

И. Н. БРАТУС



ХИМИЯ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

**Допущено Министерством пищевой промышленности
в качестве учебника для техникумов
пищевой промышленности**

**Москва
«Пищевая промышленность»
1979**

35.68

Б87

УДК 668.52/668.548.2.54(75)

Братус И. Н.

Б87 Химия душистых веществ. — М.: Пищевая промышленность, 1979. — 304 с.

В пер. 85 к.

В книге изложены основы химии душистых веществ. Приведены сведения о классификации, строении, свойствах, современных способах получения и применения душистых веществ, а также сведения о важнейших источниках сырья и методах получения полупродуктов синтеза душистых веществ.

Освещены перспективные пути синтеза некоторых известных душистых веществ. Приведены сведения о некоторых новых душистых веществах.

Б	<u>31704—007</u>		35.68
	044(01)—79	07—79 2905000000	6П7.9

Рецензенты: **Н. М. Серебрякова** (Калужский техникум пищевой промышленности), инж., **Л. В. Воскресенская** (В/О «Союзпарфюмерпром»)

**ИННА НИКОЛАЕВНА БРАТУС
ХИМИЯ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ**

Редактор **И. Н. Кобчикова**
Художник **А. Н. Григорьев**
Художественный редактор **С. Р. Нак**
Технический редактор **Г. Г. Хачкевич**
Корректор **З. В. Коршунова**

ИБ № 199

Сдано в набор 6.02.79. Подписано в печать 11.06.79. Т-10641.
Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 2. Литературная гарнитура.
Высокая печать. Объем 19 л. л. Уч.-изд. л. 20,76. Тираж 3500 экз.
Заказ 104. Цена 85 коп.

Издательство «Пищевая промышленность»,
113035, Москва, М-35, 1-й Кадашевский пер., 12.

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.

© Издательство «Пищевая
промышленность», 1979 г.

ВВЕДЕНИЕ

Химия натуральных и синтетических душистых веществ — это наука об органических соединениях, которые обладают в основном приятными запахами.

Главной задачей предмета является детальное ознакомление будущих специалистов промышленности душистых веществ с современным состоянием и перспективными направлениями в области синтеза душистых веществ и промышленными методами их производства.

Основное содержание предмета составляют химия, промышленные методы получения, область применения, свойства, характеристика запаха душистых веществ, а также представления о зависимости между запахом и строением душистых веществ.

Материал в книге располагается по схеме, обычной для учебников по органической химии, все рассматриваемые вещества распределены по разделам в соответствии с их принадлежностью к различным классам органических соединений.

Для освоения лабораторных методов синтеза душистых веществ в учебник включены лабораторные работы, а для контроля за усвоением пройденного материала даны варианты контрольных работ.

Душистыми веществами называют органические соединения, обладающие характерным, чаще всего приятным запахом, очищенные до такой степени, чтобы примеси не искажали их запах, и применяемые в производстве парфюмерной, косметической и другой продукции.

В зависимости от способа получения душистые вещества условно разделяют на натуральные и синтетические.

К натуральным душистым веществам относят соединения, выделенные из природных продуктов физическими или химическими методами.

Следует отметить, что натуральными душистыми веществами иногда неверно называют сложные смеси веществ, получаемых переработкой продуктов природного происхождения: эфирные масла, настои, экстракты, вытяжки и др.

К синтетическим душистым веществам относят соединения, полученные из природного или химического сырья путем химических преобразований исходных веществ.

В общем случае синтетические душистые вещества получают полным или частичным синтезом из химического или природного

сырья, а натуральные душистые вещества выделением из природного сырья.

Например, цитраль, выделенный из лемонграссового масла дистилляцией или через бисульфитное соединение, считается натуральным душистым веществом, а цитраль, полученный из линалоола, содержащегося в кориандровом масле (частичным синтезом), или из ацетилену, ацетона и изопрена (полным синтезом), является синтетическим душистым веществом.

Натуральные и синтетические душистые вещества наряду с эфирными маслами, экстрактами, настоями и другими сложными смесями природного происхождения применяют в производстве парфюмерных изделий, отдушек для туалетного мыла, косметических продуктов и синтетических моющих средств, пищевых ароматизаторов. На долю синтетических душистых веществ приходится более 80% от общего расхода сырья в производстве указанных выше изделий.

Различия между синтетическими и натуральными душистыми веществами при одинаковом содержании основного вещества заключается в разных тончайших оттенках запаха, которые зависят от характера примесей, сопутствующих веществу.

Как правило, в производстве синтетических душистых веществ полным синтезом стоимость сырья ниже, чем стоимость натурального сырья.

К душистым веществам в зависимости от их назначения предъявляются определенные требования.

Душистое вещество ощущается органами обоняния лишь тогда, когда имеется определенная концентрация паров этого вещества в воздухе. Минимальные ощущаемые концентрации — пороговые концентрации для душистых веществ — колеблются в пределах 10^{-5} — 10^{-12} на 50 мл воздуха. Для восприятия запаха необходимо, чтобы испарение компонентов, входящих в композицию, а также отдушку, происходило более или менее равномерно, что достигается благодаря применению фиксаторов.

