziale 4.7).

W pierwszym etapie cytronelol poddawany jest reakcji epoksydacji (rys. 139). Proces ten prowadzony jest w obecności kwasu nadoctowego w temperaturze 20°C przez cztery godziny. Stosowany jest obojętny rozpuszczalnik (w tym przypadku toluen).

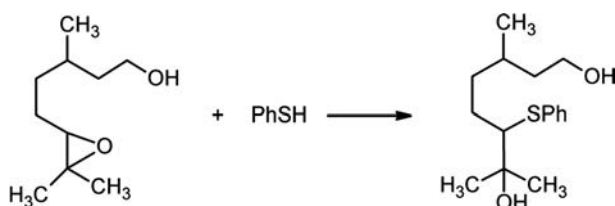


Rys. 139. Reakcja epoksydacji cytronelolu

Mieszanina poreakcyjna przemywana jest wodą oraz roztworami siarczanu (IV) sodu oraz wodorowęglanu sodu. Po usunięciu wody w pierwszej kolejności oddestylowywany jest rozpuszczalnik, a następnie kolejne składniki mieszaniny poreakcyjnej. Pożądanym jako produkt reakcji epoksyd (o czystości 98%) otrzymywany jest z wydajnością 83% [218].

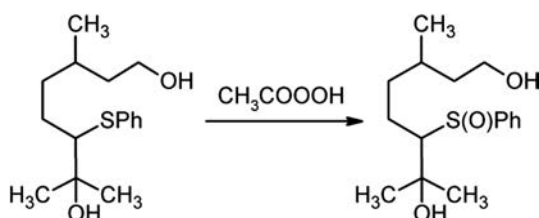
Otrzymany związek epoksydowy w następnym etapie reaguje z tiofenolem (rys. 140), podobnie jak w poprzednim etapie, w temperaturze 20°C przez osiem godzin. Rozpuszczalnikami stosowanymi w tym przypadku są toluen oraz DMF.

Produktem reakcji jest diol (tioeter), uzyskiwany z wydajnością bliską 100%. Związek ten jest następnie utleniany kwasem nadoctowym (rys. 141) w tempera-



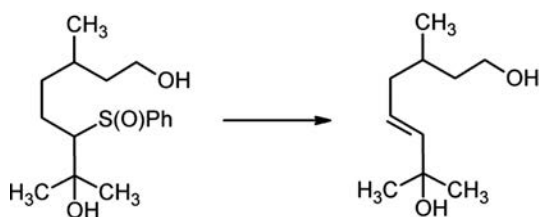
Rys. 140. Reakcja przekształcenia epoksydu w diol (tioeter)

turze 5°C przez 15 godzin. Rozpuszczalnikiem stosowanym w procesie jest powtórnie toluen.



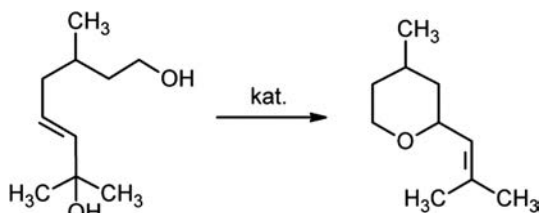
Rys. 141. Reakcja otrzymywania sulfotlenku

Powstały sulfotlenek poddawany jest termolizie (rys. 142) prowadzonej w reaktorze przepływowym w roztworze toluenowym (z dodatkiem niewielkiej ilości trietyloaminy) w temperaturze 350°C pod obniżonym ciśnieniem (0,03 bara).



Rys. 142. Reakcja utleniania sulfotlenku

Ostatnim etapem technologii zaproponowanej przez firmę Firmenich jest cyklizacja otrzymanego w procesie termolizy diolu do mieszaniny cis- i trans-tlenku różanego (rys. 143). Reakcja katalizowana trifluorkiem boru prowadzona jest pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymana mieszanina dwóch izomerów tlenku różanego zawiera 2/3 formy cis i 1/3 odpowiednika trans.

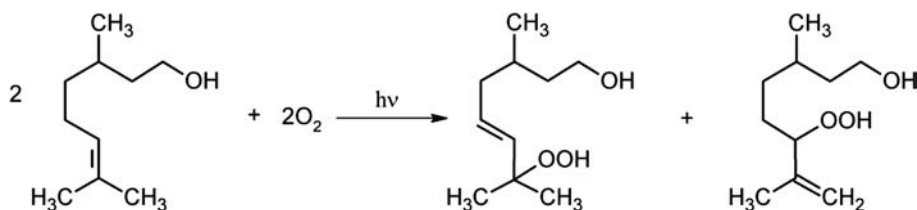


Rys. 143. Reakcja cyklizacji diolu do tlenku różanego

4.11.2. Otrzymywanie tlenku różanego – Symrise

Podobnie jak w przypadku wcześniej opisanej technologii otrzymywania tlenku różanego przez firmę Firmenich, również w metodzie realizowanej przez koncern Symrise związkiem wyjściowym stosowanym do syntezy jest cytronelol [219].

W oparciu o tą technologię firma wytwarza rocznie powyżej 100 ton tlenku różanego [220, 221]. W pierwszym etapie związek wyjściowy jest utleniany do wodoronadtlenku (rys. 144).



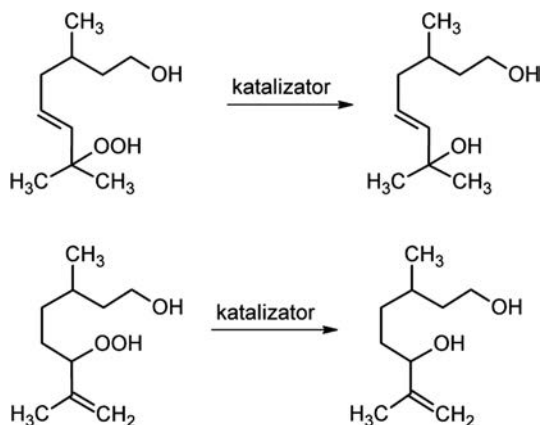
Rys. 144. Reakcja utleniania cytronelolu

Utleniaczem jest tlen singletowy generowany z tlenu trypletowego przez zastosowanie popularnego fotosensybilizatora, jakim jest róż bengalski (zdolny pod wpływem promieniowania do tworzenia wspomnianego czynnika utleniającego). Zależnie od zastosowanego izomeru cytronelolu otrzymywany jest odpowiedni izomer tlenku różanego. Proces ten jest jednym z przykładów zastosowania reakcji fotoutleniania w praktyce przemysłowej [222, 223]. Źródłem promieniowania w rozważanym przypadku jest lampa rtęciowa. Proces prowadzony jest w temperaturze 20°C przez 15 godzin. Jako rozpuszczalnik stosowany jest metanol. Produktem jest mieszanina dwóch izomerów.

Otrzymana mieszanina wodoronadtlenków (bez oczyszczania) przekształcana jest do dwóch izomerycznych dioli (rys. 145). Katalizatorem procesu prowadzonego w temperaturze 50°C przez cztery godziny jest wodny roztwór Na_2SO_3 .

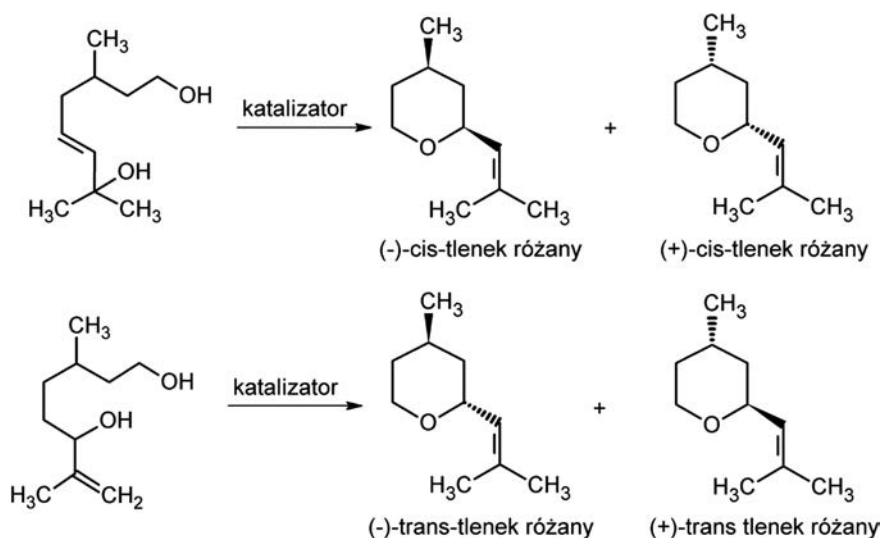
Następnie z układu poreakcyjnego oddestylowywana jest mieszanina metanol/woda. Po obniżeniu temperatury do temperatury otoczenia pozostałość przemysła-

na jest wodą i faza wodna oddzielana jest od fazy organicznej. W wyniku reakcji uzyskiwana jest surowa mieszanina dioli.



Rys. 145. Rozkład powstałych w wyniku utleniania cytronelolu wodoronadtlenków

Ostatnim etapem w technologii otrzymywania tlenku różanego, wdrożonej przez koncern Symrise, jest cyklizacja dioli powstałych w wyniku rozkładu wodoronadtlenków. Produktami jest mieszanina cis- i trans-tlenku różanego (rys. 146).



Rys. 146. Reakcje cyklizacji dioli

Wymieniony etap wykonywany jest w temperaturze pokojowej. Reakcje cyklizacji są zwykle egzotermiczne, stąd też nie mogą być prowadzone w wyższych tempe-

raturach. W celu odebrania ciepła wydzielanego z układu stosowane są rozpuszczalniki (w tym przypadku np. n-heksan).

W chwili obecnej koncern Symrise realizuje proces otrzymywania tlenku różanego w dwóch instalacjach, różniących się zdolnościami produkcyjnymi (tabela 4).

Tabela 4

Porównanie dwóch wariantów otrzymywania tlenku różanego realizowanych w firmie Symrise

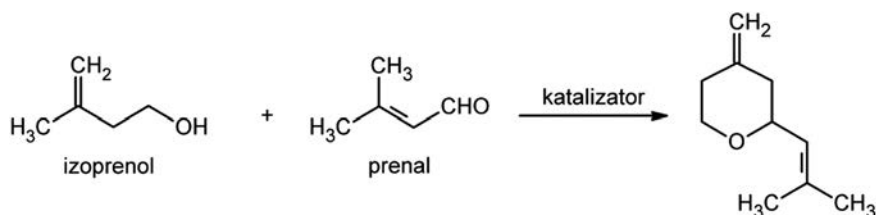
	mała skala	duża skala
masa cytronelolu [kg]	25	200
masa metanolu [kg]	75	600
liczba lamp UV o mocy 2000 W	3	6
czas trwania procesu [dni]	2	1,5-2
masa otrzymanego tlenku różanego [kg]	10	70

Jak można zauważyć, efektywniej proces realizowany jest w przypadku zastosowania większej skali. Skutkuje to siedmiokrotnym zwiększeniem masy otrzymanego tlenku różanego w porównaniu do mniejszej instalacji. Z ekonomicznego punktu widzenia również jest to korzystne. Duży wpływ na to ma zużycie energii w obu instalacjach. W większej skali stosuje się tylko sześć lamp UV, zatem nie jest ich siedmiokrotnie więcej, a tylko dwukrotnie w porównaniu do mniejszej skali. Również proces otrzymywania omawianego produktu w obu instalacjach trwa w przybliżeniu tyle samo dni. Nadmienić należy, że cena otrzymywanego produktu jest około 11-krotnie wyższa od ceny zastosowanego surowca. W toku przeprowadzonych analiz okazało się również, że synteza termiczna jest trudniejsza do realizacji i dużo droższa.

4.11.3. Otrzymywanie tlenku różanego – BASF

Technologia otrzymywania tlenku różanego opracowana przez firmę BASF w odróżnieniu od dwóch przedstawionych wcześniej różni się zastosowanymi związkami wyjściowymi. Są nimi bowiem: izoprenol i prenal, znane np. z syntezy cytralu (rozdział 4.1.1) [224, 225].

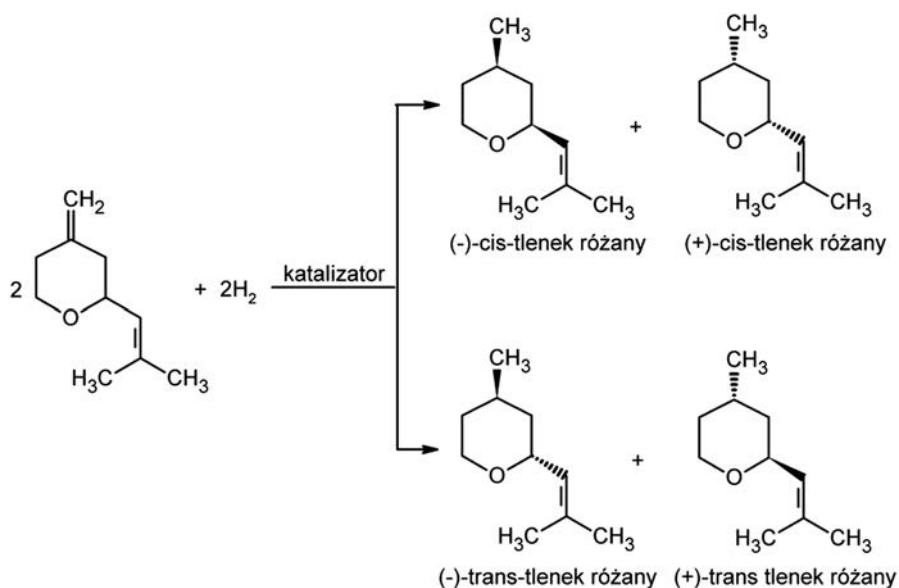
W pierwszym etapie w reakcji dwóch wspomnianych związków otrzymywany jest dehydrotlenek różany (rys. 147). Proces prowadzony jest w obecności katalizatora (wodny roztwór NaHSO_4) w roztworze toluenowym w temperaturze 115°C przez 22 godziny. Stosowany jest niewielki nadmiar izoprenolu w stosunku do ilości stechiometrycznej. Z mieszaniny poreakcyjnej w pierwszej kolejności oddestylowana jest mieszanina azeotropowa woda/toluen [226].



Rys. 147. Reakcja otrzymywania dehydrotlenku różanego

Mieszanina izomerów dehydrotlenku różanego w kolejnym etapie poddawana jest reakcji uwodornienia (rys. 148).

Proces prowadzony jest w temperaturze 100°C pod ciśnieniem 3-4 barów w roztworze metanolowym [227]. Katalizatorem uwodornienia jest znany, chociażby z otrzymywania geraniolu (rozdział 4.3.1) czy też cytronelolu (rozdział 4.7.1), układ katalityczny Ru-Fe/C (5% rutenu, 1% żelaza naniesione na węgiel aktywny) [228].

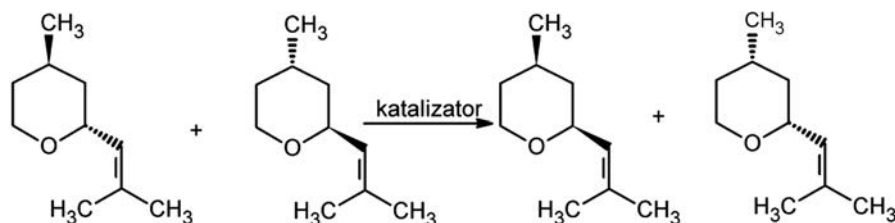


Rys. 148. Reakcja uwodornienia dehydrotlenku różanego

Spśród izomerów tlenku różanego najbardziej wartościowy (ze względu na właściwości organoleptyczne) jest izomer cis. Stąd też otrzymana mieszanina izomeryczna tlenków poddawana jest izomeryzacji mającej za zadanie zwiększenie zawartości pożądanego cis-tlenku różanego (rys. 149).

Reakcja transformacji izomerów trans do ich odpowiedników cis prowadzona jest w temperaturze 55°C w roztworze metanolowym. Katalizatorem procesu

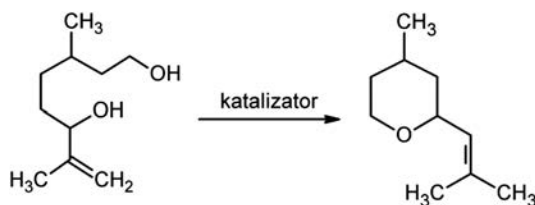
są żywice jonowymiennie. Dodatkowo, w celu zwiększenia wydajności tworzenia pożądanego izomeru tlenku różanego, w trakcie procesu stosowana jest cyrkulacja mieszaniny reakcyjnej. Optymalny stosunek cis-tlenku różanego do trans-tlenku różanego to 10:1 [228].



Rys. 149. Reakcja izomeryzacji formy trans do formy cis-tlenku różanego

4.11.4. Otrzymywanie tlenku różanego – Takasago

Oprócz zaprezentowanych trzech głównych technologii otrzymywania tlenku różanego można wymienić również tę realizowaną przez firmę Takasago [229-232]. W tym przypadku bezpośrednim prekursorem stosowanym do otrzymywania tlenku różanego jest 3,7-dimetylookta-5,7-dien-1-ol. Powstaje on w wyniku odwodnienia 3,7-dimetylookt-7-en-1,6-diolu (zwanego inaczej glikolem różanym), połączenia chemicznego, które stosowane jest również do otrzymywania tlenku różanego przez koncern Symrise (rozdział 4.10.2). Wspomniany diol powstaje w reakcji utleniania cytronelolu z wytworzeniem związku epoksydowego, który następnie w wyniku reakcji hydrolizy przekształcany jest do diolu. Powstały 3,7-dimetylookt-7-en-1,6-diol poddawany jest odwodnieniu połączonemu z jednoczesną cyklizacją w obecności katalizatora palladowego (rys. 150).



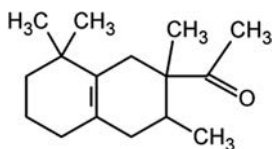
Rys. 150. Reakcja otrzymywania tlenku różanego w wyniku odwodnienia i cyklizacji 3,7-dimetylookt-7-en-1,6-diolu

Proces realizowany jest w obecności kompleksu palladowego jako katalizatora, który tworzy się *in situ* w reakcji octanu palladu i tryfenylofosfiny. Stosunek molowy powstałego kompleksu palladowego do diolu wynosi 0,0001:1. Reakcja otrzymy-

wania tlenu różanego prowadzona jest w temperaturze około 150°C pod ciśnieniem atmosferycznym przez sześć godzin. Jako rozpuszczalnik stosowany jest n-butanol. Po zakończeniu reakcji i usunięciu rozpuszczalnika produkt reakcji jest oddestylowywany. Wydajność procesu wynosi 70%, natomiast stosunek izomerów cis:trans wynosi 69:31 [229-231].

4.12. Iso E-super®

Omawiając technologie otrzymywania wybranych związków monoterpenuych i ich pochodnych, nie można zapomnieć o substancji zapachowej, która odgrywa istotną rolę we współczesnych wyrobach perfumeryjnych. Tym związkiem jest tzw. Iso E-super® (rys. 151). Jego nazwa, zgodna z nazewnictwem IUPAC, to 1-(2,3,8,8-tetrametylo-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydronaftalen-2-yl)etanon. Zatem lepiej przy jego opisywaniu posługiwać się nazwą Iso E-super®.



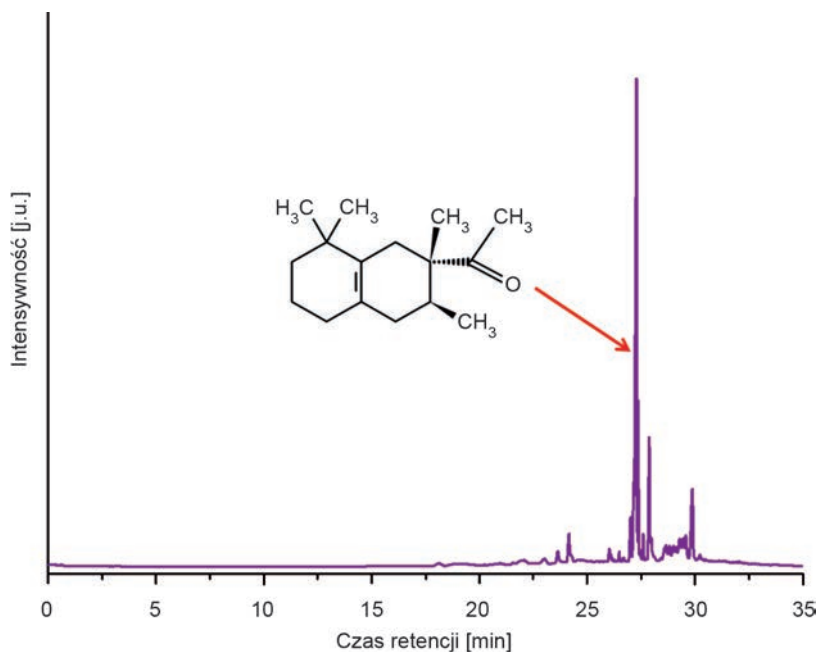
Rys. 151. Wzór strukturalny Iso E-super®

Jest to związek czysto syntetyczny, nie mający swojego odpowiednika w przyrodzie (jak na razie obecności takiego ugrupowania nie stwierdzono w żadnym ze znanych surowców roślinnych) [233]. Po raz pierwszy został otrzymany w laboratoriach koncernu IFF w 1974 roku. Iso-E super® jest zastrzeżonym znakiem towarowym tejże firmy [234]. Związek ten charakteryzuje się wyraźnym sandałowo-cedrowym zapachem (poziom wyczuwalności około 7 ppb). Przykładowy chromatogram Iso-E super® przedstawiono na rys. 152.

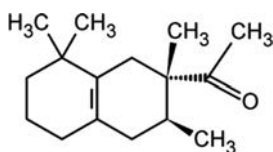
Jak można zauważyć na chromatogramie, pod nazwą Iso E-super® mamy do czynienia z mieszaniną kilku związków, wśród których w największej ilości występuje połączenie chemiczne zaprezentowane na rys. 153.

Znalazł on zastosowanie w wielu kompozycjach zapachowych. Stosowany jest przede wszystkim w drogich perfumach, takich jak np. Molecule 01 – Escentric molecules (100% w koncentracji zapachowej – ten wyrób perfumeryjny składa się tylko z alkoholu i Iso E-super®), Terre d’Hermès – Hermès (55%), Kenzo Air – Kenzo (48%), Eternity Calvin Klein (11,7%) [235]. Oprócz roli substancji zapachowej w danym produkcie perfumeryjnym, często pełni funkcję tzw. utrwalacza zapachu (zmniejsza lotność innych składników mieszaniny decydujących o jej zapachu). Można go znaleźć również jako dodatek zapachowy w wyrobach tytoniowych

(ilość ppm). Iso E-super[®] wytwarzany jest w ilościach rzędu kilkuset ton przez wiele firm, choć pod tą nazwą tylko przez IFF. Isoamber Super, Isocyclemone E, Dimethyl Myrcetone, Orbitone[®] czy też Ambergris Ketone to tylko nieliczne nazwy, pod którymi występuje ten związek [236]. Natomiast wśród producentów oprócz IFF można wymienić: Takasago (Japonia), Sensient Fragrances (Stany Zjednoczone), Ernesto Ventós (Hiszpania) i Berje (Stany Zjednoczone). Nie należy on do związków przesadnie drogich, a cena na poziomie 100 dolarów za 1 kg jest najczęściej spotykaną.



Rys. 152. Przykładowy chromatogram Iso E-super[®]

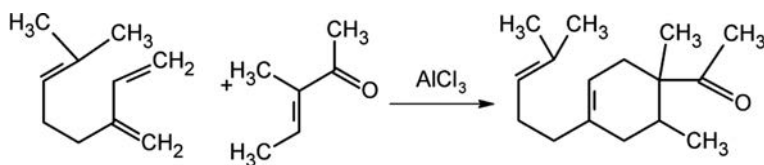


Rys. 153. Wzór strukturalny jednego ze związków wchodzących w skład Iso E-super[®]

Jak już wspomniano, Iso E-super[®] po raz pierwszy został zsyntetyzowany przez koncern IFF (głównego jego producenta) i to właśnie sposób otrzymywania tego związku zaproponowany przez amerykańską firmę zostanie tutaj omówiony.

Metoda otrzymywania Iso E-super[®] jest stosunkowo prosta. Składa się tylko z dwóch etapów, co jak na syntezę substancji zapachowej o tak skomplikowanej budowie nie jest często spotykane. Związkiem wyjściowym stosowanym w produkcji Iso E-super[®] jest myrcen, wytwarzany przez koncern IFF – podobnie jak przez wielu producentów związków zapachowych – głównie w procesie pirolizy β -pinenu. Do procesu wymagany jest myrcen o czystości nie mniejszej niż 77%, natomiast handlowo dostępny jest tylko o czystości 70%, w związku z czym przed skierowaniem go do instalacji wytwarzającej Iso E-super[®] należy go oczyścić [237]. Drugim związkiem stosowanym w procesie otrzymywania Iso E-super[®] jest 3-metylopent-3-en-2-on.

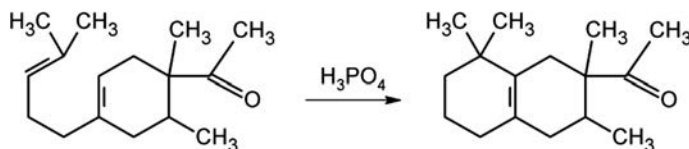
W pierwszym etapie węglowodór terpenowy oraz keton ulegają reakcji kondensacji typu Dielsa–Aldera (rys. 154). Proces prowadzony jest w roztworze toluenowym w temperaturze 35°C pod ciśnieniem atmosferycznym przez dziewięć godzin w obecności AlCl_3 jako katalizatora [238]. Po tym czasie mieszanina reakcyjna ochładzana jest do temperatury pokojowej, w której utrzymywana jest przez kolejne 12 godzin.



Rys. 154. Reakcja kondensacji Dielsa–Aldera myrcenu i 3-metylopent-3-en-2-onu

Mieszanina poreakcyjna jest przemywana roztworami chlorku sodu oraz siarczanu sodu, co ma na celu usunięcie katalizatora. Następnie do fazy organicznej dodawane są oleje mineralne i taka mieszanina kierowana jest do destylacji. Proces wydzielenia produktu reakcji prowadzony jest pod obniżonym ciśnieniem wynoszącym cztery milibary [237, 239].

W ostatnim etapie addukt otrzymany w procesie kondensacji Dielsa–Aldera poddawany jest reakcji cyklizacji (rys. 155).

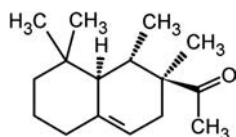


Rys. 155. Reakcja cyklizacji produktu kondensacji do Iso E-super[®]

Cyklizacja prowadzona jest w roztworze toluenowym pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 110-115°C przez pięć godzin. Katalizatorem proce-

su jest kwas fosforowy (roztwór wodny 50%). Następnie mieszanina poreakcyjna jest ochładzana do 50°C i przemywana roztworami węglańu sodu i siarczanu sodu w celu neutralizacji kwasu fosforowego. Po rozdzieleniu fazy nieorganicznej i organicznej z tej drugiej oddestylowywany jest w pierwszej kolejności toluen, a następnie pod obniżonym ciśnieniem (rzędu kilku milibarów) wydzielany jest produkt reakcji [239].

Badania przeprowadzone przez firmę Givaudan wykazały, że za charakterystyczny dla Iso E-super® zapach drzewno-ambrowy nie odpowiada, jak przyjmowano 1-(2,3,8,8-tetrametylo-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydronaftalen-2-ylo)etanon, lecz jego izomer, a mianowicie 1-(1,2,8,8-tetrametylo-1,2,3,5,6,7,8,8a-oktahydronaftalen-2-ylo)etanon (rys. 156), który nazwany został Iso E-super Plus lub też Iso E-super (β) [235]. Zapach tego izomeru jest tysiąckrotnie intensywniejszy od zapachu Iso E-super®.

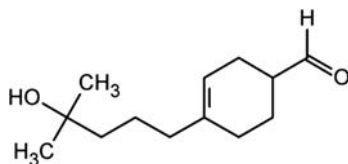


Rys. 156. Wzór strukturalny Iso E-super Plus

Związek ten tworzy się jako produkt uboczny procesu cyklizacji w ilości około 5% [234]. Do tej pory nie ma opłacalnej technologii otrzymywania czystego Iso E-super Plus, stąd też nadal uzyskiwany jest on jako produkt uboczny w procesie opisanym wyżej. Jest to też jeden z nielicznych przykładów w technologii związków zapachowych, kiedy zanieczyszczenie, jakim jest Iso E-super Plus, jest bardziej wartościowe niż główny produkt.

4.13. Lyrall®

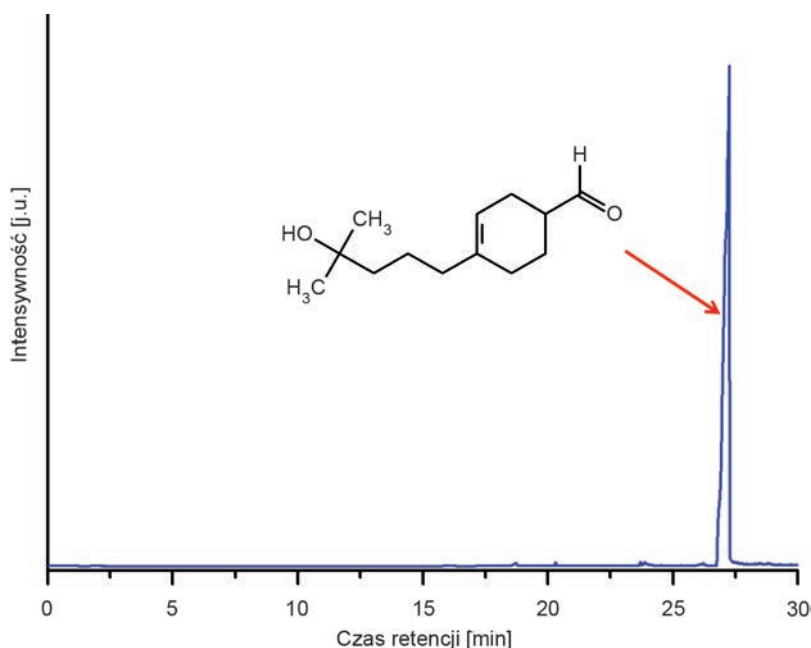
Lyrall®, nazwa systematyczna 4-(4-hydroksy-4-metylopentylo)cycloheks-3-enokarbo-aldehyd (rys. 157), jest kolejnym przykładem, po Iso E-super®, związku zapachowego, który nie ma swojego odpowiednika w przyrodzie.



Rys. 157. Wzór strukturalny Lyrall®

Po raz pierwszy został on otrzymany w laboratoriach koncernu IFF. Lyrall[®] jest nazwą zastrzeżoną patentowo przez tę firmę. Przykładowy chromatogram tego związku przedstawiono na rys. 158.

Związek ten ma łagodny zapach liliowo-cykłamenowy. Zapach ten wyczuwalny jest przez 400 godzin.



Rys. 158. Przykładowy chromatogram Lyrallu[®]

Lyrall[®] jest jedną z najpopularniejszych substancji zapachowych. Oprócz zastosowania jako czynnik perfumujący związek ten używany jest jako czynnik maskujący (mający na celu usunięcie nieprzyjemnego zapachu danego wyrobu). Według szacunków wchodzi w skład 30-50% wszystkich produktów kosmetycznych i chemii gospodarczej, jakie obecne są na rynku europejskim [240].

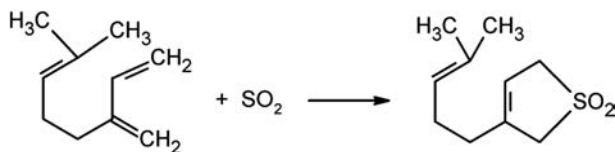
Znaleźć go można m.in. w balsamach z alkoholem, płynach zmiękczających do tkanin, antyperspirantach, kosmetykach po goleniu, balsamach do rąk i ciała, szamponach, detergentach nadboranowym oraz mydłach. W produktach najczęściej stabilizowany jest 0,1-procentowym roztworem BHT (butylohydroksytoluen). Związek ten został zaliczony do tzw. potencjalnych alergenów [241]. Zalecana ilość do stosowania w koncentracji zapachowej (zależnie od kategorii kosmetyku) nie powinna przekraczać 0,2%.

Lyrall[®] dostępny jest na rynku pod wieloma innymi nazwami, takimi jak: Kovanol[®], Kovyrall i Lydoucal. Wśród producentów należy wymienić chociażby koncern

IFF, firmę Penta International (obie ze Stanów Zjednoczonych), Takasago (Japonia), Moellhausen (Niemcy) oraz wiele innych mniej znanych firm [242].

Podobnie jak w przypadku otrzymywania wspomnianego Iso-E super[®] związkiem wyjściowym stosowanym w produkcji Lyralu[®] jest myrcen.

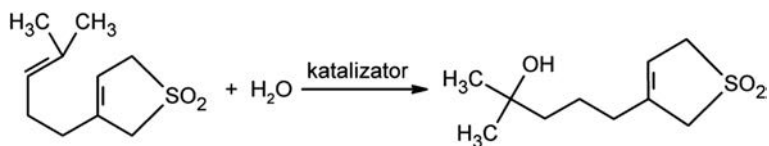
W pierwszym etapie myrcen w reakcji z ditlenkiem siarki tworzy tzw. sulfon myrcenowy (rys. 159).



Rys. 159. Reakcja tworzenia sulfonu myrcenowego

Proces ten realizowany jest w temperaturze 70-80°C. Jako surowiec stosowany może być pirolizat β-pinenowy (pozbawiony stabilizatora), zawierający co najmniej 76% myrcenu. Przez roztwór węglowodoru terpenowego przepuszczany jest przez około trzy godziny gazowy ditlenek siarki. Po tym czasie zawartość reaktora utrzymywana jest w powyższej temperaturze bez dostępu SO₂ przez kolejne trzy godziny. Mieszanina poreakcyjna kierowana jest do destylacji pod obniżonym ciśnieniem. Wydajność procesu wynosi około 94% (w odniesieniu do wyjściowego myrcenu) [243].

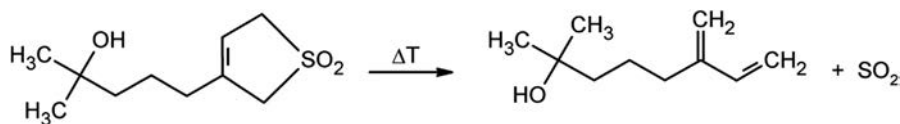
Otrzymany sulfon myrcenowy w kolejnym etapie poddawany jest reakcji hydratacji w obecności kwasu siarkowego lub fosforowego (rys. 160).



Rys. 160. Reakcja hydratacji sulfonu myrcenu

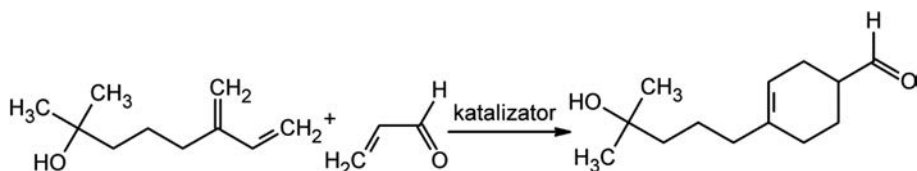
Proces hydratacji realizowany jest w temperaturze 20°C pod ciśnieniem atmosferycznym przez 30 minut. Mieszanina poreakcyjna neutralizowana jest wodnym roztworem węgla sodu. Następnie dodawany jest rozpuszczalnik organiczny w celu wyekstrahowania powstałego sulfonu hydroksymyrcenowego. Po oddzieleniu fazy organicznej od nieorganicznej z tej pierwszej oddestylowywany jest w pierwszej kolejności rozpuszczalnik. Surowy produkt oczyszczany jest z zastosowaniem destylacji pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 90-95°C. Wydajność hydratacji wynosi 86%, a otrzymany produkt ma czystość około 98%.

Prekursorem Lyralu® jest myrcenol, otrzymywany w reakcji termicznego rozkładu sulfonu hydroksymyrcenolowego (rys. 161). Proces prowadzony jest w temperaturze 170°C.



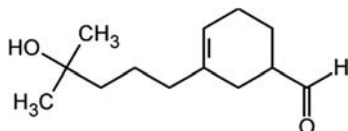
Rys. 161. Reakcja otrzymywania myrcenolu

Lyral® otrzymywany jest w wyniku kondensacji typu Dielsa–Aldera pomiędzy myrcenolem i akroleiną (rys. 162). Reakcja katalizowana jest halogenkami (chlorkiem lub bromkiem) cynku.



Rys. 162. Reakcja myrcenolu z akroleiną

Proces prowadzony jest w temperaturze 45°C. Akroleina wprowadzana jest stopniowo (przez pięć godzin) do reaktora. Aby ograniczyć zachodzenie reakcji ubocznych (proces tworzenia Lyralu® jest egzotermiczny), reaktor wyposażony jest w efektywny system chłodzenia. Po wprowadzeniu całej ilości aldehydu do alkoholu mieszanina przez kolejne dwie godziny utrzymywana jest w temperaturze 45-50°C. Po upływie dwóch godzin zawartość reaktora przemywana jest wodnym roztworem chlorku sodu, a następnie wodnym roztworem węgla sodu. Czysty Lyral® otrzymywany jest w wyniku destylacji frakcjonowanej, prowadzonej pod obniżonym ciśnieniem. Konwersja myrcenolu osiąga wartość 86% [244]. Oprócz głównego produktu reakcji otrzymywany jest również związek o wzorze zaprezentowanym na rys. 163 (podstawnik z łańcuchem węglowym z grupą hydroksylową znajduje się w pozycji 3 w stosunku do grupy karbonylowej w odróżnieniu od Lyralu®, gdzie znajduje się on w pozycji 4). Na ilość tworzonego produktu ubocznego wpływa rodzaj zastosowanego układu katalitycznego.

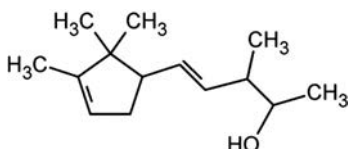


Rys. 163. Produkt uboczny reakcji myrcenolu z akroleiną

Najefektywniejszym katalizatorem jest chlorek cynku (stosunek Lyral®:produkt izomeryczny wynosi 9:1). W przypadku prowadzenia procesu bez udziału katalizatora zawartość pożądanego związku w mieszaninie izomerów wynosi 70% [244].

4.14. Ebanol®

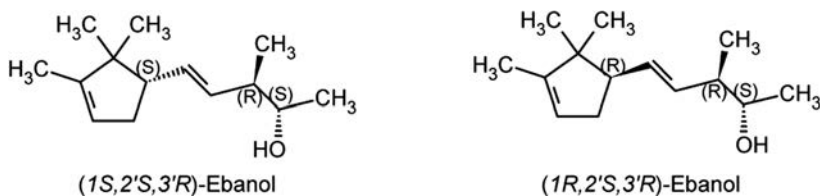
Ebanol®, nazwa systematyczna 3-metylo-5-(2,2,3-trimetylo-3-cyclopenten-1-yl)pent-4-en-2-ol (rys. 164), jest związkiem zapachowym, który został otrzymany w laboratoriach koncernu Givaudan i jest zastrzeżonym znakiem towarowym tej firmy [149].



Rys. 164. Wzór strukturalny Ebanolu®

Można go również znaleźć w ofercie wielu firm pod innymi nazwami, takimi jak: sandal pentenol, matsunol, prabanol, mohanol lub po prostu 3-metylo-5-(2,2,3-trimetylo-3-cyclopenten-1-yl)pent-4-en-2-ol (dla ułatwienia w dalszym opisie będzie stosowana nazwa Ebanol®). Związek ten posiada trzy centra chiralności, zatem możemy spodziewać się czterech par enancjomerów.

Jak do tej pory nie stwierdzono występowania tego związku w surowcach naturalnych. Ebanol® ma bardzo intensywny zapach, przypominający zapach drewna sandałowego z akcentem piżmowym. Za wspomniane doznania zapachowe odpowiadają tylko dwa spośród ośmiu enancjomerów przedstawione na rys. 165.

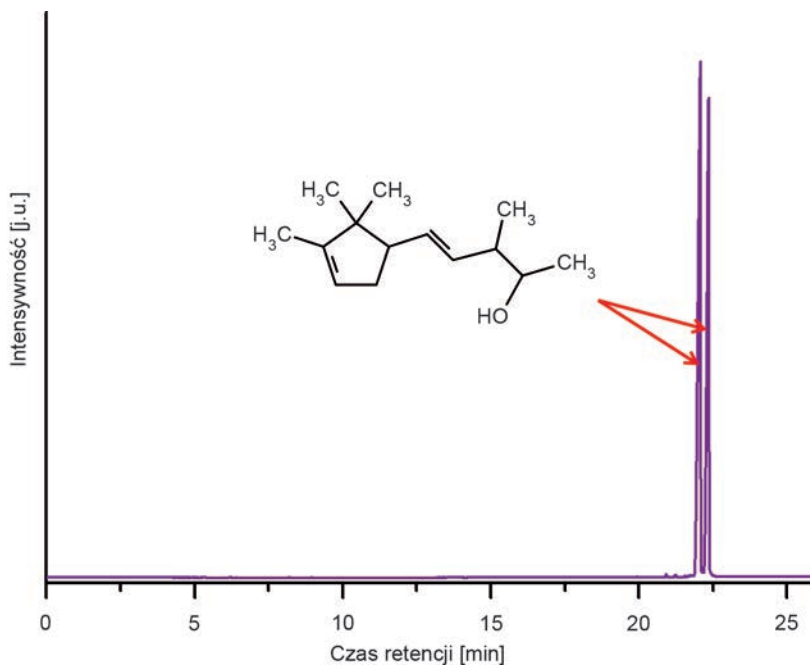


Rys. 165. Dwa najważniejsze enancjomery Ebanolu®

Przykładowy chromatogram Ebanolu® zaprezentowano na rysunku 166.

Co ciekawe, zapach Ebanolu® jest czterokrotnie intensywniejszy od naturalnego olejku sandałowego. Ze względu na wysoką stabilność na wszystkich podłożach znajduje zastosowanie w wielu różnego rodzaju produktach kosmetycznych i chemii gospodarczej, np. w wyrobach perfumeryjnych, mydłach, preparatach do pielęgnacji.

gnacji. Zalecana zawartość, jaka może być stosowana w kompozycji zapachowej, to 0,5-5%. Ebanol® jest związkiem produkowanym na niewielką skalę, rzędu setek ton, a cena kształtuje się na poziomie około 70 dolarów za 1 kg.



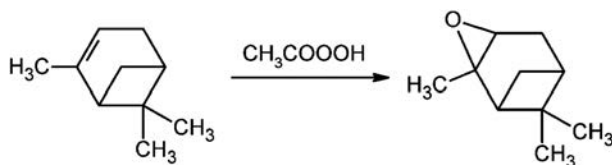
Rys. 166. Przykładowy chromatogram Ebanolu®

Wśród producentów i dystrybutorów tego związku należy wymienić firmy: Givaudan (Szwajcaria) i Vigon (Stany Zjednoczone), oferujące go pod wspomnianą nazwą Ebanol®, oraz Penta International, w której dostępny jest jako 3-methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl)-4-penten-2-ol [245].

Związkiem wyjściowym, stosowanym w technologii otrzymywania Ebanolu®, jest α -pinen. Jest to kolejny (po linalolu, rozdział 4.7.2), ale nie ostatni, przykład zastosowania tego taniego surowca pochodzenia naturalnego w syntezie związków zapachowych. Jak wykazały przeprowadzone badania, jako surowca można użyć α -pinenu o czystości dostępnej w handlu (nie ma potrzeby go oczyszczać), ponieważ potencjalne zanieczyszczenia, takie jak np. β -pinen, nie wpływają na jakość otrzymanego produktu końcowego. W pierwszym etapie wspomniany wyżej wyjściowy węglowodór monoterpenowy utleniany jest do tlenku α -pinenu (rys. 167).

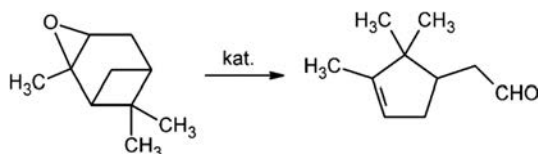
Reakcja prowadzona jest w roztworze toluenowym w temperaturze 35-40°C pod ciśnieniem atmosferycznym przez 45 minut. Czynnikiem utleniającym jest kwas nadoctowy [246]. Po zakończeniu procesu faza organiczna oddzielana jest od nieorga-

nicznej. Z fazy organicznej w pierwszej kolejności oddestylowywany jest toluen, natomiast z pozostałości olejowej pod obniżonym ciśnieniem (0,02 bara) α -pinen, który zawracany jest do reakcji utleniania. Wydajność procesu otrzymywania epoksydu wynosi 84%.



Rys. 167. Reakcja utleniania α -pinenu do tlenku α -pinenu

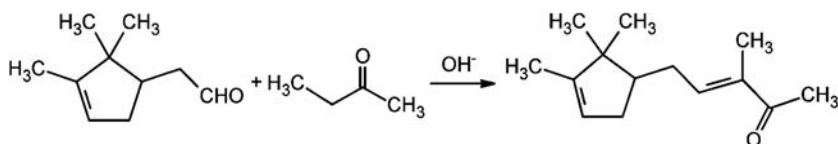
W następnym etapie tlenek α -pinenu poddawany jest reakcji izomeryzacji do tzw. aldehydu kamfenolowego (rys. 168). Proces prowadzony w roztworze toluenowym w temperaturze 86°C przez godzinę pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności bezwodnego chlorku cynku jako katalizatora izomeryzacji.



Rys. 168. Reakcja izomeryzacji tlenku α -pinenu do aldehydu kamfenolowego

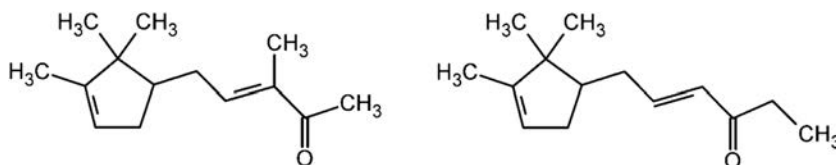
Podobnie jak w przypadku utleniania, po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, neutralizacji katalizatora i rozdzieleniu fazy nieorganicznej i organicznej, z tej drugiej w pierwszej kolejności usuwany jest toluen, a następnie podczas destylacji pod obniżonym ciśnieniem (dwa milibary) uzyskiwany jest czysty aldehyd kamfenolowy. Wydajność procesu izomeryzacji kształtuje się na poziomie około 70% [246].

Kluczowym etapem w technologii otrzymywania Ebanolu[®] jest reakcja kondensacji. Biorąc pod uwagę najmniejszą liczbę etapów, które należy przeprowadzić, aby finalnie uzyskać pożądaný produkt, najbardziej odpowiednia jest reakcja kondensacji aldolowej między aldehydem kamfenolowym i butan-2-onem (rys. 169).



Rys. 169. Reakcja kondensacji aldehydu kamfenolowego z butan-2-onem

Jednakże jako produkt końcowy oprócz Ebanolu® otrzymywany jest izomeryczny związek (stanowiący 40% mieszaniny [246]), który nie ma zapachu charakterystycznego dla tytułowego związku. Jego intensywność jest zdecydowanie mniejsza niż Ebanolu® i nie wpływa na jakość końcowego produktu, jednakże stanowi niepotrzebny „balast”. Związek ten tworzy się z prekursora powstającego jako drugi produkt kondensacji aldolowej pomiędzy aldehydem kamfenolowym oraz butan-2-onem (rys. 170).



Rys. 170. Produkty procesu kondensacji

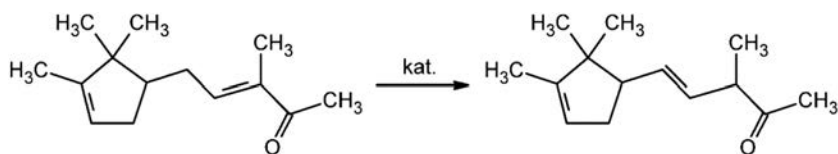
Z tego też powodu firma Givaudan próbowała dokonać pewnej zmiany na etapie kondensacji – reakcji tej planowano poddać aldehyd kamfenolowy i propanal. Modyfikacja ta powoduje, że proces otrzymywania Ebanolu® składa się ze zdecydowanie większej liczby stadiów pośrednich [247]. Zastosowano bowiem do kondensacji substrat z grupą karbonylową o mniejszej liczbie atomów węgla, co uniemożliwiało bezpośrednie uzyskanie związku będącego bezpośrednim prekursorem Ebanolu®. Jak się okazało w toku przeprowadzonych badań i po wykonaniu rachunku ekonomicznego takiego rozwiązania, zostało ono zarzucone, ponieważ było nieopłacalne w porównaniu z pierwotną wersją (dodatkowe etapy w procesie, na których należałoby zastosować drogie surowce). Zatem ostatecznie pozostano przy wariacie z butan-2-onem, stosowanym w reakcji z aldehydem kamfenolowym.

Proces kondensacji prowadzony jest w roztworze metanolowym pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze około 0°C przez 24 godziny, a następnie w 35°C przez kolejne 24 godziny. Katalizatorem stosowanym w reakcji jest wodny roztwór wodorotlenku potasu. Po zakończeniu kondensacji mieszanina jest neutralizowana wodnym roztworem kwasu siarkowego i oddestylowywane są z niej nieprzereagowany butan-2-on oraz metanol. Po dodaniu heksanu do pozostałości podestylacyjnej i oddzieleniu fazy organicznej od związków nieorganicznych wydziela się produkty reakcji z zastosowaniem destylacji frakcjonowanej pod obniżonym ciśnieniem. Wydajność kondensacji w odniesieniu do najbardziej pożądanego związku wynosi 85% [246].

Jak można zauważyć na rys. 170, powstały keton ma sprzężony układ wiązań podwójnych C=C oraz C=O, jednak nie jest to optymalna ich pozycja (pierwsze z nich powinno być o jeden atom węgla bliżej w stosunku do pierścienia cyklopienowego). Z tego też powodu konieczne jest przeprowadzenie izomeryzacji wią-

zania podwójnego węgiel-węgiel, w tym przypadku zwanego również tzw. odprężaniem (rys. 171).

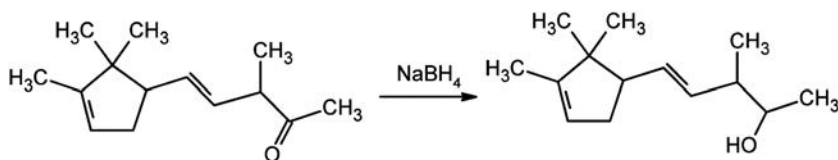
Reakcja izomeryzacji prowadzona jest w obecności alkoholanów (alkoholi III rzędowych) sodu lub potasu. Temperatura procesu powinna być poniżej 30°C, aby zapobiec zachodzeniu niekorzystnej reakcji kondensacji. Najefektywniej proces prowadzony jest w 25°C przez cztery godziny w aprotycznym rozpuszczalniku (DMF) w obecności t-butanolu potasu.



Rys. 171. Reakcja izomeryzacji (odprężanie)

Mieszanina pożądanych związków wydzielana jest z układu poreakcyjnej podobnie jak się to dzieło w przypadku procesu kondensacji aldehydu kamfenolowego z butan-2-onem. Wydajność otrzymywania głównego produktu izomeryzacji wynosi około 84%.

W ostatnim etapie keton, będący bezpośrednim prekursorem Ebanolu®, uwodorniany jest do produktu końcowego (rys. 172). Proces prowadzony jest w roztworze etanolowym w temperaturze pokojowej przez trzy godziny w obecności czynnika redukującego (NaBH_4).



Rys. 172. Reakcja uwodornienia

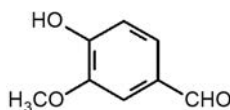
Wydajność otrzymywania Ebanolu® (wszystkich tworzonych izomerów) wynosi 94% [247]. Firma Givaudan opracowała nową metodę syntezy tytułowego związku, z tą tylko różnicą w porównaniu do omówionej, że dokonuje rozdzielu na poszczególne izomery, które z punktu widzenia intensywności i typu zapachu są istotne dla potencjalnych odbiorców [248, 249].

5. Przemysłowe metody otrzymywania waniliny i jej pochodnych

Wanilina i jej pochodne, wśród których należy wyróżnić etylowanilinę oraz tzw. diantilis metylu, znajdują szerokie zastosowanie zwłaszcza w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym. Ze względu na swoją budowę (trzy różne grupy funkcyjne) wanilina może być stosowana przy otrzymywaniu rozmaitych połączeń chemicznych, takich jak estry (np. izobutawan) czy też tzw. zasady Schiffa [250].

5.1. Wanilina

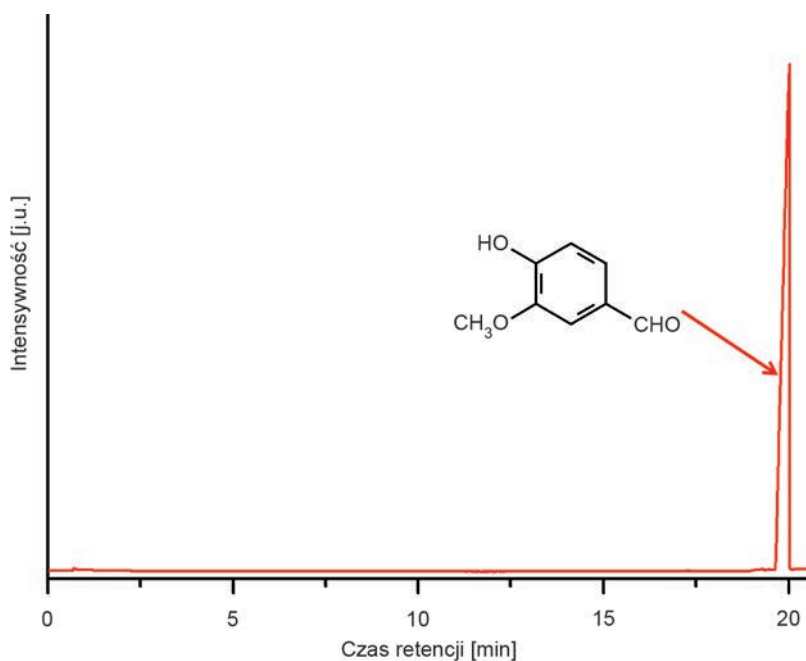
Wanilina, czyli 3-metoksy-4-hydroksybenzaldehyd (rys. 173), podobnie jak l-mentol należy do jednych z najpopularniejszych substancji zapachowych i smakowych. Ma charakterystyczny, intensywny słodkawy zapach. Przykładowy chromatogram waniliny zaprezentowano na rys. 174.



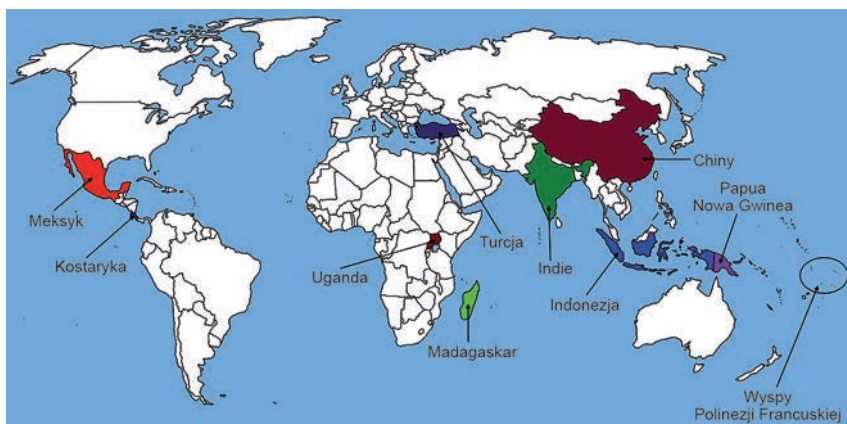
Rys. 173. Wzór strukturalny waniliny

Jest związkiem występującym w przyrodzie w wielu olejkach eterycznych i ekstraktach. Największe jej ilości znajdują się w wanilii (*Vanilla planifolia*), w której stanowi około 2% całkowitej zawartości materiału roślinnego [251]. Z tego też powodu jej cena jest bardzo wysoka (pięciokrotnie wyższa od odpowiednika syntetycznego). Głównymi producentami wanilii są Madagaskar (powierzchnia upraw ponad 25 000 ha), Indonezja (prawie 10 000 ha), wyspy Komory, Meksyk, Kostaryka, wyspa Reunion (dawna kolonia francuska u wybrzeży Madagaskaru), Gujana Francuska i inne (rys. 175) [252]. Nadmienić należy, że prawie 50% z dostępnej na rynku wanilii pochodzi z upraw na Madagaskarze. Naturalna wanilina pozyskiwana jest z surowca roślinnego (wanilii) w wyniku ekstrakcji. Należy wspomnieć, że na Madagaskarze mają swoje plantacje oraz instalacje wytwarzające tzw. ekstrakt waniliowy wielkie koncerny zajmujące się produkcją związków zapachowych, takie jak: Symrise, Givaudan czy też Firmenich. Zainteresowanie wielkich koncer-

nów spowodowane jest wysoką ceną ekstraktu waniliowego, która wynosi około 1800 dolarów za 1 kg. Wynika to ze wspomnianej niskiej zawartości waniliny w surowcu naturalnym. Cena ekstraktu waniliowego podlega nieustannym wahaniom. W 2000 roku wynosiła 4000 dolarów za 1 kg. W tym miejscu nadmienić należy, że cena syntetycznej waniliny kształtuje się na poziomie 15 dolarów za 1 kg.



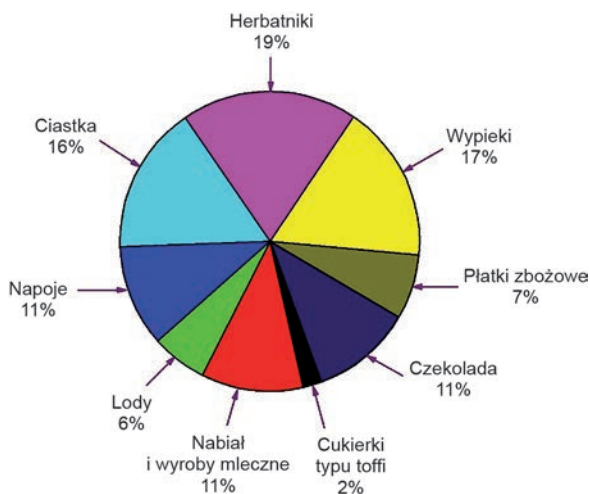
Rys. 174. Przykładowy chromatogram waniliny



Rys. 175. Główni światowi producenci-eksporterzy wanilii

Ekstrakt waniliowy wytwarzany jest metodą perkolacyjną. Przez wanilię przepuszczany jest pod próżnią rozpuszczalnik, będący mieszaniną etanol/woda o stosunku objętościowym 35-50:65-50. Proces prowadzony jest przez 48-72 godzin. Umożliwia to czterokrotne wzmocnienie zapachu waniliowego. Handlowa naturalna wanilina sprzedawana jest najczęściej jako rozcieńczony roztwór alkoholowy [253].

Najpopularniejszym zastosowaniem waniliny (ponad 60% ilości dostępnej na rynku) jest użycie jej jako związku smakowego w przemyśle spożywczym (zawartości od 50 do 1000 ppm) w produkcji: lodów, słodczy, wypieków (rys. 176). Dużym odbiorcą waniliny jest również przemysł kosmetyczny (33%), który przede wszystkim stosuje omawianą substancję zapachową jako aromat w produkcji: kompozycji zapachowych (zwłaszcza tych z nutą czerwonych owoców), kremów i maseczek. Natomiast branża farmaceutyczna (pozostałe 7%) stosuje wanilinę jako dodatek do leków w celu zamaskowania ich nieprzyjemnego zapachu i smaku oraz surowiec w syntezie, np. pochodnej L-DOPA.



Rys. 176. Zastosowanie waniliny w przemyśle spożywczym

W zaleceniach IFRA nie ma ograniczeń w stosowaniu tego produktu. Początkowo stosowano w produktach wyłącznie wanilinę pochodzenia naturalnego. Jednakże jej wysoka cena, zwłaszcza na przełomie XX i XXI wieku [254], spowodowała wzrost zapotrzebowania na wanilinę otrzymywaną w sposób syntetyczny, która jest pięciokrotnie tańsza.

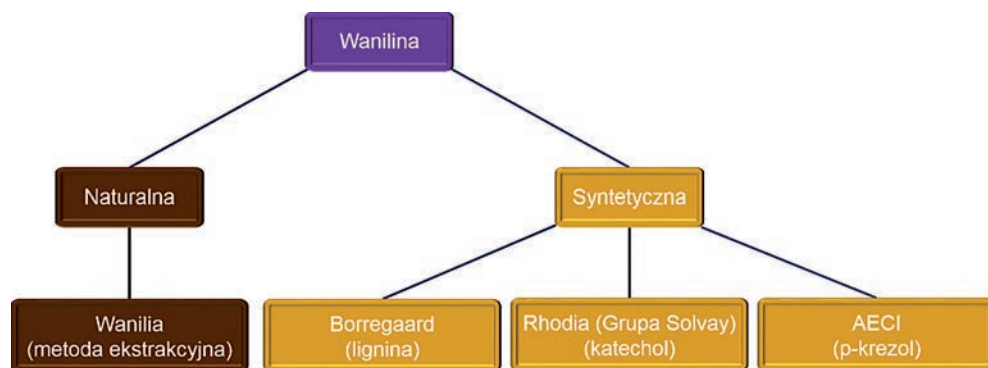
Dodatkowo wanilina jest związkiem wyjściowym w syntezie wielu substancji chemicznych, nie tylko w przemyśle związków zapachowych. Jako przykład można podać kapsaicynę, ostry składnik czerwonego pieprzu (*Capsicum annuum*), znajdu-

jącą zastosowanie w sprayu pieprzowym oraz w środkach przeciwbólowych. Kapsaicyna wytwarzana jest w dwuetapowym procesie z waniliny.

O ciekawym odkryciu poinformowali w 2006 roku japońscy badacze. Podali oni do wiadomości informację o możliwości wyizolowania waniliny z kału krowiego. Ich zdaniem wytworzenie tą metodą waniliny jest tańsze niż otrzymywanie jej z surowca naturalnego. Za to odkrycie kierownik grupy Mayu Yamamoto w 2007 roku otrzymał nagrodę Ig Nobla. Z okazji ceremonii rozdania nagród lodziarnia w Cambridge wytworzyła lody waniliowe o nazwie Yum-A-Moto Vanilla Twist, które zawierały wanilinę otrzymaną w opisany przez zespół japoński sposób. Jednak metoda wytwarzania waniliny zaproponowana przez grupę Mayu Yamamoto nie przyjęła się i pozostaje, jak na razie, tylko humorystyczną ciekawostką.

Wielkość produkcji waniliny szacowana jest na ponad 16 500 ton rocznie, w tym tej syntetycznej, otrzymanej w oparciu o surowce pochodzące z przemysłu petrochemicznego, na poziomie 15 000 ton [255]. Światowa produkcja waniliny zgrupowana jest w kilku krajach: Francja, Stany Zjednoczone, Norwegia, Chiny i Japonia.

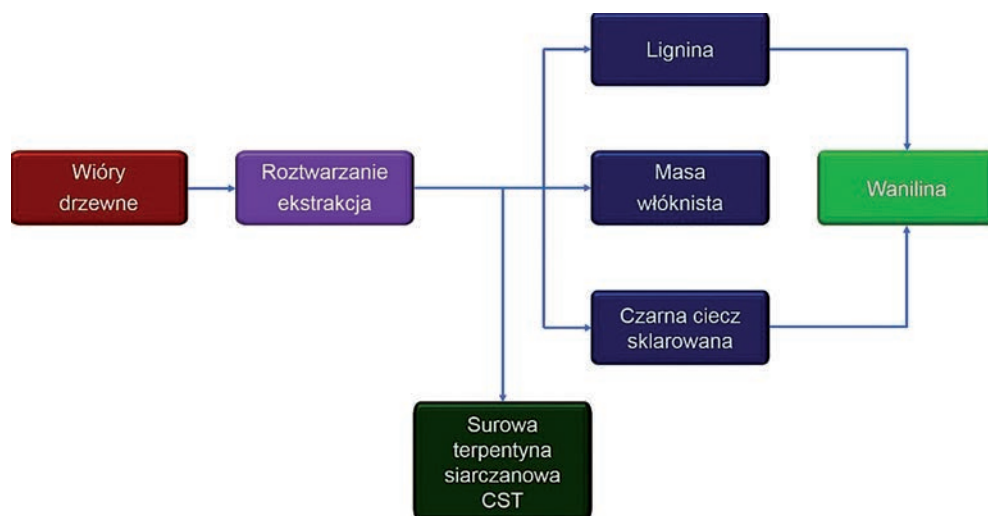
Wśród jej producentów znajdują się firmy, które oferują tylko tę pochodzenia naturalnego, np. Symrise (Niemcy) pod nazwą Symvanil i Robertet (Francja), oraz takie, mające w swojej ofercie zarówno naturalną, jak i jej odpowiednik syntetyczny, np. francuska firma Rhodia, należąca do Grupy Solvay [256]. Firma Solvay-Rhodia jest w chwili obecnej największym producentem waniliny z udziałem w rynku na poziomie około 50%. Drugą co do wielkości produkcji firmą jest norweski koncern Borregaard, wytwarzający wanilinę z ligniny (rys. 177). Pozostała ilość rozproszona jest na mniejszych producentów, zwłaszcza z Azji.



Rys. 177. Główne przemysłowe metody otrzymywania waniliny

5.1.1. Otrzymywanie waniliny – Borregaard

Jedną ze starszych metod otrzymywania waniliny, o której należy wspomnieć, jest uzyskiwanie jej z ligniny (lata 30. XX wieku). Głównym źródłem tego surowca jest przemysł papierniczy. Powstaje ona bowiem jako produkt uboczny przy wytwarzaniu mas papierniczych metodą siarczanową, zwaną inaczej metodą Krafta (rys. 178).



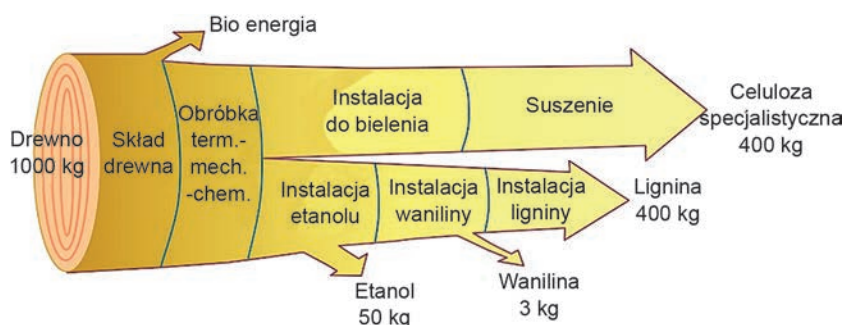
Rys. 178. Schemat otrzymywania waniliny z produktów ubocznych przemysłu papierniczego

Jednak w chwili obecnej losy tej technologii są niepewne. Powodem są rosnące koszty związane z ochroną środowiska. W metodzie tej bowiem stosuje się bardzo wysokie pH w trakcie przerabiania drewna na masy celulozowe. Stąd też, biorąc pod uwagę duże zanieczyszczenie surowca do produkcji waniliny pochodnymi siarczanowymi, wariant pozyskiwania w ten sposób tej substancji zapachowej przestaje być opłacalny. Dodatkowo transport cieczy odpadowej na jakiejkolwiek odległości staje się zbyt kosztowny. Szacuje się, że na każdą tonę produkowanej waniliny jest wytwarzanych około 160 ton cieczy żrącej i ścieków.

Inną metodą otrzymywania mas celulozowo-papierniczych i ligniny jest technologia siarczynowa. Wielkość produkcji mas celulozowych siarczynowych jest dużo mniejsza od produkcji mas celulozowych siarczanowych. Spowodowane jest to przede wszystkim gorszymi właściwościami powstałych mas papierniczych w porównaniu z metodą siarczanową oraz ograniczeniami co do surowca, jaki może być przetwarzany w procesie. Powstałe masy siarczynowe są stosowane przede wszystkim w papiernictwie do celów specjalnych. Wydajność otrzymywania produktu jest

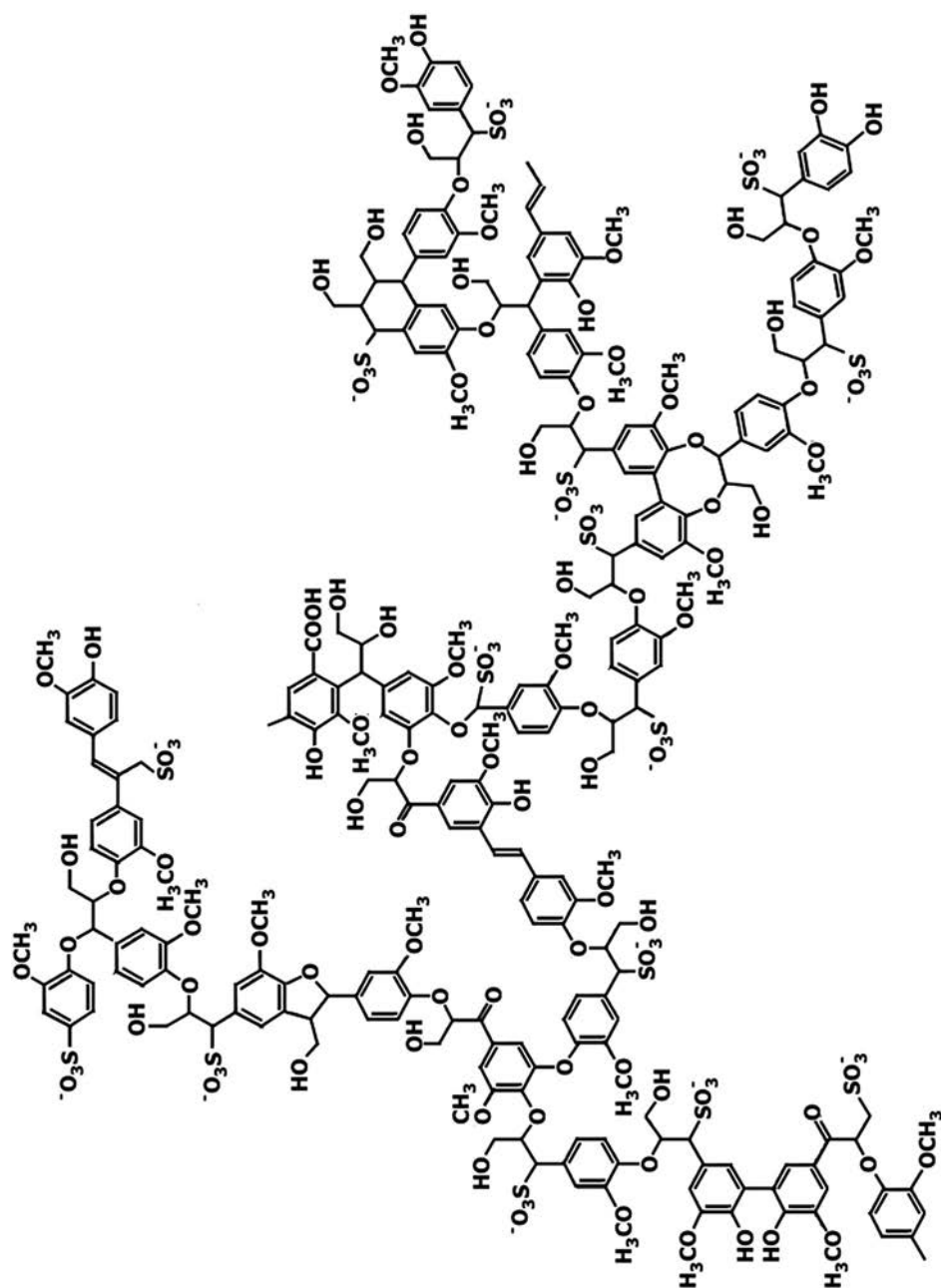
nieco wyższa w porównaniu z masą siarczanową, co można przypisać niższemu pH podczas roztwarzania. Proces roztwarzania siarczynowego opiera się na użyciu wodnego roztworu dwutlenku siarki i wodorotlenku – wapnia, sodu, magnezu lub amonu.

Według wyżej opisanego rozwiązania wytwarzane są przez norweską firmę Borregaard masy celulozowo-papiernicze, lignina i produkty jej przetworzenia (rys. 179). Jak do tej pory w literaturze odnajdziemy bardzo mało informacji o sposobie wytwarzania waniliny z ligniny przez firmę Borregaard. Proces roztwarzania realizowany jest w temperaturze 125-140°C z zastosowaniem SO_2 oraz $\text{Ca}(\text{OH})_2$ przez 6-7 godzin [257].



Rys. 179. Kierunki przeróbki drewna w firmie Borregaard [258]

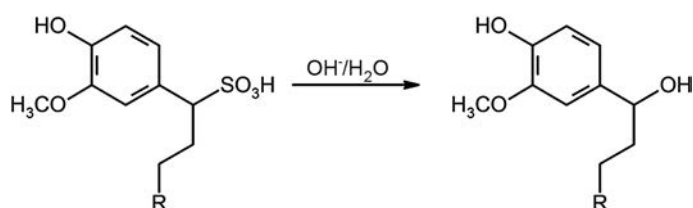
Norweska firma wytwarza wanilinę w procesie chemoutleniania taniej naturalnej ligniny. Biorąc pod uwagę złożoność struktury zastosowanego surowca, jest to wielkie osiągnięcie. Jednak nadal powstały związek zapachowy nie może być nazywany naturalnym, lecz tylko półsyntetycznym. Firma Borregaard, znana z wytwarzania wielu użytecznych substancji chemicznych w oparciu o surowce odnawialne, jest jedynym liczącym się producentem waniliny z ligniny lub, jak to inaczej jest określane, „waniliny pochodzenia drzewnego”. Rocznie wytwarza ona około 2000 ton tego związku. Jako ciekawostkę można podać, że na otrzymanie 3 kg waniliny potrzeba 1 tony drewna (rys. 179). Wanilina wytwarzana przez norweską firmę jest droższa niż ta pochodzenia syntetycznego. Jednak biorąc pod uwagę to, że ilości tej substancji, jakie zwykle stosuje się w produktach, są niewielkie, to nie ma to tak dużego znaczenia. Jak wspomniano, surowcem do otrzymywania waniliny jest lignina. Jest ona polimerem, którego monomerami są związki organiczne, będące pochodnymi alkoholi fenolowych. W materiale drzewnym pełni ona rolę spoiwa łączącego poszczególne włókna celulozowe. Lignina jest nierozpuszczalna w wodzie i ma właściwości hydrofobowe. Gdy poddaje się ją reakcji z siarczynem, lignina jest przekształcana do sulfonowanej ligniny (lignosulfoniany), która posiada diametralnie odmienne właściwości niż lignina. Wprowadzenie grup kwasu sulfonowego



Rys. 180. Wzór strukturalny częściowo zulfonowanej ligniny

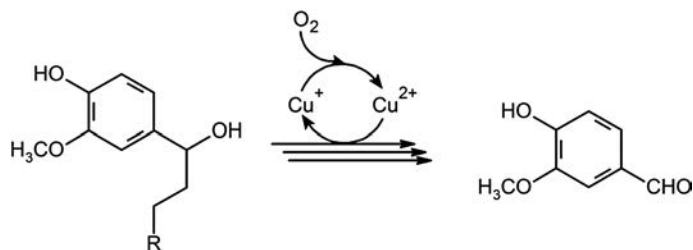
do ligniny zmienia ten polimer z obojętnego czy nieaktywnego anionowo związku w jeden z najmocniejszych znanych kwasów organicznych. Wprowadzenie kilku grup sulfonowych do struktury umożliwia hydrolizę ligniny w środowisku zasadowym (wodny roztwór NaOH) i jej dalsze przekształcenie. Przykładową strukturę częściowo zulfonowanej ligniny zaprezentowano na rys.180.

Zsulfonowana lignina, rozpuszczona w wodzie, oddzielana jest od mas celulozowych. Chemoutlenianie zsulfonowanej ligniny realizowane jest przez zastosowanie katalizatora miedziowego (Cu(II) w obecności NaOH). Jest to proces, w którym w pierwszej kolejności w środowisku zasadowym ulega hydrolizie zsulfonowana lignina (rys. 181).



Rys. 181. Reakcja hydrolizy zsulfonowanej ligniny

Następnie produkt hydrolizy utleniany jest w obecności katalizatora miedziowego (rys 182).



Rys. 182. Reakcja otrzymywania waniliny w wyniku utleniania hydroksylowej pochodnej ligniny

Chemoutlenianie realizowane jest w temperaturze 185-190°C pod ciśnieniem 12 barów przez 50-60 minut, przy pH równym 13,5. W procesie otrzymywane są trzy główne produkty: wanilina, kwas wanilinowy i acetowanilon [259]. Przy optymalnych warunkach wanilina jest otrzymywana z wydajnością 7,2%. Oprócz wspomnianych związków wytwarzanych jest około 15 różnych połączeń chemicznych, takich jak związki aromatyczne, kwasy organiczne i związki nieorganiczne [260].

Cena waniliny otrzymanej tą metodą kształtuje się na poziomie około 200 dolarów za 1 kilogram. Jest to zdecydowanie więcej niż w przypadku waniliny syntetycznej, otrzymanej na bazie gwajakolu, ale dużo mniej w porównaniu z produktem

pozyskiwanym z wanilii. Metoda otrzymywania waniliny, opracowana przez firmę Borregaard, jest technologią przyjazną dla środowiska. Dotyczy do zarówno ilości generowanych ścieków, jak również emisji ditlenku węgla do atmosfery czy też zużycia energii.

Jak wspomniano, tradycyjna metoda otrzymywania waniliny z ligniny pozyskanej z materiału drzewnego metodą siarczanową generowała 160 ton toksycznych odpadów na 1 tonę wyprodukowanej waniliny. W przypadku metody otrzymywania tego związku zapachowego przez firmę Borregaard ilość ta wynosi 0,1% całkowitej ilości ścieków wytwarzanych w procesie. W tym miejscu należy nadmienić, że na 1 tonę waniliny wytwarzanych jest 1331 kg ścieków.

Technologia realizowana przez norweską firmę, w odróżnieniu od tej opartej na gwajakolu, bazuje na surowcu odnawialnym. Biorąc pod uwagę skalę produkcji waniliny z materiału drzewnego, nie wpływa ona również na nadmierną wycinkę lasów. Obecnie lignina, która stosowana jest do produkcji omawianej substancji aromatycznej, stanowi około 0,05% światowej produkcji tego surowca (przede wszystkim metodą Krafta). 98-99% z około 65 mln ton jest spalana w celu wytworzenia energii lub też stanowi składnik ścieków. Zatem tylko niewielka ilość przetwarzana jest w użyteczne produkty. Nawet gwałtowny wzrost produkcji waniliny z ligniny zagospodaruje tylko jej niewielką część obecną na rynku.

W kwestii wielkości emisji CO₂ do atmosfery stanowi ona tylko 10% ilości, jaka jest uwalniana w przypadku otrzymywania waniliny z gwajakolu. Również zużycie energii jest niższe.

Zatem, jak można zauważyć, technologia ta jest wysoce przyjazna dla środowiska naturalnego, zarówno jeśli porównamy ją z metodą otrzymywania waniliny z procesu Krafta, jak również z procesem opierającym się na surowcach petrochemicznych.

Firma Borregaard posiada również instalacje do syntezy waniliny i etylowaniliny w oparciu o gwajakol jako związek wyjściowy. Jest to podobna technologia do tej realizowanej przez koncern Solvay. Zostanie ona odkładnie opisana w następnym rozdziale.

5.1.2. Otrzymywanie waniliny – Rhodia (grupa Solvay)

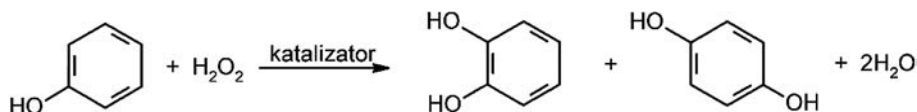
Koncern Rhodia (dawniej Rhone-Poulenc), należący do Grupy Solvay, jest w chwili obecnej największym producentem waniliny syntetycznej na świecie. Pierwsza instalacja do otrzymywania tego związku została uruchomiona w 1970 roku w Saint-Fons (Francja) [254]. Jej zdolność produkcyjna szacowana jest na około 3000 t/rok. Kolejna powstała w 1990 roku w Baton Rouge (Luizjana, Stany Zjednoczone) [261] i umożliwia produkcję na poziomie 5000 t/rok. Nadmienić należy, iż zdolności produkcyjne dotyczą zarówno waniliny, jak i etylowaniliny. Obie wy-

żej wymienione substancje zapachowe są bowiem wytwarzane w prawie identyczny sposób (o czym można będzie się przekonać w rozdziale 5.2.1, dotyczącym produkcji etylovaniliny przez tego producenta). Technologia stosowana przez koncern Solvay wyparła wcześniej stosowaną, która bazowała na o-nitrochlorobenzenie. Przyczyniała się ona do generowania dużej ilości zanieczyszczeń (z tego też powodu była wielkim obciążeniem dla środowiska naturalnego) oraz dodatkowo jako rozpuszczalnik w procesie stosowany był benzen. Obecnie na bazie tej technologii wytwarzana jest jeszcze wanilina tylko w niektórych firmach w Chinach [262, 263], jednak sytuacja ta w niedługim czasie ulegnie zmianie. W lipcu 2013 roku koncern Solvay oficjalnie ogłosił, że planuje uruchomienie w mieście Zhenjiang w chińskiej prowincji Jiangsu (Chiny) instalacji do produkcji waniliny. Po Saint-Fons i Baton Rouge będzie to trzecia instalacja do produkcji omawianego związku zapachowo-smakowego na świecie. Jej uruchomienie spowoduje wzrost zdolności produkcyjnych o około 40% [264].

Związkiem wyjściowym do syntezy waniliny w metodzie zaproponowanej przez koncern Rhodia jest fenol [265]. Proces otrzymywania wspomnianego związku zapachowego jest wieloetapowy i składa się z następujących stadiów pośrednich [266]:

- hydroksylacja pierścienia aromatycznego fenolu (otrzymywanie katecholu),
- reakcja metylowania katecholu (O-alkilowanie) z wytworzeniem 2-metoksyfenolu (gwajakol),
- hydroksymetylowanie gwajakolu kwasem glioksalowym (produktem reakcji jest pochodna kwasu migdałowego),
- utlenianie powstałej w poprzednim etapie pochodnej kwasu migdałowego.

Jak wspomniano, w pierwszym etapie w wyniku reakcji hydroksylowania pierścienia aromatycznego fenolu wytwarzane są pirokatechina (katechol) i hydrochinon (rys. 183). Pierwszy związek stosowany jest do otrzymywania gwajakolu, natomiast hydrochinon, będący w tym przypadku produktem ubocznym, sprzedawany jest innym odbiorcom. Zatem, jak można zauważyć, ekonomika procesu jest ściśle powiązana z ceną sprzedaży p-hydroksyfenolu, dlatego dąży się do zastosowania takich układów katalitycznych, których zadaniem jest ograniczenie ilości tworzącego się produktu ubocznego.



Rys. 183. Reakcja hydroksylowania fenolu

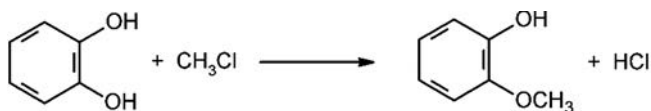
Katechol, najbardziej pożądaný produkt reakcji hydroksylowania, wytwarzany jest w dużych ilościach przez przemysł petrochemiczny. Co roku przez różnych pro-

ducentów produkowanych jest ponad 20 mln ton tego związku. Znajduje on szerokie zastosowanie w produkcji m.in. różnych składników środków ochrony roślin, związków będących półproduktami w syntezie substancji zapachowych dla przemysłu kosmetycznego i perfumeryjnego, czynników antykorozyjnych oraz przeciwutleniaczy stosowanych w gumach czy też w poliuretanach.

Proces hydroksylacji prowadzony jest pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 70°C, w roztworze wodnym zawierającym nadtlenek wodoru, stężony kwas fosforowy (85%, pełniący rolę katalizatora), kwas chlorowy (VII) oraz aldehyd benzoowy jako tzw. aktywator. Czynnikiem utleniającym jest nadtlenek wodoru. Stopień konwersji utrzymywany jest na poziomie poniżej 25%, aby ograniczyć zachodzenie reakcji tworzenia niepożądanych związków fenolowych. Oprócz katecholu produktem reakcji hydroksylowania jest hydrochinon. Stosunek hydrochinonu do katecholu wynosi 0,66 [267-269].

Surowy katechol otrzymany w reakcji hydroksylowania fenolu poddawany jest procesowi oczyszczania (zawiera on bowiem hydrochinon i niewielkie ilości innych zanieczyszczeń fenolowych). W tym celu rozpuszczany jest on w wodzie w temperaturze około 70°C, do której dodawany jest również węgiel aktywny. Po odsączeniu zanieczyszczeń od wodnego roztworu jest on ochładzany. W wyniku tej operacji katechol wytrąca się w postaci kryształów, które przez filtrację oddzielane są od cieczy macierzystej i suszone pod obniżonym ciśnieniem [270, 271].

Po oczyszczeniu katechol kierowany jest do syntezy gwajakolu (rys. 184).



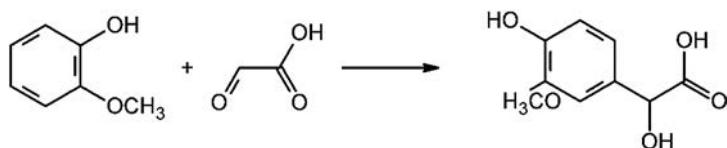
Rys. 184. Reakcja otrzymywania gwajakolu (2-metoksyfenolu)

Mieszanina reakcyjna składa się z katecholu, wodnego roztworu węgla sodu oraz ketonu metyloizobutyloвого. Proces metylowania prowadzony jest w roztworze wodnym w reaktorze zbiornikowym w temperaturze 120°C przez 1,5 godziny pod ciśnieniem 10 barów. Czynnikiem alkilującym jest chlorek metylu. Mieszanina poreakcyjna ochładzana jest do temperatury 30°C i poddawana neutralizacji. Nieprzereagowany katechol zawracany jest do procesu metylowania. Stopień konwersji 2-hydroksyfenolu wynosi 79%, natomiast selektywność otrzymywania gwajakolu osiąga wartość około 72%. Produktem ubocznym procesu jest 1,2-dimetoksybenzen [266].

Głównym produktem reakcji jest gwajakol, który znajduje zastosowanie zarówno w przemyśle kosmetycznym, perfumeryjnym, jak i farmaceutycznym [272]. W chwili obecnej zaprezentowana powyżej metoda jest najważniejszą technologią otrzymywania gwajakolu syntetycznego. Dodatkowo jest ona zaliczana do grupy

technologii przyjaznych dla środowiska (w porównaniu ze wspomnianą wcześniej metodą, bazującą na o-nitrochlorobenzenie). Wcześniejsza wersja procesu O-alkilowania bazowała na reakcji gwajakolu z siarczanem dimetylu. Jednak ze względu na toksyczny charakter wymienionego związku rzadko się ją stosuje.

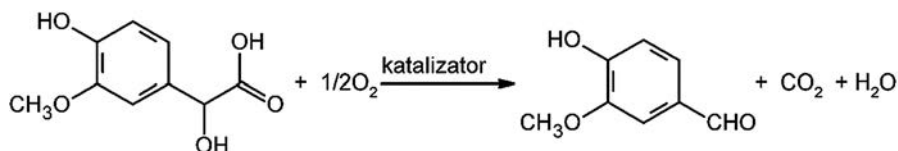
Gwajakol w reakcji kondensacji z kwasem glioksalowym tworzy pochodną kwasu migdałowego [273] (rys. 185).



Rys. 185. Reakcja hydroksymetylowania kwasem glioksalowym

Proces prowadzony jest w temperaturze 38°C w reaktorze rurkowym, przez który przepływa wodna mieszanina reakcyjna, zawierająca gwajakol, kwas glioksalowy oraz wodorotlenek sodu. W rurkach reaktora dodatkowo znajduje się wypełnienie (w specjalny sposób ukształtowane elementy metalowe wspomagające mieszanie). Czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w przestrzeni reaktora wynosi około 16 minut. Stopień konwersji kwasu glioksalowego wynosi około 72%, natomiast selektywność tworzenia najbardziej pożądanej pochodnej kwasu migdałowego (grupa hydroksylowa w pozycji para) kształtuje się na poziomie 82% [274].

W ostatnim etapie pochodna kwasu migdałowego, otrzymana w reakcji kondensacji, utleniana jest do waniliny (rys. 186).



Rys. 186. Utlenianie pochodnej kwasu migdałowego do waniliny

Proces prowadzony jest w reaktorze zbiornikowym w temperaturze 80°C przez 30 minut w obecności katalizatora miedziowo-kobaltowego. Jako surowiec zastosowana może być zarówno czysta pochodna kwasu migdałowego, jak i pochodząca z wcześniejszego procesu kondensacji, zawierająca co najmniej 25% wspomnianego związku. Sелеktywność otrzymywania waniliny wynosi 98% [275, 276].

5.1.3. Otrzymywanie waniliny – AECl (instalacja pilotażowa)

Najnowszym rozwiązaniem technologicznym, dotyczącym otrzymywania waniliny, jest metoda zaproponowana przez koncern AECl (Republika Południowej Afryki). W chwili obecnej jest to tylko instalacja o charakterze pilotażowym, a jej przyszłość nie jest jasna, ale warto ją przedstawić, ponieważ podobnie jak poprzednia bazuje na ogólnodostępnych surowcach pochodzących z przeróbki ropy naftowej. Dodatkowo, biorąc pod uwagę ekonomikę procesu, jest ona tańsza (stosunek kosztów produkcji do rynkowej ceny waniliny) od technologii koncernu Solvay-Rhodia.

Związkiem wyjściowym, stosowanym w tym rozwiązaniu technologicznym, jest p-krezol. Ze względu na koszty, jakie wiązałyby się z oczyszczeniem powyższego związku z niewielkich ilości m-krezolu, używana jest mieszanina tych dwóch izomerów krezolu, handlowo znana pod nazwą MP99 (wytwarzana przez koncern Sasol; zwykle jest to równomolowa zawartość obu izomerów) [277].

W pierwszym etapie mieszanina p- i m-krezolu jest utleniana w temperaturze 70°C przy podwyższonym ciśnieniu w obecności katalizatora miedziowo-kobaltowego (mieszanina octanu miedzi(II) i octanu kobaltu(II)) w roztworze metanolanu sodu (rys. 187).

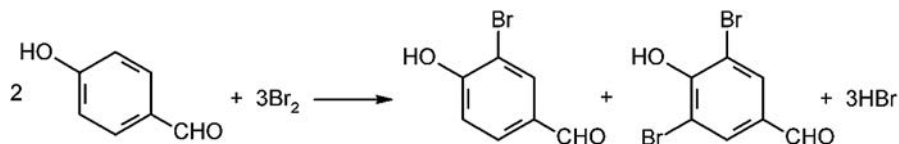


Rys. 187. Reakcja utleniania p-krezolu

W warunkach prowadzenia procesu tylko p-krezol ulega utlenieniu do p-hydroksybenzaldehydu, natomiast m-krezol nie reaguje i może być wydzielony z mieszaniny poreakcyjnej i zastosowany do produkcji, np. tymolu. Wydajność tworzenia pochodnej hydroksylowej aldehydu benzoesowego wynosi 80%. W czasie procesu może być odyskowane ponad 85% wyjściowego m-krezolu. Po oczyszczeniu otrzymywany jest p-hydroksybenzaldehyd o czystości > 98%. Związek ten znajduje szerokie zastosowanie nie tylko w przemyśle substancji zapachowych, ale również przy wytwarzaniu różnego rodzaju farmaceutyków. Omawiana pochodna aldehydu benzoesowego ma zapach orzechowo-migdałowo-drzewny. Jest również składnikiem naturalnej wanilii [278]. Może być na przykład przekształcany do aldehydu anyżowego (4-metoksybenzaldehyd), który jest ważnym prekursorem w technologii otrzymywania związków chemicznych, będących składnikami preparatów promienionochronnych.