Душистые вещества должны быть физиологически совместимы с организмом человека, а также устойчивы к действию света, воздуха, веществ, с которыми их смешивают для получения композиций или отдушек, а также сред, в которые их вносят, они не должны нарушать однородности смесей, приготовленных для использования.

Эффективность душистых веществ определяется силой запаха.

Синтетические и натуральные душистые вещества, вводимые в парфюмерные композиции, должны способствовать стойкости запаха парфюмерных изделий, под которой понимают продолжительность ясно ощущаемого запаха с сохранением букета композиции. Не менее важны требования к способам получения, очистки, хранения самих душистых веществ.

В настоящее время насчитывается более 900 душистых веществ и 110 эфирных масел, а также большое количество балзамов, секретов желез животных.

Применение душистых веществ в виде природных сложных смесей известно с давних времен, когда некоторые бальзамы, например ладан, использовались в культовых обрядах для умащения жрецов, фараонов во время религиозных служб. Использование ароматических средств во время богослужений имело место и в последующие времена. Может быть поэтому слово «парфюм» (парфюмерия) составлено из двух латинских слов «пер фумум», что означает «через жертвенный запах».

Рецептуры духов, содержащие мускус, амбру, цивет, приводились в папирусах, найденных в Египте (1500 лет до нашей эры). Из Египта через Малую Азию сведения о душистых веществах распространились в Древнюю Грецию и Рим, где парфюмерия достигла особого расцвета, но была почти забыта с упадком Римской империи. У галлов особенно ценился дубовый мох, а также росный ладан и мирра. Среди душистых веществ, которые применялись для составления сложных смесей для бальзамирования, обнаружено лавандовое масло. Предполагается, что выделение душистых веществ дистилляцией было известно в VIII—X вв., в XIII в. в Европе было известно розовое масло, в XIV в. — шалфейное, санталовое и некоторые другие масла. До XII в. существовало представление об эфирных маслах как однородных продуктах, но с примесями других веществ. Первые душистые вещества класса терпенов были выделены из эфирных масел и нашли применение в XIII в. В XV в. душистые композиции становятся непременным атрибутом роскоши у правящих классов во многих странах.

Началом промышленного освоения методов получения синтетических душистых веществ считается промышленный синтез ванилина, осуществленный в 1875 г. в Германии, хотя некоторые сложные эфиры в промышленном масштабе получали и раньше.

Развитие промышленности душистых веществ происходило одновременно с развитием производства эфирных масел, что в значительной мере способствовало становлению промышленности синтетических душистых веществ.

Современная парфюмерно-косметическая промышленность быстрым темпам своего развития в значительной мере обязана наличию большого количества синтетических душистых веществ, выпуск которых в последние годы значительно возрос. В таких странах, как США и Япония, выпуск синтетических и натуральных душистых веществ достигает нескольких тысяч тонн в год.

В дореволюционной России промышленности синтетических душистых веществ не было, начало ее возникновения относится к 1925—1927 гг., когда было организовано производство терпинеола, а также некоторых сложных эфиров. К 1935 г. было создано производство основных синтетических душистых веществ, таких как цитраль, ионон, линалоилацетат, жасминальдегид, кумарин, мускус амбровый, ванилин, гелиотропин и др. В 1940 г. выпуск синтетических душистых веществ составлял свыше 600 т в год и включал более 70 наименований. Этот успех стал возможным

благодаря плодотворным разработкам методов синтеза душистых веществ вначале силами лабораторий при заводах, а с 1946 г. — Всесоюзным научно-исследовательским институтом синтетических и натуральных душистых веществ (ВНИИСНДВ) и позднее его Калужским филиалом. В работах по созданию оригинальных методов синтеза принимали участие выдающиеся ученые нашей страны академики П. П. Шорыгин, С. С. Наметкин, А. Е. Фаворский, В. М. Родионов, А. Н. Несмеянов, профессора Л. Я. Брюсова, В. Н. Белов и др.

С пуском и развитием крупнейшего комбината синтетических душистых веществ в Калуге производство синтетических душистых веществ в стране почти в 10 раз превысило уровень 1940 г., что составило в 1976 г. около 6 тыс. т (более 200 наименований).

В настоящее время целый ряд душистых веществ экспортируется в зарубежные страны.

Отечественная парфюмерно-косметическая промышленность, имея базу в виде мощной промышленности душистых веществ, вырабатывает самую дешевую в мире продукцию, доступную для всех советских людей.

Промышленность душистых веществ является промышленностью тонкого органического синтеза, к которой также относятся производство лекарственных веществ, витаминов, органических реактивов, полупродуктов, красителей и др.

Развитие химии душистых веществ тесно взаимосвязано с развитием органической химии вообще и ее разделами, относящимися к получению продуктов тонкого органического синтеза.