W kolejnym etapie p-hydroksybenzaldehyd poddawany jest reakcji halogenowania (rys. 188). Czynnikiem halogenującym jest brom, który jest mniej szkodliwy

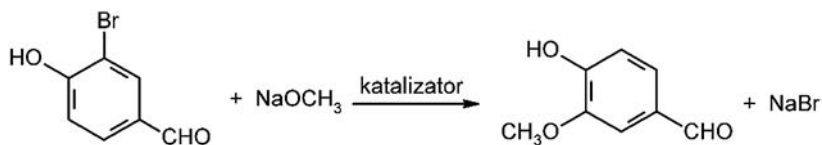
w porównaniu z chlorem. Dodatkowo zawartość związków chlorowcopochodnych w wyrobach zapachowych jest ściśle określona przez wytyczne IFRA.



Rys. 188. Reakcja bromowania p-hydroksybenzaldehydu (PHB)

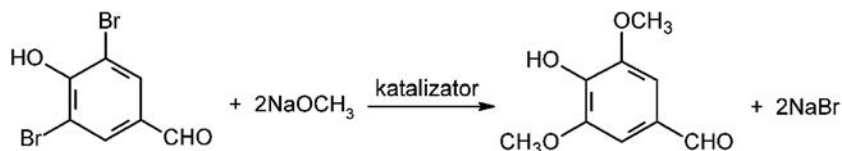
Proces bromowania zachodzi pod ciśnieniem atmosferycznym w roztworze kwasu octowego w temperaturze 25°C. Produktami reakcji są pożądaný 3-bromo-4-hydroksybenzaldehyd oraz związek będący pochodną dibromową, a mianowicie 3,5-dibromo-4-hydroksybenzaldehyd. Pierwszy związek otrzymywany jest z selektywnością 85-90% przy całkowitym przereagowaniu p-hydroksybenzaldehydu. Na tym etapie obie pochodne bromowe p-hydroksybenzaldehydu kierowane są, bez rozdzielania na poszczególne związki, do procesu przekształcania do pochodnych metoksyowych (po wymianie bromu na grupy metoksyowe).

Reakcja wymiany prowadzona jest w temperaturze 90°C w roztworze zawierającym metanolan sodu (rys. 189). Katalizatorem procesu jest chlorek lub bromek miedzi (I).



Rys. 189. Reakcja otrzymywania waniliny

Natomiast produkt uboczny procesu bromowania, powstający w mniejszej ilości, przekształcany jest do tzw. aldehydu cedrowego (rys. 190), który również znajduje zastosowanie w przemyśle związków zapachowych. Wydzielany jest z waniliny jako produkt uboczny w trakcie destylacji.



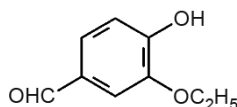
Rys. 190. Reakcja otrzymywania aldehydu cedrowego

Oba produkty reakcji wymiany otrzymywane są z wysoką selektywnością (> 95%), przy jednocześnie wysokim stopniu konwersji, sięgającym wartości

> 95%. Surowa wanilina oczyszczana jest w wyniku destylacji (następuje oddzielenie m.in. aldehydu cedrowego), a następnie krystalizacji.

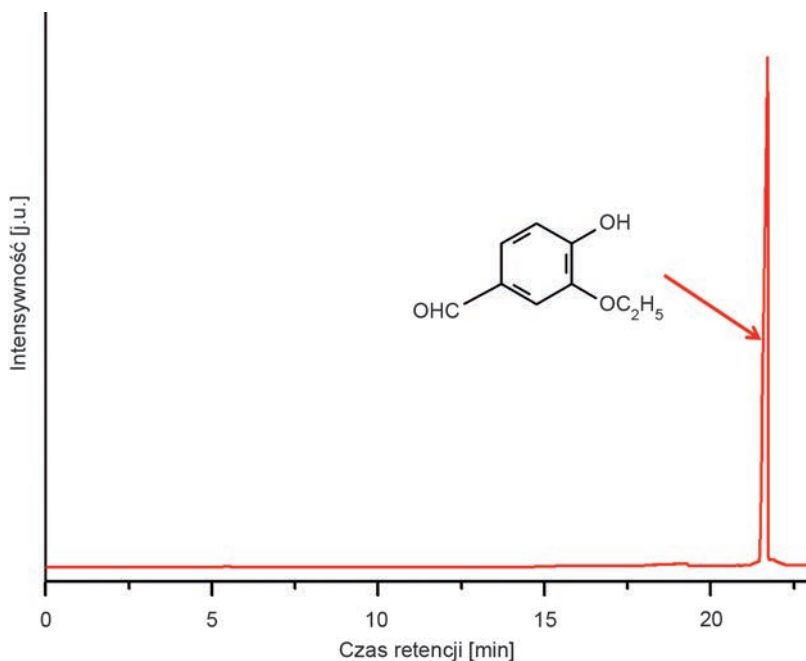
5.2. Etylowanilina

Etylowanilina, czyli 3-etoksy-4-hydroksybenzaldehyd (rys. 191), jest syntetycznym związkiem zapachowym, którego obecności nie stwierdzono w surowcach naturalnych.



Rys. 191. Wzór strukturalny etylwaniliny

Przykładowy chromatogram omawianego związku zapachowego zaprezentowano na rys. 192. Wanilina ma charakterystyczny słodko-waniliowy zapach. Jest około trzy razy mocniejsza od waniliny, stanowiąc jej dobry zamiennik.



Rys. 192. Przykładowy chromatogram etylwaniliny

Etylowanilina jest składnikiem stosowanym przez przemysł spożywczy. Najbardziej znanym produktem zawierającym wymieniony związek jest tzw. cukier wanilinowy, czasem błędnie nazywany cukrem waniliowym. Oprócz cukru wanilinowego etylowanilina jest stosowana w czekoladzie, syropie klonowym, lodach i napojach. Przemysł kosmetyczny stosuje etylowanilinę już od dawna, zarówno w perfumach, jak i produktach do pielęgnacji ciała. Jednym z pierwszych wyrobów perfumeryjnych, w którym użyty został ten związek, są znane do tej pory perfumy sygnowane przez Guerlaina, a mianowicie Shalimar. Poza wspomnianymi gałęziami przemysłu etylowanilina, podobnie zresztą jak wanilina, znajduje zastosowanie w produkcji farmaceutyków, a także innych substancji zapachowych, wśród których można wyróżnić związek znany pod nazwą handlową: diantilis metylu. Zalecana zawartość etylowaniliny w produkcie spożywczym nie powinna przekraczać 200 ppm, natomiast w przypadku kosmetyku 8% w koncentracji zapachowym.

Etylowanilina wytwarzana jest w mniejszej ilości niż wanilina, ale pamiętać należy o tym, że w produkcie można jej zastosować mniej. Roczna światowa produkcja etylowaniliny szacowana jest na około 6000 ton. Głównym jej producentem jest koncern Solvay-Rhodia (Francja, Stany Zjednoczone), a ponadto firmy Fleurchem, Inc., Vigon oraz WEN International, Inc. (wszystkie trzy ze Stanów Zjednoczonych) [279].

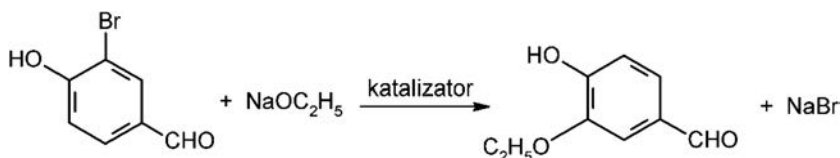
5.2.1. Otrzymywanie etylowaniliny – Rhodia

Omawiana w rozdziale 5.1.1 technologia otrzymywania waniliny jest uniwersalnym rozwiązaniem, ponieważ umożliwia po niewielkich zmianach przeprowadzenie w tej samej instalacji syntezy etylowaniliny. Podobnie jak w przypadku 3-metoksy-4-hydroksybenzaldehydu związkiem wyjściowym jest katechol, który poddawany jest O-alkilowaniu w celu otrzymania pochodnej etoksy, w miejsce metoksy. Produktem reakcji jest 2-etoksyfenol. Dalszy tok postępowania jest identyczny, a mianowicie otrzymywana jest pochodna kwasu migdałowego, która jest następnie utleniana. Produktem końcowym tych przekształceń jest etylowanilina.

5.2.2. Otrzymywanie etylowaniliny – AECl (instalacja pilotażowa)

Instalacja pilotażowa, uruchomiona przez koncern AECl, umożliwia produkcję zarówno waniliny, jak i etylowaniliny. W przypadku tego drugiego związku różnica polega na zastosowaniu w ostatnim etapie (wymiany bromu na grupę alkoksylową) etanolanu sodu (rys. 193) zamiast metanolanu, jak to się działo przy otrzymywaniu waniliny.

Jedyna zmiana, jaka dokonuje się w trakcie prowadzenia procesu, wynika z zawartości zastosowanego katalizatora miedziowego w mieszaninie reakcyjnej.

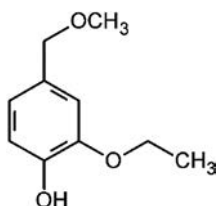


Rys. 193. Reakcja otrzymywania etylwaniliny

W przypadku otrzymywania etylwaniliny należy zastosować 6-krotnie większą ilość w porównaniu do technologii produkcji waniliny. Czysta etylwanilina otrzymywana jest z mieszaniny poreakcyjnej po usunięciu z niej pochodnej dietoksy p-hydroksybenzaldehydu, która podobnie jak w trakcie produkcji waniliny tworzy się w reakcji wymiany dwóch podstawników bromowych w 3,5,-dibromo-4-hydroksybenzaldehydzie na grupy etoksyłowe.

5.3. Diantilis metylu

Jednym z bardziej interesujących związków, otrzymanym w oparciu o pochodną waniliny, tzn. etylwanilinę, jest 2-etoksy-4-(metoksymetylo)fenol, zwany również pod nazwą handlową: diantilis metylu (rys. 194).

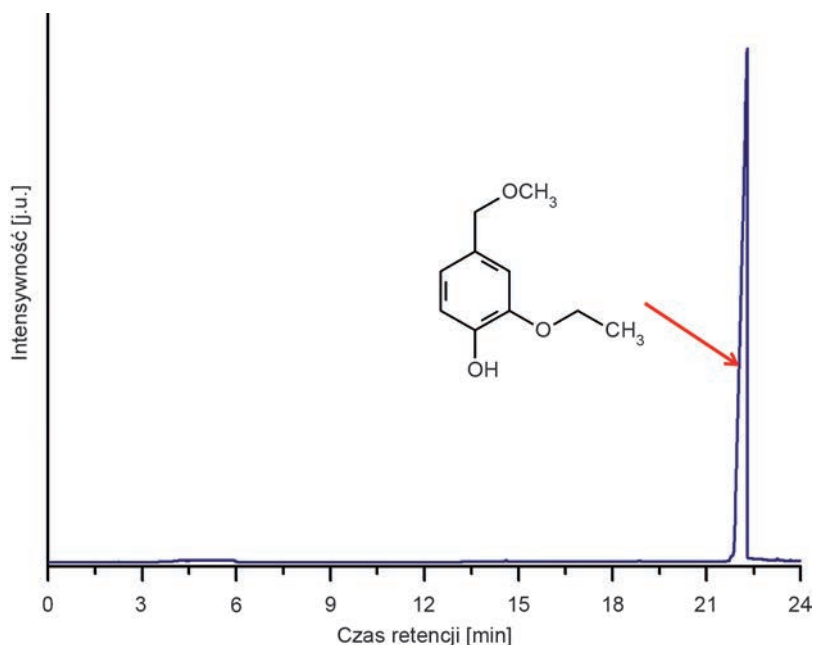


Rys. 194. Wzór strukturalny diantilis metylu

Jest on produktem otrzymywanym w sposób syntetyczny. Jak do tej pory nie stwierdzono jego obecności w surowcach naturalnych. Związek ten został otrzymany po raz pierwszy przez firmę Givaudan w 1987 roku i aż do 2002 roku nie był osiągalny w sprzedaży na rynku (tylko jako składnik sprzedawanych przez koncern kompozycji zapachowych). Przykładowy chromatogram diantilis metylu przedstawiono na rys. 195.

Diantilis metylu ma zapach korzenny, przypominający izoeugenol z nutą słodczy charakterystyczną dla waniliny. Trwałość zapachu wynosi około 400 godzin i jest w tym aspekcie podobna do waniliny i etylwaniliny. Znajduje on zastosowanie w wyrobach perfumeryjnych, a także w wielu innych rodzajach produktów kosmetycznych ze względu na niską wrażliwość na zmianę zabarwienia pod wpływem

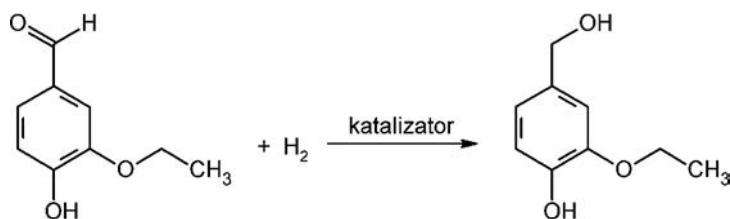
środowiska, w którym się znajduje. Dodatkowo zapachem przypomina izoeugenol, który jest na liście potencjalnych alergenów, zatem może być jego zamiennikiem, ponieważ jak do tej pory nie ma ograniczeń we „Wskazówkach” IFRA w kwestii jego stosowania. Ze względu na intensywny zapach zalecana ilość diantilisu metylu w koncentracji zapachowej nie powinna przekraczać 3%. 2-Etoksy-4-(metoksymetylo)fenol wytwarzany jest w ilości kilkuset ton rocznie, a wśród producentów można wymienić wspomnianą już firmę Givaudan (Szwajcaria), a także Vigon International i Penta International (obie ze Stanów Zjednoczonych) [280].



Rys. 195. Chromatogram diantilisu metylu

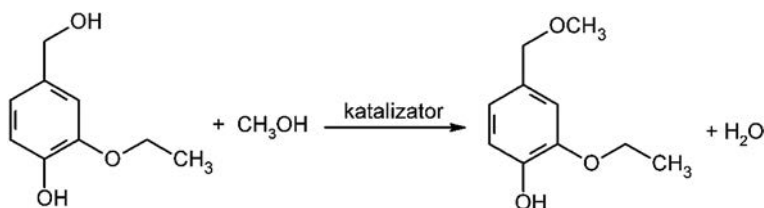
Związkiem wyjściowym, stosowanym przy otrzymywaniu diantilisu metylu w dwuetapowej technologii opracowanej przez koncern Givaudan, jest etylowanilina (metody jej uzyskiwania opisano w poprzednim rozdziale) [281]. W pierwszym etapie etylowanilina w wyniku reakcji redukcji przekształcana jest do tzw. alkoholu etylowanilinowego (rys. 196).

Alkohol etylowanilinowy otrzymywany jest w procesie redukcji, prowadzonym w temperaturze około 50°C (wyższa powoduje przekształcenie do toluenu) pod ciśnieniem 130 barów przez dwie godziny w roztworze etanolowym. Jako katalizator stosowany jest w tym przypadku nikiel Raneya.



Rys. 196. Reakcja otrzymywania alkoholu etyloanilinowego

Eteryfikacja alkoholu etyloanilinowego w ostatnim etapie, w reakcji z alkoholem metylowym, umożliwia otrzymanie pożądanego związku zapachowego (rys. 197).



Rys. 197. Reakcja otrzymywania diantilisu metylu

Proces eteryfikacji realizowany jest w temperaturze $50^{\circ}C$ pod ciśnieniem atmosferycznym przez dwie minuty. Katalizatorem stosowanym w technologii otrzymywania diantilisu metylu jest wodorosiarczan sodu. Po upływie dwóch minut mieszanina jest gwałtownie ochładzana do temperatury pokojowej i neutralizowana roztworem wodorowęglanu sodu. Z otrzymanej mieszaniny oddestylowywany jest metanol, a do pozostałości dodawany jest toluen. Faza organiczna po odmyciu pozostałości siarczanów kierowana jest do destylacji frakcjonowanej w celu uzyskania pożądanego produktu. Diantilis metylu otrzymywany jest z około 56-procentową wydajnością.

6. Technologie wybranych aldehydów alifatycznych i alifatyczno-aromatycznych

Związki zapachowe należące do grupy aldehydów są jednymi z istotniejszych substancji aromatycznych, znajdujących zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, a także spożywczym. Ich kariera rozpoczęła się na przełomie XIX i XX wieku i trwa po dzień dzisiejszy. Związki chemiczne tej grupy nadal są bardzo popularne. W poprzednich rozdziałach wspomniane zostały związki mające grupę karbonylową, które zaliczono do aldehydów terpenowych. Wymienić tutaj należy przede wszystkim cytral, cytronelal i hydroksycytronelal. Ponadto do aldehydów jako pochodne benzaldehydu można zaliczyć również wanilinę i etylowanilinę. Oprócz wspomnianych związków pokazną grupę stanowią aldehydy alifatyczne i alkiloaromatyczne (zwłaszcza te będące pochodnymi aldehydu cynamonowego). Istnieje również grupa związków, które w swojej nazwie mają słowo „aldehyd”, jak np.: aldehyd C_{14} („brzoskwiniowy”), aldehyd C_{16} („truskawkowy”) i aldehyd C_{18} („kokosowy”). Są one jednak zaliczane do laktonów, a nie aldehydów. Zarówno aldehydy alifatyczne, jak i alifatyczno-aromatyczne przemysłowo otrzymywane są głównie w procesie okso (hydroformylowania), reakcji kondensacji aldolowej lub też w hydroformylowaniu, po którym realizowana jest kondensacja aldolowa. W kolejnych podrozdziałach zaprezentowane zostaną przykłady technologii realizowanych w tych trzech wariantach.

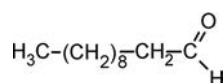
6.1. Przemysłowe metody otrzymywania wybranych aldehydów alifatycznych

Aldehydy alifatyczne, zarówno nasycone, jak i nienasycone, znajdują istotne miejsce w przemyśle związków zapachowych [282, 283]. Dotyczy to przede wszystkim związków mających powyżej ośmiu atomów węgla w cząsteczce. Wraz ze zwiększeniem liczby atomów węgla w sposób zauważalny maleje intensywność zapachu charakterystyczna dla tych związków. W związku z tym zainteresowanie substancjami aromatycznymi należącymi do tej grupy kończy się na cząsteczkach mających w swojej strukturze trzynaście atomów węgla. Popularność alifatycznych związków zapachowych z grupą aldehydową rozpoczęła się z chwilą zastosowania ich w jednym z najpopularniejszych produktów perfumeryjnych, jaki został kiedykolwiek wyprodukowany, a mianowicie Chanel No 5 autorstwa Ernesta Beaux.

Perfumiarz ten udowodnił, że można użyć (w niewielkiej ilości) w produkcji kosmetycznym aldehydów, które mają w formie czystej niezbyt przyjemny zapach, określany jako metaliczny, przypominający również zapachem zgaszoną świecę. W swoim najbardziej znanym wyrobie perfumeryjnym zastosował mieszaninę nasyconych aldehydów alifatycznych (C_{10} , C_{11} , C_{12}), które razem dają zapach kwiatowy z wyrazistą kremową nutą. Oprócz wspomnianych alifatycznych związków nasyconych z grupą karbonylową bardzo popularne są substancje zapachowe należące do grupy trans-2-alkenali, wśród których najbardziej popularne są trans-heks-2-enal (aldehyd liściowy) oraz trans-dodek-2-enal (aldehyd mandarynowy). W chwili obecnej aldehydy w różnych ilościach można znaleźć w wielu produktach o różnym charakterze zapachowym.

6.1.1. Undekanal

Undekanal, zwany inaczej aldehydem C_{11} lub też aldehydem undecylowym (rys. 198), ma w czystej formie zapach typowy dla aldehydów (kojarzący się z rozgrzanym woskiem), natomiast po rozcieńczeniu staje się cytrusowy z nutami owocowymi, przypominającymi aromat arbuza.



Rys. 198. Wzór strukturalny undekanal

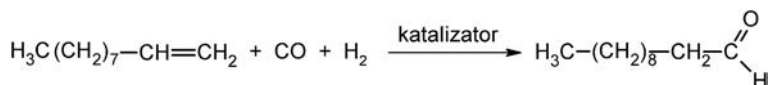
Trwałość zapachu wynosi 51 godzin. Związek ten występuje w przyrodzie w niewielkich ilościach (setne części procenta) zarówno w produktach pochodzenia roślinnego, jak i zwierzęcego. Jego obecność stwierdzono w bazylii, w oleju pomarańczowym, grejpfrutowym i otrzymanym z kolendry, w ogórkach, liściach selera, ale także w pieczonej wołowinie i kurczakach oraz jagnięcinie.

Undekanal stosowany jest jako substancja aromatyczna w produktach spożywczych, kosmetycznych i chemii gospodarczej. W przypadku pierwszej grupy wyrobów aldehyd ten używany jest w niewielkich ilościach (rzędu kilku do maksymalnie kilkudziesięciu ppm) przede wszystkim w napojach bezalkoholowych, ciastkach, owocowych gumach do żucia i lodach. W kosmetykach związek ten znajduje zastosowanie w kompozycjach zapachowych o charakterze cytrusowym lub owocowym. Najpopularniejszymi produktami kosmetycznymi, gdzie można znaleźć aldehyd C_{11} , są przede wszystkim wody kolońskie. Poza tym używany jest w kosmetykach do higieny osobistej. Zalecana przez IFRA ilość undekanal nie powinna przekraczać 1% w koncentracji zapachowej. Poza wspomnianymi rodzajami wyrobów undekanal stosowany jest również w produktach do prania i utrzymywania

nia czystości różnych powierzchni, odświeżaczach powietrza oraz do dezynsekcji i deratyzacji.

Undekanal wytwarzany jest w ilości około kilkuset ton na rok. Wśród producentów i dystrybutorów można znaleźć m.in.: koncern Givaudan i Firmenich (oba ze Szwajcarii), firmy Kao (Japonia), Moellhausen (Niemcy) oraz Bedoukian Research i Vigon (obie ze Stanów Zjednoczonych) [284].

Niezależnie od firmy mającej w swojej ofercie omawiany związek zapachowy, jest on wytwarzany w oparciu o dec-1-en. Związek ten w wyniku reakcji hydroformylowania przekształcany jest do undekanal (rys. 199).

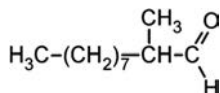


Rys. 199. Reakcja otrzymywania undekanal

Synteza okso prowadzona jest w reaktorze zbiornikowym w temperaturze 130°C pod ciśnieniem 270 barów w obecności katalizatora rodowego modyfikowanego tributylfosfiną. Czas trwania procesu wynosi 1,5 godziny. Po zakończeniu hydroformylowania i ochłodzeniu zawartości reaktora do temperatury pokojowej produkt reakcji wydzielany jest z mieszaniny poreakcyjnej w wyniku destylacji pod obniżonym ciśnieniem (około 13 milibarów) [285].

6.1.2. 2-Metylodekanał

2-Metylodekanał (rys. 200) jest drugim po undekanal aldehydem posiadającym 11 atomów węgla w cząsteczce. Często można go również spotkać pod nazwą MOA.



Rys. 200. Wzór strukturalny 2-metylodekanału

Związek ten po rozcieńczeniu ma zapach cytrusowy z akcentami morskimi i jest wyczuwalny przez 172 godziny. Jak do tej pory nie stwierdzono obecności tego aldehydu w przyrodzie.

Jak wiele innych aldehydów 2-metylodekanał znajduje zastosowanie, podobnie jak jego izomer undekanal, w produktach spożywczych, kosmetycznych i chemii gospodarczej. Przemysł spożywczy stosuje ten związek np. w produkcji napojów alkoholowych i bezalkoholowych, słodczy, wyrobów mięsnych i cukierniczych. Zawartość aldehydu MOA nie powinna w nich przekraczać kilku ppm. Natomiast

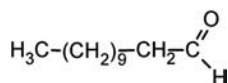
w produktach kosmetycznych można go znaleźć w wyrobach perfumeryjnych, gdzie jest wzmacniaczem nuty górnej, szamponach i mydłach oraz dezodorantach typu roll-on. Przemysł wytwarzający produkty chemii gospodarczej stosuje 2-metylodekanal w środkach wybielających i detergentach. Zgodnie z zaleceniami IFRA koncentrat zapachowy nie powinien zawierać więcej niż 1% tego związku zapachowego [286].

Związek ten w handlu dostępny jest pod nazwami: 2-Metylodekanal, Aldehyde C11 MOA lub po prostu Aldehyde MOA. Wśród producentów i dystrybutorów są m.in.: koncern Symrise (Niemcy), firmy Penta International, Vigon International i The John D. Walsh Company (wszystkie ze Stanów Zjednoczonych) oraz Moellhausen (Niemcy).

W przemyśle 2-metylodekanal otrzymywany jest jako produkt uboczny reakcji hydroformylowania dek-1-enu. Produktem głównym jest opisany w poprzednim rozdziale undekanal. Powstały rozgałęziony aldehyd może być wyodrębniany z mieszaniny poreakcyjnej albo w wyniku procesu destylacji lub też po przeprowadzeniu reakcji kondensacji aldolowej. W tym drugim przypadku do mieszaniny aldehydów C_{11} (70% undekanal i 30% 2-metylodekanalu) dodawany jest 30-procentowy wodny roztwór formaldehydu oraz 40-procentowy wodny roztwór dime-tyloaminy. Proces realizowany jest w temperaturze 60°C. Po upływie trzech godzin undekanal całkowicie przereagowuje do 2-nonyloakroleinu (2-metylenoundekanal), natomiast 2-metylodekanal pozostaje w niezmienionej formie. Z mieszaniny poreakcyjnej w pierwszej kolejności oddestylowywany jest pod ciśnieniem 0,5 mbara aldehyd MOA. Czystość uzyskanego 2-metylodekanalu wynosi ponad 99% [287, 288].

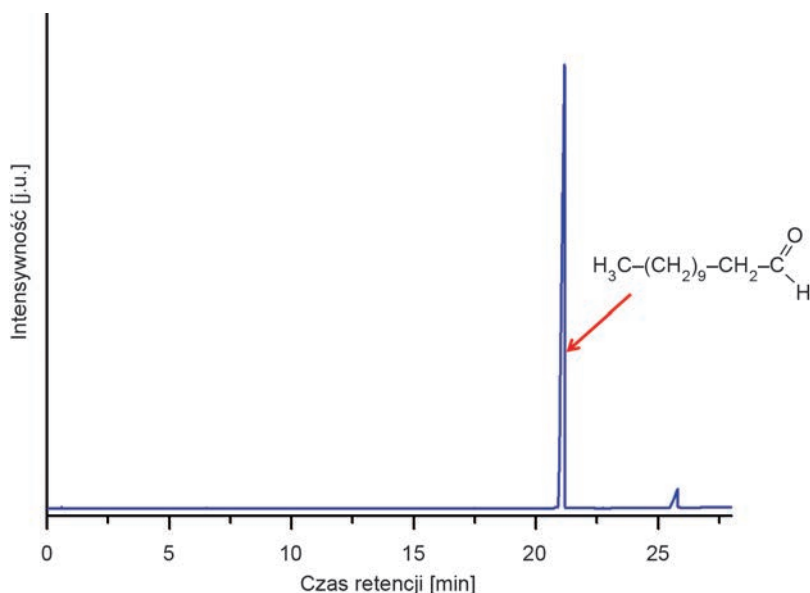
6.1.3. Dodekanal

Dodekanal (rys. 201), czyli aldehyd C_{12} , zwany również laurylowym, jest jednym z dwóch związków z grupą karbonylową, mających 12 atomów węgla. Związek ten ma zapach typowo aldehydowy, a po rozcieńczeniu cytrusowy, przypominający pomarańczę lub mandarynkę. Jego trwałość wynosi 368 godzin.



Rys. 201. Wzór strukturalny dodekanalu

Aldehyd laurylowy jest związkiem występującym w przyrodzie. Jego obecność stwierdzono w niektórych owocach, takich jak: jabłka, pomarańcze, bergamotki, cytryny czy mandarynki, jak również w kolendrze, selerze oraz w igłach sosnowych. Przykładowy chromatogram aldehydu laurylowego przedstawiono na rys. 202.

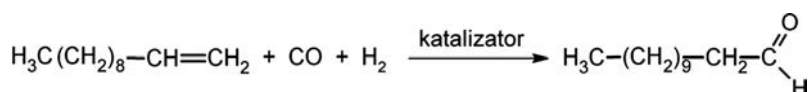


Rys. 202. Przykładowy chromatogram dodekanalu

Omawiany aldehyd znajduje zastosowanie zarówno w produktach spożywczych, jak i kosmetycznych. W wyrobach przemysłu spożywczego stosowany jest między innymi w napojach bezalkoholowych, lodach owocowych, gumach do żucia oraz produktach piekarniczych. Zalecana ilość aldehydu laurylowego wynosi, zależnie od produktu, od kilku do 100 ppm. Natomiast przemysł kosmetyczny zużywa dodekanal przede wszystkim do produkcji alkoholowych wyrobów perfumeryjnych, kremów i lotionów, szamponów, mydeł, żeli pod prysznic i płynów do kąpieli oraz preparatów do pielęgnacji włosów. Jednak najbardziej znanym wyrobem przemysłu kosmetycznego, w którym aldehyd C_{12} znalazł zastosowanie, jest Channel N°5.

Dodekanal wytwarzany jest w ilości około kilkuset ton na rok, a wśród producentów i dystrybutorów są m.in.: koncern Givaudan (Szwajcaria), firmy Bedoukian Research, Berje, Vigon International oraz Prinova (wszystkie ze Stanów Zjednoczonych) [289].

Dodekanal przemysłowo wytwarzany jest, podobnie jak wcześniej opisane aldehydy, w procesie hydroformylowania. Związkiem wyjściowym poddawanych reakcji okso jest undec-1-en (rys. 203).

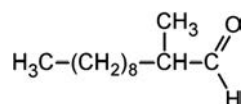


Rys. 203. Reakcja hydroformylowania undec-1-enu

Proces realizowany jest w temperaturze 110°C pod ciśnieniem tlenku węgla i wodoru równym dwóm barom w obecności katalizatora rodowego modyfikowanego trifenylofosfiną [290, 291]. Inna metoda otrzymywania dodekanalu bazuje na reakcji odwodornienia dodekanalu.

6.1.4. 2-Metyloundekanal

2-metyloundekanal (rys. 204), zwany również aldehydem MNA (**M**ethyl **N**onyl **A**ctetaldehyde), jest jednym z najbardziej popularnych aldehydów alifatycznych (zarówno nasyconych, jak i nienasyconych). Jego zapach przypomina świeżą ambrę. Zależnie od stężenia, w jakim występuje aldehyd, może się zmieniać od typowo aldehydowego aż do cytrusowego (przy dużych rozcieńczeniach).

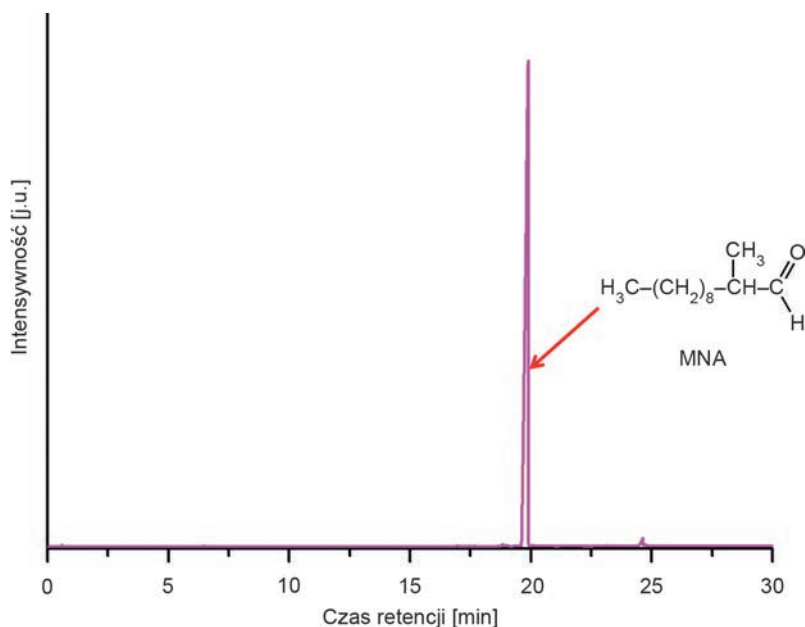


Rys. 204. Wzór strukturalny 2-metyloundekanal

Obecność 2-metyloundekanal stwierdzono w olejku z ruty zwyczajnej czy też kumkwatu. Naturalny aldehyd pozyskiwany jest właśnie z olejku z ruty. Przykładowy chromatogram aldehydu MNA zaprezentowano na rys. 205.

2-metyloundekanal jest szeroko stosowany jako składnik zapachowy w wyrobach perfumeryjnych (nie tylko w Chanel N°5), kosmetycznych, takich jak np. mydła, preparaty do pielęgnacji skóry, oraz różnego rodzaju produktach chemii gospodarczej. Opisany aldehyd jest nośnikiem nuty aldehydowej, cennym składnikiem kompozycji zielonych, szyprowych, kwiatowych i fantazyjnych. Zalecana ilość w koncentracji zapachowym to 2%. Duża popularność 2-metyloundekanal wynika również z faktu, że bardzo dobrze miesza się z różnego rodzaju składnikami, zarówno pochodzenia naturalnego, jak i syntetycznego, stosowanymi w koncentraty zapachowych. Wspomnieć tutaj można chociażby: żywicę galbanum, mech dębowy oraz syntetyczne estry (np. alkoholi liściowego i różanego). Ponadto 2-metyloundekanal wykazuje bardzo dobrą stabilność w różnego rodzaju produktach, niezależnie od ich pH.

2-metyloundekanal wytwarzany jest w ilości około kilkuset ton na rok, a cena może osiągnąć nawet poziom 200 dolarów za 1 kilogram. W handlu dostępny jest pod nazwami: 2-Metyloundekanal, Aldehyde C12 MNA lub po prostu Aldehyde MNA. Wśród producentów i dystrybutorów są m.in.: koncern Givaudan (Szwajcaria), firmy Bedoukian Research i Berje (obie ze Stanów Zjednoczonych) oraz Firmenich (Szwajcaria) [292].

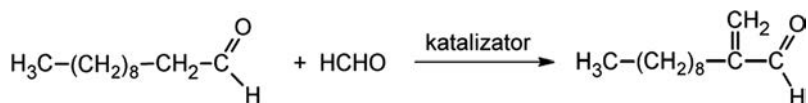


Rys. 205. Przykładowy chromatogram aldehydu MNA

Jedna z najważniejszych metod otrzymywania 2-metylundekanal bazuje na dek-1-enie. Jest to proces wieloetapowy i składa się z następujących stadiów pośrednich:

- wytwarzanie undekanal w reakcji hydroformylowania dek-1-enu (omówione w rozdziale 6.1.1),
- przekształcenie undekanal w 2-metylenoundekanal w reakcji z metanalem,
- uwodornienie wiązania podwójnego w cząsteczce 2-metylenoundekanal.

Powstały w wyniku hydroformylowania dek-1-enu aldehyd prostołańcuchowy w reakcji kondensacji aldolowej z metanalem tworzy 2-metylenoundekan-1-al (rys. 206).



Rys. 206. Reakcja kondensacji aldolowej undekanal i metanal

2-metylenoundekan-1-al tworzony jest w temperaturze 100°C pod ciśnieniem 2-2,5 bara w obecności katalizatora zasadowego (dibutyloamina). Czas trwania procesu kondensacji wynosi 30 minut. Mieszanina poreakcyjna jest odwadniana i z fazy

organicznej w wyniku destylacji otrzymywany jest czysty 2-metylenoundekan-1-al [293, 294].



Rys. 207. Reakcja uwodornienia 2-metylenoundekan-1-alu do 2-metyloundekanal

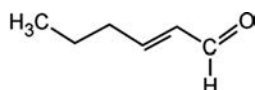
Ostatnim etapem w technologii otrzymywania aldehydu MNA jest uwodornienie wiązania podwójnego pomiędzy atomami węgla (rys. 207).

Proces uwodornienia prowadzony jest w obecności katalizatora palladowego (5% Pd na węglu aktywnym) w temperaturze 140°C pod ciśnieniem około 200 barów. Czas trwania procesu wynosi około 60 minut [295].

6.1.5. trans-heks-2-enal

trans-heks-2-enal (rys. 208), zwany inaczej aldehydem liściowym, jest związkiem należącym do tzw. trans-2-alkenali.

trans-heks-2-enal ma ostry zapach ziołowo-zielony, a po rozcieńczeniu zapach z grupy zielonych z wyraźną nutą jabłkową i truskawkową. Trwałość zapachu jest krótka i wynosi około jedną godzinę. Aldehyd liściowy jest bardzo rozpowszechniony w przyrodzie, występuje bowiem (w różnych ilościach) praktycznie we wszystkich olejkach pozyskiwanych z zielonych części roślin. Dodatkowo jego obecność potwierdzono w wielu owocach, wśród których można wymienić chociażby: jabłka, morele, awokado, banany, melony, brzoskwinie i maliny.



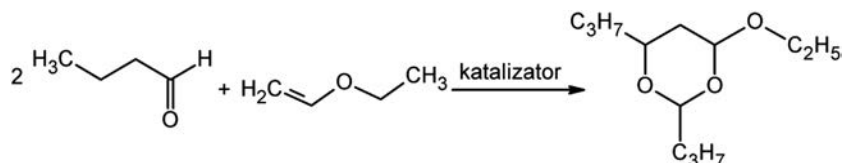
Rys. 208. Wzór strukturalny trans-heks-2-enalu

Aldehyd liściowy znajduje zastosowanie w wyrobach perfumeryjnych w celu otrzymania nuty zielonej oraz w produktach o zapachu owocowym z nutami zielonymi. Zalecana ilość w tych produktach to do 0,02% (brak odczynów alergicznych). trans-heks-2-enal jest również ważnym składnikiem zapachowym, stosowanym w żywności oraz napojach (zwartość nieprzekraczająca 15 ppm). Poza wymienionymi gałęziami przemysłu aldehyd liściowy często używany jest na plantacjach w preparatach mających na celu zwiększenie odporności drzew i krzewów owocowych na choroby. Ponadto w tym samym celu używany jest również w przypadku przechowywanych owoców, zwiększając czas przechowywania na półkach przez hamowanie rozwoju mikroorganizmów. Roczna produkcja trans-2-heksenalu kształtuje

się na poziomie kilku ton. Natomiast cena – zależnie od tego, czy mamy do czynienia z syntetycznym składnikiem, czy też składnikiem pochodzenia naturalnego – wynosi około 90 dolarów w pierwszym przypadku do nawet 500 dolarów w drugim.

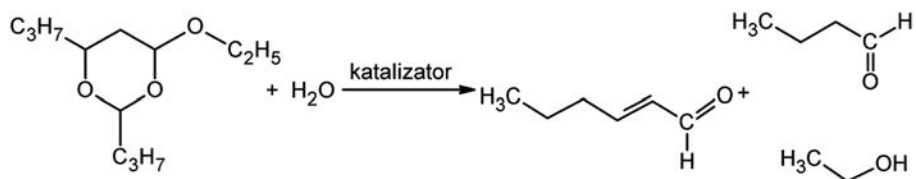
Wśród producentów tego związku zapachowego są m.in. takie firmy jak: Interchim (Francja), Bedoukian Research, Inc. i Penta International (obie ze Stanów Zjednoczonych), Firmenich (Szwajcaria) i Frutarom (Izrael) [296].

Surowcami mającymi zastosowanie w syntezie aldehydu liściowego są butanal oraz eter etylowowinylowy. W pierwszym etapie wspomniane związki reagują, tworząc 2,6-dipropyl-4-etoksy-1,3-dioksan (rys. 209). Alternatywnie zamiast eteru etylowowinylowego można zastosować jego odpowiednik metylowy, a mianowicie eter metylowowinylowy.



Rys. 209. Reakcja tworzenia pochodnej dioksanu

Proces prowadzony jest w temperaturze około 50°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Układem katalitycznym stosowanym w reakcji jest katalizator typu Friedla–Craftsa, którym w tym przypadku jest trifluorek boru w roztworze eterowym. Po zakończeniu procesu (trwającego około 40 minut) do mieszaniny poreakcyjnej dodawany jest wodny roztwór octanu sodu w celu neutralizacji katalizatora. Po rozdzieleniu fazy wodnej od organicznej z tej drugiej wydzielana jest czysta pochodna dioksanu, która w kolejnym etapie poddawana jest reakcji hydrolizy (rys. 210).



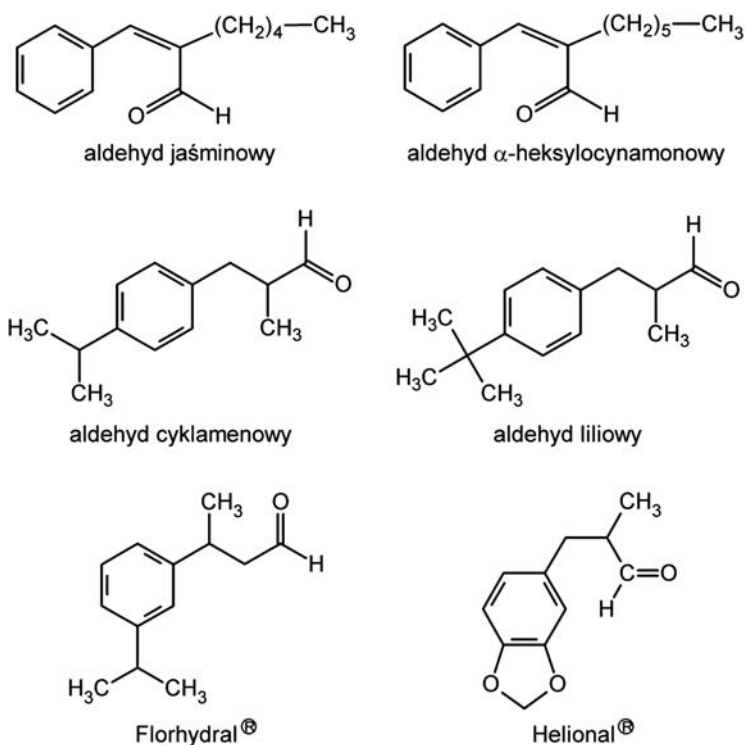
Rys. 210. Reakcja hydrolizy 2,6-dipropyl-4-etoksy-1,3-dioksanu do aldehydu liściowego

Podobnie jak w przypadku tworzenia pochodnej dioksanu, proces hydrolizy przeprowadzany jest w temperaturze około 50°C w obecności katalizatora, którym jest 5-procentowy wodny roztwór kwasu siarkowego. Oprócz pożądanego aldehydu liściowego produktami są butanal (zawracany do procesu tworzenia pochodnej dioksanu) oraz etanol. Całkowita wydajność procesu otrzymywania aldehydu liściowego

wego (w odniesieniu do wyjściowego eteru winylowego) wynosi 65% i 72%, odpowiednio w przypadku zastosowania eteru etylowowinylnowego i eteru metylowowinylnowego [297].

6.2. Technologie wybranych aldehydów alifatyczno-aromatycznych

Aldehyd cynamonowy i jego pochodne stanowią bardzo ważną grupę związków zapachowych stosowanych w przemyśle kosmetycznym. Należące do tej grupy substancje aromatyczne można podzielić na dwie podgrupy. Do pierwszej zalicza się te otrzymywane w wyniku reakcji kondensacji, wśród których należy wymienić aldehydy: jaśminowy α -heksylocynamonowy, cyklamenowy, liliowy i Helional® (rys. 211), natomiast do drugiej związki będące wynikiem reakcji hydroformylowania (np. Florhydrał®) popularnej metody wytwarzania aldehydów na skalę przemysłową (zwane syntezą okso) [298].

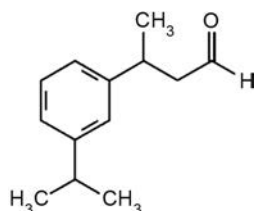


Rys. 211. Wzory strukturalne ważniejszych aldehydów, będących pochodnymi aldehydu cynamonowego

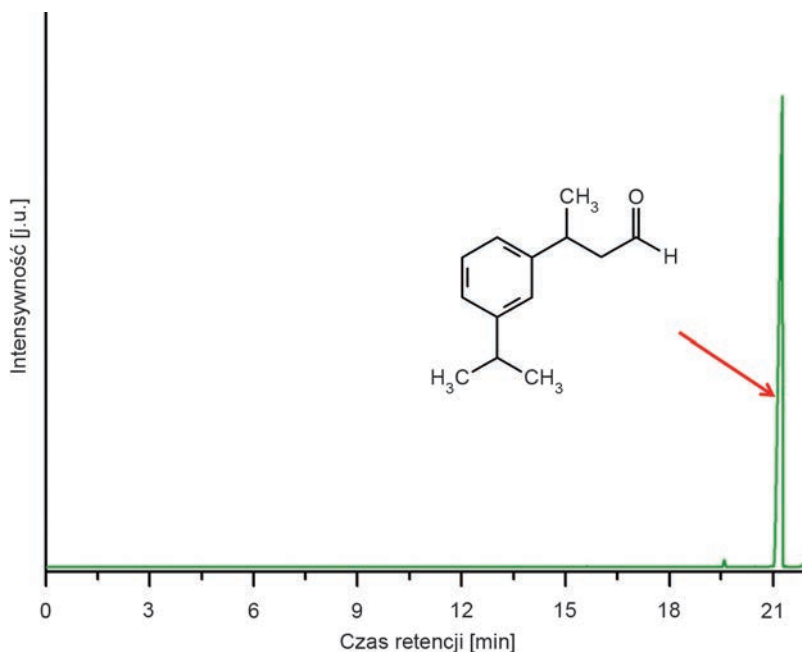
W rozdziale tym omówione zostaną dwie najciekawsze metody wytwarzania przedstawicieli tej grupy związków zapachowych, a mianowicie Florhydrylu®, aldehydu liliowego oraz tzw. Helionalu®.