Получение новых продуктов тонкого органического синтеза постоянно вызывает изменения не только в методах синтеза душистых веществ, но и в их промышленном производстве. Некоторые полупродукты и конечные продукты основного и тонкого органического синтеза являются полупродуктами и сырьем в синтезе душистых веществ. В свою очередь ряд душистых веществ применяется в качестве исходного сырья для тонкого органического синтеза, также находит применение в других отраслях народного хозяйства. Так, в медицинской промышленности используют ванилин, обенин, ментол, метилсалицилат, псевдоионон. В металлообрабатывающей промышленности при никелировании используют кумарин, в качестве пластификаторов для целлюлезных лаков применяют бензилбензоат, в качестве теплоносителя — дифенилоксид, в полиграфической отрасли находит применение терпинеол.

Основываясь на ленинском указании «двинуть химическую промышленность»*, партия и Советское правительство неуклонно заботятся о развитии этой важнейшей отрасли.

В программе Коммунистической партии Советского Союза, принятой XXII съездом, говорится, что одной из крупнейших задач является «всемерное развитие химической промышлен-

* Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 42, с. 122.

ности, полное использование во всех отраслях народного хозяйства достижений современной химии, в огромной степени расширяющей возможности роста народного богатства, выпуска новых, более совершенных и дешевых средств производства и предметов народного потребления*.

Основные направления развития народного хозяйства на 1976—1980 гг., принятые XXV съездом Коммунистической партии Советского Союза, предусматривают увеличение производства продукции химической и нефтехимической промышленности, обеспечение максимального удовлетворения потребностей народного хозяйства в продукции малотоннажной химии. Намечено расширение производства, улучшение ассортимента и качества изделий бытовой химии. Одновременно намечено более полно удовлетворять спрос населения на предметы культурно-бытового и хозяйственного назначения.

Благодаря дальнейшему развитию химической промышленности в СССР производство синтетических душистых веществ в 1976—1980 гг. увеличится на 50% по сравнению с 1975 г.

* Программа Коммунистической партии Советского Союза. М., 1972, с. 70.

Глава I

ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ О ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ

В процессе развития химии душистых веществ классификация их предлагалась в виде нескольких систем, в основе которых было сходство запаха, общность источников получения или назначения душистого вещества. В настоящее время в литературе в основном принята классификация душистых веществ в соответствии с общепринятой систематикой органических соединений, основой которой является строение молекулы, наличие и порядок размещения в молекуле функциональных групп. Такая классификация позволяет рассматривать свойства душистых веществ и способы их синтеза во взаимосвязи с конкретными классами органических соединений. Кроме того, эта классификация делает возможным изучение и объяснение взаимосвязи силы, характера и направления запаха со строением молекулы душистого вещества.

До сего времени не существует научного объяснения наличия того или иного запаха у отдельных душистых веществ. Известно, что многие вещества совершенно различного состава и химического строения имеют близкое направление запаха и что вещества одинакового состава, но различного строения могут иметь разный запах.

Трудность решения вопроса о связи между строением вещества и его запахом в значительной мере связана с отсутствием точных критериев для оценки силы, качества и характера запаха. В отличие от цвета и тепла, воспринимаемых органами чувств и измеряемых физическими методами, запах, так же как и вкус, определяется только субъективно. Запах характеризуется качественной стороной — направлением и оттенком, а также количественной стороной — интенсивностью, или, как принято называть, силой запаха.

Сила запаха душистых веществ определенным образом зависит от их летучести. Несмотря на отсутствие четкой зависимости между строением и запахом душистых веществ, все же установлены некоторые правила и закономерности.

Запах вещества в значительной степени зависит от строения углеродного скелета его молекулы. Наличие двойных связей в молекуле сильно влияет на качество запаха. Душистые вещества с углеродной цепью нормального строения отличаются по запаху от аналогичных соединений с разветвленной цепью углеродных атомов, особенно сильно сказывается наличие третичных атомов углерода.

Наличие и положение в молекуле душистого вещества функциональной группы также влияет на направление и силу запаха его. Введение гидроксильной группы часто ослабляет силу запаха соединения, а этерификация этой группы восстанавливает силу запаха. Особенно влияет на запах наличие карбонильной группы $>C=O$.

Увеличение числа углеродных атомов выше определенного предела ведет к ослаблению и исчезновению запаха. Запах циклических соединений усиливается при введении одного гетероатома. Присутствие двух одинаковых функциональных групп часто ведет к ослаблению запаха. Существенно сказываются на силе и характере запаха различные формы изомерии молекул душистых веществ.

Для синтеза душистых веществ применяется разнообразное сырье. Душистые вещества, получаемые в несколько химических (и технологических) стадий, требуют большего ассортимента и количества исходных веществ для выпуска единицы продукции.

Расход сырья (в кг) на 1 кг продукции, или материалоемкость, в производстве синтетических душистых веществ колеблется в широких пределах — от килограммов до десятков килограммов — и зависит как от указанного выше количества стадий процесса, так и от необходимого по сравнению с теоретическим избытка реагентов, устанавливаемого экспериментальным путем при разработке метода получения вещества.

Основным сырьем обычно считают то сырье, из которого строится молекула синтезируемого вещества, а вспомогательным — сырье, которое не участвует в основных реакциях синтеза, но вступает в одновременно протекающие вспомогательные реакции, либо используется без изменения химического состава.

Например, уксусный ангидрид при реакции нитрования в синтезе мускуса амбрового применяется как вспомогательное сырье. Он реагирует с образующейся в этом процессе водой, выведение которой способствует более успешному протеканию реакции. Другой пример — для промывок продуктов реакции от кислот применяют растворы карбонатов щелочных металлов.

Для создания большей разницы плотностей промываемых продуктов реакции и промывных вод применяют насыщенные растворы, например поваренной соли, которая в таких случаях является вспомогательным сырьем. Вспомогательным сырьем могут служить и некоторые газы, например азот при гидрировании или воздух для удаления дурнопахнущих примесей при операции, называемой «отдувкой».

В качестве основного сырья для синтеза душистых веществ в значительных количествах применяют эфирные масла, краткие сведения о наиболее широко применяемых из них приведены в табл. I.

Для синтеза душистых веществ широко используются также продукты переработки нефти и каменного угля: бензол, толуол,

Таблица 1

Масла	Вещества		
	используемые		получаемые
	название	содержание, %	
Анисовое	Анетол	80	Обепин
Базликовое	Эвгенол	До 82	Эвгенол
Кориандровое	Линалоол	Не менее 65	Линалоол, его ацетат, ионы, цитронеллол и др.
Лемонграссовое	Цитраль	До 75	То же
Мускатного шалфея	Линалил-ацетат	Не менее 63	Линалилацетат
Лавандовое	То же	38	То же
Мятное	Ментол	50	Ментол
Терпентинное масло (скипидар)	Пинены	70—92	Терпинеол, его эфиры, цитраль, продукты на основе цитрала
Фенхелевое	Анетол	60	Обепин
Цитронелловое	Цитронел-лаль	Не менее 35	Гидроксицитронеллаль
	Гераниол	Не менее 35	Цитронеллол

фенол, крезолы, галогенпроизводные (хлорбензол, хлористый бензил, хлороформ и др.), синтетические спирты, карбоновые кислоты жирного и ароматического ряда и другие, а также продукты лесохимической промышленности — скипидар, канифоль и др. Эти вещества чаще всего являются основным сырьем. Ряд соединений используется в качестве растворителей. Неорганические соединения — кислоты, щелочи, окислы металлов, основания, соли, газы и т. п. — в основном служат вспомогательным сырьем.

Для получения одного и того же душистого вещества часто можно использовать несколько способов. Выбор метода синтеза основывается на целом ряде условий, главным из которых является доступность и дешевизна сырья, небольшой его расход, простота технологического процесса, обеспечение лучшего качества выпускаемого продукта, отсутствие вредных отходов и выбросов в атмосферу. Не менее важную роль при выборе метода играет несложность аппаратного оформления процесса, простота способов утилизации или ликвидации отходов производства, особенно важен вопрос о трудовых затратах наряду с обеспечением нормативных требований по созданию безопасных условий труда работающих. В выборе метода синтеза решающими являются требования по охране окружающей среды.

В виду того что синтетические душистые вещества относятся к самым разнообразным классам органических соединений, процессы синтеза душистых веществ весьма разнообразны. Наряду с классическими методами синтеза отдельных душистых веществ в ряде случаев требуются специальные, иногда очень сложные методы.

К основным процессам получения синтетических душистых веществ относятся такие общие методы синтеза, как окисление, восстановление, гидрирование, этерификация, алкоголиз (переэтерификация), нитрование, конденсация, алкилирование, гидрогалогенирование, гидратация, дегидратация, изомеризация и др.

В связи с определенными требованиями, предъявляемыми к конечным продуктам, например, к их чистоте, контролируемой физико-химическими методами, а также к качеству запаха, контролируемому органолептически, требования к исходному сырью и полупродуктам, получаемым в процессе синтеза, очень высоки. Чаще всего ухудшение парфюмерных качеств конечного продукта наблюдается из-за содержания в исходном сырье примесей. Особенно часто это происходит при использовании в качестве исходного сырья эфирных масел, в которых состав примесей зависит от условий произрастания культуры или метода извлечения эфирного масла.

Среди значительного числа синтетических и натуральных душистых веществ, выпускаемых отечественной промышленностью, можно выделить ряд продуктов, имеющих особо важное значение и выпускаемых в больших количествах.

Исходя из количества и номенклатуры, выпуск душистых веществ в СССР в настоящее время распределяется следующим образом (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Душистые вещества	Выпуск душистых веществ в 1976 г.	
	т	%
Простые и сложные эфиры	2597	43,4
Спирты	1778	29,8
Альдегиды и ацетали	1208	20,2
Кетоны и лактоны	287	4,8
Прочие	110	1,8
Всего синтетических душистых веществ	5980	100,0

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что самая большая часть из выпускаемых душистых веществ приходится на простые и сложные эфиры, следующее место занимают спирты, альдегиды и ацетали.