6.2.1. Florhydryl®

Florhydryl®, czyli 3-(3-propan-2-ylofenylo)butanal (rys. 212), jest jednym z kilku bardzo wartościowych składników zapachowych stosowanych w przemyśle kosmetycznym. Inna nazwa, pod którą można spotkać ten związek, to floral butanal. Przykładowy chromatogram Florhydrylu® zaprezentowano na rys. 213.



Rys. 212. Wzór strukturalny Florhydrylu®



Rys. 213. Przykładowy chromatogram Florhydrylu®

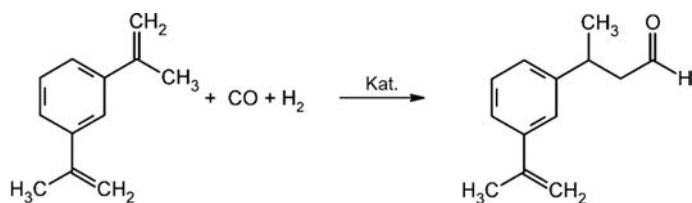
Związek ten po raz pierwszy został otrzymany syntetycznie w 1989 roku w laboratoriach największego na świecie koncernu wytwarzającego związki zapachowe, a mianowicie Givaudan [177]. Nazwa Florhydal® jest znakiem towarowym zastrzeżonym przez tę firmę [299].

Jak do tej pory nie stwierdzono występowania tej substancji w naturze. Omawiany związek aromatyczny ma charakterystyczny zapach kwiatowy, przypominający konwalię majową lub hiacynt, który wyczuwalny jest przez 144 godziny [300].

Jak wspomniano, Florhydal® znajduje zastosowanie w wielu kompozycjach zapachowych. Ze względu na intensywny i przyjemny zapach bardzo chętnie stosowany jest w wielu wyrobach perfumeryjnych. Ponadto Florhydal® znajduje zastosowanie w innych produktach kosmetycznych oraz w wyrobach, które w trakcie korzystania z nich spalają się (świece, kadzidła). Związek ten nie jest alergenem. Zalecana ilość do stosowania w koncentracji zapachowym, zgodnie z rekomendacją IFRA, to 0,2-2%.

Florhydal® produkowany jest w ilości kilkuset ton rocznie, a wśród producentów i dystrybutorów są firmy: Givaudan (Szwajcaria), Vigon International (Stany Zjednoczone) oraz Penta International (Stany Zjednoczone). Ostatnia z wymienionych firm sprzedaje go pod nazwą 3-(3-isopropylphenyl)butanal [300]. Średnia cena omawianego związku to około 100 dolarów za 1 kilogram.

Technologia otrzymywania tytułowego aldehydu jest przykładem zastosowania w syntezie związków zapachowych reakcji hydroformylowania [301]. Surowcem wyjściowym, stosowanym przy otrzymywaniu omawianego związku, jest łatwo dostępny 1,3-diizopropenylobenzen [299]. Wytwarzany jest on w reakcji odwodornienia 1,3-diizopropenylobenzenu. W pierwszym etapie diizopropenylowa pochodna benzenu poddawana jest reakcji z mieszaniną tlenku węgla i wodoru (rys. 214).

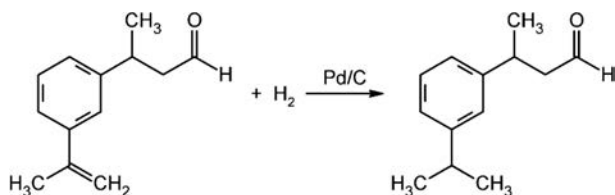


Rys. 214. Reakcja hydroformylowania diizopropenylobenzenu

Proces tzw. hydroformylowania prowadzony jest w temperaturze 110°C przez pięć godzin, a następnie w 140°C przez kolejne sześć godzin pod ciśnieniem wodoru równym 17 barom i identycznym ciśnieniem dla tlenku węgla [302]. Katalizatorem stosowanym w trakcie syntezy okso jest układ rodowy modyfikowany fosfinami [RhHCO(PPh₃)₃].

Mieszanina poreakcyjna kierowana jest do procesu destylacji frakcjonowanej w celu oddestylowania produktu hydroformylowania (3-(3-propen-2-ylofenylo)butanal) w czystej postaci [303]. Wydajność tworzenia powyższego związku wynosi 71%. Powstały 3-(3-propen-2-ylofenylo)butanal jest również substancją zapachową. Ma zapach przypominający melon, natomiast w odróżnieniu do Florhydrylu® nie pachnie jak konwalia majowa czy też hiacynt. Dodatkowo, problemem przy jego potencjalnym zastosowaniu jest obecność wiązania podwójnego, wrażliwego na niektóre czynniki chemiczne i fizyczne, występujące w trakcie przygotowywania potencjalnych produktów przemysłu kosmetycznego.

W kolejnym etapie 3-(3-propen-2-ylofenylo)butanal w reakcji uwodornienia przekształcany jest do 3-(3-propan-2-ylofenylo)butanal (rys. 215).

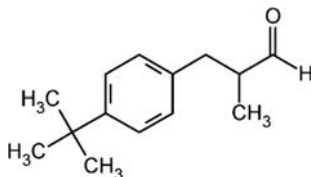


Rys. 215. Reakcja uwodornienia produktu hydroformylowania

Proces prowadzony jest w roztworze etanolowym pod ciśnieniem wodoru równym trzem barom przez 2,5 godziny. Katalizatorem stosowanym w trakcie uwodornienia jest pallad naniesiony na węgiel aktywny (5% Pd/C) [303]. Po zakończeniu uwodornienia z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowywany jest etanol. Wydajność (po oczyszczeniu) tworzenia 3-(3-propan-2-ylofenylo)butanal wynosi 78% [303].

6.2.2. Aldehyd liliowy

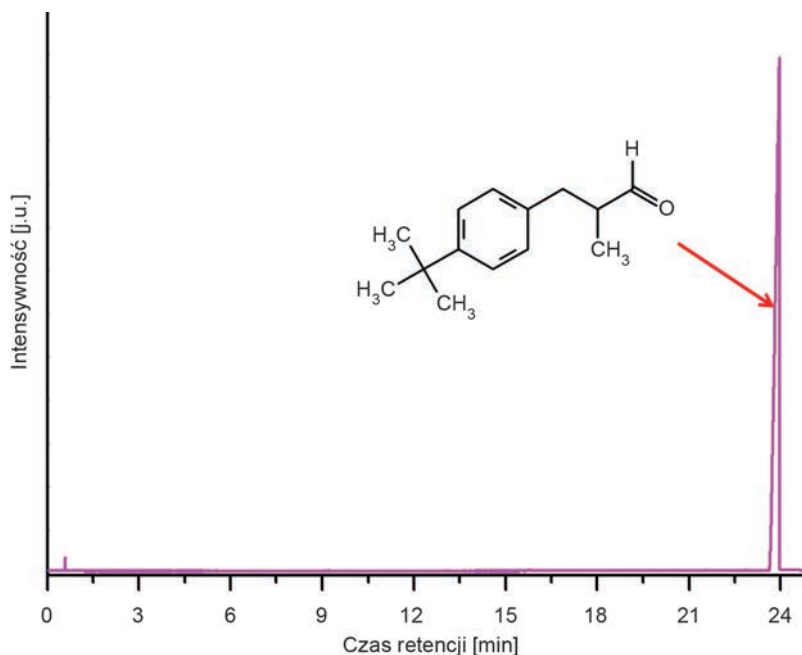
Aldehyd liliowy, zgodnie z nazewnictwem IUPAC 2-(4-tert butylobenzylo)propanal (rys. 216), jest pochodną aldehydu cynamonowego, która znalazła zastosowanie w przemyśle związków zapachowych.



Rys. 216. Wzór strukturalny aldehydu liliowego

Występuje w dwóch formach izomerycznych, różniących się rodzajem i intensywnością zapachu. Zapach przypominający konwalię majową charakterystyczny

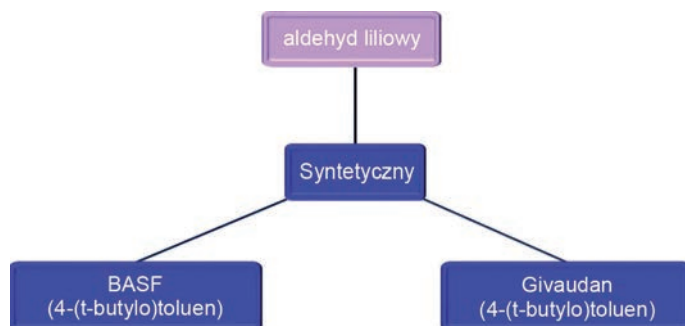
jest dla izomeru (R)-(-), natomiast ten przypisywany do (S)-(+) jest typowo aldehydowy, jednak o mniejszej intensywności. Zapach typowy dla aldehydu liliowego wyczuwalny jest przez 234 godziny. Przykładowy chromatogram aldehydu liliowego przedstawiono na rys. 217.



Rys. 217. Przykładowy chromatogram aldehydu liliowego

Aldehyd liliowy jest związkiem syntetycznym, nie mającym odpowiednika w przyrodzie. Bardzo dobrze imituje zapach typowy dla konwalii majowej, dlatego też bardzo chętnie stosowany był i jest w dużych ilościach w wyrobach perfumeryjnych, zarówno znanych, jak i mniej popularnych producentów. Bardzo często jest składnikiem kompozycji kwiatowych w połączeniu z zapachami z grupy tzw. zielonych. Oprócz produktów perfumeryjnych omawiany związek można znaleźć także w mydłach i innych kosmetykach do pielęgnacji ciała. Zgodnie z zaleceniami IFRA zawartość powyższego związku w produktach nie powinna przekraczać 1,9% ze względu na potencjalne właściwości alergiczne.

Popularność aldehydu liliowego powoduje to, że wytwarzany jest on przez wielu producentów, wśród których można wymienić chociażby koncerny: BASF (Niemcy; pod nazwą Lysmeral®), Givaudan (Szwajcaria; dostępny jako Lilial®), Kuraray (Japonia; Lilialdehyde) oraz Taytonn (Singapur; Lilestralis®) [304]. Spośród wymienionych metod najważniejsze są dwie pierwsze (rys. 218).



Rys. 218. Ważniejsze przemysłowe metody otrzymywania aldehydu liliowego

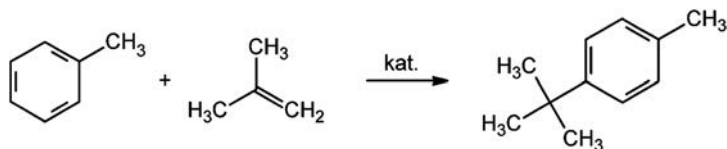
Wielkość produkcji, podobnie jak w przypadku wielu związków zapachowych, to kilkaset ton rocznie, a cena kształtuje się na poziomie 350 dolarów za 1 kg.

6.2.2.1. Otrzymywanie aldehydu liliowego – BASF

Technologia otrzymywania aldehydu liliowego, zwanego pod nazwą handlową Lysmeral® (nazwa zastrzeżona patentowo), w koncernie BASF jest procesem wieloetapowym. Można w niej wyróżnić następujące stadia pośrednie [27]:

- tworzenie z prostych związków (toluenu i izobutenu) w reakcji katalizowanej mocnym kwasem 4-(t-butylo)toluenu (TBT),
- proces elektrochemicznego utleniania 4-(t-butylo)toluenu do pochodnej aldehydowej, tzn. 4-(t-butylo)benzaldehydu (TBBA),
- kondensacja powstałego w poprzednim etapie aldehydu z propanalem z wytworzeniem pochodnej aldehydu cyamonomowego (dehydrolysmerral),
- selektywne uwodornienie dehydrolysmerralu do Lysmeralu®.

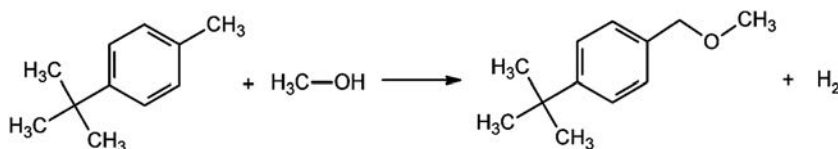
W pierwszym etapie procesu otrzymywania aldehydu liliowego toluen jest poddawany reakcji alkilowania izobutenem (rys. 219). Oba zastosowane związki należą do bardzo popularnych substancji chemicznych, wytwarzanych w milionach ton, stosowanych w różnych procesach technologicznych nie tylko przez koncern BASF.



Rys. 219. Reakcja alkilowania toluenu izobutenem

Reakcja alkilowania prowadzona jest w temperaturze około 150°C pod ciśnieniem 250 barów. Katalizatorem procesu alkilowania jest zeolit ZSM-12. W wyniku procesu w przeważającej ilości tworzony jest izomer para, co związane jest z kształtoselektywnymi właściwościami zastosowanego układu zeolitowego.

Otrzymana mieszanina tert-butyłowych pochodnych toluenu poddawana jest procesowi elektrochemicznego utleniania [305]. Jest on wieloetapowy. W pierwszym etapie w wyniku procesów elektrochemicznych otrzymywany jest eter 4-(t-butylo)benzylowometylowy (rys. 220).



Rys. 220. Reakcja otrzymywania eteru

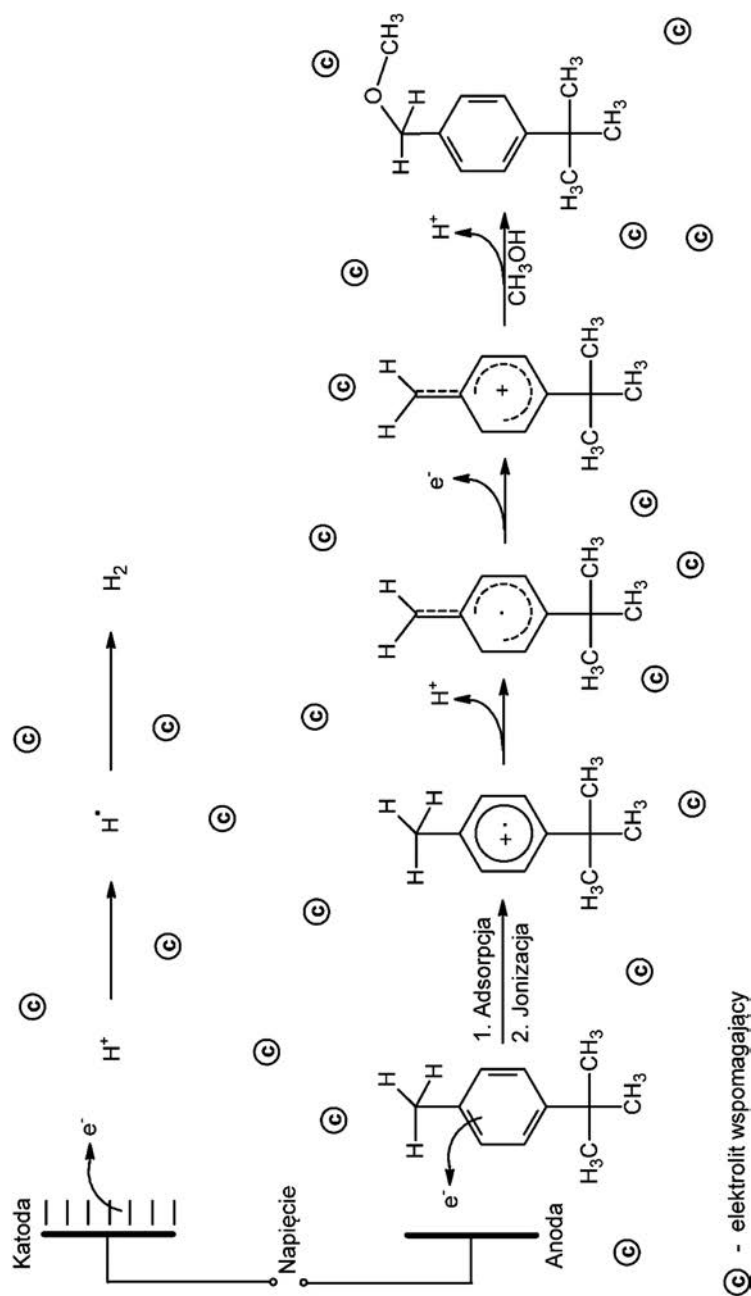
Głównym elementem układu jest ogniwo elektrochemiczne, składające się z dwóch elektrod, katody i anody. Substrat bogaty w elektrony (t-butyłowa pochodna toluenu) w pierwszym etapie adsorbuje się na powierzchni anody. Aby zachodziły procesy elektrolityczne, reakcja prowadzona jest w temperaturze 30°C w obecności elektrolitu wspierającego, którym może być na przykład metanolowy roztwór p-ksylenu i kwasu siarkowego. W tym środowisku elektron przenoszony jest z cząsteczki alkilowej pochodnej toluenu do anody (rys. 221). Od wytworzonego kationo-rodnika odszczepia się najpierw proton H^+ , a następnie kolejny elektron, tworząc finalnie kation 4-(t-butylo)benzylowy. W następnym etapie wytworzony kation reaguje z metanolem, tworząc eter 4-(t-butylo)benzylowometylowy i kolejny proton H^+ . Wszystkie powyższe reakcje zachodzą w otoczeniu anody. Natomiast na katodzie protony H^+ i elektrony, wytworzone w wyniku reakcji anodowych, tworzą – w tym przypadku jako produkt reakcji katodowych – wodór.

Powyższą sekwencję reakcji można podsumować w następujący sposób:

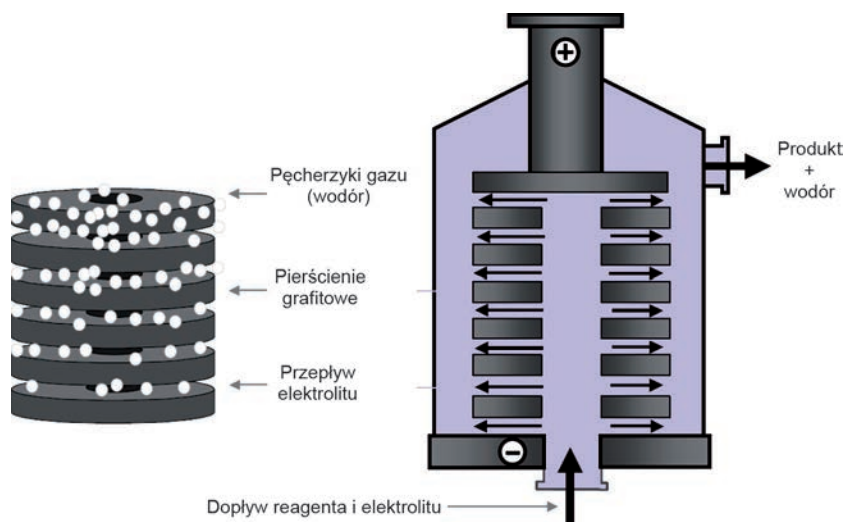
- dwa protony (jeden z grupy metylowej pochodnej toluenu, a drugi z metanolu) reagują z dwoma elektronami, tworząc jedną cząsteczkę wodoru,
- jednocześnie pochodna toluenu przekształcana jest do eteru metylowego.

Schemat układu, w którym realizowany jest opisany proces, zaprezentowano na rys. 222. W rozważanym układzie anoda i katoda są położone bardzo blisko siebie. Reagent wraz z elektrolitem wpływa od dołu, natomiast produkt oraz pęcherzyki wodoru odpływają u góry. Instalacja składa się z wielu takich celek elektrochemicznych.

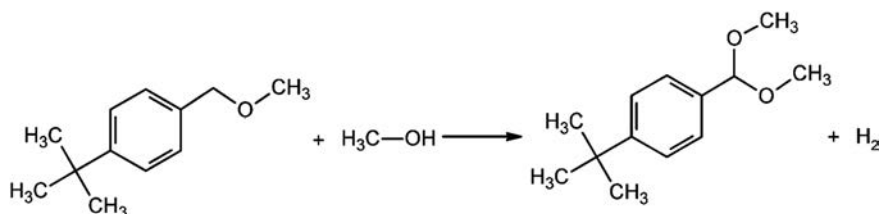
Eter 4-(t-butylo)benzylowometylowy jest z kolei bardziej reaktywny niż wyjściowa pochodna toluenu (z powodu wyższej gęstości elektronowej). Powoduje to, że w kolejnym etapie reaguje on z metanolem, tworząc acetal (rys. 223).



Rys. 221. Mechanizm procesu elektrochemicznego utleniania



Rys. 222. Schemat aparatury do elektrochemicznego utleniania t-butyłowej pochodnej toluenu



Rys. 223. Reakcja tworzenia acetalu

Powstały acetal jest bogatszy w elektrony niż eter. Natomiast ze względu na zawadę przestrzenną jest w łatwy sposób usuwany z układu.

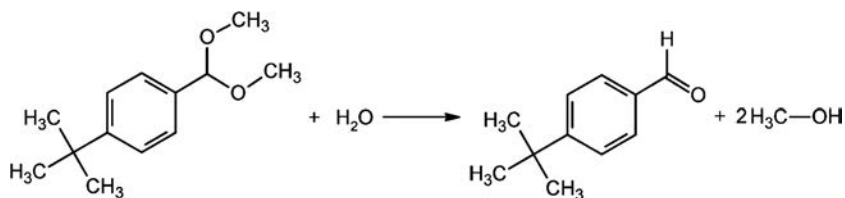
Po zakończeniu procesu elektrolit neutralizowany jest z zastosowaniem metanolanu sodu. Następnie oddestylowywany jest metanol, a pozostałość organiczna poddawana jest destylacji pod obniżonym ciśnieniem (kilku milibarów). Wydajność procesu otrzymywania acetalu wynosi około 80% [306].

Standardowy proces hydrolizy (rys. 224) umożliwia otrzymanie pożądanego 4-(t-butylo)benzaldehydu i regenerację metanolu, który zwracany jest do układu reakcyjnego [307].

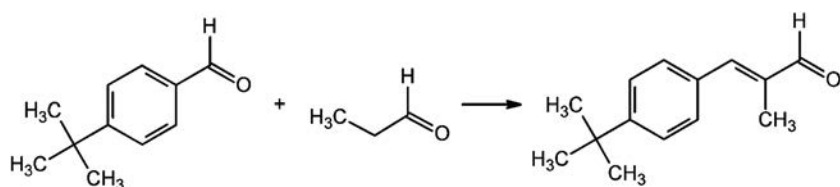
Cały opisany proces jest wysoce selektywny (pod warunkiem posiadania czystego substratu) i nie prowadzi do powstawania produktów ubocznych.

Uzyskany 4-(t-butylo)benzaldehyd w reakcji kondensacji z propanalem tworzy dehydrolysmeral (rys. 225).

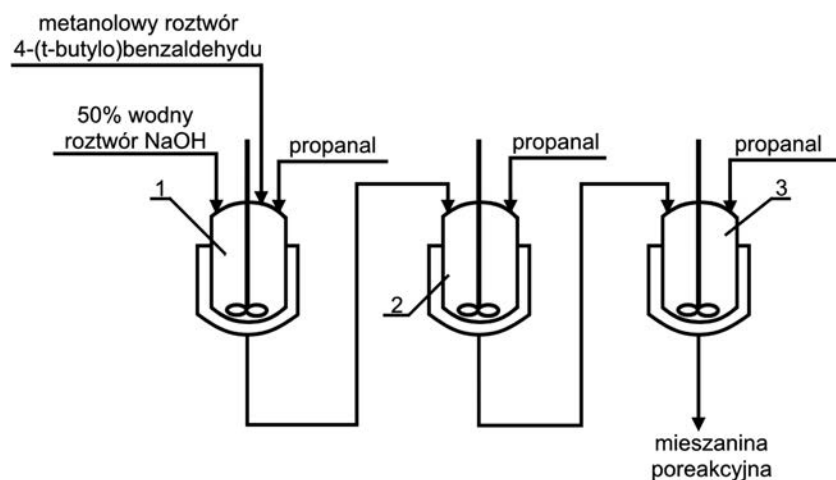
Proces kondensacji realizowany jest z zastosowaniem kaskady reaktorów (rys. 226).



Rys. 224. Hydroliza acetalu do aldehydu



Rys. 225. Reakcja kondensacji 4-(t-butylo)benzaldehydu i propanalu

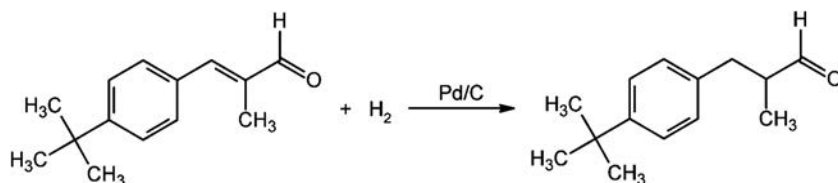


Rys. 226. Schemat instalacji do kondensacji 4-(t-butylo)benzaldehydu i propanalu

W pierwszym reaktorze znajduje się metanolowy roztwór, zawierający 4-(t-butylo)benzaldehyd, propanal oraz wodorotlenek sodu (50-procentowy roztwór wodny) jako katalizator. Mieszanina poreakcyjna z pierwszego reaktora kierowana jest do drugiego, zasilanego tylko strumieniem propanalu, a następnie do trzeciego, do którego również dodawany jest alkanal (w ilości dwukrotnie mniejszej niż w sekcji drugiej). We wszystkich reaktorach, w których prowadzona jest kondensacja, utrzymuje się temperaturę 85-86°C, a czas przebywania mieszaniny reakcyjnej wynosi około osiem godzin [308].

Stopień konwersji 4-(t-butylo)benzaldehydu osiąga wartość 52%, natomiast selektywność tworzenia 3-(4-(t-butylo)fenylo)-2-metylo-2-propenal w odniesieniu do wyjściowej pochodnej aldehydu benzoesowego wynosi 87%.

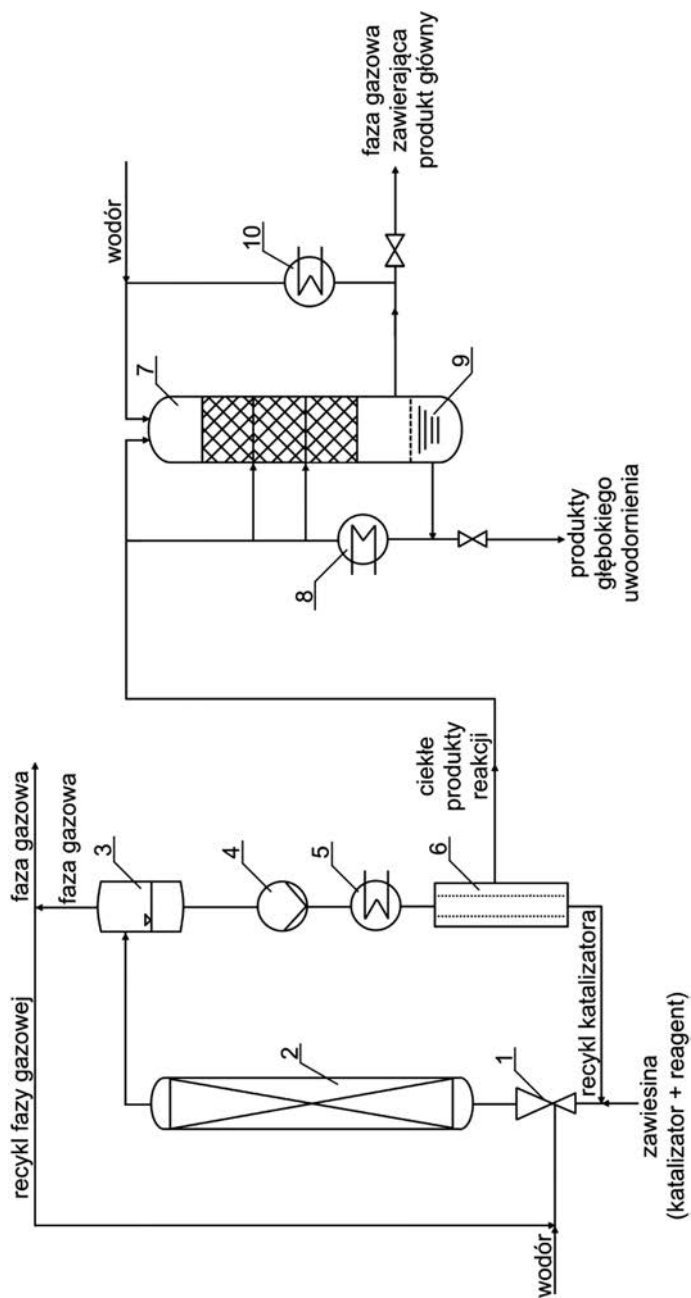
W ostatnim etapie otrzymywania aldehydu liliowego, zgodnie z technologią firmy BASF, produkt kondensacji (dehydrolysmeral) poddawany jest reakcji uwodornienia (rys. 227).



Rys. 227. Reakcja uwodornienia dehydrolysmeralu

Proces realizowany jest metodą ciągłą w instalacji znanej chociażby z syntezy cytronelalu, cytronelolu czy też geraniolu (rys. 228). Stosowany jest również identyczny układ katalityczny (5% Pd na węglu aktywnym w formie zawiesiny w metanolowym roztworze dehydrolysmeralu 30% mas). W tym przypadku proces prowadzony jest w temperaturze 60°C pod ciśnieniem 10 barów. Konwersja dehydrolysmeralu wynosi 94%. Różnica w realizacji procesu uwodornienia dehydrolysmeralu, w porównaniu ze wspomnianymi powyżej rozwiązaniami technologicznymi, polega na zastosowaniu dodatkowego układu (tzw. post-reactor), mającego na celu zwiększenie przereagowania dehydrolysmeralu [309]. Mieszanina poreakcyjna z etapu pierwszego, po oddzieleniu katalizatora na filtrze typu cross-flow (zawierająca około 1-1,5% dehydrolysmeralu), kierowana jest do reaktora, tym razem ze stałym złożem katalizatora (Pd/Al₂O₃). Reaktor zasilany jest mieszaniną reakcyjną od góry. Proces uwodornienia prowadzony jest w tym przypadku w temperaturze 115°C pod ciśnieniem 30 barów. Wymienniki ciepła, znajdujące się po obu stronach reaktora, mają za zadanie utrzymanie odpowiedniej temperatury w przestrzeni reakcyjnej.

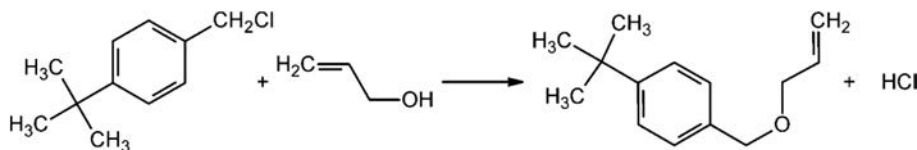
W tym samym celu stosowane jest również wprowadzanie mieszaniny reakcyjnej z boku reaktora (w celu ochłodzenia złoża katalitycznego). Przy zastosowaniu dwuetapowego uwodornienia zawartość dehydrolysmeralu w produktach reakcji wynosi około 0,1% [310-312].



Rys. 228. Schemat procesu uwodornienia dehydrolysmieralu do Lysmeralu®: 1 – dysza mieszająca, 2 – reaktor z wypełnieniem, 3 – separator, 4 – pompa, 5, 8, 10 – wymienniki ciepła, 6 – filtr typu cross-flow, 7 – reaktor ze stałym złożem katalizatora, 9 – oddzielnik fazy ciekłej i gazowej [312]

6.2.2.2. Otrzymywanie aldehydu liliowego – Givaudan

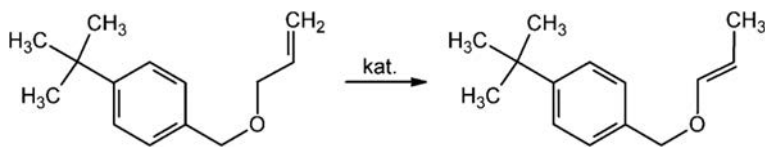
Podobnie jak w przypadku opisanej powyżej syntezy aldehydu liliowego, opracowanej przez koncern BASF, związkiem wyjściowym stosowanym w produkcji jest 4-(t-butylo)toluen. Poddawany jest on reakcji chlorowania w celu otrzymania chlorku 4-(t-butylo)benzylowego. Powstały chlorek reaguje z alkoholem allilowym (rys. 229).



Rys. 229. Reakcja otrzymywania eteru allilo-4-(t-butylo)benzylowego

Eter otrzymywany jest w temperaturze 70°C pod ciśnieniem atmosferycznym w roztworze zawierającym chlorek 4-(t-butylo)benzylowy, alkohol allilowy oraz 50-procentowy wodny roztwór wodorotlenku sodu z niewielkim dodatkiem chloru tetrabutyloamoniowego. Po 12 godzinach mieszanina poreakcyjna przemylana jest kwasem chlorowodorowym (w celu neutralizacji wodorotlenku sodu). Otrzymana po rozdziale faza organiczna, zawierająca wytworzony eter, może być bez oczyszczania kierowana do dalszych etapów otrzymywania pożądanego aldehydu [313].

Eter allilo-4-(t-butylo)benzylowy poddawany jest reakcji przekształcenia do eteru 4-(t-butylo)benzylopropenyloвого (rys. 230).

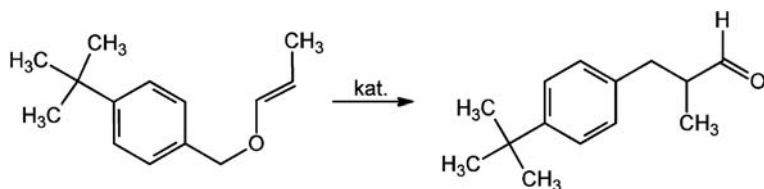


Rys. 230. Reakcja izomeryzacji eteru allilowo-4-(t-butylo)benzylowego

Proces izomeryzacji prowadzony jest w reaktorze zbiornikowym w temperaturze 180°C pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności katalizatora rutenowego (5% rutenu na Al_2O_3). Wydajność otrzymywania eteru 4-(t-butylo)benzylowo-propenyloвого (w odniesieniu do wyjściowego chlorku 4-(t-butylo)benzylowego) wynosi 80% [314].

W ostatnim etapie eter 4-(t-butylo)benzylowo-propenyłowy ulega przegrupowaniu do aldehydu liliowego (rys. 231).

Proces otrzymywania aldehydu liliowego prowadzony jest w temperaturze 185°C pod ciśnieniem atmosferycznym przez 10 minut w atmosferze gazu obojęt-

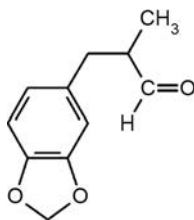


Rys. 231. Reakcja przegrupowania do 2-(4-tert-butylobenzyl)propanal

nego, stosując jako rozpuszczalnik 4-(t-butylo)toluen lub olej parafinowy (w tym przypadku reakcja prowadzona jest w 200°C) [314]. Układem katalitycznym, stosowanym w trakcie przegrupowania, jest mieszanina halogenków (chlorków lub bromków) miedzi(I) oraz miedzi(II). W celu przyspieszenia reakcji dodawana jest również niewielka ilość jodku sodu (około 1%mas. w stosunku do wyjściowego ketonu). Po ochłodzeniu i oddzieleniu katalizatora mieszanina poreakcyjna kierowana jest do destylacji próżniowej w celu uzyskania czystego aldehydu liliowego. Związek ten otrzymywany jest z wydajnością około 68% [313].

6.2.3. Helional®

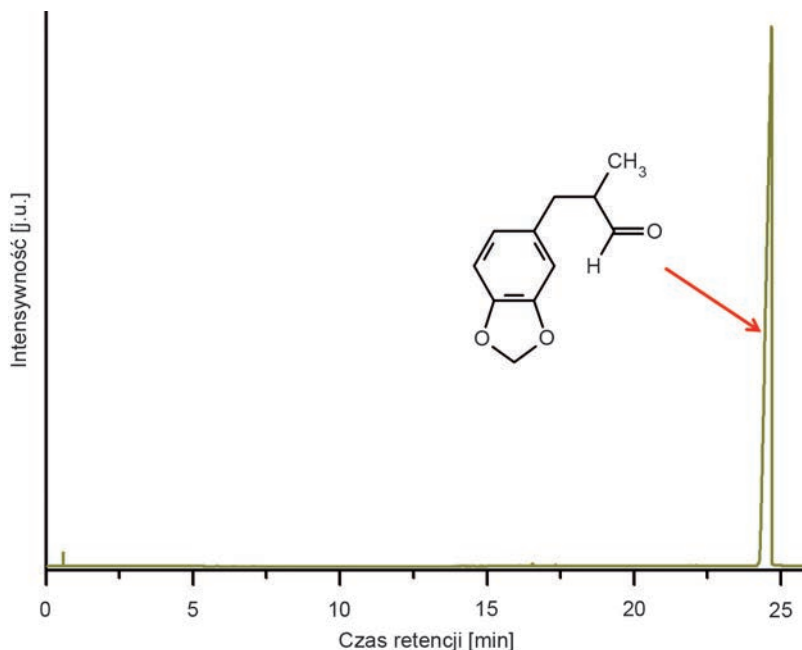
Helional®, inaczej 3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-metylopropanal (rys. 232), jest kolejnym związkiem zapachowym, opracowanym przez koncern IFF. Nazwa Helional® jest zastrzeżona przez wspomnianą wyżej firmę. Nie występuje on w żadnym z surowców naturalnych. Jego zapach określany jest jako mieszanka woni cyklamenu, świeżo skoszonej trawy, suchego siana i rześkich nut morskich. Trwałość zapachu szacowana jest na około 64 godziny. Przykładowy chromatogram Helionalu® przedstawiono na rys. 233.



Rys. 232. Wzór strukturalny Helionalu®

Pomimo że jest związkiem syntetycznym, w kompozycjach sprawia wrażenie naturalności i świeżości. Ta cecha charakterystyczna sprawiła, że Helional® znalazł zastosowanie w wyrobach perfumeryjnych, mających imitować zapach morski. Może stanowić również składnik kompozycji zapachowych typu kwiatowo-zielonego.

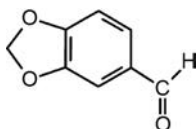
Zgodnie z zaleceniami IFRA stężenie powyższego związku nie może przekraczać 5% w produkcie końcowym.



Rys. 233. Przykładowy chromatogram Helionalu®

Związek ten można znaleźć w handlu pod wieloma nazwami, wśród których można wymienić takie jak: aquanal, floramelon, florial, florial synthetic, heliolan, helionix, heliopropanal, neohelial, ocean propanal, tropiona. Tak duża różnorodność nazw, pod którymi dostępny jest Helional®, wynika z bardzo dużej popularności tej substancji zapachowej. Na liście producentów tego związku są różne firmy. Wspomnieć można tutaj chociażby o koncernie IFF (Stany Zjednoczone), odkrywcy Helionalu®, Moellhausen (Niemcy), Prinova i Penta International (obie ze Stanów Zjednoczonych) oraz Ernesto Ventós (Hiszpania, Brazylia) [315].

Bezpośrednim prekursorem w technologii otrzymywania Helionalu® jest inny popularny związek zapachowy, a mianowicie heliotropina, znana również pod nazwami piperonal czy też aldehyd piperonylowy (rys. 234).



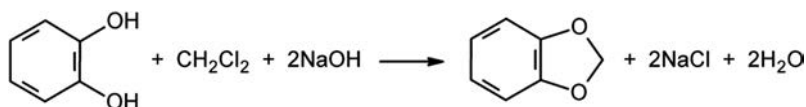
Rys. 234. Wzór strukturalny heliotropiny

Heliotropina ma przyjemny, słodko-kwiatowy zapach, z wyróżniającą się nutą zapachową przypominającą wanilię. Jest związkiem zapachowym, który występuje w przyrodzie, m.in. w takich roślinach jak: koper, borówka, fiołek wonny, czarny pieprz, wanilia, drzewo kamforowe i niektóre odmiany tytoniu. Jest jednym z najdłużej stosowanych związków zapachowych (od drugiej połowy XIX wieku).

Heliotropina stosowana jest jako składnik kompozycji zapachowych, mających zastosowanie w wyrobach perfumeryjnych, innych produktach kosmetycznych (mydła, pomadki do ust) oraz służy również w przemyśle spożywczym do aromatyzowania likierów.

Dostępna jest w ofercie wielu producentów i dystrybutorów, wśród których są m.in.: Takasago (Japonia), Prinova (Stany Zjednoczone), Moellhausen (Niemcy) i Vigon International (Stany Zjednoczone) [316].

Związkiem wyjściowym stosowanym w syntezie piperonalu jest pirokatechina. W reakcji z dichlorometanem i wodorotlenkiem sodu tworzy ona 1,2-metylenodioksybenzen (rys. 235) [317].

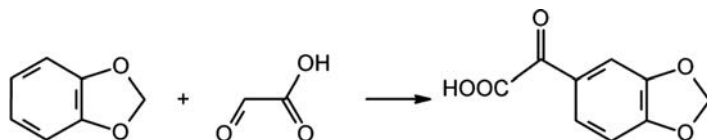


Rys. 235. Reakcja tworzenia 1,2-metylenodioksybenzeny

Tworzenie 1,2-metylenodioksybenzeny prowadzone jest w temperaturze 70°C pod ciśnieniem około 2,4 bara przez trzy godziny. Po zakończeniu procesu mieszanina poreakcyjna rozdzielana jest na część organiczną i nieorganiczną. Z pierwszej oddestylowywany jest dichlorometan, a następnie pozostałość poddawana jest również destylacji w celu wydzielenia pożądanego produktu reakcji. Wydajność tworzenia związku stosowanego w technologii otrzymywania piperonalu wynosi około 83%.

W pierwszym etapie 1,2-metylenodioksybenzen reaguje z kwasem glioksalowym, tworząc pochodną kwasu migdałowego (rys. 236). Wprowadzenie prekursora grupy karbonylowej tą metodą znane jest chociażby z przedstawionej w rozdziale 6.1.2 syntezy waniliny według technologii firmy Rhodia.

W przypadku prezentowanym na rys. 236 proces realizowany jest w reaktorze zbiornikowym wyposażonym w mieszadło, do którego wprowadzany jest 1,2-me-

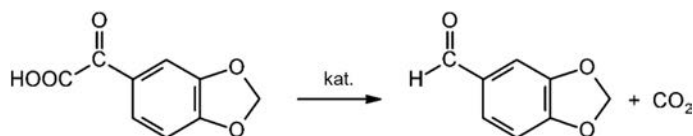


Rys. 236. Reakcja tworzenia pochodnej kwasu migdałowego

tylenodioksybenzen w rozpuszczalniku aprotycznym (np. toluen), wodny roztwór kwasu gliksalowego oraz kwas octowy (jako katalizator). Proces prowadzony jest w temperaturze 0°C pod ciśnieniem atmosferycznym w atmosferze gazu obojętnej przez około siedem godzin. Po zakończeniu mieszanina poreakcyjna neutralizowana jest wodnym roztworem wodorotlenku sodu. Z otrzymanej fazy organicznej wyodrębniany jest w wyniku destylacji czysty kwas 3,4-metylenodioksymigdałowy. Wydajność procesu otrzymywania pochodnej kwasu migdałowego wynosi ponad 90% przy stopniu przereagowania 1,2-metylenodioksybenzenu przekraczającym 95% [318-320].

W podobny sposób realizację powyższego procesu zaproponowała firma Haarmann & Reimer (obecnie znana pod nazwą Symrise), z tą różnicą, że jako katalizatory zastosowane zostały kwas siarkowy lub fosforowy [321-323].

Następnie otrzymana pochodna kwasu migdałowego utleniana jest kwasem azotowym (rys. 237).



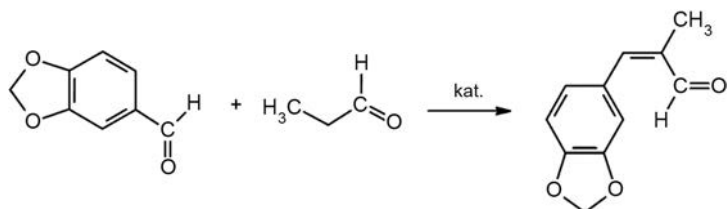
Rys. 237. Reakcja otrzymywania heliotropiny

W tym celu do oczyszczonego kwasu 3,4-metylenodioksymigdałowego w temperaturze 0°C wprowadzany jest 61-procentowy wodny roztwór kwasu azotowego (niska temperatura niezbędna jest do ograniczenia powstawania produktów z grupą nitrową). Proces utleniania prowadzony jest w temperaturze 40°C przez jedną godzinę. Po neutralizacji mieszaniny poreakcyjnej wodnym roztworem wodorotlenku sodu, z powstałej fazy organicznej oddestylowywany jest toluen, a z pozostałości olejowej piperonal. Całkowita wydajność otrzymywania powyższego związku osiąga wartość 80% przy prawie 97-procentowym przereagowaniu 1,2-metylenodioksybenzenu [318, 320].

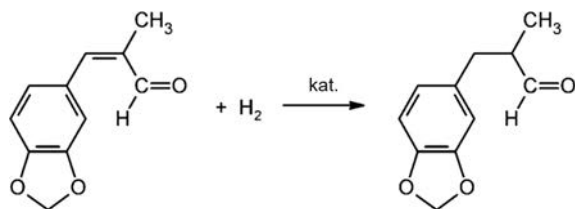
Ostatnimi etapami w technologii otrzymywania Helionalu® są: reakcja kondensacji piperonalu z propanalem (rys. 238), a następnie uwodornienie produktu kondensacji do Helionalu® (rys. 239).

Reakcja kondensacji zachodzi w obecności katalizatora zasadowego (wodnego roztworu wodorotlenku sodu). Po procesie mieszanina poreakcyjna neutralizowana jest wodnym roztworem kwasu siarkowego, a po rozdzieleniu fazy organicznej od nieorganicznej z tej pierwszej oddestylowywany jest produkt kondensacji.

Otrzymany w poprzednim etapie związek poddawany jest, jak już wspomniano, reakcji łagodnego uwodornienia (rys. 239).



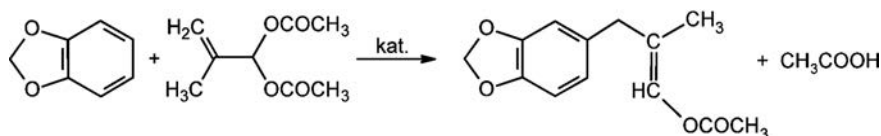
Rys. 238. Reakcja kondensacji heliotropiny z propanalem



Rys. 239. Reakcja otrzymywania Helionalu®

Proces redukcji realizowany jest w reaktorze zbiornikowym w roztworze metanolowym w temperaturze około 50°C pod ciśnieniem około 20 barów przez dwie godziny. Po zakończeniu z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowany jest w pierwszej kolejności pod ciśnieniem atmosferycznym rozpuszczalnik, a następnie główny produkt reakcji z pozostałości podestylacyjnej z zastosowaniem destylacji pod obniżonym ciśnieniem [324].

Alternatywna metoda otrzymywania 3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-metylopropanalu, zaproponowana przez firmę Ube Industries Ltd., opiera się na reakcji 1,2-metylenodioksybenzenu z 2-metylo-3,3-diacetoksypropenem (rys. 240). 2-metylo-3,3-diacetoksypropen wytwarzany jest w reakcji metakroleiny z bezwodnikiem octowym. Powyższą reakcję można przeprowadzić, stosując zamiast 2-metylo-3,3-diacetoksypropenu mieszaninę metakroleiny oraz bezwodnika octowego [325, 326].

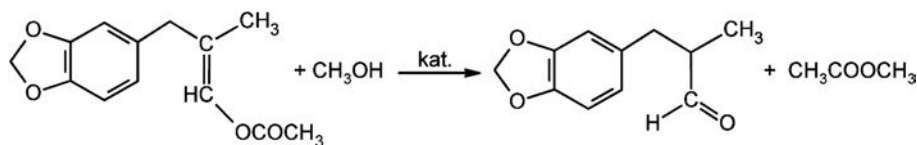


Rys. 240. Reakcja 1,2-metylenodioksybenzenu z 2-metylo-3,3-diacetoksypropenem

Proces otrzymywania 1-acetoksy-2-metylo-3-(3,4-metylenodioksyphenylo)-1-propenu prowadzony jest w reaktorze zbiornikowym, w którym znajdują się: 1,2-metylenodioksybenzen i 2-metylo-3,3-diacetoksypropen (w stosunku molowym 3:1) oraz trifluorek boru (katalizator reakcji). Temperatura w środowisku reakcji

utrzymywana jest na poziomie około 60°C, aby zapobiec rozkładowi głównego produktu reakcji, do którego dochodzi w temperaturze powyżej 80°C. Prowadzenie procesu w łagodniejszych warunkach (około 0°C) skutkuje spadkiem szybkości tworzenia 1-acetoksy-2-metylo-3-(3,4-metylenodioksyfenylo)-1-propenu, co przejawia się niską wartością wydajności jego otrzymywania. Czysty produkt wydrebniany jest z mieszaniny reakcyjnej z zastosowaniem destylacji frakcjonowanej [326].

W następnym etapie 1-acetoksy-2-metylo-3-(3,4-metylenodioksyfenylo)-1-propen przekształcany jest do 3-(1,3-benzodioksolo-5-ylo)-2-metylopropanalu (rys. 241).



Rys. 241. Reakcja tworzenia 3-(1,3-benzodioksolo-5-ylo)-2-metylopropanalu

W tym przypadku proces prowadzony jest w roztworze metanolem w obecności węgla potasu w temperaturze 55°C. Po upływie dwóch godzin do reaktora dodawany jest 85-procentowy wodny roztwór kwasu fosforowego [327]. W pierwszej kolejności z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowywany jest rozpuszczalnik. Pozostałość podestylacyjna przemywana jest wodą. Surowy 3-(1,3-benzodioksolo-5-ylo)-2-metylopropanal o czystości około 94% kierowany jest do destylacji. Otrzymany produkt końcowy ma czystość ponad 99% [328].

7. Zasady Schiffa

Zasady Schiffa powstają w reakcji aldehydów ze związkami mającymi grupę aminową. Są to związki o kolorze od żółtego przez czerwony i brązowy do czarnego, dlatego łatwo je rozpoznać w produktach reakcji. Z tego też powodu niektórych zasad Schiffa nie można stosować w wyrobach kosmetycznych, ponieważ niekorzystnie wpływałyby na zabarwienie produktu końcowego. Jako przykład takiej sytuacji można podać zasadę Schiffa otrzymaną w reakcji aldehydu cynamonowego z antranilanem metylu, która ma kolor czarny.

W większości przypadków powyższe związki mają zapach zbliżony do wyjściowych aldehydów, jednak w porównaniu z nimi zapach ten jest delikatniejszy i dłużej wyczuwalny. Ważniejsze zasady Schiffa, znajdujące zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, zostały wymienione w tabeli 5.

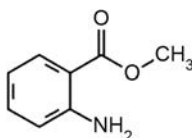
Tabela 5

Przykładowe zasady Schiffa, składniki do otrzymywania oraz ich zapach

Aldehyd	Związek z grupą aminową	Zasada Schiffa	Zapach
Hydroksycytronelal	Antranilan Metylu	Aurantiol® Auralva,	lilii i kwiatów pomarańczy
Lilial	Antranilan Metylu	Verdantiol	lipy i kwiatów pomarańczy
cyklamenowy	Antranilan Metylu	Cyclantine	konwalii majowej
jaśminowy	Antranilan Metylu	Jasmea, Seringone	gardenii
cytronelal	Antranilan Metylu	Citronama	różany z nutami
Helional®	Antranilan Metylu	Helioforte aquantraal	kwiatów pomarańczy z nutami zielonymi
Triplal	Antranilan Etylu	Agrea	ziołowy z nutami zielonymi
n-dekanal	Antranilan Metylu	Decimea	woskowy i kwiatów pomarańczy
benzoesowy	Antranilan Metylu	Amandolene	gorzkich migdałów i owoców wiśni
Lylal	Antranilan Metylu	lyrame lyrame super	lilii i kwiatów pomarańczy
anyżowy	Antranilan Metylu	Acaciol	pudrowy i owoców głogu

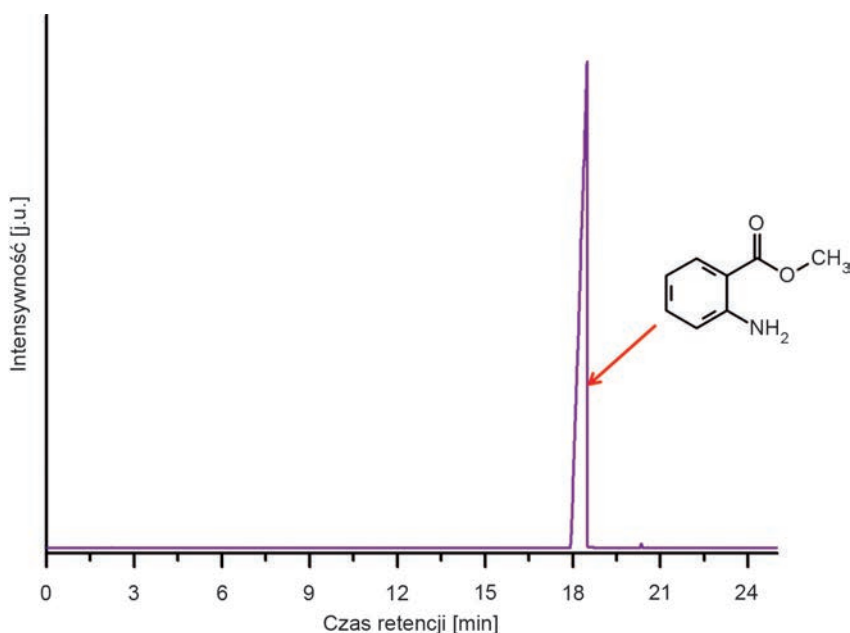
Jak można zauważyć w tabeli 5, najpopularniejszym związkiem z grupą aminową, który znajduje zastosowanie w syntezie zasad Schiffa, jest antranilan metylu.

Antranilan metylu, nazwa systematyczna 2-aminobenzoesan metylu (rys. 242), jest substancją zapachową występującą w naturze w dużej ilości olejków eterycznych z kwiatów, takich jak: gardenia, jaśmin, tuberoza i ylang-ylang (jagodlin wonny). Ponadto można go znaleźć w owocach cytrusowych i winogronach. Związek ten ma zapach przypominający kwiat pomarańczy. Trwałość zapachu wynosi ponad 80 godzin.



Rys. 242. Wzór strukturalny antranilanu metylu

Przykładowy chromatogram antranilanu metylu zaprezentowano na rys. 243.



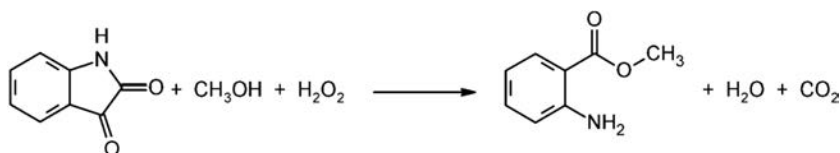
Rys. 243. Przykładowy chromatogram antranilanu metylu

Powszechnie jest używany jako substancja zapachowa i smakowa (np. substancja zapachowa w maściach i w produkcji perfum syntetycznych). Pojawia się w perfumach o zapachu wiśniowym, bananowym, truskawkowym, borówkowym

i winogronowym. Zalecana jego ilość do zastosowania to 10% w koncentracji zapachowym. W przypadku mydeł i kosmetyków należy ograniczać jego ilość ze względu na zmianę barwy produktu.

Wielkość produkcji szacowana jest na kilka tysięcy ton na rok, a cena kształtuje się na poziomie około 5 dolarów za 1 kilogram. Wśród producentów znajdują się takie firmy jak: Givaudan (Szwajcaria), Berje, IFF, Elan Chemical Company, Inc. (wszystkie ze Stanów Zjednoczonych) oraz Moellhausen (Niemcy) [329].

Stosowanych jest wiele metod otrzymywania antranilanów (metylu i etylu), a najciekawszą wydaje się technologia produkcji bazująca na izatynie jako surowcu (rys. 244). Związek ten, będący pochodną indolu, jest bardzo często stosowany przede wszystkim przy wyrobie leków, barwników oraz przy wykrywaniu aminokwasów.



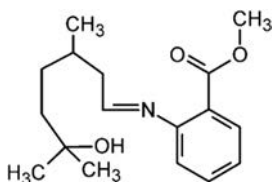
Rys. 244. Reakcja tworzenia antranilanu metylu z izatyny

Proces prowadzony jest w temperaturze 0°C. Do zawiesiny izatyny w metanolu dodawany jest roztwór metanolanu sodu, również w alkoholu metylowym. W kolejnym etapie wprowadzany jest wodny roztwór nadtlenu wodoru. Reakcja prowadzona jest w temperaturze zbliżonej do 0°C do momentu zaniku fioletowego zabarwienia roztworu, a następnie przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Powstały antranilan metylu ekstrahowany jest z mieszaniny poreakcyjnej z zastosowaniem dichlorometanu. Wydajność otrzymywania tytułowego związku wynosi około 82% [330]. W porównaniu z metodą otrzymywania antranilanu metylu w tradycyjny sposób, a mianowicie z imidu kwasu fiałowego, zaprezentowana wyżej technologia jest prostsza i bardziej ekonomiczna. Powstały związek jest otrzymywany z wyższą wydajnością i ma większą czystość.

Jak już wspomniano, najpopularniejszym związkiem z tej grupy jest Aurantiol® (rys. 245), czyli zasada Schiffa powstająca w reakcji hydroksycytronelalu oraz antranilanu metylu.

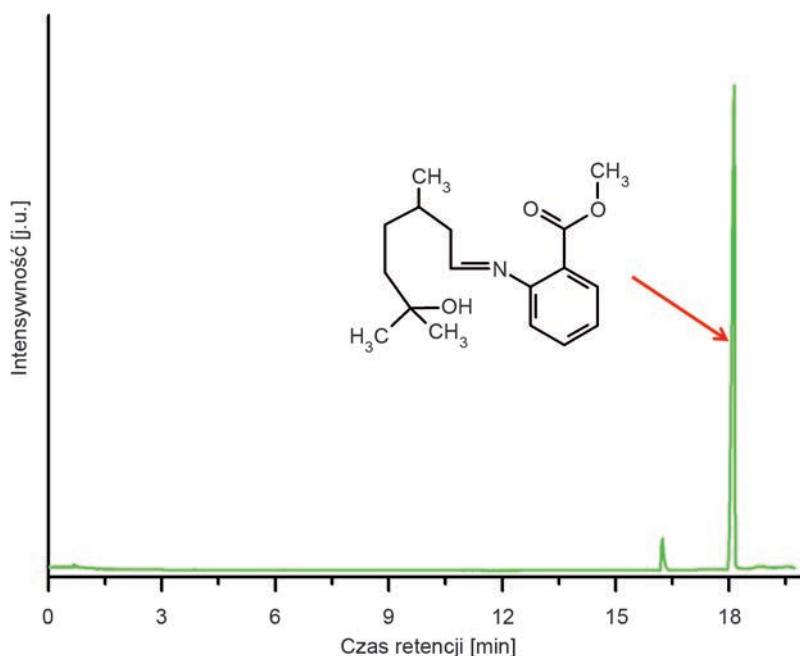
Aurantiol®, nazwa zgodna z nazewnictwem IUPAC to 2-[(7-hydroksy-3,7 dimetylooktylideno)amino]benzoesan metylu, jest najpopularniejszą zasadą Schiffa. Nazwa Aurantiol® zastrzeżona jest przez firmę Givaudan. Związek ten występuje w dwóch formach enacjomerycznych (l i d). Zapach tego związku, zaliczany do grupy zapachów kwiatowych, przypomina mieszankę lilii i kwiatów pomarańczy z nutami tuberozy. Trwałość zapachu, jak już wspomniano opisując zasady Schiffa,

jest dłuższa od zapachu aldehydów, z których powstają, i w tym przypadku wynosi 400 godzin.



Rys. 245. Wzór strukturalny Aurantiolu®

Przykładowy chromatogram omawianej zasady Schiffa zaprezentowano na rys. 246.



Rys. 246. Przykładowy chromatogram Aurantiolu®

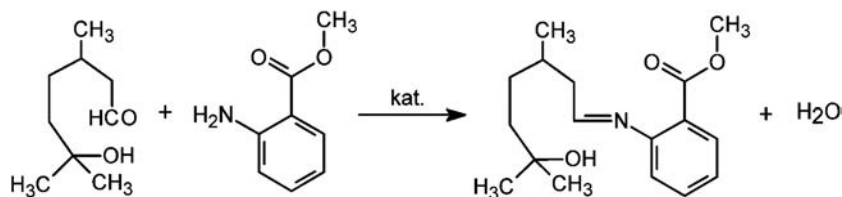
Ta zasada Schiffa nie ma swojego odpowiednika w przyrodzie, jest bowiem typowym produktem przemysłu wytwarzającego syntetyczne związki zapachowe. Aurantiol® znajduje zastosowanie w produkcji różnego rodzaju produktów kosmetycznych, począwszy od wyrobów perfumeryjnych, preparatów do pielęgnacji skóry, a na mydłach kończąc. Podobnie jak hydroksycytronelal jest składnikiem wód kolońskich i perfum orientalnych. Dodatkowo bardzo dobrze miesza się z piżmami

syntetycznymi. We wspomnianych produktach perfumeryjnych może pełnić zarówno rolę substancji zapachowej, jak i utrwalacza zapachu kompozycji aromatycznej. Aurantiol® jest zaliczany do grona potencjalnych alergenów. Spośród dwóch enancjomerów właściwości uczulające posiada enancjomer d. Zalecana zawartość Aurantiolu®, zależnie od produktu, mieści się w przedziale od śladowych ilości do 5%.

Związek ten wytwarzany jest na niewielką skalę (kilkaset ton na rok) przez różnych producentów, wśród których wyróżnić można: Givaudan (Szwajcaria; pod nazwą Aurantiol®), IFF (Stany Zjednoczone; jako Aurantesin), Symrise (Niemcy; dostępny jako Auralva) oraz Takasago (Japonia; nazwa handlowa Aurantha) [331].

Drugim związkiem niezbędnym do syntezy Aurantiolu® jest hydroksycytronelal (rozdział 4.6).

Jak wspomniano, 2-[(7-hydroksy-3,7 dimetylooktylideno)amino] benzoesan metylu powstaje w reakcji antranilanu metylu z hydroksycytronelalem (rys. 247).

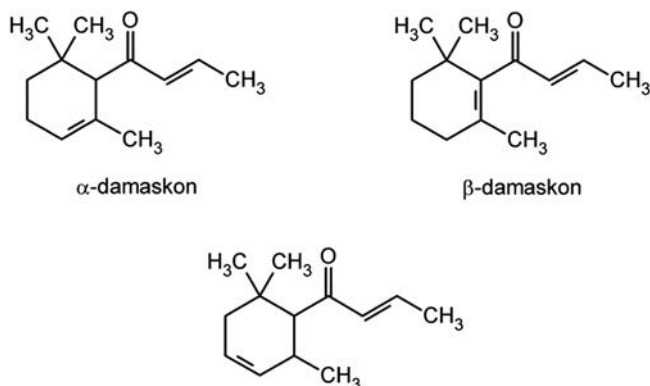


Rys. 247. Reakcja otrzymywania Aurantiolu®

Proces realizowany jest w temperaturze 125°C przez osiem godzin. Tworząca się w reakcji woda jest w sposób ciągły usuwana z mieszaniny reakcyjnej. Następnie surowa zasada Schiffa oczyszczana jest w wyniku destylacji [332-334].

8. Damaskony

Damaskony są jednymi z ważniejszych związków zapachowych, jakie znajdują zastosowanie w przemyśle kosmetycznym. Z chemicznego punktu widzenia są one pochodnymi jononów. Wyróżniamy α -, β - oraz δ -damaskon (rys. 248).



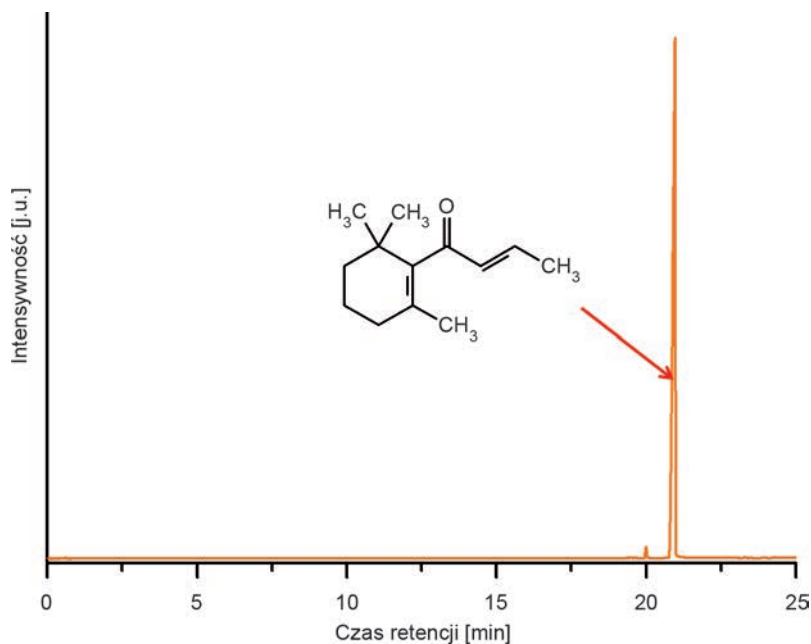
Rys. 248. Wzory strukturalne ważniejszych związków z grupy damaskonów

α -damaskon i β -damaskon są składnikami zapachowymi wyodrębnionymi z olejku z róży bułgarskiej.

Izomer α ma zapach różano-jabłkowy z nutami kamforowymi, sprawiający wrażenie naturalności. Zapach ten wyczuwalny jest przez 66 godzin. Jest głównym składnikiem kompozycji kwiatowo-drzewnych. Oprócz wspomnianego olejku z róży bułgarskiej występuje również w herbacie i tytoniu [25]. α -damaskon znajduje zastosowanie zarówno w alkoholowych produktach kosmetycznych, jak i preparatach na bazie różnego rodzaju kremów. Wśród wyrobów należących do tych grup należy wymienić: dezodoranty w sprayu, szampony, mydła. α -damaskon zaliczany jest do potencjalnych alergenów. Po raz pierwszy pojawił się w 1979 roku jako składnik perfum Nahema firmy Guerlain. Zgodnie z zaleceniami IFRA zawartość powyższego związku w produkcie końcowym nie powinna przekraczać 0,02%.

α -damaskon wytwarzany jest w ilości kilkuset ton na rok, a cena oscyluje w granicach 250-300 dolarów za 1 kilogram. Wśród producentów powyższego związku zapachowego znajduje się firma Penta International (Stany Zjednoczone) i wiele innych mało znanych [335].

Od α -damaskonu bardziej interesującym przedstawicielem omawianej grupy związków zapachowych jest izomer β . Przykładowy chromatogram zaprezentowano na rys. 249. Podobnie jak α -damaskon izomer β ma zapach kwiatowo-owocowy, ale tym razem z bardzo intensywnymi nutami zapachowymi przypominającymi śliwkę i czarną porzeczkę oraz dodatkowo miód i tytoń [25]. Zapach wyczuwalny jest w powietrzu przez 400 godzin. β -damaskon występuje m.in. w: olejku z róży, tytoniu oraz soku grejpfrutowym. Podobnie jak izomer α związek ten również znajduje się na liście potencjalnych alergenów. Zalecana zawartość β -damaskonu w produkcie końcowym nie powinna przekraczać 0,02%. Również zastosowanie β -damaskonu jest identyczne jak α -damaskonu, jednak w porównaniu z nim jest droższy. Cena izomeru β kształtuje się na poziomie 450 dolarów za 1 kilogram. Wśród producentów można wymienić firmę Vigon International (Stany Zjednoczone) [336].

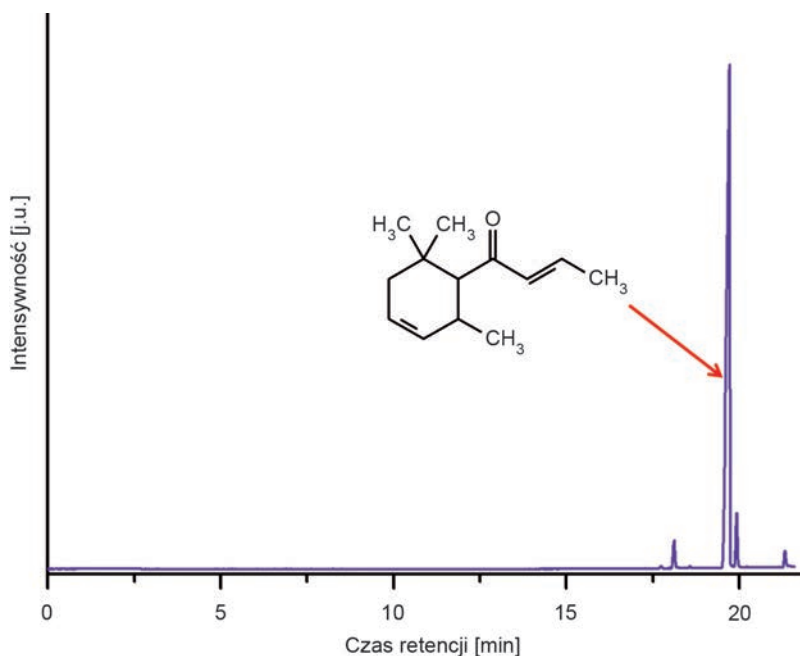


Rys. 249. Przykładowy chromatogram β -damaskonu

Trzecim izomerem damaskonu, który znalazł zastosowanie w przemyśle związków zapachowych, jest δ -damaskon. Jego przykładowy chromatogram zaprezentowano na rys. 250.

W porównaniu z dwoma poprzednimi związkami ma on zapach typowo owocowy, przypominający porzeczkę [25]. Trwałość zapachu szacowana jest na 220 godzin. Jak do tej pory δ -damaskonu nie znaleziono w przyrodzie i całe zapotrze-

bowanie na ten związek pokrywane jest przez przemysł produkcji syntetycznych związków zapachowych. Izomer δ znajduje zastosowanie w tworzeniu wszelkiego rodzaju kompozycji zapachowych typu owocowo-kwiatowego i bardzo dobrze miesza się z wieloma związkami zapachowymi, co ułatwia przygotowywanie szerokiej gamy produktów.



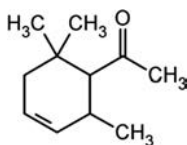
Rys. 250. Przykładowy chromatogram δ -damaskonu

δ -damaskon jest najdroższym spośród wszystkich trzech izomerów. Cena za 1 kilogram związku wynosi 2000 dolarów. Z tego też powodu znajduje on zastosowanie w droższych wyrobach. Podobnie jednak jak izomery α i β zawartość δ -damaskonu w produkcie końcowym nie może przekraczać 0,02% ze względu na potencjalne działanie alergiczne.

δ -damaskon produkowany jest na skalę porównywalną z dwoma pozostałymi izomerami damaskonu. Wśród producentów znajdują się uznane firmy, takie jak: Firmenich (Szwajcaria), IFF i Vigon International (obie ze Stanów Zjednoczonych) oraz Ernesto Ventós (Hiszpania) [337].

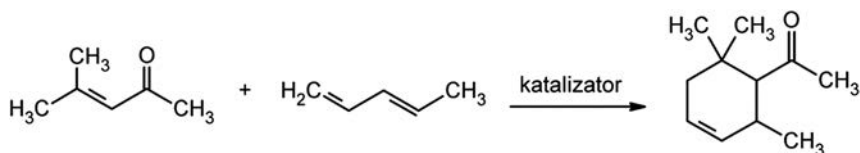
Istnieje wiele metod otrzymywania damaskonów na drodze syntezy chemicznej. Wśród nich najciekawsza jest ta zaproponowana przez koncern Takasago.

Związkiem wyjściowym w tej technologii jest 2,6,6-trimetylo-3-cykloheksenylo-metyloketon (rys. 251) [338].



Rys. 251. Wzór strukturalny 2,6,6-trimetylo-3-cykloheksenylometyloketonu

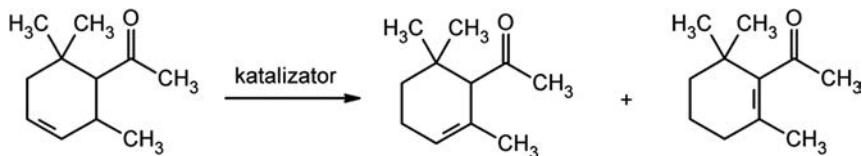
Powyższy związek powstaje w reakcji (typu Dielsa–Aldera) tlenku mezytylu i penta-1,3-dienu (rys. 252).



Rys. 252. Reakcja tworzenia 2,6,6-trimetylo-3-cykloheksenylometyloketonu

Proces tworzenia 2,6,6-trimetylo-3-cykloheksenylometyloketonu prowadzony jest w roztworze toluenowym w temperaturze 0°C przez trzy godziny, a następnie przez kolejne trzy godziny w 40°C w obecności AlCl_3 jako katalizatora. Mieszanina poreakcyjna w pierwszej kolejności przemywana jest wodą, a pozostałości układu katalitycznego neutralizowane są roztworem węgla sodu. Pożądany produkt reakcji jest oddestylowany pod ciśnieniem około 1,3 milibara z roztworu toluenowego [339].

Powstałego związku nie można bezpośrednio zastosować do syntezy wszystkich izomerów damaskonów. Bazując na powyższym związku, możliwa jest produkcja tylko δ -damaskonu. Natomiast w celu otrzymania związków będących bezpośrednimi prekursorami α - i β -izomeru, 2,6,6-trimetylo-3-cykloheksenylometyloketon poddawany jest reakcji izomeryzacji wiązania podwójnego w pierścieniu cykloheksenylowym (rys. 253).



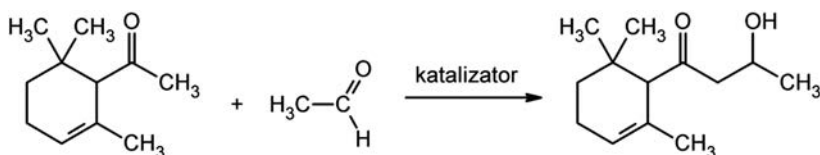
Rys. 253. Reakcja izomeryzacji 2,6,6-trimetylo-3-cykloheksenylometyloketonu

Proces izomeryzacji prowadzony jest w temperaturze 125°C pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności katalizatora, którym w tym przypadku jest kwas p-toluenosulfonowy. Jako rozpuszczalnik, podobnie jak w przypadku otrzymywania 2,6,6-trimetylo-3-cykloheksenylometyloketonu, stosowany jest toluen. Po sześciu

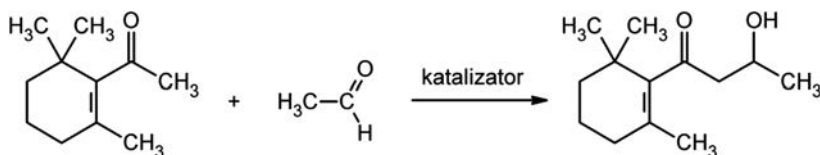
godzinach mieszanina poreakcyjna jest ochładzana i przemywana wodnym roztworem węglaanu sodu.

Z roztworu toluenowego po usunięciu rozpuszczalnika oddestylowywane są poszczególne produkty reakcji. Głównymi produktami reakcji są 2,6,6-trimetylo-2-cykloheksenyloketon i 2,6,6-trimetylo-1-cykloheksenyloketon. Pierwszy związek stanowi 2/3 powyższej mieszaniny izomerów.

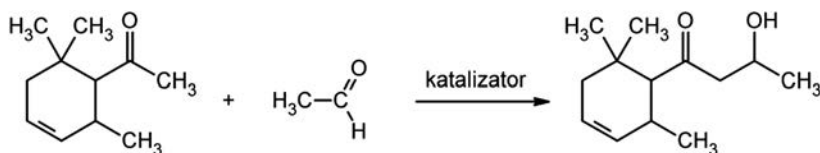
Wszystkie trzy izomery w kolejnym etapie reagują z etanalem, tworząc odpowiednie aldole (rys. 254-246).



Rys. 254. Reakcja kondensacji aldolowej 2,6,6-trimetylo-2-cykloheksenyloketonu z etanalem



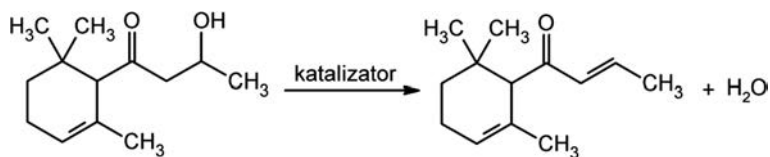
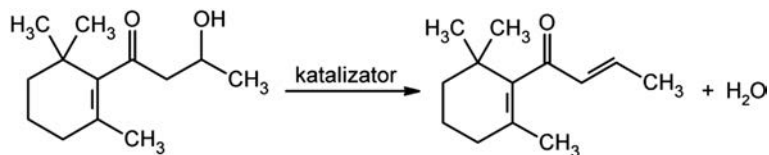
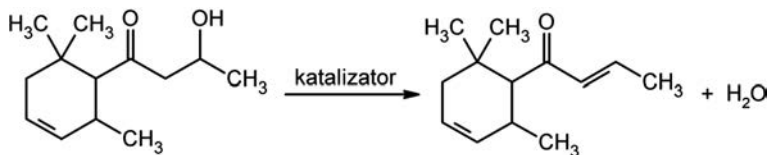
Rys. 255. Reakcja kondensacji aldolowej 2,6,6-trimetylo-1-cykloheksenyloketonu z etanalem



Rys. 256. Reakcja kondensacji aldolowej 2,6,6-trimetylo-3-cykloheksenyloketonu z etanalem

Procesy kondensacji prowadzone są w roztworze toluenowym w temperaturze poniżej 15°C, pod ciśnieniem atmosferycznym przez 90 minut w obecności N-metyloaniliny (katalizator reakcji). Po upływie 90 minut mieszaniny są ochładzane i neutralizowane 3 M wodnym roztworem kwasu chlorowodorowego [340].

Ostatnim etapem jest reakcja dehydratacji powstałych aldoli w celu otrzymania poszczególnych izomerów damaskonu (rys. 257-259).

Rys. 257. Reakcja tworzenia α -damaskonuRys. 258. Reakcja tworzenia β -damaskonuRys. 259. Reakcja tworzenia δ -damaskonu

Do przemitych kwasem roztworów toluenowych, zawierających odpowiednie formy aldolowe, wprowadzany jest kwas p-toluenosulfonowy. Powstająca w trakcie dehydratacji woda odprowadzana jest w formie azeotropu z toluenem. Po zakończeniu procesu mieszaniny poreakcyjne są neutralizowane wodnym roztworem węgla-nu sodu. Po rozdzieleniu faz wodnych od organicznych z odpowiednich oleistych pozostałości organicznych wydobywane są w wyniku destylacji poszczególne izo-mery damaskonów [338-340].

9. Przemysłowe metody otrzymywania ważniejszych alkoholi alifatycznych i alifatyczno-aromatycznych

Alkohole, podobnie jak aldehydy (terpenowe, alifatyczne i alifatyczno-aromatyczne), zaliczane są do jednych z najczęściej stosowanych związków zapachowych. Dotyczy to zarówno alkoholi terpenowych, których kilka przykładów (cytronelol, geraniol, linalol, l-mentol) zostało omówionych w poprzednich rozdziałach, jak również związków o budowie łańcuchowej i mających w swojej strukturze pierścień aromatyczny. W niniejszym rozdziale zostanie zaprezentowanych tylko kilka najważniejszych i najciekawszych substancji zapachowych, należących do tej grupy połączeń chemicznych.

9.1. Alkohol liściowy

Alkohol liściowy, nazwa systematyczna cis-heks-3-en-1-ol (rys. 260), zwany inaczej również zielonym, jest podobnie jak alkohol różany jednym z najpopularniejszych alkoholi stosowanych przez przemysł spożywczy i kosmetyczny. Używany jest zarówno jako substancja zapachowa, jak i smakowa. Ma zapach przypominający świeżo ściętą trawę. Jego trwałość wynosi cztery godziny. Jest wzorcem zapachu zielonego. Smak alkoholu liściowego przypomina zielone świeże owoce.

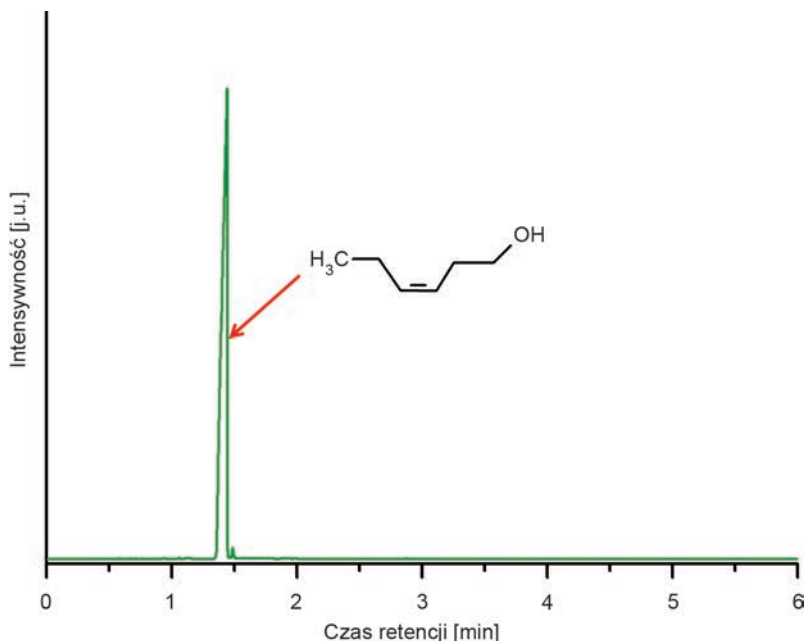


Rys. 260. Wzór strukturalny alkoholu liściowego

cis-heks-3-en-1-ol występuje we wszystkich zielonych częściach roślin. Jego obecność stwierdzono w wielu kwiatach, owocach i warzywach, m.in.: fiołku, gardenii, wiciokrzewie, hiacyncie, osmantusie (gatunku oliwkowca), jabłku, moreli, wiśni, winogronie, kiwi, cytrynie, melonie, mięcie, pomarańczy, truskawach, kuku rydzy, dyni, pomidorze, herbacie itp. [341]. Przykładowy chromatogram alkoholu liściowego zaprezentowano na rys. 261.

Wśród dodatków zapachowo-smakowych, zwłaszcza w przypadku np. jogurtów, najbardziej popularny jest smak truskawkowy. Biorąc pod uwagę skalę produkcji wyrobów spożywczych z takim dodatkiem, nie ma możliwości, aby we wszystkich stosować owoce. Stąd też najpopularniejszym zastosowaniem alkoholu liściowego

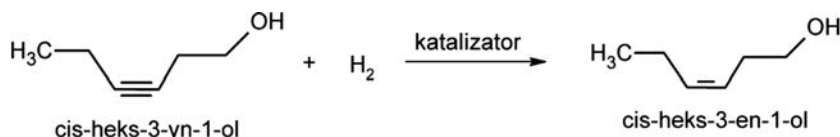
jest jego użycie jako składnika syntetycznego dodatku smakowego, mającego za zadanie imitować smak truskawek.



Rys. 261. Przykładowy chromatogram alkoholu liściowego

Przez przemysł kosmetyczny alkohol liściowy jest stosowany w kompozycjach z nutą zieleni oraz kwiatowych, typu konwalia, bez, hiacynt lub goździk. Bardzo popularny jest również w nowoczesnych kompozycjach zapachowych fantazyjnych, świeżych, owocowo-zielonych. W zaleceniach IFRA nie ma ograniczeń co do stosowalności tego związku w wyrobach kosmetycznych [342, 343]. Na rynku dostępny jest zarówno naturalny, jak i syntetyczny alkohol liściowy. Naturalny cis-heks-3-en-1-ol jest otrzymywany w wyniku rektyfikacji lotnych frakcji olejku z mięty polnej (*Mentha Arvensis*). Alkohol dostępny jest również w postaci estrów, np. salicylanu czy też octanu. Wśród producentów i dystrybutorów cis-heks-3-en-1-olu są takie firmy jak: Berjé, Vigon (obie ze Stanów Zjednoczonych), Firmenich (Szwajcaria), Frutarom (Izrael), Robertet (Francja), Zeon Corporation (Japonia) i wiele innych [344]. Cena kształtuje się na poziomie około 700 dolarów za 1 kg w przypadku związku pochodzenia naturalnego. Jako ciekawostkę można podać, że 20 lat temu cena naturalnego cis-heks-3-en-1-olu osiągała wartość 1700 dolarów za 1 kg (otrzymywany z olejku mięętowego). W chwili obecnej na rynku dominuje alkohol liściowy pozyskany z zielonych części roślin.

Najpopularniejsza przemysłowa metoda otrzymywania syntetycznego cis-heks-3-en-1-olu polega na uwodornieniu cis-heks-3-yn-1-olu (rys. 262). Alkohol ten otrzymywany jest w reakcji odpowiedniego związku magnezoorganicznego z formaldehydem bądź tlenkiem etylenu.

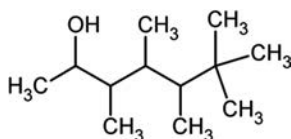


Rys. 262. Reakcja uwodornienia cis-heks-3-yn-1-olu do cis-heks-3-en-1-olu

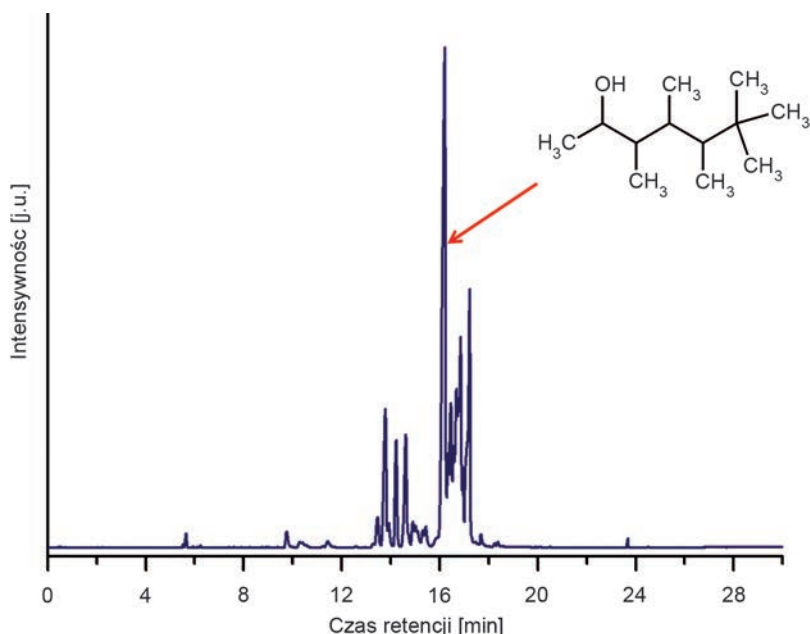
Reakcja uwodornienia cis-heks-3-yn-1-olu realizowana jest w temperaturze 30°C pod ciśnieniem czterech barów w obecności katalizatora Lindlara. Proces uwodornienia prowadzony jest przez około siedem godzin. Stopień konwersji cis-heks-3-yn-1-olu wynosi 95%. Głównym produktem reakcji jest cis-heks-3-en-1-ol o wysokiej czystości (ponad 98%). Oprócz alkoholu liściowego otrzymywany jest w niewielkiej ilości jego izomer geometryczny trans-heks-3-en-1-ol oraz produkt całkowitego uwodornienia, a mianowicie n-heksanol [345, 346].

9.2. Kohinool®

Kohinool® – nazwa systematyczna to 3,4,5,6,6-pentametyloheptan-2-ol (rys. 263). Związek ten występuje w niewielkiej ilości (0,09%) w olejku z drzewa sandałowego. Substancja ta ma zapach drzewno-ambrowy z wyraźną nutą wetiweru. Jego stabilność wynosi około 24 godzin. Przykładowy chromatogram omawianego związku przedstawiono na rys. 264. Nazwa Kohinool® jest zastrzeżona przez koncern IFF. Omawiany związek zapachowy stosowany jest tylko w produktach przemysłu kosmetycznego. Zalecana przez IFRA jego ilość w koncentracie zapachowym nie powinna przekraczać 35%. Zwykle są to nowoczesne kompozycje perfumeryjne o zapachu drzewa sandałowego i wetiweru, w których jest on składnikiem nuty podstawy (bazowej).



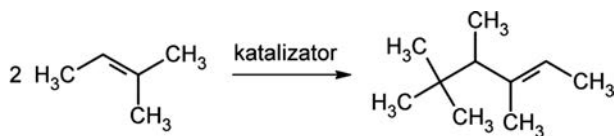
Rys. 263. Wzór strukturalny Kohinoolu®



Rys. 264. Przykładowy chromatogram Kohinoolu®

Na rynku dostępny jest tylko 3,4,5,6,6-pentametyloheptan-2-ol pochodzenia syntetycznego. Jego roczna produkcja kształtuje się na poziomie kilku ton, a cena wynosi około 200 dolarów za 1 kilogram. Wśród producentów i dystrybutorów jest koncern IFF oraz firma John D. Walsh (oba podmioty ze Stanów Zjednoczonych) [347].

Technologia opracowana przez amerykańską firmę jako związek wyjściowy stosuje diizoamylene. Jest to bardzo wartościowy, tani, łatwy do otrzymania związek, będący prekursorem wielu substancji zapachowych. Powstaje on w wyniku reakcji dimeryzacji 2-metylobut-2-enu, tzw. izoamylenu (rys. 265).

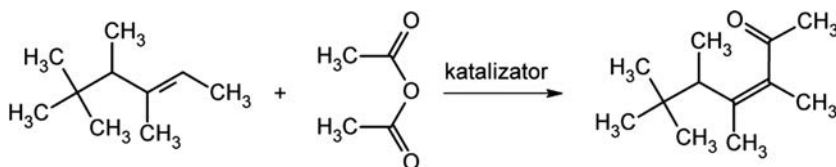


Rys. 265. Reakcja dimeryzacji 2-metylobut-2-enu

Proces oligomeryzacji realizowany jest w temperaturze 100°C pod ciśnieniem około 27 barów przez 10 godzin, w obecności katalizatora o właściwościach kwasowych. W tym przypadku jako układ katalityczny zastosowano polistyren z grupami sulfonowymi. W wyniku reakcji jako produkt główny powstaje mieszanina trzech izomerów diizoamylenu. Dwa spośród nich ulegają przekształceniu do trzeciego

(3,4,5,5-tetrametyloheks-2-en), którego wzór zaprezentowano na rys. 258. Mieszanina poreakcyjna zostaje poddana destylacji frakcjonowanej w celu oddzielenia diizoamylenu od związków oligomerycznych o większej masie cząsteczkowej, które tworzą się jako produkty uboczne reakcji [348].