Душистые вещества в индивидуальном виде, как правило, применения не находят (исключение составляют ванилин и ментол), из них получают сложные смеси: парфюмерные композиции, средства для ароматизации мыла и косметических продуктов, называемые отдушками, а также пищевые ароматизаторы.

Парфюмерные композиции представляют собой сложные смеси, их готовят смешиванием душистых веществ, эфирных масел, экстрактов. При разбавлении композиций этиловым спиртом получают духи, а водно-спиртовым раствором — одеколоны.

Содержание композиций в духах гораздо больше, чем в одеколоне.

Отдушками для мыла и косметических изделий называются сложные смеси душистых веществ, эфирных масел и экстрактов, применяемые для ароматизации туалетного мыла и косметических изделий.

Пищевые ароматизаторы и фруктово-ягодные эссенции представляют собой спиртовые растворы душистых веществ, экстрактов плодов и ягод.

Они применяются для придания пищевым продуктам вкуса и аромата.

К основным душистым веществам можно отнести ионон, иралию, цитронеллол, линалилацетат, гидроксицитронеллаль, гелиотропин, метилантранилат, ванилин, терпинеол и его ацетат, мускус амбровый, бензиловый спирт и его ацетат, фенилэтиловый спирт, изоамилсалицилат, дифенилоксид, изоэвгенол, этиллауринат, ментол, обепин, сложные эфиры, санталидол и др.

Глава 2

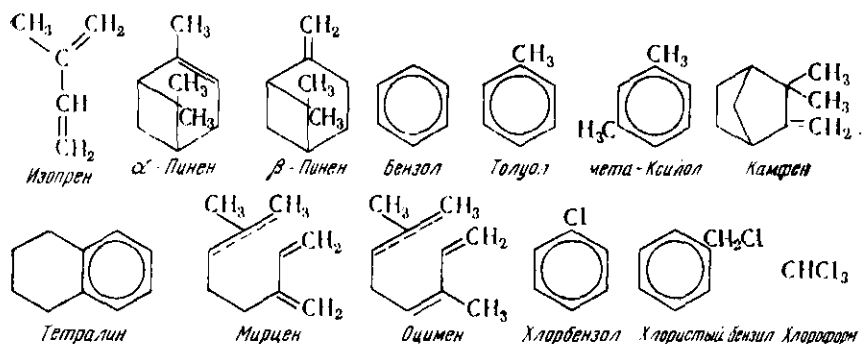
УГЛЕВОДОРОДЫ

УГЛЕВОДОРОДЫ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И РАСТВОРИТЕЛИ

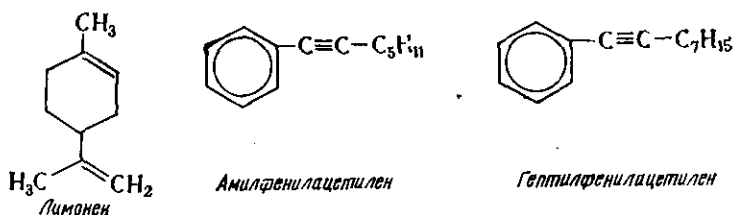
Углеводородами называют органические соединения, в состав молекулы которых входят атомы лишь двух элементов — углерода и водорода. Как правило, углеводороды не имеют приятного запаха.

Углеводороды находят применение в синтезе душистых веществ в качестве сырья (основного или вспомогательного) и как растворители при проведении реакций, а также при экстракциях, перекристаллизациях и т. п.

В производстве душистых веществ в качестве сырья применяются непредельные углеводороды (тетраметилэтилен, α -олефины, изопрен и др.) ароматические углеводороды (бензол, толуол, *мета*-ксилол, тетралин) и особенно терпеновые углеводороды (пинены, камфен, мирцен, оцимен и др.). В качестве сырья и растворителей используются также некоторые галоидпроизводные углеводородов, такие как хлористый бензил, хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол и т. п.



Следует отметить, что из класса углеводородов в качестве душистых веществ находит некоторое применение лимонен и имеются сведения об использовании амилфенилацетилена и гептилфенилацетилена, обладающих приятным запахом.



ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ О ТЕРПЕНАХ

Терпены — весьма распространенные в природе органические соединения общей формулы $(C_5H_8)_n$, где $n=2; 3; 4$ и т. д. Обычно терпены рассматривают как соединения, построенные из звеньев изопрена — 2-метилбутадиена-1,3, имеющего формулу C_5H_8 . По числу изопреновых звеньев терпены разделяют на несколько рядов; наиболее важными для производства душистых веществ являются монотерпены $(C_5H_8)_2$, сесквитерпены $(C_5H_8)_3$ и дитерпены $(C_5H_8)_4$. Каждый ряд подразделяется на ациклические терпены, имеющие открытую цепь углеродных атомов и несколько двойных связей (мирцен, оцимен), и алициклические терпены, содержащие одно или несколько колец углеродных атомов. По числу колец терпены $(C_5H_8)_2$ делятся на моноциклические, содержащие одно, обычно шестичленное, кольцо и имеющие две двойные связи (лимонен, фелландрен), а также бициклические, содержащие два кольца и одну двойную связь (пинены, карены, камфен).