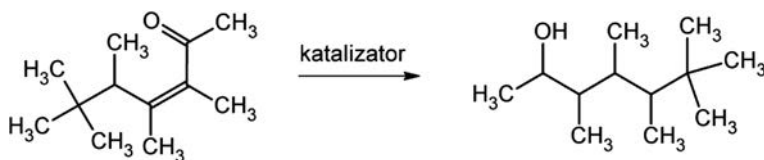
Otrzymany diizoamylen poddawany jest reakcji acylowania z zastosowaniem bezwodnika octowego (rys. 266). Jako czynnik acylujący można zastosować również chlorek kwasu octowego [349].



Rys. 266. Reakcja otrzymywania 3,4,5,6,6-pentametylohept-3-en-2-onu

Proces acylowania prowadzony jest w temperaturze 60°C pod ciśnieniem trzech milibarów. Jako katalizator stosowany jest eterowy roztwór trifluorku boru. Reakcja prowadzona jest przez 12 godzin. Mieszanina poreakcyjna kierowana jest do destylacji frakcjonowanej. Powstały keton (3,4,5,6,6-pentametylohept-3-en-2-on) również jest popularnym związkiem zapachowych [350, 351]. W handlu dostępny jest pod nazwą Koavone® (nazwa zastrzeżona przez koncern IFF – Stany Zjednoczone). Związek ten ma zapach drzewny z nutami kwiatowymi (przypominającymi woń fiołków). Jest on wyczuwalny po naniesieniu na tzw. bloter przez 12 godzin [352].

W ostatnim etapie keton w reakcji uwodornienia przekształcany jest do omawianego alkoholu (rys. 267).

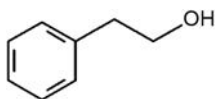


Rys. 267. Reakcja otrzymywania 3,4,5,6,6 pentametyloheptan-2-olu

Proces uwodornienia może być realizowany z zastosowaniem ogólnie znanych układów katalitycznych, takich jak np. 5% Pd na węglu aktywnym, katalizator Lindlara. Reakcja prowadzona jest w temperaturze 25-35°C pod ciśnieniem 10 barów. Uwodornienie można prowadzić zarówno w obecności, jak i przy braku rozpuszczalnika. W przypadku jego zastosowania używane są związki nieulegające reakcji w warunkach prowadzenia procesu. Są to najczęściej: etanol, izopropanol lub n-heksan [353, 354].

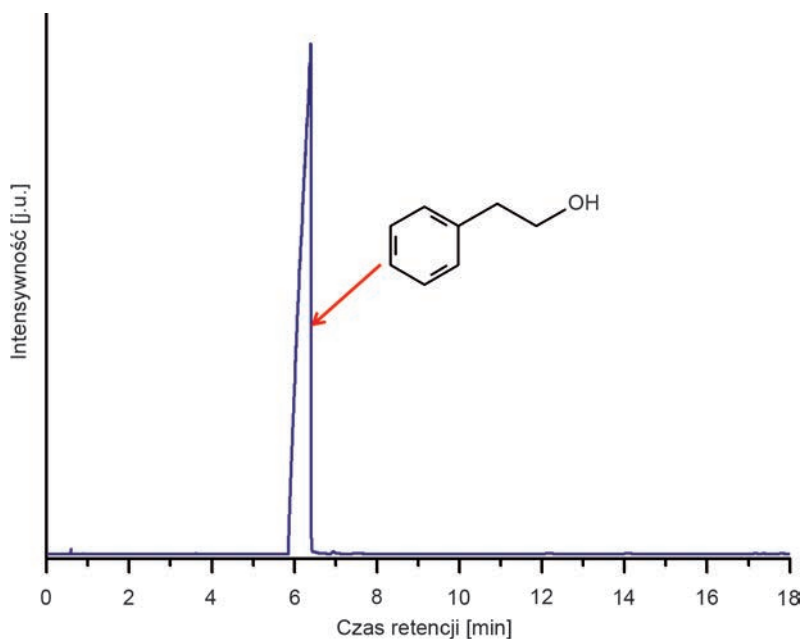
9.3. Alkohol różany

2-fenyloetanol (rys. 268), zwany również β -fenyloetanołem, jest jednym z najważniejszych związków zapachowych.



Rys. 268. Wzór strukturalny 2-fenyloetanolu

Związek ten ma zapach kwiatowy z wyraźną nutą różaną i nutą zieleni w tle. Stąd też bierze się inna nazwa, pod którą można spotkać 2-fenyloetanol, a mianowicie alkohol różany. Duże zainteresowanie β -fenyloetanołem wynika z popularności zapachu różanego. Jego trwałość wynosi około 32 godziny. Przykładowy chromatogram alkoholu różanego przedstawiono na rys. 269.



Rys. 269. Przykładowy chromatogram β -fenyloetanolu

Alkohol różany występuje jako składnik wielu olejków eterycznych. Największe jego ilości można znaleźć w olejku: różanym, ylangowym, nerolowym, geraniowym oraz w absoluście z jaśminu. W pierwszym z wymienionych olejków stanowi on nawet 60% zawartości wszystkich składników zapachowych. Jednakże ilość 2-feny-

loetanolu, jaką można otrzymać w powyższym produkcie, w dużej mierze zależy od zastosowanej metody pozyskiwania.

Najlepsze efekty można osiągnąć, stosując ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi, natomiast zdecydowanie mniejszą skuteczność, gdy zastosowana zostanie destylacja z parą wodną. Mniejsze ilości 2-fenyloetanolu można znaleźć również w olejkach: hiacyntowym, jaśminowym, narcyzowym i liliowym [355]. Niestety, zawartości alkoholu różanego w tych olejkach są zbyt małe, aby opłacalne było zastosowanie ich jako źródeł naturalnych do jego pozyskiwania. Innymi produktami zawierającymi tytułowy związek są te, których wytwarzanie wymaga przeprowadzenia procesu fermentacji, a mianowicie: kakao, liście herbaty, wino, chleb, ser, piwo, cydr czy też sos sojowy.

2-fenyloetanol znajduje szerokie zastosowanie w różnych produktach przemysłu spożywczego, a także obecny jest w wielu wyrobach kosmetycznych i chemii gospodarczej [356]. Zalecana maksymalna ilość, jaka może znaleźć się w koncentracie zapachowym, może dochodzić do 40% w przypadku produktów kosmetycznych, natomiast w wyrobach spożywczych do 25 ppm w końcowym produkcie.

Przemysł spożywczy stosuje alkohol różany (zawartości w ppm) w produkcji napojów bezalkoholowych, słodczy oraz ciastek. Natomiast największe ilości 2-fenyloetanolu znajdują zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, zwłaszcza przy wytwarzaniu kompozycji zapachowych takich jak: kwiatowe, aldehydowe, syprowe oraz fantazyjne. Alkohol różany służy również do otrzymywania innego, ważnego i cennego związku zapachowego, jakim jest octan 2-fenyloetanolu.

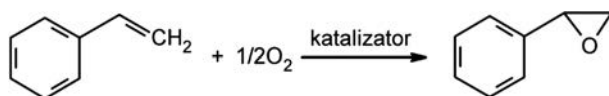
W związku z dużym zapotrzebowaniem na β -fenyloetanol, które nie może być pokryte ze źródeł naturalnych, jest on otrzymywany syntetycznie. Tylko niewielka jego część dostępna na rynku pozyskiwana jest z kwiatowych olejków eterycznych zawierających ten związek. Początki syntetycznego otrzymywania alkoholu różanego sięgają lat 30. XX wieku, kiedy w koncernie BASF rozpoczęto jego produkcję. W chwili obecnej 2-fenyloetanol otrzymywany jest w dużej ilości, wynoszącej prawie 10 000 ton na rok. Wśród producentów tego związku znajdują się uznane firmy, takie jak chociażby: Firmenich (Szwajcaria), Robertet (Francja) czy też Symrise (Niemcy), ale także mniej znane małe firmy rozsiane po całym świecie [357].

Na skalę przemysłową β -fenyloetanol otrzymywany jest trzema metodami. Najstarsza z nich bazuje na reakcji typu Friedla–Craftsa pomiędzy benzenem i tlenkiem etylenu w obecności chlorku glinu, pełniącego rolę katalizatora. Powstały produkt jest hydrolizowany do alkoholu różanego. Metoda ta powoduje powstawanie dużej ilości toksycznych odpadów. Wymaga również dużych nakładów finansowych, jakie należy ponieść, aby powstały produkt oczyścić w stopniu akceptowalnym przez potencjalnych odbiorców. W chwili obecnej druga najpopularniejsza technologia produkcji syntetycznego alkoholu różanego bazuje na reakcji niskotemperaturowego uwodornienia tlenku styrenu w obecności katalizatora, którym

może być nikiel Raneya lub pallad na nośniku. Trzecim źródłem syntetycznego β -fenyloetanolu jest proces otrzymywania tlenku propylenu, w którym powyższy alkohol powstaje jako produkt uboczny [188].

Jak wspomniano, spośród wymienionych metod produkcji alkoholu różanego największe znaczenie ma ta oparta o tlenek styrenu jako związku wyjściowego i ona zostanie omówiona poniżej.

Nadmienić należy, że wszyscy najwięksi producenci tego związku wytwarzają go praktycznie w identyczny sposób (z niewielkimi zmianami w parametrach prowadzenia procesu oraz w stosowanych rozpuszczalnikach i układach katalitycznych). W pierwszej kolejności otrzymywany jest tlenek styrenu w wyniku reakcji utleniania styrenu w obecności katalizatora srebrowego, modyfikowanego wodorotlenkami alkalicznymi, takimi jak: NaOH lub LiOH (rys. 270). Proces realizowany jest w fazie gazowej w temperaturze około 300°C przy czasie kontaktu reagentów z katalizatorem wynoszącym kilka sekund [358].



Rys. 270. Reakcja utleniania styrenu do tlenku styrenu

Alternatywą jest zastosowanie układu katalitycznego na bazie zeolitu zawierającego kobalt lub też przeprowadzenie procesu epoksydacji w fazie ciekłej z zastosowaniem nadtlenu wodoru jako czynnika utleniającego.

Tlenek styrenu znajduje zastosowanie jako związek pośredni w wytwarzaniu np.: glikolu styrenowego i jego pochodnych, kosmetyków, produktów dla przemysłu rolnego oraz tworzyw sztucznych (poliestrów, poliuretanów). Niewielkie jego ilości poprawiają również stabilność płynów hydraulicznych, destylatów przemysłu petrochemicznego oraz polimerów wrażliwych na obecność kwasów.

Otrzymany tlenek styrenu w reakcji uwodornienia przekształcany jest do alkoholu różanego (rys. 271).



Rys. 271. Reakcja uwodornienia tlenku styrenu do 2-fenyloetanolu

Jak już wspomniano, proces uwodornienia może być realizowany w kilku wariantach. Najpowszechniejszym jest zastosowanie jako katalizatora redukcji niklu Raneya. W tym przypadku proces realizowany jest w reaktorze zbiornikowym w temperaturze 100°C pod ciśnieniem około 14 barów przez dwie godziny. Wydaj-

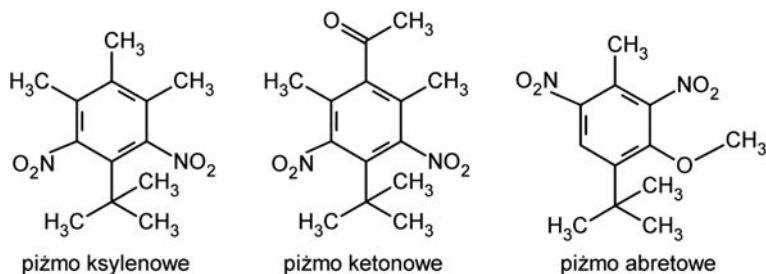
ność otrzymywania β -fenyloetanolu wynosi prawie 97% [359]. Przy zastosowaniu w tych samych warunkach katalizatora palladowego (Pd/C) wydajność jest niższa i osiąga 87%. Zaletą jest zastosowanie mniejszej ilości katalizatora.

10. Przemysłowe metody otrzymywania wybranych piżm syntetycznych

Przy omawianiu przemysłowych metod otrzymywania wybranych związków zapachowych nie można nie wspomnieć o grupie związków zwanych piżmami. Ze względu na wysoką cenę piżma naturalnego oraz protesty organizacji ekologicznych przeciwko jego pozyskiwaniu od zwierząt, od wielu lat szuka się innych substancji, które mogą zastąpić produkt naturalny. Niestety, produkty syntetyczne mają gorszą jakość zapachową od piżma zwierzęcego.

W zależności od budowy chemicznej związku zapachowe należące do piżm syntetycznych możemy podzielić na cztery główne grupy: nitrowe, policykliczne, makrocycliczne i alicykliczne.

Najstarszą grupę stanowią piżma nitrowe (rys. 272). Są to najczęściej pochodne nitrowe toluenu lub m-ksylenu. Zostały odkryte przypadkowo przez Alberta Bauera w 1888 roku w trakcie prób otrzymania nowych materiałów wybuchowych pochodnych TNT. Próbował on wyprodukować materiał wybuchowy z grupami nitrowymi nie w oparciu o toluen, ale o m-ksylen z grupą t-butyłową. Później uzyskano, oprócz wspomnianej pochodnej ksylenowej (3-t-butylo-2,4,6-trinitro-m-ksylen), również piżmo ketonowe (4-acetylo-3-t-butylo-metoksy-2,6-dinitro-m-ksylen) oraz ambretowe (3-t-butylo-5-metoksy-2,4,6-trinitrotoluen).



Rys. 272. Pierwsze piżma nitrowe

Jak można zauważyć, budowa chemiczna cząsteczek tych związków diametralnie różni się od budowy głównych składników piżma naturalnego. Wpływa to również na zapach poszczególnych związków, który zależy od położenia grup nitrowych w pierścieniu.

Dalsze badania zaowocowały otrzymaniem nowych pochodnych nitrowych, które oprócz tych grup metoksy zawierały również brom, ale wszystkie z nich nadal były związkami zaliczanymi do arenów. Jednak, aby dana substancja miała zapach typowy lub zbliżony do piżma, jej struktura chemiczna powinna spełniać kilka warunków, a mianowicie:

- nitroareny muszą posiadać grupę t-butyłową, a ich masa cząsteczkowa nie może przekraczać 300 jednostek,
- niezbędna jest obecność co najmniej dwóch grup nitrowych lub jednej nitrowej i jednej alkosylowej,
- w nitroarenach z podstawnikiem alkosylowym grupa t-alkilowa musi znajdować się w pozycji orto w stosunku do grupy alkosylowej.

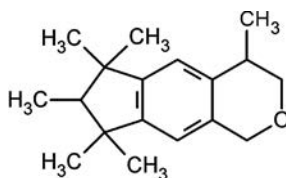
Od tej reguły istnieje kilka wyjątków, wśród których należy wymienić chociażby wspomniane już piżma zawierające w strukturze brom.

Piżma nitrowe tracą na znaczeniu – część z nich ze względu na działanie fotouczulające, a niektórych przypadkach rakotwórcze. Zastępowane są innymi związkami chemicznymi, zarówno pochodzenia naturalnego (roślinnego), jak i syntetycznego, które mają zapach piżmowy. Należą do nich piżma policykliczne i makrocykliczne, które nie posiadają w strukturze grupy nitrowej. Syntetyczne piżma są bardzo popularnymi związkami zapachowymi, stosowanymi w rozmaitych produktach perfumowanych i do pielęgnacji osobistej, takich jak chociażby: wyroby perfumeryjne, płyny po goleniu, mydła, preparaty do utrzymywania czystości, odświeżacze powietrza, detergenty do prania i zmiękczenia tkanin.

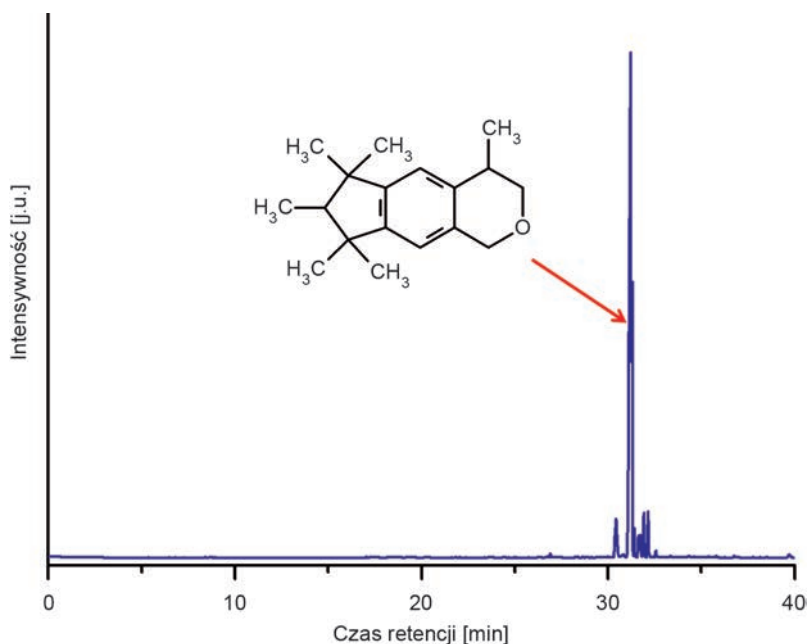
10.1. Galaxolid

Galaxolid (rys. 273), nazwa systematyczna 1,3,4,6,7,8-heksahydro-4,6,6,7,8,8-heksametylo-cyklopenta(g)-2-benzopyran, jest przedstawicielem tzw. piżm policyklicznych.

Jest substancją zapachową nie występującą w przyrodzie. Został otrzymany przez Heeringę i Beetsa w laboratoriach koncernu IFF w 1967 roku [360, 361]. Związek ten ma zapach piżmowy z nutami kwiatowymi. Wyczuwalny jest przez 400 godzin. Przykładowy chromatogram galaxolidu zaprezentowano na rys. 274.



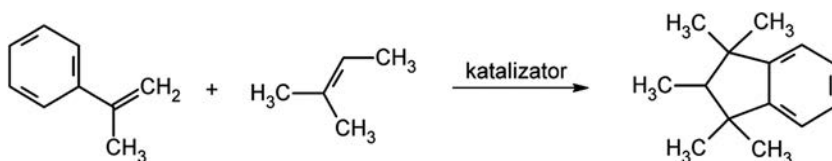
Rys. 273. Wzór strukturalny galaxolidu



Rys. 274. Przykładowy chromatogram galaxolidu

Handlowo dostępny galaxolid może być sprzedawany w formie czystej lub w postaci roztworów z ftalanem dietylu, mirystynianem izopropylu lub benzoesaniem benzylu. Zastosowanie rozpuszczalników ma za zadanie ograniczenie lepkości sprzedawanego produktu. Piżmo to znajduje zastosowanie tylko w przemyśle kosmetycznym jako czynnik maskujący lub substancja aromatyczna w kompozycjach zapachowych. W związku z tym, że wykazuje się wysoką stabilnością w środowisku alkalicznym i jego zabarwienie nie ulega zmianie pod wpływem światła, jest bardzo popularnym składnikiem kompozycji perfumeryjnych stosowanych w produkcji mydeł, detergentów i innych kosmetyków. Stosowany jest w dużych ilościach, a zalecana przez IFRA zawartość powyższego związku w koncentracji zapachowej nie powinna przekraczać 10%. Choć od chwili jego odkrycia upłynęło 50 lat, związek ten jest nadal szeroko stosowany w różnego rodzaju wyrobach kosmetycznych, a jego roczna produkcja kształtuje się na poziomie kilku tysięcy ton. Wśród producentów i dystrybutorów znajduje się koncern, dzięki któremu ten związek powstał, a mianowicie IFF (Stany Zjednoczone; pod nazwą Galaxolide®), Penta International (Stany Zjednoczone; dostępny jako Galaxolide), a także Vigon International i Phoenix Aromas & Essential Oils (Stany Zjednoczone; sprzedawany pod nazwą Musk G) [362].

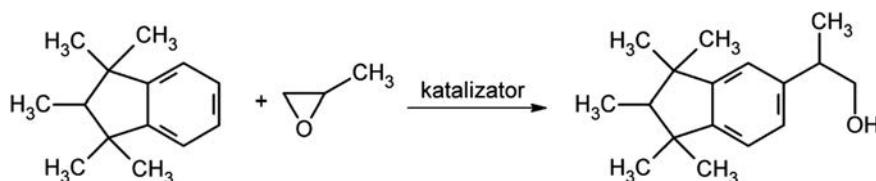
Związkiem wyjściowym w produkcji galaxolidu jest 1,1,2,3,3-pentametyloindan. Związek ten powstaje w reakcji cykloaddycji izoamylenu do α -metylostyrenu (rys. 275).



Rys. 275. Reakcja cykloaddycji izoamylenu do α -metylostyrenu

Proces prowadzony jest w temperaturze 40°C w obecności stężonego kwasu siarkowego (75%) jako katalizatora. Optymalny stosunek α -metylostyrenu do izoamylenu wynosi 1:1,4. Przy całkowitym przereagowaniu izopropenylobenzenu selektywność otrzymywania pochodnej indanu wynosi ponad 55% [363].

Powstały 1,1,2,3,3-pentametyloindan w reakcji z tlenkiem propylenu w obecności katalizatora (AlCl_3) przekształcany jest do 1,1,2,3,3-pentametylo-5-(β -hydroksyizopropyl) indanu (rys. 276).



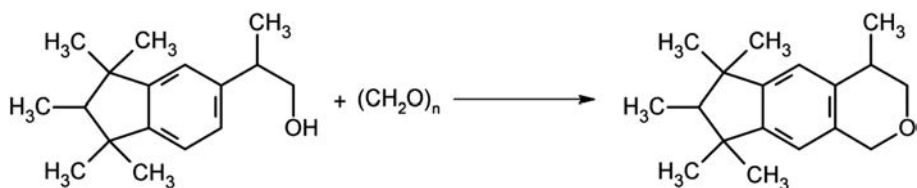
Rys. 276. Reakcja 1,1,2,3,3-pentametyloindanu z tlenkiem propylenu

Reakcja realizowana jest w temperaturze -10°C w środowisku izooktanu. Stosowany jest nadmiar tlenku propylenu w stosunku do pochodnej indanu. Po zakończeniu reakcji mieszanina poreakcyjna przemywana jest wodą i rozcieńczonym wodorotlenkiem sodu, a następnie poddawana destylacji pod obniżonym ciśnieniem. W pierwszej kolejności usuwana jest pochodna indanu, a następnie otrzymywany jest główny produkt reakcji. Wydajność procesu w odniesieniu do 1,1,2,3,3-pentametyloindanu wynosi 100%, natomiast do tlenku propylenu 42% [364-366].

W ostatnim etapie następuje zamknięcie pierścienia z utworzeniem pochodnej piranu (rys. 277). W tym celu powstały w poprzednim etapie produkt poddawany jest reakcji z paraformaldehydem. Rozpuszczalnikiem stosowanym w procesie prowadzonym w 80°C przez dwie godziny jest izopropanol.

Reakcja zachodzi przez etap pośredni tworzenia acetalu, który następnie przekształcany jest do finalnego produktu. Po zakończeniu procesu mieszanina poreakcyjna jest ochładzana i przemywana wodą oraz rozcieńczonym wodorotlenkiem sodu. Z fazy organicznej usuwany jest rozpuszczalnik i nieprzereagowany

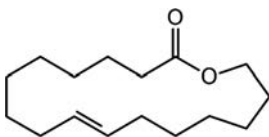
substrat, a następnie główny produkt reakcji. W pozostałościach podestylacyjnych znajdują się związki wysokowrzące i takie, których nie można usunąć, stosując proces destylacji [364].



Rys. 277. Reakcja otrzymywania galaxolidu

10.2. Ambretolid

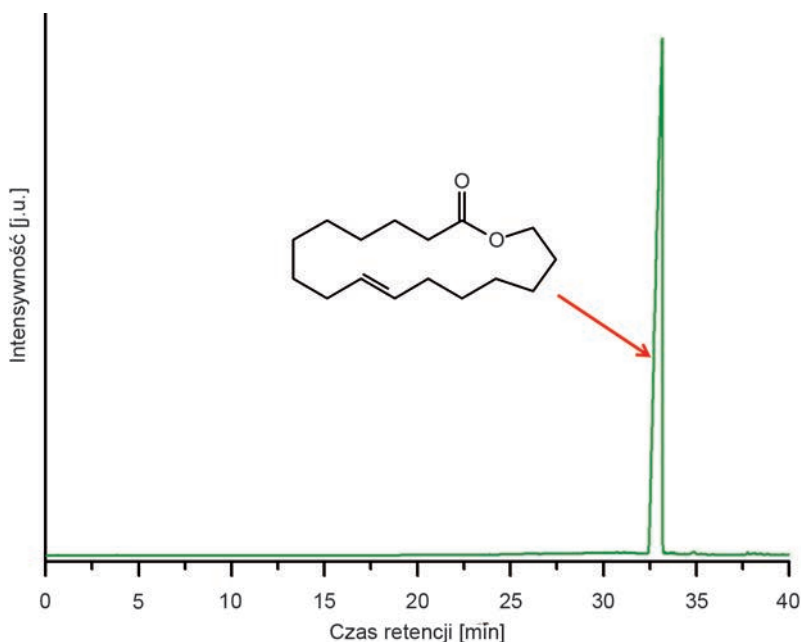
Ambretolid, nazwa zgodna z nazewnictwem IUPAC to (9Z)-17-oksacykloheptadek-9-en-1-on lub inaczej oksacykloheptadek-10-en-2-on (rys. 278), należy do grupy piżm makrocyklicznych. Związek ten ma zapach słodki piżmowy z nutami owocowymi oraz smak przypominający mieszankę kremu kokosowego i mleka. Trwałość zapachu po naniesieniu na bloter wynosi 248 godzin. Przykładowy chromatogram omawianego związku zaprezentowano na rys. 279.



Rys. 278. Wzór strukturalny ambretolidu

Związek ten nie występuje w przyrodzie. Natomiast odnośnie do nazwy tego związku istnieje kilka niejasności, a mianowicie pod nazwą ambretolid występuje inny związek będący izomerem omawianego. Wiązanie podwójne w tym związku jest w pozycji 7, a nie 9, a substancja ta występuje w przyrodzie.

Ambretolid znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym i kosmetycznym. Stosowany jest w słodyczach o smaku i zapachu owocowym w ilości nie przekraczającej 50 ppb. W produktach przemysłu kosmetycznego, takich jak: lotiony, szampony i żele pod prysznic, mydła, antyperspiranty typu roll-on, skoncentrowane detergenty czy też środki czystości zawierające w swoim składzie kwas cytrynowy, wykazuje się wysoką stabilnością i dużą trwałością. W wyrobach perfumeryjnych, podobnie jak wiele piżm, czy to naturalnych, czy też syntetycznych, znajduje zastosowanie jako składnik nuty dolnej i jako tzw. utrwalacz zapachu. Bardzo dobrze łączy się z kwiatowymi nutami serca, zwłaszcza w kompozycjach zapachowych.



Rys. 279. Przykładowy chromatogram ambretolidu

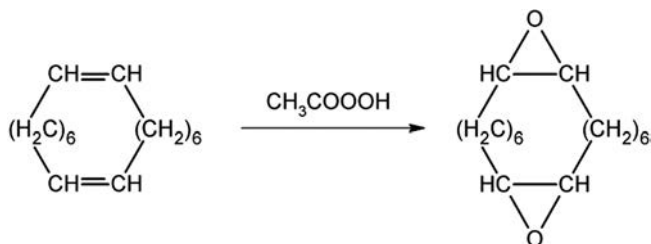
Zgodnie z zaleceniami IFRA zawartość ambretolidu nie może przekraczać 2% w koncentracji zapachowym [367].

Podobnie jak większość piżm syntetycznych ambretolid wytwarzany jest w ilości kilku ton na rok. Związek ten znajduje się w ofercie wielu producentów i dystrybutorów pod różnymi nazwami handlowymi. Do najpopularniejszych należy Ambretollide, ale spotkać go można również pod nazwami Scentolide, Synarome lub Isoambretollide. Wśród podmiotów zajmujących się wytwarzaniem i sprzedażą Ambretolidu znajduje się m.in.: koncern IFF (Stany Zjednoczone), Symrise (Niemcy), Givaudan (Szwajcaria) oraz Penta International i Vigon International (obie ze Stanów Zjednoczonych) [367].

Metoda przemysłowego otrzymywania ambretolidu jest wieloetapowa. Stosowanym w niej związkem wyjściowym jest cykloheksadeken-1,9-dien. W pierwszym etapie jest on poddawany reakcji epoksydacji (rys. 280).

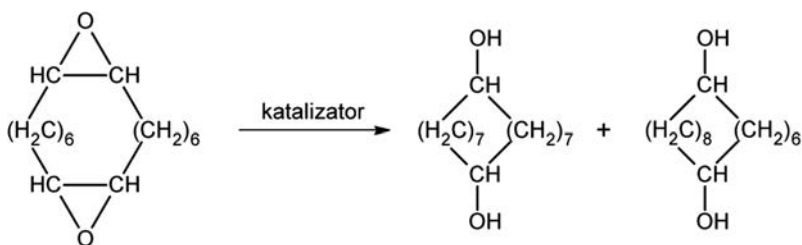
Do wyjściowego dienu z niewielką ilością octanu sodu, znajdujących się w roztworze chlorku metylenu, wprowadzany jest w temperaturze 0°C w tym samym rozpuszczalniku czynnik utleniający, którym w tym przypadku jest kwas nadoctowy. Zawartość reaktora wyposażonego w płaszcz chłodzący mieszana jest w temperaturze poniżej 5°C przez trzy godziny. Po zakończeniu utleniania mieszanina reakcyjna ogrzewana jest do temperatury pokojowej i przemylwana wodą. Po oddzieleniu fazy organicznej od wodnej jest ona osuszana, a następnie usuwany jest z niej

chlorek metylenu. 1,2,9,10-diepoksycykloheksadekane otrzymywany jest z 90-procentową wydajnością.



Rys. 280. Reakcja epoksydacji cykloheksadeken-1,9-dienu

W kolejnym etapie powstały związek epoksydowy przekształcany jest do mieszaniny 1,9- oraz 1,8-cykloheksadekanodiolu (rys. 281).

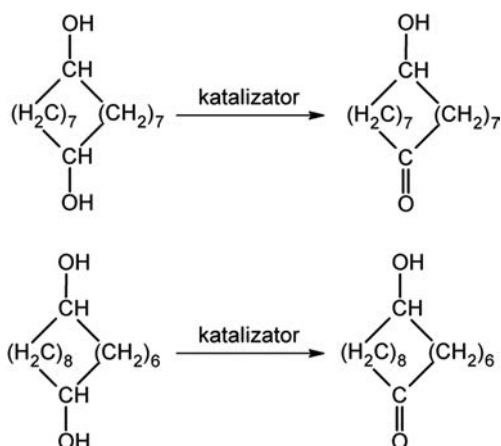


Rys. 281. Reakcja przekształcania związku epoksydowego w mieszaninę dioli

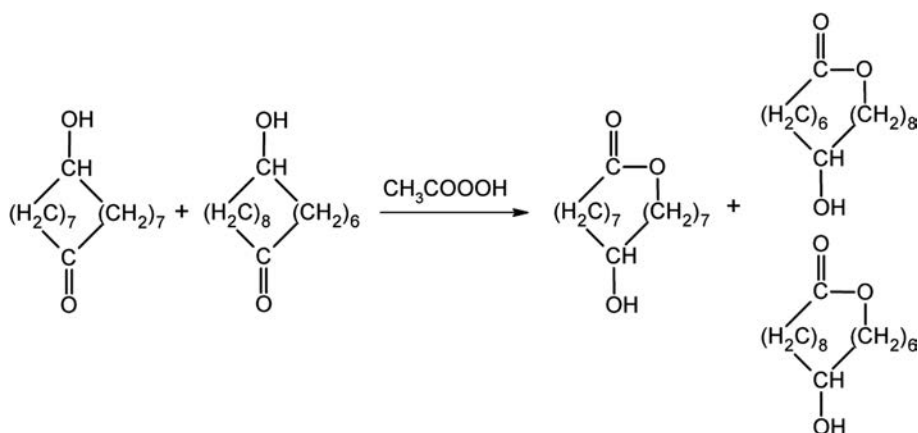
Reakcja redukcji prowadzona jest z zastosowaniem tetrawodoroglinianu litu w roztworze bezwodnego eteru w temperaturze wrzenia przez cztery godziny. Po jej zakończeniu mieszanina poreakcyjna jest ochładzana do 4°C i przemywana wodą. W pierwszej kolejności z mieszaniny usuwany jest wodorotlenek litu, a następnie eter. Powstałe surowe diole w kolejnej reakcji są utleniane do odpowiednich hydroksyketonów (rys. 282).

Utlanie dioli prowadzone jest w roztworze acetonowym w temperaturze 0°C przez dwie godziny. Katalizatorem reakcji utleniania jest tlenek chromu w wodnym roztworze kwasu siarkowego. Po upływie jednej godziny z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowywany jest aceton, a następnie pozostałość przemywana jest wodą, dodawany jest chlorek sodu i przeprowadza się ekstrakcję z zastosowaniem czterochlorku węgla. Otrzymana faza organiczna osuszana jest siarczanem sodu. 9- i 8-hydroksycykloheksadekan-1-on powstają z wydajnością wynoszącą 41%.

Mieszanina 9-hydroksycykloheksadekan-1-onu i 8-hydroksycykloheksadekan-1-onu przekształcane są do trzech izomerycznych hydroksylaktonów (rys. 283).



Rys. 282. Reakcja utleniania dioli do odpowiedników hydroksyketonów



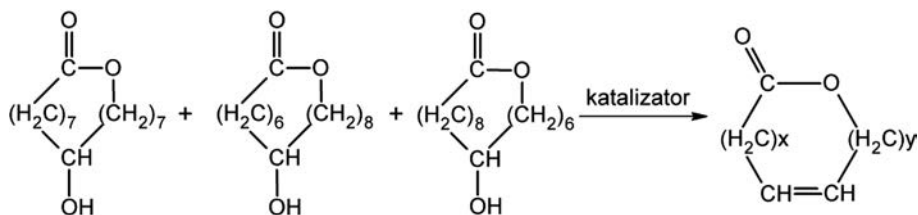
Rys. 283. Reakcja otrzymywania izomerów hydroksycyклоheksadekalaktonu

Proces powstawania hydroksylaktonów prowadzony jest w roztworze chloroformowym w temperaturze 50°C przez 12 godzin. Katalizatorem reakcji powstawania hydroksylaktonów jest trifluorek boru w roztworze eterowym. Po zakończeniu procesu mieszanina poreakcyjna przemywana jest chlorkiem sodu i wodą. Wydajność powstawania trzech hydroksylaktonów wynosi 30%.

W ostatnim etapie mieszanina trzech hydroksylaktonów poddawana jest procesowi dehydratacji (rys. 284). X i y we wzorze produktu reakcji przyjmują odpowiednio wartości: 5,6,7 i 8 oraz 8,7,6 i 5, a ich suma wynosi 13.

W tym celu do mieszaniny hydroksylaktonów w rozpuszczalniku dodawany jest jako katalizator kwas p-toluenosulfonowy. Zawartość reaktora jest mieszana przez jedną godzinę w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu procesu odwod-

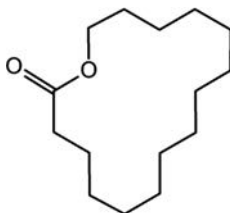
nienia z mieszaniny poreakcyjnej w wyniku destylacji frakcjonowanej wydzielany jest ambretolid [368].



Rys. 284. Reakcja dehydratacji hydroksylaktonów

10.3. Exaltolid

Exaltolid (rys. 285), nazwa systematyczna to 16-oksacykloheksadekan-1-on lub inaczej omega-pentadekalakton, podobnie jak ambretolid należy do piżm makrocyclicznych, z punktu chemicznego będących laktonami. W odróżnieniu od ambretolidu exaltolid jest laktonem z grupy nasyconych i posiada w strukturze o jeden atom węgla mniej. Związek ten ma zapach lekki, maślany, woskowy, słodki i jest wyczuwalny przez 400 godzin. Przykładowy chromatogram exaltolidu przedstawiono na rys. 286. Został on odkryty w 1927 roku przez Maxa Kerschbauma z firmy Haarmann & Reimer w olejku z korzenia arcydzięgla litwora (*Archangelica officinalis*), rośliny z rodziny selerowatych.

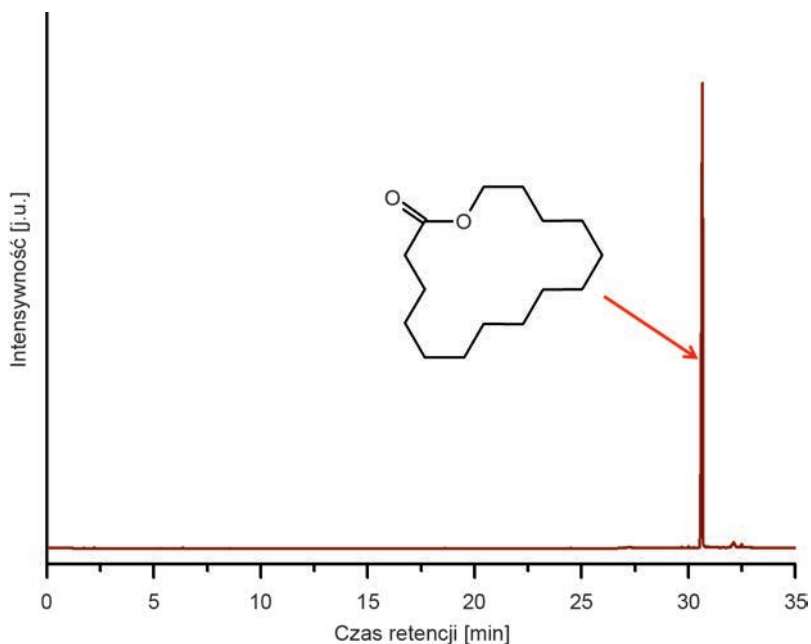


Rys. 285. Wzór strukturalny exaltolidu

W tym samym czasie koncern Firmenich wprowadził ten związek do zastosowania w wyrobach perfumeryjnych pod nazwą Exaltolide®. Jego cena za 1 kg kształtowała się wtedy na poziomie odpowiadającym obecnie 100 000 franków szwajcarskich.

Współcześnie związek ten znajduje zastosowanie w różnego rodzaju produktach kosmetycznych. Zgodnie z zaleceniami IFRA związek ten stosuje się z ograniczeniami – rekomendowane ilości exaltolidu, jakie można zastosować w produkcie kosmetycznym, uzależnione są od grupy, do której konkretny wyrób należy. Mak-

symalna wartość to 5%. Na rynku związek ten (syntetyczny lub naturalny) jest dostępny pod różnymi nazwami, a wśród producentów i dystrybutorów znajdują się zarówno uznane i rozpoznawalne marki, jak i mniejsze podmioty gospodarcze. W tym miejscu można wymienić chociażby koncerny Firmenich (Szwajcaria; pod nazwą Exaltolide® i Exaltolide® Total), Symrise (Niemcy; jako Macrolide®), firmy Soda Aromatic (Japonia; dostępny jako Pentalide) czy też Vigon International (Stany Zjednoczone; Exaltolide i Exaltolide Total) i Frutarom (Izrael; Alpha-Angelica Lactone) [369].



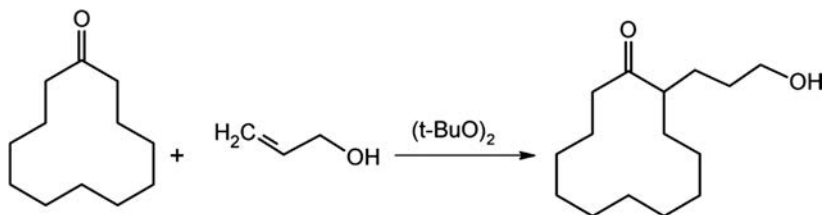
Rys. 286. Przykładowy chromatogram exaltolidu

Jedna z popularniejszych metod otrzymywania exaltolidu, zaproponowana przez koncern Haarmann & Reimer (obecnie Symrise), bazuje na cyklododekanonie jako związku wyjściowym. Została ona opracowana w latach 60. ubiegłego wieku. Związek wyjściowy jest tanim, popularnym prekursorem do otrzymywania różnych substancji chemicznych. Wytwarzany jest w wyniku reakcji cykloligomeryzacji butadienu i późniejszego utleniania powstałego związku.

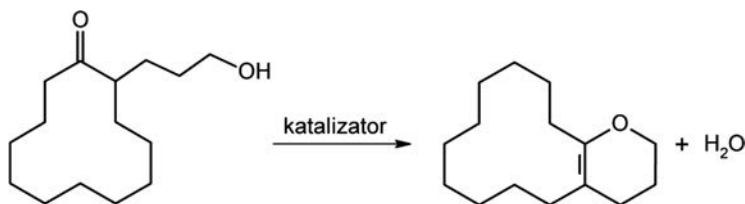
W pierwszym etapie otrzymywania exaltolidu do wspomnianego wyżej cyklododekanonu przyłączany jest alkohol allilowy (rys. 287). Reakcja jest procesem o charakterze rodnikowym, a inicjatorem jest nadtlenek di(t-butylu).

Proces realizowany jest w temperaturze 140-150°C przez trzy godziny. Z mieszaniny poreakcyjnej usuwany jest nieprzereagowany cyklododekanon. W wyniku

reakcji jako produkt otrzymujemy surowy 2-(γ -hydroksypropylo)-cyklododekanon, który w następnym etapie poddawany jest procesowi cyklizacji z jednoczesnym usunięciem cząsteczki wody z powstałej struktury (rys. 288).



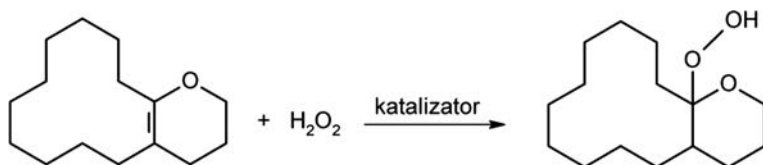
Rys. 287. Reakcja przyłączenia alkoholu allilowego do cyklododekanonu



Rys. 288. Reakcja cyklizacji 2-(γ -hydroksypropylo)cyklododekanonu

W tym celu do mieszaniny poreakcyjnej z poprzedniego etapu, pozostałej po usunięciu nieprzereagowanego substratu, dodawany jest jako czynnik cyklizujący kwas fosforowy. Proces prowadzony jest w temperaturze 100-120°C. Powstająca w reakcji woda usuwana jest z układu na bieżąco, natomiast produkt cyklizacji wyodrębniany jest z mieszaniny poreakcyjnej z zastosowaniem destylacji pod obniżonym ciśnieniem. Wydajność powstałego związku dwupierścieniowego wynosi około 72% w odniesieniu do ilości zastosowanego związku wyjściowego (cyklododekanonu) [370].

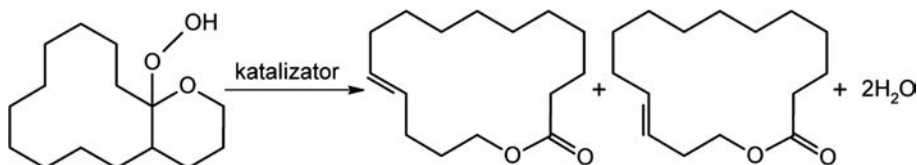
Powstały 13-oksabicyklo[10.4.0]heksadek-1(12)-en utleniany jest do wodoronadtlenku (rys. 289). Stosowanym w procesie czynnikiem utleniającym jest nadtlenek wodoru w środowisku mocnego kwasu. Do ochłodzonego do temperatury -10°C roztworu, zawierającego związek dwupierścieniowy oraz mieszaninę kwasów propionowego i trifluorooctowego, stopniowo wprowadzany jest 50-procento-



Rys. 289. Reakcja utleniania 13-oksabicyklo[10.4.0]heksadek-1(12)-enu

wy wodny roztwór nadtlenu wodoru. Zawartość reaktora mieszana jest przez jedną godzinę w temperaturze poniżej 10°C. W tym czasie krystalizuje powstały wodoronadtlenek. Po zakończeniu utleniania mieszanina poreakcyjna jest neutralizowana z zastosowaniem np. wodnego roztworu wodorotlenku sodu [371, 372].

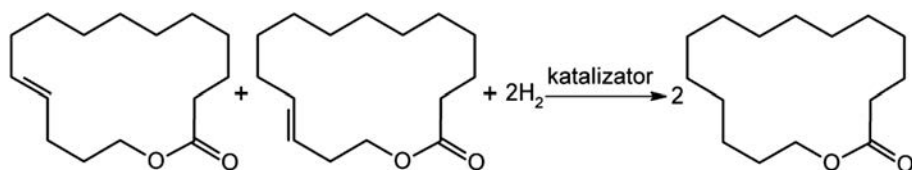
Powstała zawiesina kierowana jest do kolejnego etapu, w którym wodoronadtlenek przekształcany jest do mieszaniny dwóch izomerycznych nienasyconych laktonów (rys. 290).



Rys. 290. Reakcja rozkładu wodoronadtlenków

Do zawiesiny zawierającej wodoronadtlenek dodawany jest glikol polietylenowy oraz katalizator miedziowy pod postacią jednowodnego octanu miedzi (II). Proces prowadzony jest przez trzy godziny w temperaturze 90°C. Po zakończeniu reakcji z układu usuwana jest mieszanina kwasu propionowego i wody. Mieszanina dwóch izomerycznych nienasyconych laktonów otrzymywana jest w wyniku destylacji. Wydajność procesu, biorąc pod uwagę dwa powstające izomery, wynosi 87% [372, 373]. Mieszanina tych dwóch związków znana jest pod nazwą globalid lub habanolid i ma zapach piżmowy z nutami metalicznymi.

W ostatnim etapie mieszanina nienasyconych laktonów uwodorniana jest do exaltolidu (rys. 291).

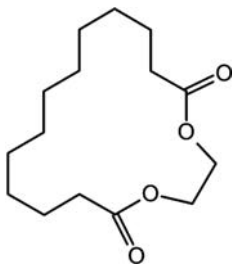


Rys. 291. Reakcja uwodornienia globalidu do exaltolidu

Proces uwodornienia prowadzony jest w temperaturze 68-70°C pod ciśnieniem wodoru wynoszącym 20 barów przez 12 godzin. Jako katalizator stosowany jest popularny układ katalityczny, a mianowicie 5% Pd na węglu aktywnym. Wydajność procesu wynosi > 99%, a czystość powstałego produktu ponad 95% [374].

10.4. Brasylan etylenu (piżmo T)

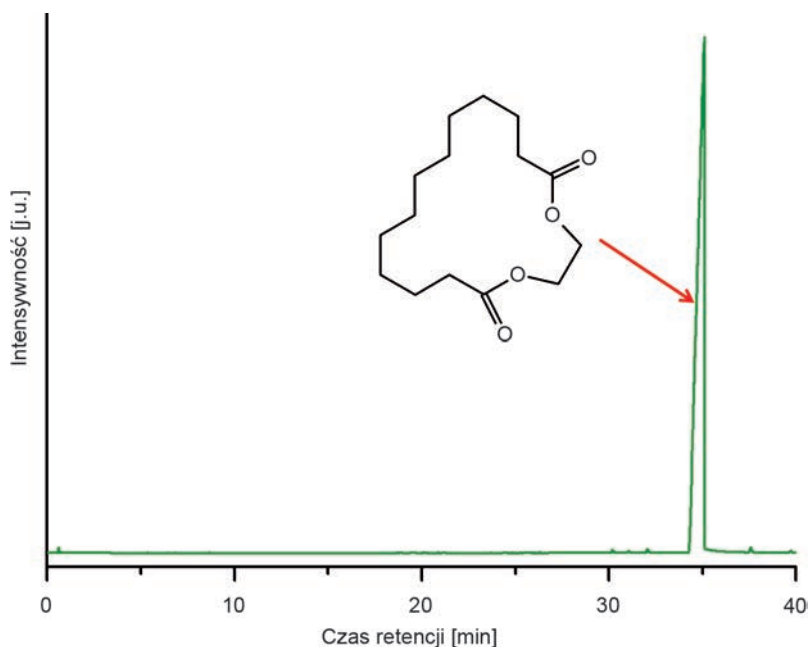
Brasylan etylenu, nazwa systematyczna to 1,4-dioksacykloheptadekano-5,17-dion, znany jest również jako piżmo T (rys. 292). Podobnie jak opisane w poprzednim rozdziale ambretolid i exaltolid należy do piżm makrocyklicznych z tą tylko różnicą, że w odróżnieniu od nich jest cyklicznym estrem glikolu etylenowego i kwasu 1,13-tridekanodiowego, a nie laktone. Związek ten ma zapach pudrowo-piżmowy z nutami drzewnymi i kwiatowymi. Ma nuty kojarzące się z wanilią, zapachem nasion ambretty i talkiem. Jego trwałość po naniesieniu na bloter wynosi 208 godzin. Substancja ta nie występuje w przyrodzie. Przykładowy chromatogram brasylanu etylenu zaprezentowano na rys. 293.



Rys. 292. Wzór strukturalny brasylanu etylenu

Jest jednym ze starszych związków zaliczanych do grupy piżm i jednym z najważniejszych przedstawicieli piżm makrocyklicznych. Początki jego stosowania datowane są na lata 40. XX wieku. Jest związkiem bardzo popularnym. Wynika to nie tylko z przyjemnego zapachu, jaki ma, ale przede wszystkim niskiej ceny w porównaniu z innymi przedstawicielami związków zapachowych, należącymi do tej grupy.

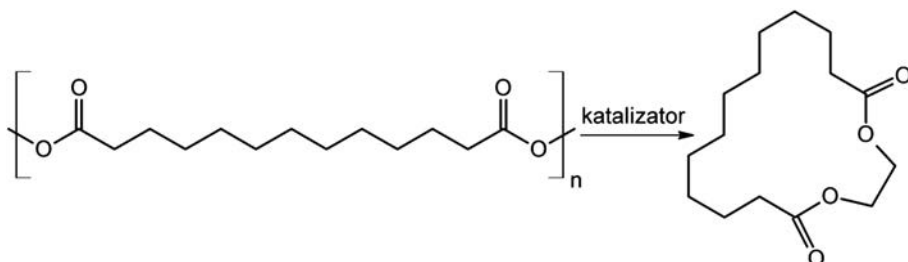
Obecnie piżmo T znajduje zastosowanie w produktach przemysłu spożywczego i kosmetycznego. W wyrobach spożywczych stosowany jest w ilości około 2 ppm. Znaleźć go można przede wszystkim w produktach pieczonych, napojach bezalkoholowych, żelatynie, puddingach oraz niektórych mrożonkach. Jednak, jak można zauważyć, zawartość brasylanu etylenu nie jest bardzo wysoka. W porównaniu z innymi stosowanymi przez przemysł spożywczy związkami zapachowymi są to ilości niewielkie. Głównym odbiorcą powyższej substancji aromatycznej jest przemysł kosmetyczny. W produktach kosmetycznych, podobnie jak wiele innych piżm syntetycznych czy też naturalnych, pełni rolę utrwalacza zapachu, a w kompozycjach kwiatowych wzmacnia ich zapach. Jest związkiem uniwersalnym i może być stosowany w szerokiej gamie wyrobów – od tych o charakterze kwiatowym do tych typowo kojarzonych z naturalnymi piżmami.



Rys. 293. Przykładowy chromatogram brasyłanu etylenu

Związek ten występuje w handlu pod trzema nazwami: Ethylene brassylate, Musk T oraz MC-5. Pod pierwszą nazwą sprzedawany jest m.in. przez firmy Vigon International, Penta International oraz Berje (wszystkie ze Stanów Zjednoczonych) i Ernesto Ventos (Hiszpania), natomiast jako Musk T dostępny jest w ofercie koncernu Takasago (Japonia) i firmy Prinova (Stany Zjednoczone), a pod trzecią nazwą (MC-5) wprowadza go do obrotu tylko japońska firma Soda Aromatic [375].

Najpopularniejsza metoda otrzymywania brasyłanu etylenu polega na reakcji depolimeryzacji polibrasyłanu etylenu (rys. 294). Związek ten wytwarzany jest w reakcji kwasu brasyłowego (tridekono-1,13-diowego) z glikolem etylenowym. Powstały



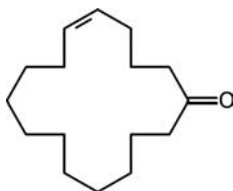
Rys. 294. Reakcja depolimeryzacji polibrasyłanu etylenu

polimer w obecności polietylenu i mieszaniny soli glinowej i potasowej (węglan lub halogenek) w temperaturze 250°C pod obniżonym ciśnieniem przekształcany jest do brasyłanu etylenu [376]. Stosunek wyjściowy polietylenu do poliestru wynosi 1:1.

Wydajność procesu otrzymywania omawianego piżma waha się na poziomie 83%. Surowy związek oczyszczany jest w wyniku destylacji, co umożliwia produkcję związku o wysokiej czystości, który może być zastosowany jako składnik kompozycji zapachowych w produktach kosmetycznych.

10.5. Ambreton

Ambreton (rys. 295), nazwa systematyczna cykloheksadek-5-en-1-on, jest kolejnym przykładem najpopularniejszej grupy piżm syntetycznych, zaliczanych do grup makrocyklicznych. Związek ten nie występuje w przyrodzie. Ma intensywny piżmowy zapach z nutami przypominającymi naturalny cywet – jest on podobny do piżm nitrowych. Jako ciekawostkę można podać, że jest jedynym związkiem wśród piżm policyklicznych i makrocyklicznych o takim podobieństwie zapachu. Po naniesieniu na bloter związek ten jest wyczuwalny przez 400 godzin. Przykładowy chromatogram ambretonu przedstawiono na rys. 296.

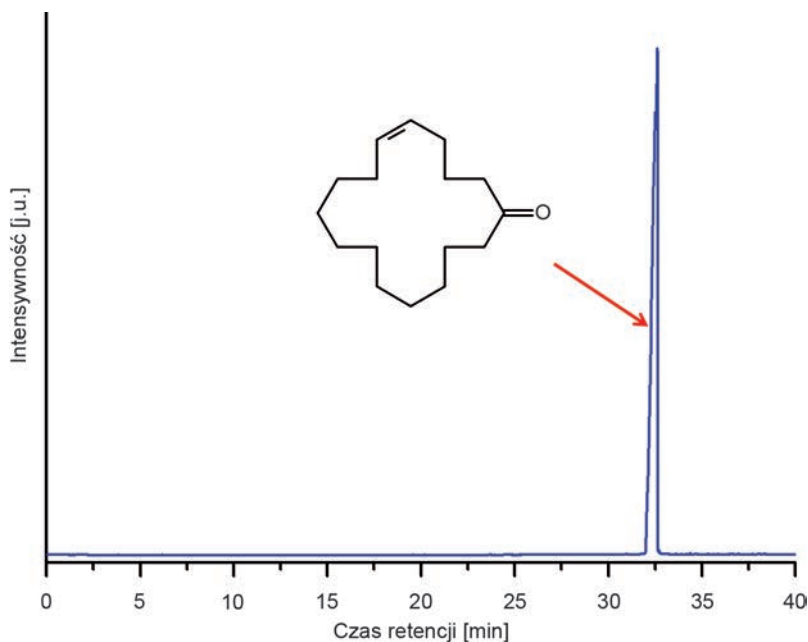


Rys. 295. Wzór strukturalny ambretonu

Związek ten oprócz intensywnego i trwałego zapachu charakteryzuje się wysoką stabilnością i bardzo dobrą biodegradowalnością. Znajduje zastosowanie w przemyśle kosmetycznym i chemii gospodarczej. Jest składnikiem kompozycji zapachowych w wyrobach perfumeryjnych, ale również występuje jako substancja zapachowa w produktach do prania. Zalecana zawartość tego związku w koncentracie zapachowym nie powinna przekraczać 4%.

Omawiana substancja zapachowa występuje w ofercie wielu producentów i dystrybutorów przede wszystkim pod nazwą Ambretone i Velvione®. Jako Ambreton dostępny jest w portfolio produktów koncernu Takasago (Japonia) i firmy Lluh Essence (Kolumbia). Częściej występuje pod nazwą Velvione, która zastrzeżona jest przez koncern Givaudan (Szwajcaria). Oprócz największego producenta substancji zapachowych związek ten dostarcza na rynek m.in. Vigon International (Stany

Zjednoczone). Podobnie jak w przypadku wielu związków zapachowych, należących do grupy piżm syntetycznych, jednym z ich producentów jest japońska firma Soda Aromatic. W tym przypadku omawiany związek dostępny jest pod nazwą TM-II [377].

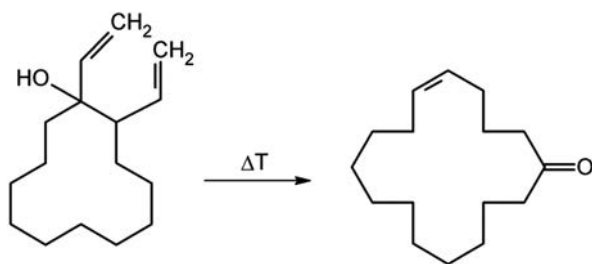


Rys. 296. Przykładowy chromatogram ambretonu

Związkiem wyjściowym do produkcji ambretonu jest 1,2-diwinylocyklododekanol. Otrzymywany jest on w wyniku reakcji halogenowania cyklododekanonu. Produkt halogenowania po dodaniu związku Grignarda (halogenku winylomagnezowego) przekształcany jest do wspomnianego alkoholu trzeciorzędowego. Produktem ubocznym jest 2-winylocyklododekanon, z którego można w reakcji ze związkiem metaloorganicznym otrzymać pożądany alkohol wyjściowy do syntezy ambretonu. Jednym z problemów jest wysoka reaktywność winyloketonu. Bardzo łatwo może on przekształcać się do ketonu etylidenowego [378, 379].

W ostatnim etapie w wyniku reakcji przegrupowania Cope'a otrzymywany jest cykloheksadek-5-en-1-on (rys. 297).

Proces realizowany jest w temperaturze 450-500°C w reaktorze stalowym z wypełnieniem. W pierwszej kolejności surowy 1,2-diwinylocyklododekanon ogrzewany jest do temperatury około 130-150°C pod obniżonym ciśnieniem (około 0,3 milibara). Ma to za zadanie wytworzenie par alkoholu, które w takiej postaci wprowadzane są do reaktora, w którym następuje przegrupowanie. Po opuszczeniu

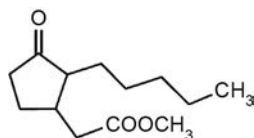


Rys. 297. Reakcja przegrupowania 1,2-diwinylocyklododekanolu do ambretonu

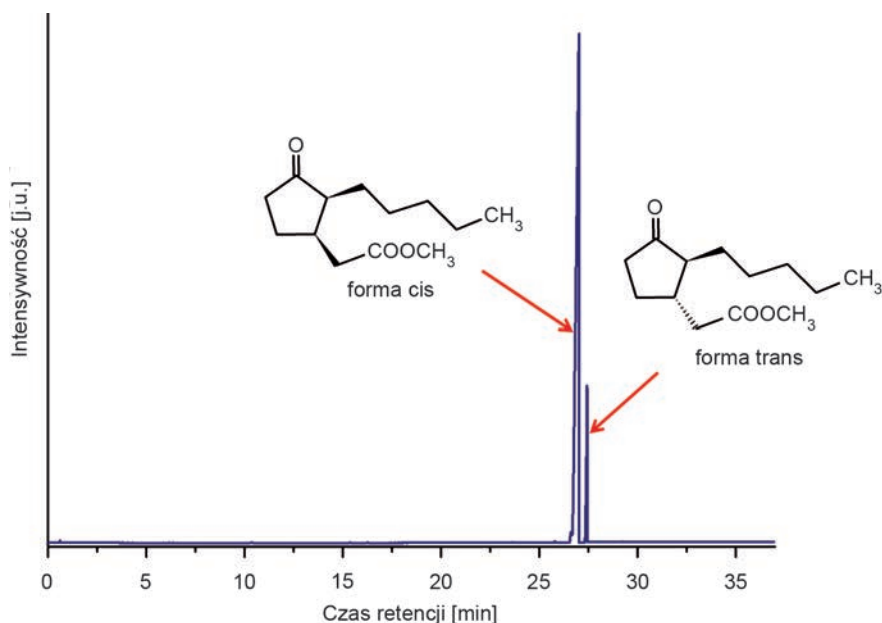
reaktora z mieszaniny poreakcyjnej w wyniku destylacji wydzielany jest produkt reakcji. Oprócz pożądanego 1,2-diwinylocyklododekanonu otrzymywane są inne produkty reakcji, pochodzące z rozkładu zastosowanego do procesu surowca. Przy całkowitym przereagowaniu 1,2-diwinylocyklododekanolu wydajność cykloheksadek-5-en-1-onu wynosi 87,5% [380].

11. Dihydrojasmonian metylu

Dihydrojasmonian metylu (rys. 298), nazwa zgodna z nazewnictwem IUPAC to 2-(3-okso-2-pentylocyklopentylo)octan metylu, to jedno z największych osiągnięć przemysłu związków zapachowych. Związek ten ma zapach czysto kwiatowy o nucie jaśminowej z cytrusową świeżością. Próg wyczuwalności zapachu dihydrojasmonianu metylu wynosi 15 ppb, a jego trwałość kształtuje się na poziomie 72 godzin. Przykładowy chromatogram dihydrojasmonianu metylu przedstawiono na rys. 299.



Rys. 298. Wzór strukturalny dihydrojasmonianu metylu



Rys. 299. Przykładowy chromatogram dihydrojasmonianu metylu

Odkrywcą dihydrojasmonianu metylu był Edouard Demole, pracujący dla szwajcarskiego koncernu Firmenich [381]. Historia otrzymania dihydrojasmonianu metylu jest dosyć ciekawa. Koncern Firmenich prowadził w swoich laboratoriach badania nad identyfikacją składników znajdujących się w konkrezie jaśminowym. Firmie zależało bowiem na otrzymaniu odpowiednika syntetycznego lub związków odpowiedzialnych za jego specyficzny zapach. Związane to było z ceną konkrety jaśminowego, którego cena na przełomie lat 50. i 60. uniegiego wieku wynosiła około 20 000 franków szwajcarskich za 1 kilogram. Powodem tej sytuacji była mała skala produkcji konkrety jaśminowego (około sześć ton na rok). Nadmienić należy, że do pozyskania 2,3 kg mieszaniny zapachowej potrzebna jest 1 tona kwiatów jaśminu. W toku przeprowadzanych analiz okazało się, że w wyniku prostego uwodornienia jednego ze składników konkrety, a mianowicie jasmonianu metylu, powstaje właśnie dihydrojasmonian metylu, który ma bardziej wyrazisty i mocniejszy zapach niż jego prekursor [382].

Po opatentowaniu otrzymanego związku oraz nazwy (Hedione®) koncern Firmenich opublikował w 1962 roku informację o jego odkryciu [383].

W chwili obecnej dihydrojasmonian metylu określany jest mianem „niezbędnego w perfumerii”. Spośród wszystkich jaśminowych zapachów daje autentyczne wrażenie oryginalności we wszystkich kompozycjach zapachowych.

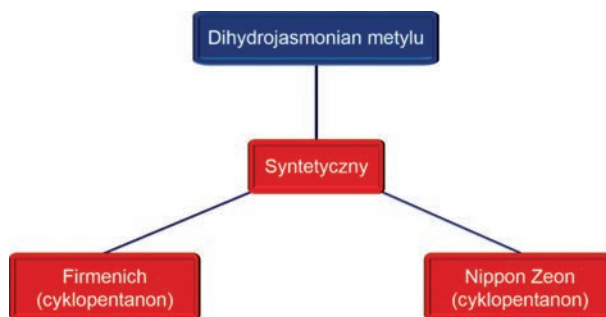
Na drodze szerszego zastosowania powyższego związku stanęła jego wysoka jak na tamte czasy cena (około 1000 dolarów za 1 kg). Dopiero w 1966 roku znany perfumiarz Edmond Roudnitska zastosował dihydrojasmonian metylu w wyrobie perfumeryjnym, opracowanym dla koncernu Christian Dior (Eau Sauvage zawiera 2,5% omawianego związku zapachowego). Stopniowo dihydrojasmonian metylu stał się składnikiem wielu innych wyrobów perfumeryjnych, wśród których wymienić należy: Diorella (firmy Dior 1972 r., 8%), Chanel N°19 (Chanel 1971 r., 12,6%), First (Van Cleef & Arpels 1976 r., 18%), Cristalle (Chanel 1993 r., 26%), Odour 53 (Comme des Garçons 1998 r., 65%). Obecnie dihydrojasmonian metylu można znaleźć w bardzo wielu produktach kosmetycznych w ilościach od 2% do 5%. Przyczynił się do tego spadek jego ceny (70 dolarów za 1 kg), co było spowodowane zapewne tym, że związek ten znajduje się w ofercie wielu firm (w różnych wariantach i pod wieloma nazwami), a nie tylko koncernu Firmenich (tabela 6), jak to miało miejsce na początku [384]. Obecnie dihydrojasmonian metylu w różnych wersjach wytwarzany jest w ilości kilkuset ton na rok.

Jak można zauważyć w tabeli 6, głównymi producentami dihydrojasmonianu metylu są koncerny Firmenich (Szwajcaria) oraz Nippon Zeon (Japonia). Zatem te właśnie technologie zostaną omówione w dalszych podrozdziałach (rys. 300).

Tabela 6

Przykładowe dostępne handlowo wersje dihydrojasmonianu metylu o różnych zawartościach izomerów cis i trans [382]

Nazwa (producent)	Stosunek izomerów cis:trans
Hedione® (Firmenich)	10:90
Cisdione (Firmenich)	30:70
Hedione HC (Firmenich)	75:25
Hedione VHC (Firmenich)	90:10
(+)-Paradisone (Firmenich)	98:2
Claigeon (Nippon Zeon)	10:90
Cepionate (Nippon Zeon)	30:70

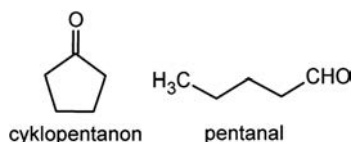


Rys. 300. Wybrane przemysłowe metody otrzymywania dihydrojasmonianu metylu

11.1. Otrzymywanie dihydrojasmonianu metylu – Firmenich

Koncern Firmenich pozostaje nadal głównym producentem dihydrojasmonianu metylu. Surowcami wyjściowymi, stosowanymi w technologii otrzymywania dihydrojasmonianu metylu zgodnie z metodą opracowaną przez tę firmę, są cyklopentanon i pentanal (rys. 301).

Pentanal otrzymywany jest w reakcji hydroformylowania but-1-enu, natomiast cyklopentanon jest produktem ubocznym otrzymywania adyponitrylu.



Rys. 301. Surowce do otrzymywania dihydrojasmonianu metylu

W pierwszym etapie wspomniane związki poddawane są reakcji kondensacji aldolowej (rys. 302).

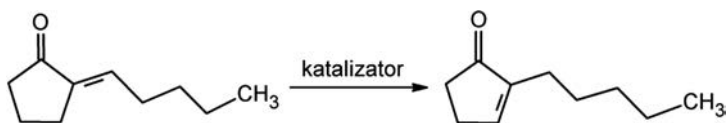


Rys. 302. Reakcja kondensacji cyklopentanonu i pentanalu

Proces kondensacji prowadzony jest w temperaturze 80°C przez trzy godziny. Katalizatorem stosowanym w reakcji kondensacji aldolowej jest wodny roztwór wodorotlenku sodu. Wydajność otrzymywania produktu kondensacji wynosi około 84%.

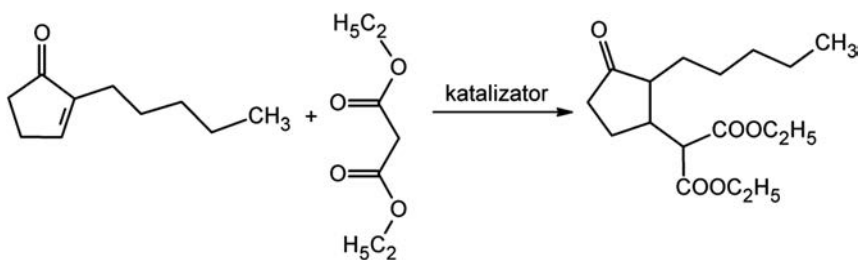
W następnym etapie otrzymany produkt w reakcji izomeryzacji przekształcany jest do 2-n-pentylo-cyklopent-2-en-1-onu (rys. 303).

Katalizatorem reakcji izomeryzacji, prowadzonej w temperaturze 80°C przez pięć godzin, jest wodny roztwór kwasu chlorowodorowego.



Rys. 303. Reakcja izomeryzacji 2-pentylidenecyklopentanonu

Powstały 2-n-pentylo-cyklopent-2-en-1-on, będący faktycznym prekursorem dihydrojasmonianu metylu, poddawany jest reakcji kondensacji z malonianem dietylu (rys. 304) [385].

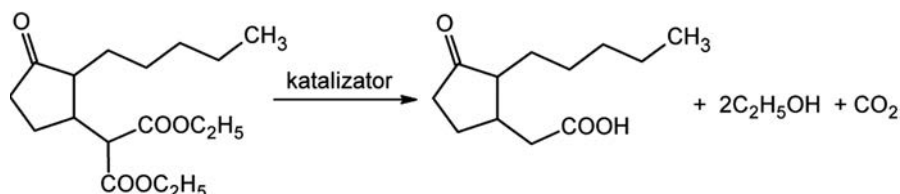


Rys. 304. Reakcja kondensacji 2-n-pentylo-cyklopent-2-en-1-onu z malonianem dietylu

Proces kondensacji prowadzony jest w temperaturze 74-76°C pod ciśnieniem atmosferycznym przez trzy godziny. Katalizatorem reakcji kondensacji jest etanolan sodu. Mieszanina poreakcyjna neutralizowana jest wodnym roztworem kwasu octowego. Po oddestylowaniu etanolu z pozostałości podestylacyjnej ekstrahowany

jest 2-n-pentylo-3-okso-cyklopentylomalonian dietylu eterem dietylowym. Związek ten otrzymywany jest z wydajnością około 84% [386].

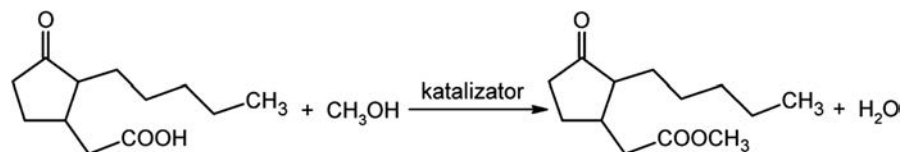
W kolejny etapie 2-n-pentylo-3-okso-cyklopentylomalonian dietylu poddawany jest reakcji hydrolizy i dekarboksylacji (rys. 305).



Rys. 305. Reakcja hydrolizy i dekarboksylacji 2-n-pentylo-3-okso-cyklopentylomalonian dietylu

Proces prowadzony jest w mieszaninie stężonych kwasów chlorowodorowego i octowego w temperaturze wrzenia przez 14 godzin. Po zakończeniu procesu mieszanina poreakcyjna rozcieńczana jest wodą i ekstrahowana eterem. Kwas dihydrojasmonowy otrzymywany jest w formie soli sodowej w wyniku traktowania ekstraktu 5-procentowym wodnym roztworem węglanu sodu. Sól sodowa przemylana jest wodnym roztworem kwasu siarkowego, a czysty kwas dihydrojasmonowy (lub inaczej 2-n-pentylo-3-okso-cyklopentyllooctowy) otrzymywany jest z roztworu eterowego [386].

Ostatnim etapem jest przekształcenie kwasu dihydrojasmonowego do dihydrojasmonianu metylu (rys. 306).



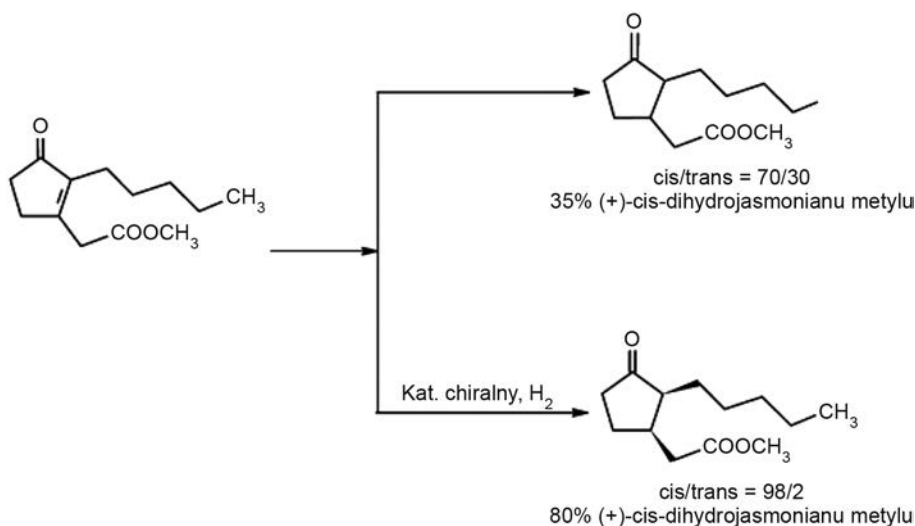
Rys. 306. Reakcja estryfikacji kwasu dihydrojasmonowego

Estryfikacja prowadzona jest przez trzy godziny z zastosowaniem 15-procentowego wodnego roztworu kwasu siarkowego, pełniącego rolę katalizatora [386]. Dihydrojasmonian metylu otrzymywany jest z wydajnością 80%.

Dokładniejsze badania, przeprowadzone przez firmę Firmenich, wykazały, że za charakterystyczny zapach dihydrojasmonianu metylu odpowiedzialny jest jeden z pary enancjomerów, a mianowicie (+)-cis-dihydrojasmonian metylu. W związku z tym wszystkie prace zostały ukierunkowane na otrzymanie jak najczystszej formy tego enancjomeru. Okazało się jednak, że (+)-cis-dihydrojasmonian metylu jest nietrwały i bardzo szybko ulega przekształceniu do mieszaniny enancjomerycznej. Z tego też powodu nie jest on wytwarzany w czystej formie. Najczęściej stanowi

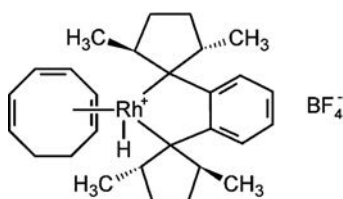
80% mieszaniny, zawierającej również pozostałe enancjomery. W tym przypadku na rynku dostępny jest nie jako Hedione®, ale jako (+)-Paradisone [387].

Związkiem wyjściowym stosowanym w procesie otrzymywania dihydrojasmonianu metylu bogatego w enancjomer (+)-cis jest 2-(3-okso-2-pentylocyklopentenyl)octan metylu. Poddawany jest on procesowi uwodornienia w celu otrzymania dihydrojasmonianu metylu (rys. 307).



Rys. 307. Schemat reakcji otrzymywania (+)-Paradisone

W przypadku zastosowania klasycznych katalizatorów uwodornienia możliwe jest otrzymanie mieszaniny enancjomerów zawierającej tylko 35% (+)-cis-dihydrojasmonian metylu. Natomiast użycie w procesie uwodornienia katalizatora chiralnego (wzór strukturalny takiego układu katalitycznego został zaprezentowany na rys. 308) zwiększą tę wartość do 80%.



Rys. 308. Wzór strukturalny katalizatora chiralnego stosowanego przy otrzymywaniu (+)-Paradisone [388]

W tym przypadku proces prowadzony jest w roztworze dichlorometanu z dodatkiem eterowego roztworu kwasu tetrafluoroborowego w temperaturze 20°C pod

ciśnieniem 20 barów, w obecności katalizatora chiralnego przedstawionego na rysunku 308. Po 17 godzinach mieszanina poreakcyjna zostaje zatężona. Katalizator strącany jest z zatężonego roztworu n-pentanem i oddzielany od składników cieklących. Wydajność tworzenia pożądaných składników procesu wynosi 99%, a skład mieszaniny enancjomerów odpowiada temu zaprezentowanemu na rys. 307 [389].

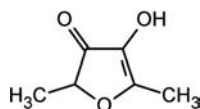
Wcześniejsze metody wytwarzania wspomnianej mieszaniny, wzbogaconej w (+)-cis-dihydrojasmonian metylu, obejmowały w pierwszej kolejności otrzymanie kwasu 2-(3-okso-2-pentylocyklopentenyl)octowego o odpowiedniej budowie chiralnej, który w ostatnim etapie estryfikowano metanolem [390, 391]. Jednak ten sposób był bardziej skomplikowany od prezentowanego powyżej, zawierał bowiem dużo etapów pośrednich, co w znaczący sposób podnosiło koszty wytwarzania mieszaniny enancjomerów bogatej w (+)-cis-dihydrojasmonian metylu.

11.2. Otrzymywanie dihydrojasmonianu metylu – Nippon Zeon

Innym sposobem otrzymania mieszaniny izomerów wzbogaconych w cis-dihydrojasmonian metylu jest technologia zaproponowana przez japońską firmę Nippon Zeon. Już od początku lat 90. ubiegłego stulecia dostępny jest tzw. cis-hedione, znany pod nazwą handlową Cepionate. Został on otrzymany w wyniku destylacji ciągłej dihydrojasmonianu metylu (znanego pod nazwą Hedione®) w obecności węgla sodu [392, 393]. Wzbogacenia frakcji w izomer cis jest możliwe, ponieważ ma on mniejszą lotność od formy trans dihydrojasmonianu metylu i pozostaje w roztworze [394].

12. Furaneol®

Furaneol® to zgodnie z nazewnictwem IUPAC 2,5-dimetylo-4-hydroksy-2,3-dihydrofuran-3-on (rys. 309). Nazwa Furaneol® jest od 1975 roku zastrzeżona przez firmę Firmenich. Zapach Furaneolu® określany jest jako przypominający spalony cukier lub karmel w przypadku wysokich stężeń oraz typowy truskawkowy dla związku rozcieńczonego. Zapach tego związku wyczuwalny jest już przy stężeniu 0,03 ppb przez około 320 godzin. Z tego też powodu wynika duże zainteresowanie tym związkiem, wykazywane przez przemysł stosujący substancje zapachowe.



Rys. 309. Wzór strukturalny Furaneolu®

Furaneol® jest składnikiem aromatycznym oraz smakowym występującym w wielu owocach [395]. Po raz pierwszy obecność tego związku stwierdzono w latach 60. w truskawkach. Pierwsze publikacje na temat jego izolacji z tych owoców pochodzą z 1965 roku. Charakterystyczny smak truskawek to właśnie zasługa jego obecności. W kilogramie truskawek znajduje się około 50 miligramów Furaneolu®. Obecność tego związku potwierdzono również między innymi w ananasie, jagodach arktycznych, grejpfrucie, winogronach, soku pomarańczowym, pomidorach i gryce, a także w bulionie wołowym i prażonych orzechach. Ostatnio okazało się również, że związek ten jest odpowiedzialny za lekko truskawkowy aromat win amerykańskich.

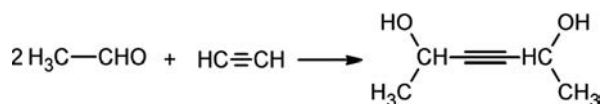
Furaneol® jest jednym z kilku związków zapachowych, którym poświęca się najwięcej uwagi w różnego rodzaju doniesieniach w literaturze. Świadczy to o tym, że mimo wielu lat, jakie upłynęły od chwili jego odkrycia i zastosowania, związek ten jest bardzo interesujący i ważny dla przemysłu substancji aromatycznych [396].

Furaneol® znajduje zastosowanie w produkcji: dezodorantów, środków odkażających, insektycydów, tytoniu i produktów tytoniowych, farmaceutyków, napojów bezalkoholowych i gazowanych, napojów i likierów alkoholowych, dżemów, galaretek, lodów i słodczy, wyrobów perfumeryjnych i toaletowych, szamponów, mydeł i detergentów oraz preparatów do pielęgnacji jamy ustnej.

Na rynku dostępny jest zarówno Furaneol® naturalny, jak i syntetyczny. Związek ten produkowany jest w ilości kilku tysięcy ton rocznie, a wśród producentów

i dystrybutorów są firmy: Firmenich (Szwajcaria; pod znaną już nazwą Furaneol®), Givaudan (Szwajcaria; jako Furonol), Mane (Francja; dostępny jako strawberry furanone), Robertet (Francja) i Vigon International (Stany Zjednoczone) [397]. Średnia cena omawianego związku to około 150 dolarów za 1 kilogram. Firma Firmenich, największy producent tej substancji zapachowo-smakowej, w swoich raportach podaje, że Furaneol® jest najlepiej sprzedającym się związkiem aromatycznym spośród wszystkich dostępnych w jej portfolio.

W technologii zaproponowanej przez firmę Firmenich związkami wyjściowymi do syntezy są etanal oraz acetylen. Sumaryczną reakcję można zapisać tak, jak to zaprezentowano na rys. 310.

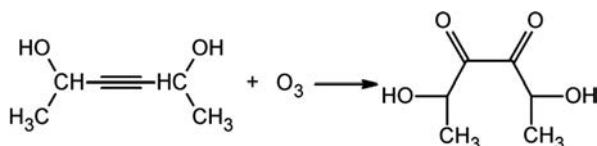


Rys. 310. Reakcja otrzymywania heks-3-yn-2,5-diolu

Jest to proces złożony, w którym jako składniki pomocnicze stosowane są związki Grignarda.

W pierwszej kolejności otrzymywany jest but-1-yn-3-ol, który w kolejnym etapie reaguje ze wspomnianym związkiem Grignarda, a następnie z etanalem [398].

Powstały heks-3-yn-2,5-diol poddawany jest reakcji ozonolizy (rys. 311).



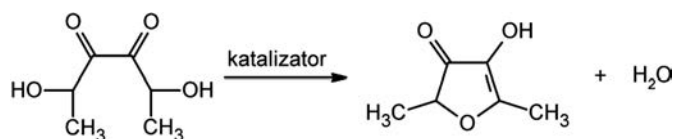
Rys. 311. Reakcja ozonolizy heks-3-yn-2,5-diolu

Proces ozonolizy prowadzony jest w temperaturze -10°C w roztworze metanowym, w którym znajduje się heks-3-yn-2,5-diol. Po 10 godzinach przepływ ozonu zostaje zatrzymany, a temperatura mieszaniny jest obniżana do -20°C i dodawany jest eterowy roztwór trifenylofosfiny. Proces redukcji prowadzony jest w temperaturze zbliżonej do 0°C . Lotne składniki mieszaniny poreakcyjnej oddestylowywane są pod obniżonym ciśnieniem, natomiast pozostałość podestylacyjna przemywana jest wodą. Z powstałych ekstraktów wodnych otrzymywany jest surowy 2,5-dihydroksyheksan-3,4-dion (czystość około 75%) [398].

Powstały surowy 2,5-dihydroksyheksan-3,4-dion może być bezpośrednio kierowany do procesu cyklizacji (rys. 312).

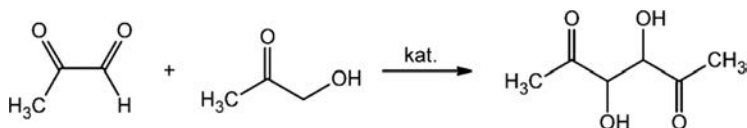
Proces cyklizacji surowego 2,5-dihydroksyheksan-3,4-dionu prowadzony jest w roztworze wodnym w obecności bezwodnika szczawiowego (lub kwasu chlo-

rowodorowego) w temperaturze wrzenia przez cztery godziny. Po zakończeniu procesu mieszanina poreakcyjna neutralizowana jest wodnym roztworem KOH. Po ekstrakcji eterem fazy organicznej i destylacji otrzymywany jest surowy produkt cyklizacji, który oczyszczany jest w wyniku sublimacji. Furaneol[®] wytwarzany jest z wydajnością sięgającą 75% [399].



Rys. 312. Reakcja cyklizacji 2,5-dihydroksyheksan-3,4-dionu

Ostatnio w koncernie Firmenich opracowano nowszą wersję procesu otrzymywania Furaneolu[®]. Pozwala on na użyciu 20% mniej energii w porównaniu z klasyczną wersją. Dodatkowo generowane jest około 20% mniej odpadów. W tym przypadku związkami wyjściowymi są metyloglioksal i hydroksyaceton (rys. 313).



Rys. 313. Reakcja otrzymywania dihydroksydionu

Proces prowadzony jest w roztworze wodnym w temperaturze 40°C pod ciśnieniem atmosferycznym przez 40 godzin. W roztworze utrzymywane jest pH na poziomie 4,5. Katalizatorem stosowanym w reakcji jest octan cynku. Po zakończeniu procesu z mieszaniny poreakcyjnej eterem ekstrahowana jest faza organiczna, z której w wyniku destylacji otrzymywany jest 3,4-dihydroksyheksan-2,5-dion [400, 401]. W ostatnim etapie powstały dihydroksydion cyklizowany jest do Furaneolu[®].

Literatura

- [1] C.S. Sell, *The Chemistry of Fragrances. From Perfumer to Customer*, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2006.
- [2] Flavor & Fragrance Industry Leaders – Top 10, http://www.leffingwell.com/top_10.htm [dostęp: 04.07.2014].
- [3] http://www.givaudan.com/staticweb/StaticFiles/GivaudanCom/Media/Documents/Giv_fastFacts.pdf [dostęp: 28.11.2013].
- [4] Givaudan – Rich Heritage, <http://www.givaudan.com/vgn-ext-templating/v/index.jsp?vgnextoid=59095ee3de9b7210VgnVCM1000005b53410aRCRD> [dostęp: 28.11.2013].
- [5] Firmenich – Our Heritage, <http://www.firmenich.com/m/company/aboutus/history/history-1895-2008/index.lbl> [dostęp: 28.11.2013].
- [6] IFF History, <http://www.iff.com/company/iff-history.aspx> [dostęp: 28.11.2013].
- [7] IFF Fragrances: Fine Fragrances, <http://www.iff.com/fragrances/fine-fragrances.aspx> [dostęp: 28.11.2013].
- [8] Symrise – History, <http://www.symrise.com/company/organization/history> [dostęp: 28.11.2013].
- [9] Symrise AG expands in the Scent & Care segment through acquisition of US-based Pinova Holdings, Inc., <https://www.symrise.com/newsroom/article/symrise-ag-expands-in-the-scent-care-segment-through-acquisition-of-us-based-pinova-holdings-inc/> [dostęp: 03.05.2017].
- [10] History of Takasago, <http://www.takasago.com/en/aboutus/history/1920.html> [dostęp: 28.11.2013].
- [11] Citrus, rose and lavender – nature-identical fragrances from the chemical laboratory, <https://www.basf.com/us/en/company/news-and-media/science-around-us/citrus--rose-and-lavender--nature-identical-fragrances-from-the-nature.html> [dostęp: 03.05.2017].
- [12] An evolution of successful transformations, <https://www.dsm.com/corporate/about/our-company/dsm-history.html> [dostęp: 03.05.2017].
- [13] A short introduction to DSM (2016), https://www.dsm.com/content/dam/dsm/cworld/en_US/documents/company-presentation.pdf [dostęp: 03.05.2017].
- [14] BASF Officially Inaugurates Its New Citral Plant In Ludwigshafen, <https://www.chemicalonline.com/doc/basf-officially-inaugurates-its-new-citral-pl-0001> [dostęp: 03.05.2017].

- [15] BASF to open new synthetic menthol production site, <http://www.cosmeticsdesign-europe.com/Formulation-Science/BASF-to-open-new-synthetic-menthol-production-site> [dostęp: 03.05.2017].
- [16] BASF PETRONAS Chemicals marks mechanical completion of the new citral plant, <https://www.basf.com/en/company/news-and-media/news-releases/2016/09/p-16-290.html> [dostęp: 03.05.2017].
- [17] Baza CosIng, http://ec.europa.eu/consumers/sectors/cosmetics/cosing/index_en.htm [dostęp: 28.11.2013].
- [18] Alergenic fragrances in cosmetic products, http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/perfumeallergies/en/citizens-summary-allergens.pdf [dostęp: 30.12.2013].
- [19] Scientific Committee on Consumer Safety SCCS OPINION on Fragrance allergens in cosmetic products, http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_102.pdf [dostęp: 07.05.2017].
- [20] IFRA Code of Practice, http://www.ifraorg.org/Upload/Docs/22083_GD_2009_11_03_IFRA_Code_of_Practice_Dec_06.pdf [dostęp: 07.05.2017].
- [21] D.R. Bickers, P. Calow, H.A. Greim, J.M. Hanifin, A.E. Rogers, J.H. Saurat, I.G. Sipes, R.L. Smith, H. Tagamii, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 37, 2003, 218.
- [22] Citral, <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/5392-40-5.pdf> [dostęp: 07.05.2017].
- [23] Kirk-Othmer Chemical Technology of Cosmetics, A John Wiley & Sons, Inc, 2012.
- [24] R.G. Berger, *Flavours and Fragrances. Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*, Springer-Verlag, Heidelberg 2007.
- [25] K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, *Common Fragrance and Flavor Materials*, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim 2006.
- [26] Citral, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1003432.html> [dostęp: 07.05.2017].
- [27] U. Schafer-Luderssen, *From naphtha to aroma chemicals*, Proceedings of IFEAT International Conference in Amelia Island, Florida, USA, October/November 2000, 99.
- [28] Citral Verbund expansion: vitamins and aromachemicals “from the same pot”, <http://www.basf.com/group/corporate/en/innovations/publications/innovation-award/2007/citral-verbund> [dostęp: 28.11.2013].
- [29] G. Wegner, G. Kaibel, J. Therre, W. Aquila, H. Fuchs, Patent WO 2008037693 A1.
- [30] J.B. Brazier, *Platinum Metals Rev.*, 56, 2012, 99.
- [31] BASF builds new plant for Citral, <https://www.thepharmaletter.com/article/basf-builds-new-plant-for-citral> [dostęp: 07.05.2017].

- [32] Integrated Aroma Ingredients Complex, <http://www.fluor.com/projects/basf-petronas-aroma-chemicals-epcm> [dostęp: 07.05.2017].
- [33] R.A. Sheldon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **68**, 1997, 381.
- [34] 3-Methylbut-2-en-1-ol, <http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDSIDS/107868.pdf> [dostęp: 07.05.2017].
- [35] 3-Methylbut-2-en-1-ol, <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/556821.pdf> [dostęp: 07.05.2017].
- [36] Formaldehyde, <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/formaldehyde.pdf> [dostęp: 07.05.2017].
- [37] BASF Steam Cracker Day Port Arthur, Texas, USA June 11th-12th 2001, http://www.basf.com/group/corporate/en_GB/function/conversions:/publish/content/investor-relations/news-publications/presentations/2001/download/010612_jennings.pdf [dostęp: 05.01.2014].
- [38] The Heart of the Verbund, <https://www.basf.com/de/en/company/about-us/sites/ludwigshafen/production/the-production-verbund/Steamcracker.html> [dostęp: 04.05.2017].
- [39] H. Pommer, A. Nürrenbach, *Pure Appl. Chem.*, **43**, 1975, 527.
- [40] P.R. Stapp, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **15**, 1976, 189.
- [41] W. Rebafka, Patent US 4310709, 1982.
- [42] F.J. Brocker, W. Aquila, K. Flick, G. Kaibel, E. Langguth, Patent US 6278031 B1, 2001.
- [43] F.J. Brocker, W. Aquila, K. Flick, G. Kaibel, E. Langguth, Patent US 6211114 B1, 2001.
- [44] T. Maurer, G. Seeber, R. Abdallah, T. Johann, G. Wegner, Patent US 20110015446 A1, 2011.
- [45] W.F. Hoelderich, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **75**, 1993, 27.
- [46] C. Dudeck, H. Diem, F. Brunnmuller, B. Meissner, W. Fliege, Patent DE 2715209 A1, 1978.
- [47] C. Dudeck, H. Diehm, F. Brunnmueller, B. Meissner, W. Fliege, Patent US 4165342, 1979.
- [48] K. Brenner, W. Ruppel, O. Woerz, K. Halbritter, H.J. Scheiper, W. Aquila, H. Fuchs, Patent US 5149884, 1992.
- [49] T. Schaub, B. Brunner, K. Ebel, R. Paciello, Patent WO 2013/076226, 2013.
- [50] A. Nissen, W. Rebafka, W. Aquila, Patent US 4282636, 1981.
- [51] J. Therre, G. Kaibel, W. Aquila, G. Wegner, H. Fuchs, Patent US 6175044, 2001.
- [52] H. Mimoun, *Chimia*, **50**, 1996, 620.
- [53] 6-Methylhept-5-en-2-one, <http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDSIDS/110930.pdf> [dostęp: 07.05.2017].