Терпены образуют разнообразные производные: спирты, альдегиды, кетоны, окиси, перекиси, галоидпроизводные и др. Производные терпенов часто называют терпеноидными соединениями. Почти все природные терпены и терпеноидные соединения обла-

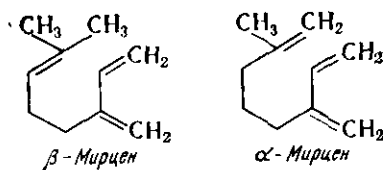
дают оптической активностью. Терпены весьма реакционноспособны, легко окисляются на воздухе, особенно на свету, в присутствии кислот легко изомеризуются и полимеризуются, легко присоединяют водород, органические кислоты, воду, галогены. Присутствие терпенов и их кислородсодержащих производных является основной причиной запаха цветов, листьев, хвои.

Терпены и их производные входят в состав различных эфирных масел из цветов, плодов, листьев и других частей растений; особенно богаты терпенами хвойные породы деревьев. Из природного эфирномасличного сырья терпены и терпеноиды выделяют ректификацией, перегонкой с острым паром, вымораживанием, экстракцией или комбинированными методами.

Для производства душистых веществ широко применяют эфирные масла, содержащие терпеновые углеводороды и их производные.

АЦИКЛИЧЕСКИЕ ТЕРПЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ: МИРЦЕН И ОЦИМЕН

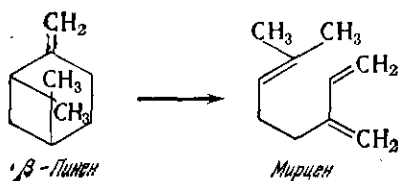
Мирцен, $C_{10}H_{16}$, м. м. 136,23, известен в виде двух изомеров: α -мирцен (2-метил-6-метиленоктадиен-1,7), β -мирцен (2-метил-6-метиленоктадиен-2,7).



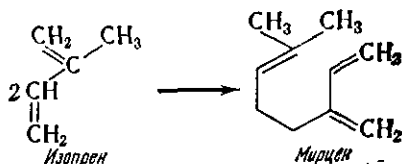
α -Мирцен мало изучен; β -мирцен имеет температуру кипения $t_{\text{кип}} 168^\circ\text{C}$ и показатель преломления $n_D^{20} 1,4650$. Мирцен главным образом в виде β -формы встречается в ряде эфирных масел: байевом, вербеновом, багульника, хмеля, лемонграссовом, масле плодов амурского и японского бархатного дерева, в скипидаре.

Мирцен, выпускаемый промышленностью, представляет собой светло-желтую жидкость с содержанием 85% основного вещества. Он применяется в синтезе душистых веществ: мирцелида, мирценаля, нерола, гераниола, линалоола и др.

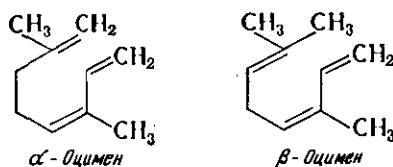
В промышленности мирцен получают пиролизом содержащегося в скипидаре β -пинена при температуре $600\text{—}700^\circ\text{C}$



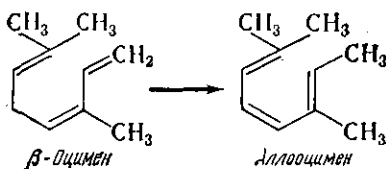
Большое значение приобретает синтез мирцена димеризацией изопрена в присутствии комплексных катализаторов.



Оцимен, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, м.м. 136,23, представляет собой смесь двух изомеров: α -оцимена (2,6-диметилотриена-1,5,7) и β -оцимена (2,6-диметилотриена-2,5,7)



Оцимен имеет температуру кипения $176\text{--}178^\circ\text{C}$ (с изомеризацией), n_D^{20} 1,4860, представляет собой подвижную, бесцветную жидкость с довольно приятным запахом. Оцимен нестойк, при соприкосновении с воздухом легко окисляется, при нагревании изомеризуется в аллооцимен (2,6-диметилотриен-2,4,6)



В природе оцимен встречается в ряде эфирных масел, из которых его можно выделить вакуум-перегонкой. В промышленности оцимен получают в качестве побочного продукта при пиролизе α -пинена в аллооцимен в синтезе эленола.

Оцимен также можно получить линейной димеризацией изопрена в присутствии соединений никеля и фенилфосфина $\text{C}_6\text{H}_5\text{—PH}_2$ или $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$.

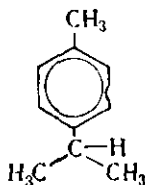
МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ ТЕРПЕНЫ

В промышленности натуральных и синтетических душистых веществ находят применение моноциклические терпены: лимонен (дипентен), α и β -пиронены, α -, β - и γ -терпинены, α - и β -фелландрены, терпинолен.

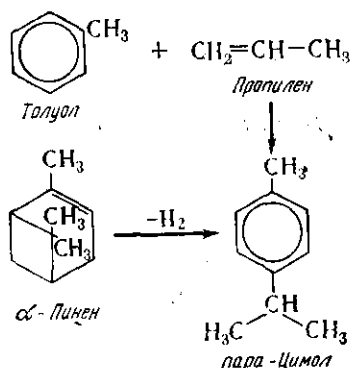
В данный раздел входят также сведения о *пара*-цимоле и ментане, которые не являются истинными терпенами, но они имеют большое значение для химии терпенов.

пара-Цимол

пара-Цимол (изопропилтолуол), $C_{10}H_{14}$, м. м. 134,21, $t_{кип} — 177,1^{\circ}C$, $n_D^{20} 1.4904$, является алкилароматическим углеводородом.

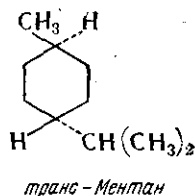
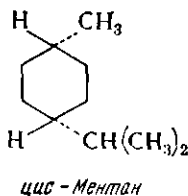
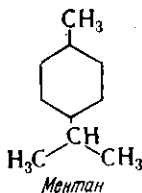


По сравнению с моноциклическими терпенами с аналогичным углеродным скелетом молекулы *пара*-цимола содержат на два атома водорода меньше. Поэтому упомянутые выше моноциклические терпены часто рассматриваются как дигидропроизводные *пара*-цимола. *пара*-Цимол содержится в тминном, кориандровом, анисовом, мускатного шалфея, эвкалиптовом эфирных маслах. Его можно получить алкилированием толуола пропиленом, а также пиролизом α -пинена



Ментан

Ментан (1-метил-4-изопропилциклогексан), $C_{10}H_{20}$, м. м. 140,26, известен в виде *цис*- и *транс*-формы



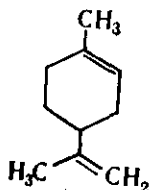
цис-Форма имеет $t_{\text{кип}} 168,5^\circ \text{C}$ $n_D^{20} 1,4515$, транс-форма — $t_{\text{кип}} 161^\circ \text{C}$, $n_D^{20} 1,4393$.

Ментан является как бы продуктом полного восстановления моноциклических терпенов, поэтому чаще всего при обозначении моноциклических терпенов их называют ментадиенами, т.е. ментанами, имеющими две двойные связи.

Ментан редко встречается в природных соединениях, он найден в масле из коры араукарии, интересным запахом не обладает.

Лимонен

Лимонен (1-метил-4-изопропенилциклогексен-1), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, м. м. 136,24, бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах лимона или апельсина, существует в виде стереоизомерных (+)-, (—)- или (±)-форм, свойства которых практически одинаковы.



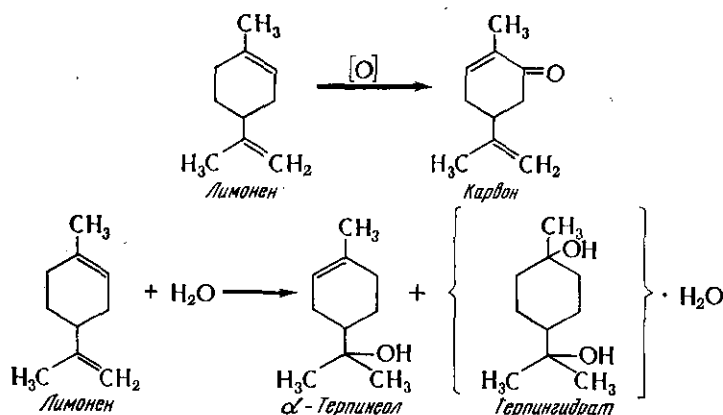
Ниже приведены константы изомерных форм лимонена

Изомерная форма	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}, ^\circ$
(+)-Лимонен	175,5—176	1,4743	+126,84
(—)-Лимонен	175,5—176,5	1,4713	—123,7
(±)-Лимонен (Рацемическая форма — дипентен)	175,5—176,5	1,4719	—

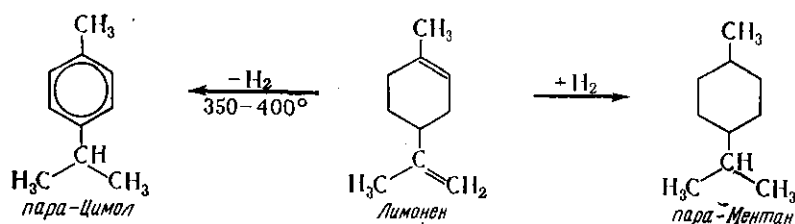
Лимонен широко распространен в природе, он содержится в целом ряде эфирных масел: цитронелловом, поручейника, тминном, лимонном, померанцевом и др., почти во всех скипидарах.