- [54] Methyl heptenone, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1008312.html> [dostę: 07.05.2017].
- [55] 2-Methylbut-3-yn-2-ol, <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/115195.pdf> [dostę: 07.05.2017].
- [56] G.O. Chase, J. Galender, Patent US 2883431, 1959.
- [57] W. Bonrath, L. Kiwi-Minsker, I. Iouranov, Patent US 20130217923 A1, 2013.
- [58] 3-Buten-2-ol, 2-methyl-, <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/115184.pdf> [dostę: 06.02.2014].
- [59] F. Aquino, W. Bonrath, A. Crevatin, Patent US 7319172 B2, 2008.
- [60] W. Bonrath, A. Crevatin, F. Aquino, Patent WO 2005/075400 A1, 2005.
- [61] W. Bonrath, B. Englert, R. Karge, M. Schneider, Patent US 6949685 B2, 2005.
- [62] W. Bonrath, B. Englert, R. Karge, M. Schneider, Patent EP 1432667 B1, 2007.
- [63] W. Bonrath, P. Scheer, J. Tschumi, R. Zenhausern, Patent US 7638658 B2, 2009.
- [64] W. Bonrath, B. Englert, R. Karge, M. Schneider, Patent WO 2003/029175 A1, 2003.
- [65] W. Bonrath, Patent US 6198006 B1, 2001.
- [66] H. Iwasaki, M. Kitayama, T. Onishi, Patent EP 0771779 A1, 1997.
- [67] H. Iwasaki, M. Kitayama, T. Onishi, Patent US 5792876, 1998.
- [68] S. Kyo, T. Renge, H. Tanaka, Patent US 4122291, 1978.
- [69] Menthols, <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/MENTHOLS.pdf> [dostę: 07.05.2017].
- [70] A.O. Barel, M. Paye, H.I. Maibach, Eds, *Handbook of cosmetic science and technology*, 3rd ed., Informa Healthcare, New York 2009.
- [71] The cool freshness of menthol, <https://www.basf.com/en/company/news-and-media/science-around-us/the-cool-freshness-of-menthol.html> [dostę: 07.05.2017].
- [72] Laevo-menthol, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1030471.html> [dostę: 07.05.2017].
- [73] An Overview of Mentha arvensis Production, http://www.intracen.org/uploadedFiles/intracenorg/Content/Exporters/Market_Data_and_Information/Market_information/Market_Insider/Essential_Oils/An%20overview%20of%20Mentha%20arvensis.pdf [dostę: 07.05.2017].
- [74] M. McCoy, Chemical & Engineering News, 88, 2010, 15.
- [75] A. Lis, Aromaterapia, 68, 2012, 5.
- [76] M. Emura, H. Matsuda, Chemistry & Biodiversity, 11, 2014, 1688.
- [77] C.A. Busacca, D.R. Fandrick, J.J. Song, C.H. Senanayake, Adv. Synth. Catal., **353**, 2011, 1825.
- [78] BASF PETRONAS Chemicals Squeezes Out New Citral Plant – See more at: [http://](http://www.perfumerflavorist.com/networking/news/company/BASF-) <http://www.perfumerflavorist.com/networking/news/company/BASF->

- PETRONAS-Chemicals-Squeezes-Out-New-Citral-Plant-392594741.html [dostęp: 07.05.2017].
- [79] New Process for Menthol Production, http://www.chemistryviews.org/details/news/2108271/New_Process_for_Menthol_Production.html [dostęp: 07.05.2017].
- [80] E.J. Bergner, K. Ebel, T. Johann, O. Lober, Patent US 2008/0139852 A1, 2008.
- [81] G. Heydrich, G. Gralla, M. Rauls, J. Schmidt-Leithoff, K. Ebel, W. Krause, S. Oehlenschlaeger, C. Jaekel, M. Friedrich, E.J. Bergner, N. Kashani-Shirazi, R. Paciello, Patent WO 2009/068444 A2, 2009.
- [82] G. Heydrich, G. Gralla, M. Rauls, J. Schmidt-Leithoff, K. Ebel, W. Krause, S. Oehlenschlaeger, C. Jäkel, M. Friedrich, E.J. Bergner, N. Kashani-Shirazi, R. Paciello, Patent US 2013/0046118 A1, 2013.
- [83] H.U. Blaser, H.J. Federsel, *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions*, 2nd ed., Wiley, 2011.
- [84] G. Heydrich, N. Kashani-Shirazi, C. Jäkel, J. Schmidt-Leithoff, Patent US 2010/0193348.
- [85] D. Ager, *Platinum Metals Rev.*, **56**, 2012, 229.
- [86] C.J. Scheuermann née Taylor, C. Jaekel, *Adv. Synth. Catal.*, **350**, 2008, 2708.
- [87] M. Friedrich, K. Ebel, N. Gotz, W. Krause, C. Zahm, Patent US 2008/0167504A1, 2008.
- [88] M. Friedrich, K. Ebel, N. Gotz, Patent US 2008/0207957A1, 2008.
- [89] G. Heydrich, G. Gralla, K. Ebel, M. Friedrich, Patent US 8003829, 2011.
- [90] G. Heydrich, G. Gralla, K. Ebel, Patent US 8134034, 2012.
- [91] M. Rauls, C. Jäkel, N. Kashani-Shirazi, K. Ebel, Patent US 2008/0214877A1, 2008.
- [92] M. Rauls, C. Jäkel, N. Kashani-Shirazi, K. Ebel, Patent US 7868211B2, 2011.
- [93] G. Gralla, G. Heydrich, E.J. Bergner, K. Ebel, Patent US 2010/0191021A1, 2010.
- [94] G. Gralla, G. Heydrich, E.J. Bergner, K. Ebel, Patent US 7960593, 2011.
- [95] G. Heydrich, G. Gralla, K. Ebel, W. Krause, N. Kashani-Shirazi, Patent US 8414744 B2, 2013.
- [96] M. Rauls, R. Bayer, G. Heydrich, L. Frye, T. Wisniewski, Patent US 2010/0185024A1, 2010.
- [97] Takasago International Corporation. Iwata Factory, http://www.takasago.com/en/sustainability/domestic/perfume_iwata.html [dostęp: 07.05.2017].
- [98] Japan: Takasago to Expand L-Menthol Production in Iwata Plant, <http://www.flex-news-food.com/console/PageViewer.aspx?page=13467> [dostęp: 07.05.2017].
- [99] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 1990, 345.
- [100] R. Noyori, *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 2003, 15.

- [101] M. Berthod, G. Mignani, G. Woodward, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, **105**, 2005, 1801.
- [102] H. Shimizu, I. Nagasaki, K. Matsumura, N. Sayo, T. Saito, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 2007, 1385.
- [103] K.C. Nicolaou, E.J. Sorensen, N. Winssinger, *J. Chem. Edu.*, **75**, 1998, 1226.
- [104] M.R. Britten-Kelly, *Proceedings of IFEAT International Conference in Amelia Island, Florida, USA, October/November 2000*, 89.
- [105] A. Behr, L. Johnen, *Chem. Sus. Chem.*, **2**, 2009, 1072.
- [106] J. Seayad, A. Tillack, C.G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.*, **344**, 2002, 795.
- [107] S. Otsuka, K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, M. Yagi, Patent US 4695631, 1987.
- [108] H. Takaya, T. Ohta, R. Noyori, N. Yamada, T. Takezawa, N. Sayo, T. Taketomi, H. Kumobayashi, Patent US 4739084, 1988.
- [109] B. Schäfer, *Chem. Unserer Zeit*, **47**, 2013, 174.
- [110] T.J. Colacot, *Platinum Metetals Rev.*, **46**, 2002, 82.
- [111] S. Akutagawa, *Topics in Catalysis*, **4**, 1997, 271.
- [112] H.U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, *Curr. Sci.*, **78**, 2000, 1336.
- [113] H.U. Blaser, M. Studer, *Chirality*, **11**, 1999, 459.
- [114] T. Iwata, Y. Okeda, Y. Hori, Patent US 6774269, 2004.
- [115] T. Iwata, Y. Okeda, Y. Hori, Patent US 2002/0133046 A1, 2002.
- [116] T. Iwata, Y. Okeda, Y. Hori, Patent EP 1225163, 2002.
- [117] H. Itoh, Y. Hori, Patent US 2011/025741 A1, 2011.
- [118] T. Yamamoto, H. Ohta, Patent US 5663460, 1997.
- [119] Symrise menthol – Th. Geyer – Ingredients, https://www.thgeyeringredients.com/uploads/tx_news/Symrise_Menthol.pdf [dostę: 03.05.2017].
- [120] Sharing Values. Symrise Corporate Report 2012, http://www.symrise.com/index.php?eID=tx_nawsecuredl&u=0&file=fileadmin/symrise/documents/investors/SYM_Unternehmensbericht_engl_130311.pdf&t=1385426334&hash=94b7f7ca617928ae285c605737361e3d88742ef8 [dostę: 28.11.2013].
- [121] Symrise targets menthol demand as Holzminden site expands, <http://www.foodnavigator.com/content/view/print/645189> [dostę: 05.01.2014].
- [122] Lanxess Doubles Menthol Production Capacity at Krefeld, <http://www.process-worldwide.com/index.cfm?pid=9914&pk=323953&print=true&printtype=article> [dostę: 07.05.2017].
- [123] <http://www.leffingwell.com/menthol9/menthol9.htm> [dostę: 07.05.2017].
- [124] W. Biedermann, H. Roller, K. Wedemeyer, Patent US 4086283, 1978.
- [125] P. Wimmer, H.J. Buysch, L. Puppe, Patent US 5030770, 1991.
- [126] W. Biedermann, Patent US 4058571, 1997.

- [127] J. Fleischer, K. Bauer, R. Hopp, US Patent 3943181, 1976.
- [128] I.L. Gatfield, J.M. Hilmer, U. Bornscheuer, R. Schmidt, S. Vorlová, Patent US 6706500 B2, 2004.
- [129] W. Chen, A.M. Viljoen, South African Journal of Botany, 76, 2010, 643.
- [130] Geraniol, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1006992.html> [dostęp: 07.05.2017].
- [131] T. Gerlach, H.G. Gobbel, F. Funke, K. Ebel, E. Schwab, S. Unverricht, R. Korner, L. Lobree, Patent US 2003/0149310 A1, 2003.
- [132] T. Gerlach, H.G. Gobbel, F. Funke, K. Ebel, E. Schwab, S. Unverricht, R. Korner, L. Lobree, Patent US 7101824 B2, 2006.
- [133] H.G. Gobbel, T. Gerlach, F. Funke, K. Ebel, S. Unverricht, G. Kaibel, Patent US 6916964 B2, 2005.
- [134] R.L. Webb, Proceedings of the IFEAT International Conference in Amelia Island, Florida, USA, October/November 2000, 63.
- [135] P.W.D. Mitchell, L.T. McElligott, D.E. Sasser, Patent US 4704485, 1987.
- [136] Study into the establishment of an aroma and fragrance fine chemicals value chain in South Africa, Report: Aroma Chemicals Derived from Effluent from the Paper and Pulp Industry, http://www.thedti.gov.za/industrial_development/docs/fridge/Aroma_Part2.pdf [dostęp: 10.11.2013].
- [137] Chemical and Engineering News, **60**, 1982, 5.
- [138] B.J. Kane, Patent US 4254291, 1981.
- [139] Linalool, <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/78706.pdf> [dostęp: 07.05.2017].
- [140] Linalool, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1007872.html> [dostęp: 07.05.2017].
- [141] H. Miller, H. Koehl, H. Pommer, Patent US 3670028, 1972.
- [142] H. Pasedach, K. Bittler, D. Francke, W. Hoffmann, Patent US 3801653, 1974.
- [143] F.J. Broecker, L. Arnold, P. Grafen, Patent US 5063194, 1991.
- [144] F.J. Broecker, L. Arnold, P. Grafen, Patent EP 0412415 A1, 1991.
- [145] K. Ebel, F. Stock, Patent US 6566564 B1, 2003.
- [146] F. Haese, K. Ebel, Patent US 2004/0097765 A1, 2004.
- [147] F. Haese, K. Ebel, K. Burkart, S. Unverricht, P. Münster, Patent US 7126033 B2, 2006.
- [148] F. Haese, K. Ebel, K. Burkart, S. Unverricht, P. Münster, Patent US 2005/0070745 A1, 2005.
- [149] E.B. Erman, Proceedings of the IFEAT International Conference in Amelia Island, Florida, USA, October/November 2000, 75.
- [150] L.A. Canova, Patent US 4018842, 1977.
- [151] A. Laitinen, O. Aaltonen, J. Kaunisto, Patent WO 02/072508 A1, 2002.

- [152] J. Leiner, A. Stolle, B. Ondruschka, T. Netscher, W. Bonrath, *Molecules*, **18**, 2013, 8358.
- [153] V.A. Semikolenov, I.I. Ilyna, I.L. Simakova, *Appl. Catal. A: Gen.*, **211**, 2001, 91.
- [154] C.S. Sell, *A fragrant Introduction to Terpenoid Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2003.
- [155] E.J. Lenardao, G.V. Botteselle, F. de Azambuja, G. Perin, R.G. Jacob, *Tetrahedron*, **63**, 2007, 6671.
- [156] Citronellal, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1032651.html> [dostęp: 12.05.2017].
- [157] F.J. Bröcker, G. Kaibel, W. Aquila, H. Fuchs, G. Wegner, M. Stroeze, Patent US 6150564, 2000.
- [158] F.J. Bröcker, G. Kaibel, W. Aquila, H. Fuchs, G. Wegner, M. Stroeze, Patent EP 0947493 B1, 2002.
- [159] W.M. Easter Jr, J. Dorsky, R.F. Tavares, Patent US 3860657, 1975.
- [160] Hydroxycitronellal, 3,7-Dimethyl-7-Hydroxyoctanal, <http://www.heraproject.com/files/18-F-690E148D-CC02-21E8-70B0A865D56EEB60.pdf> [dostęp: 12.05.2017].
- [161] Hydroxycitronellal, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1000972.html> [dostęp: 12.05.2017].
- [162] P.S. Gradeff, C. Bertrand, Patent GB 1371429, 1974.
- [163] P.S. Gradeff, C. Bertrand, Patent US 3869517, 1975.
- [164] P.S. Gradeff, C. Bertrand, Patent US 3917713, 1975.
- [165] S. Akutagawa, T. Taketomi, Patent US 4347387, 1982.
- [166] K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1984, 5208.
- [167] The Flavor and Fragrance High Production Volume Consortia, <http://www.epa.gov/hpv/pubs/summaries/terprial/c12965tp.pdf> [dostęp: 17.02.2014].
- [168] Citronellol, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1007032.html> [dostęp: 12.05.2017].
- [169] H.G. Göbbel, T. Gerlach, G. Wegner, H. Fuchs, S. Unverricht, A. Salden, Patent WO 2004/007411 A1, 2004.
- [170] H.G. Göbbel, T. Gerlach, G. Wegner, H. Fuchs, S. Unverricht, A. Salden, Patent US 2005/0256347 A1, 2005.
- [171] H.G. Göbbel, T. Gerlach, G. Wegner, H. Fuchs, S. Unverricht, A. Salden, Patent US 7005554 B2, 2006.
- [172] H. Takaya, T. Ohta, K. Mashima, R. Noyori, *Pure and Appl. Chem.*, **62**, 1990, 1135.

- [173] H. Takaya, T. Ohta, R. Noyori, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, Patent US 4739085, 1988.
- [174] N. Yamada, T. Takezawa, N. Sayo, M. Yagi, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, H. Takaya, S. Inoue, R. Noyori, Patent US 4962242, 1990.
- [175] I. Karamé (ed.), *Hydrogenation*, InTech, 2012.
- [176] H.U. Blaser, F. Spindler, M. Studer, Appl. Catal. A: Gen., **221**, 2001, 119.
- [177] M. Picquet, Platinum Metals Rev., **57**, 2013, 272.
- [178] M. Cereghetti, J. Foricher, B. Heiser, R. Schmid, Patent US 5488172, 1996.
- [179] Alfa-ionone, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1011952.html> [dostęp: 05.05.2014].
- [180] A.J. Simkin, Steven H. Schwartz, M. Auldridge, The Plant Journal, **40**, 2004, 882.
- [181] D.H. Pybus, Ch.S. Sell, *The Chemistry of Fragrances*, The Royal Society of Chemistry, 1999.
- [182] E. Breitmaier, *Terpenes. Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*, Wiley-VCH, 2006.
- [183] H. Mayer, Pure Appl. Chem., **51**, 1979, 535.
- [184] G. Gerber, A. Luettin, C. Stritt, Patent WO 2008/055704, 2008.
- [185] β -Ionone, <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/79776.pdf> [dostęp: 12.05.2017].
- [186] Beta-ionone, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1006632.html> [dostęp: 12.05.2017].
- [187] Alpha-isomethyl ionone, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1594721.html> [dostęp: 12.05.2017].
- [188] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed., Wiley-VCH, 2002.
- [189] Pseudoionone, <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/141106.pdf> [dostęp: 12.05.2017].
- [190] Flavor and Fragrance High Production Volume Consortia, The Terpene Consortium Revised Test Plan for Ionone Derivatives, <http://www.epa.gov/hpv/pubs/summaries/ionederv/c13660rt.pdf> [dostęp: 12.05.2017].
- [191] W. Dobler, N. Bahr, K. Breuer, A. Kindler, Patent US 71141698 B2, 2006.
- [192] W. Dobler, N. Bahr, K. Breuer, A. Kindler, Patent US 2006/0014984 A1, 2006.
- [193] M. Sigl, C. Miller, W. Dobler, M. Haake, Patent US 7098366, 2006.
- [194] M. Sigl, C. Miller, W. Dobler, M. Haake, Patent WO 03/047748 A1, 2003.
- [195] G. Kaibel, C. Miller, W. Dobler, T. Dirnsteiner, M. Sigl, H. Jansen, B. Kaibel, Patent WO 03/047747 A1, 2003.
- [196] U. Rheude, U. Hörcher, D. Weller, M. Stroeze, Patent US 6140542, 2000.
- [197] U. Rheude, U. Hörcher, D. Weller, M. Stroeze, Patent US 6288282, 2001.

- [198] W. Bonrath, H. Fleischhauer, W.F. Hölderich, J. Schutz, Patent WO 2008/145350 A1, 2008.
- [199] W. Hölderich, V. Ritzerfeld, B. Markus, E. Russbüldt, E.H. Fleischhauer, W. Bonrath, R. Karge, J. Schütz, Patent WO 2012/022562 A1, 2012.
- [200] W. Hölderich, V. Ritzerfeld, B. Markus, E. Russbüldt, E.H. Fleischhauer, W. Bonrath, R. Karge, J. Schütz, Patent US 2013/0310607 A1, 2013.
- [201] K. Steiner, H. Ertel, H. Tiltscher, Patent US 5453546, 1995.
- [202] K. Steiner, H. Ertel, H. Tiltscher, Patent EP 0628544 B1, 1996.
- [203] Tetrahydrogeraniol, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1424091.html> [dostęp: 17.05.2017].
- [204] F. Funke, T. Gerlach, K. Ebel, S. Unverricht, F. Haese, K. Burkart, H.G. Gobbel, Patent US 2003/0158453 A1, 2003.
- [205] F. Funke, T. Gerlach, K. Ebel, S. Unverricht, F. Haese, K. Burkart, H.G. Gobbel, Patent US 6759561 B2, 2004.
- [206] F. Funke, T. Gerlach, K. Ebel, S. Unverricht, F. Haese, K. Burkart, H.G. Gobbel, Patent EP 1318131 A2, 2003.
- [207] Dihydromyrcenol, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1006052.html> [dostęp: 25.06.2017].
- [208] M.A. Sprecker, S.R. Wilson, L. Steinbach, T. O'Rourke, Patent EP 0170205A2, 1986.
- [209] M.A. Sprecker, S.R. Wilson, L. Steinbach, T. O'Rourke, Patent EP 0170205A3, 1986.
- [210] [210] M.A. Sprecker, S.R. Wilson, L. Steinbach, T. O'Rourke, Patent US 4791222, 1988.
- [211] A. Mannschreck, E. von Angerer, J. Chem. Educ., **88**, 2011, 1501.
- [212] D.J. Rowe, *Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances*, Blackwell Publishing Ltd, Oxford 2005.
- [213] P.L. Alsters, W. Jary, V. Nardello-Rataj, J.M. Aubry, Organic Process Research & Development, **14**, 2010, 259.
- [214] J. Wright, Perfumer & Flavorist, **39**, 2014, 16.
- [215] Rose oxide, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1035651.html> [dostęp: 25.06.2017].
- [216] A. Firmenich, R. Firmenich, G. Firmenich, R.E. Firmenich, Patent GB 1001826, 1965.
- [217] A. Eschenmoser, J. Diggelmann, D. Felix, Patent US 3161657, 1964.
- [218] C. Fehr, Patent US 4429139, 1984.
- [219] W. Pickenhagen, D. Schatkowski, Patent US 5892059, 1999.
- [220] M. Oelgemoller, C. Jung, J. Ortner, J. Mattay, E. Zimmermann, Green. Chem., **7**, 2005, 35.

- [221] M. Oelgemoller, C. Jung, J. Mattay, *Pure and Appl. Chem.*, **79**, 2007, 1939.
- [222] M. Pape, *Pure and Appl. Chem.*, **41**, 1975, 535.
- [223] D. Ravelli, S. Protti, P. Neri, M. Fagnoni, A. Albini, *Green Chem.*, **13**, 2011, 1876.
- [224] W. Hoffman, Patent EP 0082401 A1, 1983.
- [225] W. Hoffman, Patent US 4429144, 1984.
- [226] T. Heidemann, L. Koenigsmann, Patent US 2013/0109867 A1, 2013.
- [227] L. Koenigsmann, J. Schubert, A. Walch, G. Gottwald, M. Kamasz, E. Schwab, K.P. Pfaff, M. Slany, Patent US 2010/0311988 A1, 2010.
- [228] L. Koenigsmann, J. Schubert, A. Walch, G. Gottwald, M. Kamasz, E. Schwab, K.P. Pfaff, M. Slany, Patent US 8546591, 2013.
- [229] H. Matsuda, T. Yamamoto, Patent US 5672783, 1997.
- [230] H. Matsuda, T. Yamamoto, Patent EP 0761628 A1, 1997.
- [231] H. Matsuda, T. Yamamoto, Patent EP 0761628 B1, 2001.
- [232] T. Yamamoto, H. Matsuda, Y. Utsumi, T. Hagiwara, T. Kanisawa, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 2002, 9077.
- [233] Toxicological summary for 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3,8-tetramethyl-2 naphthalenyl)ethanone, ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/chem_background/exsumpdf/isoesuper_508.pdf [dostęp: 04.06.2017].
- [234] P. Kraft, Proceedings of the IFEAT International Conference in Amelia Island, Florida, USA, October/November 2000, 135.
- [235] G. Schön, *Chem. & Biodiv.*, **5**, 2008, 1154.
- [236] Patchouli ethanone, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1020612.html> [dostęp: 04.06.2017].
- [237] J.B. Hall, J.M. Sanders, Patent CA 1029036, 1978.
- [238] J.B. Hall, J.M. Sanders, Patent US 3911018, 1975.
- [239] J.B. Hall, J.M. Sanders, Patent GB 1436 991, 1976.
- [240] M. Kieć-Świerczyńska, B. Kręcisz, D. Świerczyńska-Machura, *Medycyna Pracy*, **55**, 2004, 203.
- [241] P.J. Frosch, J.D. Johansen, T. Menné, S.C. Rastogi, M. Bruze, K.E. Andersen, J.P. Lepoittevin, E. Giménez Arnau, C. Pirker, A. Goossens, I.R. White, *British Journal of Dermatology*, **141**, 1999, 1076.
- [242] Leerall, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1007972.html> [dostęp: 04.06.2017].
- [243] J.H. Blumenthal, Patent US 3176022, 1965.
- [244] J.M. Sanders, J.B. Hall, Patent US 4007137, 1977.
- [245] Sandal pentenol, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1061371.html> [dostęp: 04.06.2017].
- [246] R.E. Naipawer, W.M. Easter, Patent US 4052341, 1977.
- [247] R.E. Naipawer, Patent US 4696766, 1987.

- [248] R.E. Naipawer, Patent EP 0203528 A2, 1986.
- [249] J.A. Bajgrowicz, G. Frater, Patent EP 0841318 A2, 1998.
- [250] Vanillin, <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/121335.pdf> [dostęp: 06.02.2014].
- [251] G.S. Clark, *Perfumer & Flavorist*, **15**, 1990, 45.
- [252] V.A. Parthasarathy, B. Chempakam, T.J. Zachariah, *Chemistry of Spices*, CAB International, 2008.
- [253] S. Ramachandra Rao, G.A. Ravishankar, *J. Sci. Food Agric.*, **80**, 2000, 289.
- [254] A.M. Rouhi, *Chem. Eng. News*, **81**, 2003, 54.
- [255] Vanillin, GPS Safety Summary, <http://www.cefic.org/Documents/IndustrySupport/RHODIA%20GPS%20Safety%20Summary.pdf> [dostęp: 22.04.2014].
- [256] Vanillin, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1011712.html> [dostęp: 05.05.2014].
- [257] H.-R. Bjørsvik, F. Minisci, *Organic Process Research & Development*, **3**, 1999, 330.
- [258] M. Lersch, Creating value from wood – The Borregaard biorefinery, http://www.Martin_Lersch__Borregaard_-_Creating_value_from_wood_-_The_Borregaard_biorefinery.pdf [dostęp: 05.07.2017].
- [259] H. Evju, Patent US 4151207, 1979.
- [260] H.-R. Bjørsvik, L. Liguori, *Organic Process Research & Development*, **6**, 2002, 279.
- [261] Vanillin Producer Solvay Celebrates 25 Years of “Made in the USA” Expertise, http://www.solvay.us/en/media/press_releases/09222015_Baton_Rouge_25%20Years.html [dostęp: 05.07.2017].
- [262] Rhodia shares its experience in China, <http://www.leffingwell.com/Rhodia%20shares%20its%20experience%20.pdf> [dostęp: 22.04.2014].
- [263] D. Giannotta, Proceedings of the IFEAT International Conference in Lisbon, Portugal, October 2004, 202.
- [264] Solvay Boosts Worldwide Vanillin Production with New Manufacturing Facility in China, http://www.solvay.com/nl/media/press_releases/20130701-vanillin-china.html [dostęp: 05.07.2017].
- [265] Key transformation processes, http://www.solvay.com/en/binaries/CMD_2009_key_transformation-135513.pdf [dostęp: 22.04.2014].
- [266] L. Garel, Patent WO 2014016146 A1, 2014.
- [267] F. Bourdin, M. Cosfantini, M. Jouffret, G. Lartisau, Patent US 3849502, 1974.
- [268] M. Costantini, A. Dromard, M. Jouffret, R. Nantermet, Patent US 4208536, 1980.
- [269] M. Costantini, D. Laucher, Patent US 5245086, 1993.
- [270] J.C. Masson, Patent US 2011/0064950 A1, 2011.

- [271] J.C. Masson, Patent US 8628849 B2, 2014.
- [272] Guaiacol, GPS Safety Summary, http://www.solvay.com/en/binaries/GPS_2011_12_v1_Guaiacol_gb-139546.pdf [dostęp: 22.04.2014].
- [273] D. Nobel, Patent US 5430183, 1995.
- [274] B. Heinisch, P. Pitiot, J.L. Grieneisen, Patent US 2011/0009664 A1, 2011.
- [275] C. Maliverney, J.C. Bigouraux, L. Garel, Patent US 2011/0306802 A1, 2011.
- [276] C. Maliverney, J.C. Bigouraux, L. Garel, Patent US 8431750 B2, 2013.
- [277] Study into the establishment of an aroma and fragrance fine chemicals value chain in South Africa, Report: Aroma Chemicals Derived from Petrochemical Feedstocks, http://www.thedti.gov.za/industrial_development/docs/fridge/Aroma_Part3.pdf [dostęp: 19.05.2014].
- [278] 4-Hydroxybenzaldehyde, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1040191.html> [dostęp: 19.05.2014].
- [279] Ethyl vanillin, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1002652.html> [dostęp: 17.05.2014].
- [280] Dianthus ethone, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1009761.html> [dostęp: 17.05.2014].
- [281] P.A. Ochsner, Patent US 4657700, 1987.
- [282] M. Zviely, Perfumer & Flavorist, 34(8), 2009, 22.
- [283] M. Zviely, Perfumer & Flavorist 34(9), 2009, 2.
- [284] Undecanal, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1026811.html> [dostęp: 04.06.2017].
- [285] H. Bahrmann, B. Cornils, G. Diekhaus, W. Kascha, J. Weber, Patent US 4258214, 1981.
- [286] 2-methyl decanal (aldehyde C-11 MOA), <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1027651.html> [dostęp: 04.06.2017].
- [287] M. Roeper, F. Merger, J. Liebe, A.V. Grenacher, E. Hahl, Patent US 5026920 A1.
- [288] M. Roeper, F. Merger, J. Liebe, A.V. Grenacher, E. Hahl, Patent EP 0373443 B1.
- [289] dodecanal (aldehyde C-12 lauric), <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1000371.html> [dostęp: 05.06.2017].
- [290] J.A. Banister, G.E. Harrison, Patent US 6946580 B2.
- [291] J.A. Banister, G.E. Harrison, Patent US 20040186323 A1.
- [292] 2-Methylundecanal, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1000412.html> [dostęp: 10.05.2014].
- [293] J. Weber, W. Bernhagen, H. Springer, Patent US 4275242, 1981.
- [294] H.W. Bach, E. Brundin, W. Gick, Patent US 4346239, 1982.
- [295] J. Weber, H. Springer, Patent US 4275242, 1981.

- [296] (E)-2-hexenal, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1013831.html> [dostęp: 05.06.2017].
- [297] R.I. Hoaglin, D.H. Hirsh, Patent US 2628257, 1953.
- [298] D. Rowe, *Perfumer & Flavorist*, **30**, 2005, 22.
- [299] S. Paganelli, A. Ciappa, M. Marchetti, A. Scrivanti, U. Matteoli, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **247**, 2006, 138.
- [300] Floral butanal, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1131041.html> [dostęp: 19.05.2014].
- [301] G.T. Whiteker, C.J. Cobley, *Top Organomet. Chem.*, **42**, 2012, 35.
- [302] A.J. Chalk, Patent EP 0368156, 1989.
- [303] A.J. Chalk, Patent US 4910346, 1990.
- [304] Lilyall, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1008612.html> [dostęp: 10.05.2014].
- [305] D. Degner, H. Siegel, H. Hannebaum, Patent US 4298438, 1981.
- [306] D. Degner, Patent US 4539081, 1985.
- [307] U. Griesbach, J. Botzem, F. Stecker, Patent US 8614358 B2, 2013.
- [308] J. Therre, A. Kramer, A. Weiper-Idelmann, M. Schulik, R. Benfer, J. Schossig, M. Haake, H.G. Göbbel, Patent US 6723883 B1, 2004.
- [309] R. Pinkos, G.D. Tebben, A. Hauk, C. Mueller, H. Rust, Patent US 7754925 B2, 2010.
- [310] B.W. Hoffer, H. Vop, E. Schwab, U. Rheude, G. Kaibel, M. Haake, J. Eberhardt, M. Karcher, Patent US 8163963 B2, 2012.
- [311] B.W. Hoffer, H. Vop, E. Schwab, U. Rheude, G. Kaibel, M. Haake, J. Eberhardt, M. Karcher, Patent US 2012/0232267 A1, 2012.
- [312] B.W. Hoffer, H. Vop, E. Schwab, U. Rheude, G. Kaibel, M. Haake, J. Eberhardt, M. Karcher, Patent US 8557985 B2, 2013.
- [313] P. Gygas, Patent US 4749815, 1988.
- [314] P. Gygas, Patent US 4778934, 1988.
- [315] Ocean propanal, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1007732.html> [dostęp: 06.07.2017].
- [316] Heliotropin, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1005891.html> [dostęp: 06.07.2017].
- [317] P. Maggioni, Patent US 4183861, 1981.
- [318] K. Harada, M. Shirai, K. Shiba, T. Furuya, Patent EP 1253147 A1, 2004.
- [319] K. Harada, M. Shirai, K. Shiba, Patent US 6603024 B1, 2003.
- [320] K. Harada, M. Shirai, K. Shiba, T. Furuya, Patent US 6686482 B2, 2004.
- [321] K. Bauer, R. Mölleken, Patent EP 0002460 A1, 1978.
- [322] K. Bauer, R. Mölleken, Patent US 4490583, 1980.
- [323] K. Bauer, R. Mölleken, Patent US 4190583, 1980.
- [324] M.G.J. Beets, H. van Essen, Patent US 3008968, 1961.

- [325] T. Doi, Y. Yoshida, E. Sajiki, S. Fujitsu, Patent US 8039649 B2, 2011.
- [326] T. Doi, Y. Yoshida, E. Sajiki, S. Fujitsu, Patent US 8168809 B2, 2012.
- [327] T. Doi, Y. Yoshida, E. Sajiki, S. Fujitsu, Patent US 8450508 B2, 2013.
- [328] T. Doi, Y. Yoshida, E. Sajiki, S. Fujitsu, Patent EP 2562173 A1, 2013.
- [329] Methyl anthranilate, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1008212.html> [dostęp: 06.07.2017].
- [330] G. Reissenweber, D. Mangold, Patent US 4310677, 1982.
- [331] Hydroxycitronellal/methyl anthranilate schiff's base, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1004281.html> [dostęp: 31.05.2014].
- [332] B.D. Mookherjee, R.W. Trenkle, N. Calderone, K.P. Sands, M.L. Hagedorn, Patent US 4775720, 1988.
- [333] B.D. Mookherjee, R.W. Trenkle, N. Calderone, 4865853, 1989.
- [334] B.D. Mookherjee, R.W. Trenkle, N. Calderone, K.P. Sands, M.L. Hagedorn, Patent US 4824828, 1989.
- [335] Alpha-damascone, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1418832.html> [dostęp: 06.07.2017].
- [336] Beta-damascone, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1445672.html> [dostęp: 06.07.2017].
- [337] Delta-damascone, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1006961.html> [dostęp: 06.07.2017].
- [338] S. Watanabe, H. Ujihara, T. Yamamoto, T. Hagiwara, Patent EP 1162190 A2, 2001.
- [339] S. Watanabe, H. Ujihara, T. Yamamoto, T. Hagiwara, Patent US 6822121 B2, 2004.
- [340] S. Watanabe, H. Ujihara, T. Yamamoto, T. Hagiwara, Patent US 20020004615 A1, 2002.
- [341] G.S. Clark, *Perfumer & Flavorist*, **15**, 1990, 47.
- [342] E. Leitmannova, L. Cervený, *Perfumer & Flavorist*, **33**, 2008, 50.
- [343] P. Kukula, P. Klusoň, L. Červený, *Chem. Listy*, **91**, 1997, 342.
- [344] 3-hexen-1-ol, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1005932.html> [dostęp: 07.07.2017].
- [345] L.A. Saudan, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 2007, 1309.
- [346] M. Endou, Patent WO 2014156781 A1, 2014.
- [347] amber carbinol, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1007661.html> [dostęp: 07.07.2017].
- [348] R.M. Boden, L. Dekker, F.L. Schmitt, A.G. Van Loveren, Patent US 4287084, 1981.
- [349] R.M. Boden, Patent US 4321255, 1982.
- [350] R.M. Boden, Patent EP 0047572 A1, 1982.
- [351] R.M. Boden, Patent EP 0047572 B1, 1982.

- [352] (Z)-woody amylene, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1033712.html> [dostęp: 07.07.2017].
- [353] R.M. Boden, L. Dekker, F.L. Schmitt, A.G. Van Loveren, J.H. Geiger, Patent EP 0042734 A2, 1981.
- [354] R.M. Boden, L. Dekker, F.L. Schmitt, A.G. Van Loveren, J.H. Geiger, Patent EP 0042734 A3, 1981.
- [355] M.M.W. Etschmann, W. Bluemke, D. Sell, J. Schrader, Appl. Microbiol. Biotechnol, 59, 2002, 1.
- [356] R.B. Velasco, J.H.G. Gil, C.M.P. García, D.L.R. Durango, Vitae, Revista De La Facultad De Química Farmacéutica, **17**, 2010, 272.
- [357] Phenethyl alcohol, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1010052.html> [dostęp: 06.07.2017].
- [358] P.R. Blum, Patent US 4894467, 1986.
- [359] T.F. Wood, Patent US 3579593, 1971.
- [360] G. Frater, U. Miiller, P. Kraft, Helvetica Chimica Acta, **82**, 1999, 1656.
- [361] L.G. Heeringa, M.G.J. Beets, Paten US 3360530, 1967.
- [362] Musk gx 100%, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1104661.html> [dostęp: 12.07.2017].
- [363] R.L. Cobb, Patent US US5034562, 1991.
- [364] M.A. Sprecker, E.T. Theimer, Patent EP 0004914 A1, 1979.
- [365] M.A. Sprecker, E.T. Theimer, Patent EP 0004914 B1, 1979.
- [366] M.A. Sprecker, E.T. Theimer, Patent US 4162256.
- [367] isoambrettolide, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1026271.html> [dostęp: 12.07.2017].
- [368] B.D. Mookherjee, W.I. Taylor, Patent US 3681395, 1972.
- [369] omega-pentadecalactone, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1004211.html> [dostęp: 12.07.2017].
- [370] R. Hopp, K. Bauer, Patent US 3856815, 1971.
- [371] S. Lambrecht, W. Marks, H.J. Topp, N. Richter, W. Kuhn, Patent US 2005/0085536 A1, 2005.
- [372] S. Lambrecht, W. Marks, H.J. Topp, N. Richter, W. Kuhn, Patent US 7098347 B2, 2006.
- [373] P. Esser, O. Koch, W. Marks, J. Klein, Patent US 20040030194 A1, 2004.
- [374] W. Kuhn, O. Koch, H.U. Funk, G. Senft, Patent US 6914109 B2, 2005.,
- [375] ethylene brassylate, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1002472.html> [dostęp: 12.07.2017].
- [376] J. Cahill, H.G. Rodenberg, Patent US 4709058, 1987.
- [377] musk amberol, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1016851.html> [dostęp: 12.07.2017].
- [378] K. Itakura, K. Yamamoto, M. Yagi, A. Amano, Patent EP 0955285A1, 1999.

- [379] K. Itakura, K. Yamamoto, M. Yagi, A. Amano, Patent EP 0955285B1, 2001.
- [380] M. Yagi, K. Itakura, K. Yamamoto, A. Amano, Patent US 6169211 B1, 2001.
- [381] C. Chapuis, *Helvetica Chimica Acta*, **95**, 2012, 1479.
- [382] C. Chapuis, *Perfumer & Flavorist*, **36**, 2011, 36.
- [383] R. Wienstein, Proceedings of the IFEAT International Conference in Amelia Island, Florida, USA, October/November 2000, 215.
- [384] Methyl dihydrojasmonate, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1015272.html> [dostęp: 07.07.2017].
- [385] E. Domole, Patent US 3158644, 1961.
- [386] A. Firmenich, R. Firmenich, G. Firmenich, R.E. Firmenich, Patent GB 907431, 1962.
- [387] A. Boix Camps, *Perfumer & Flavorist*, 32, 2007, 40.
- [388] D.A. Dobbs, K.P.M. Vanhessche, E. Brazi, V. Rautenstrauch, J.Y. Lenoir, J.P. Genet, J. Wiles, S.H. Bergens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2000, 1992.
- [389] V. Rautenstrauch, K.P.M. Vanhessche, J.P. Genet, J.Y. Lenoir, Patent US 5874600, 1999.
- [390] V. Rautenstrauch, J.J. Riedhauser, Patent WO 96/00206, 1996.
- [391] V. Rautenstrauch, J.J. Riedhauser, Patent US 5728866, 1998.
- [392] T. Yamada, H. Fujisawa, H. Tanaka, Patent EP 0399788A2, 1990.
- [393] T. Yamada, H. Fujisawa, Patent EP 0612715A2, 1990.
- [394] T. Yamada, H. Fujisawa, H. Tanaka, Patent US 5372994, 1994.
- [395] W. Schwab, *Molecules*, **18**, 2013, 6936.
- [396] D. Rowe, Proceedings of the IFEAT International Conference in Lisbon, Portugal, October 2004, 216.
- [397] Strawberry furanone, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1000931.html> [dostęp: 31.05.2014].
- [398] L. Re, G. Ohloff, Patent US 3728397, 1973.
- [399] L. Re, G. Ohloff, Patent US 3576014, 1971.
- [400] F. Naef, R. Decorzant, Patent US 7321067 B2, 2008.
- [401] O. Andrey, Patent US 8129570 B2, 2012.

Streszczenie

W niniejszej monografii zostały opisane tylko najbardziej interesujące przykłady technologii wybranych związków zapachowych. Liczba substancji tego typu, zarówno pochodzenia naturalnego, jak i syntetycznego, wynosi prawie 3000. Skupiono się przede wszystkim na przemysłowych metodach otrzymywania syntetycznych związków zapachowych, należących do związków monoterpenoidowych, które wśród wszystkich stosowanych aromatów należą do grupy połączeń chemicznych wytwarzanych w znacznych ilościach w porównaniu z innymi. Omówiono zatem przemysłowe metody otrzymywania: cytralu, l-mentolu, linalolu, cytronelolu, geraniolu, ale także związków otrzymanych w oparciu o związki monoterpenoidowe (tlenek różany czy też chociażby Iso E-Super®). Oprócz wspomnianych związków monoterpenoidowych zaprezentowano metody produkcji innych bardzo ważnych aromatów, których wielkość produkcji jest porównywalna z l-mentolem, a mianowicie waniliny i jej homologu, czyli etylowaniliny. Przedstawiono ponadto przemysłowe metody otrzymywania substancji zapachowych, które może i nie są produkowane na skalę porównywalną z poprzednimi, jednak ich znaczenie w przemyśle perfumeryjnym i spożywczym jest nie mniej istotne. W przypadku wszystkich opisanych w monografii technologii, służących do otrzymywania syntetycznych substancji aromatycznych, starano się przedstawić różne warianty metod ich wytwarzania (zależnie od producenta). Dodatkowo, jako ciekawostkę, zaprezentowano przykładowe chromatogramy z analizy GC-FID dla niektórych opisywanych połączeń chemicznych.

Technologies of obtaining selected aroma compounds

Abstract

This monograph describes exclusively the most interesting examples of technologies of selected aroma compounds. The number of substances of this type, both of the natural and synthetic origin reaches almost 3000. This work is mainly focused on industrial methods for obtaining synthetic aroma compounds that belong to monoterpenoid compounds, that among all used aromas are part of the chemical combinations group produced in large quantities in comparison to other compounds. Therefore, there have been discussed industrial methods for obtaining: citral, l-menthol, linalool, citronellol, geraniol, as well as compounds obtained on the basis of monoterpenoid compounds (rose oxide or even Iso E-Super®). In addition to the above mentioned monoterpenoid compounds, there have been presented production methods of other very important aromas, which quantity of production is comparable to the production of l-menthol, namely vanillin and its homologue, i.e. ethylvanillin. Moreover, there have been presented industrial methods for obtaining aroma substances that may not be produced in a scale comparable to the previous productions, yet their importance in the fragrance and food industries is not of less value. For every technology described in this monograph that is used to obtain aroma synthetic substances, it was taken effort to present different variants of methods of its production (depending on the producer). Additionally, to be an interesting fact, the GC-FID analysis chromatograms for some described chemical compounds were presented.

Technologien des Erhalts der gewählten Geruchsverbindungen

Zusammenfassung

In dieser Monographie wurden nur interessantesten Beispiele der Technologie der gewählten Geruchsverbindungen beschrieben. Die Zahl der Substanzen dieses Typs, sowohl der natürlichen als auch der synthetischen Herkunft beträgt fast 3000. Man hat sich vor allem auf den Industriemethoden des Erhalts der synthetischen Geruchsverbindungen konzentriert, die zu den monoterpenoidischen Verbindungen gehören, die unter allen verwendeten Aromata zu der Gruppe der chemischen Verbindungen gehören, die in bedeutenden Mengen im Vergleich mit den anderen erzeugt werden. Es wurden also Industriemethoden des Erhalts: Zitral, l-Menthols, Linalools, Zitronellols, Geraniols, aber auch der Verbindungen, die in Anlehnung an monoterpenoidische Verbindungen (Rosenoxid oder wenigstens Iso E-Super®) erhalten werden. Außer der oben erwähnten monoterpenoidischen Verbindungen wurden die Methoden der Produktion der anderen sehr wichtigen Aromata präsentiert, deren Größe der Produktion mit z l-Menthol vergleichbar ist und nämlich Vanillin und ihr Homolog, also Äthylvanillin. Es wurden außerdem die Industriemethoden der Erhalts der Geruchssubstanzen dargestellt, die zwar nicht in der vergleichbaren Skala mit den vorherigen Substanzen hergestellt werden, aber ihre Bedeutung in der Parfümindustrie und Lebensmittelindustrie nicht weniger wesentlich ist. Im Fall aller in der Monographie beschriebenen Technologien, die zum Erhalt der synthetischen Aromasubstanzen dienen, hat man versucht, verschiedene Varianten der Methoden ihrer Erzeugung (abhängig vom Hersteller), darzustellen. Zusätzlich als Merkwürdigkeit wurden beispielhaften Chromatogramme aus der Analyse GC-FID für manche beschriebene chemische Verbindungen präsentiert.