Лимонен нестойк и легко окисляется на воздухе, давая сложную смесь кислородсодержащих соединений и полимеров. Большой интерес для химии душистых веществ представляет реакция

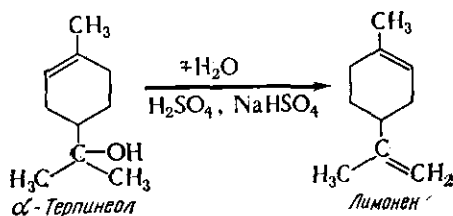
целенаправленного окисления лимонена (или дипентена) в карвон. В присутствии минеральных кислот лимонен присоединяет воду с образованием терпинеола и терпингидрата



Гидрирование лимонена на платиновых или палладиевых катализаторах приводит к образованию ментана, дегидрирование — пара-цимола



Парфюмерный лимонен выделяют из масел вакуум-перегонкой. Дегидратацией α -терпинеола нагреванием с бисульфатом натрия или спиртовым раствором серной кислоты получают синтетический рацемизованный (частично или полностью) лимонен, содержащий ряд примесей, ухудшающих запах.

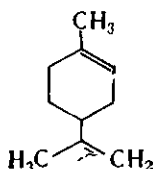


У самого лимонена в этих условиях изменяются оптические свойства, так как он рацемизируется с образованием дипентена.

Лимонен применяется в пищевой и парфюмерной промышленности, входит в состав искусственного лимонного масла.

Дипентен

Дипентен (1-метил-4-изопропенилциклогексен-1), $C_{10}H_{16}$, м. м. 136,23. В лесотехнической промышленности получают пиролизом α -пинена.

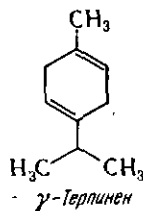
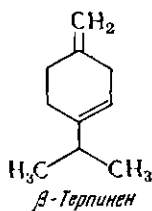
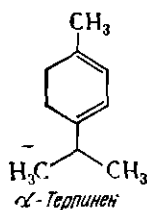


Дипентен служит в качестве исходного сырья для синтеза бергамилата.

Дипентен, выпускаемый промышленностью, представляет собой прозрачную, бесцветную жидкость с содержанием дипентена не менее 90%. Его получают вакуум-ректификацией технического дипентена — побочного продукта синтеза эленола.

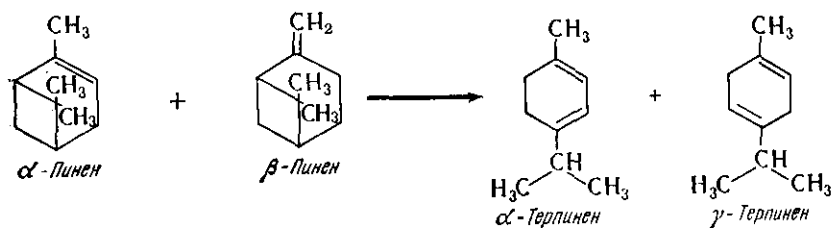
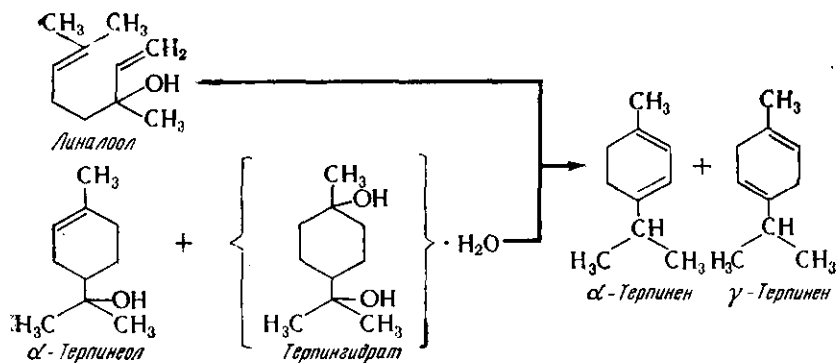
Терпинены

Терпинены, $C_{10}H_{16}$, м. м. 136,23. Существуют три изомерных терпинена: α -терпинен (*пара*-ментадиен-1,3), $t_{кип}$ 175° С, n_D^{20} 1,4783; β -терпинен [*пара*-ментадиен-1(7),3], $t_{кип}$ 174° С, n_D^{20} 1,4754; γ -терпинен (*пара*-ментадиен-1,4), $t_{кип}$ 183° С n_D^{20} 1,4753.



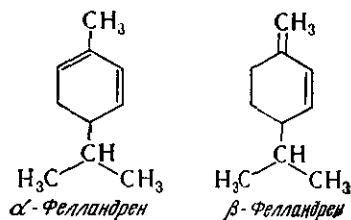
α - и γ -Терпинены найдены в кориандровом, укропном, майорановом эфирных маслах, скипидаре; β -терпинен очень неустойчив.

Смесь α - и γ -терпиненов образуется при действии кислот на линалоол, терпинеол или терпингидрат, при кислотной изомеризации α - и β -пиненов и в других реакциях терпенов.



Фелландрены

Фелландрены, $C_{10}H_{16}$, м. м. 136,23. Известны α -фелландрен и β -фелландрен

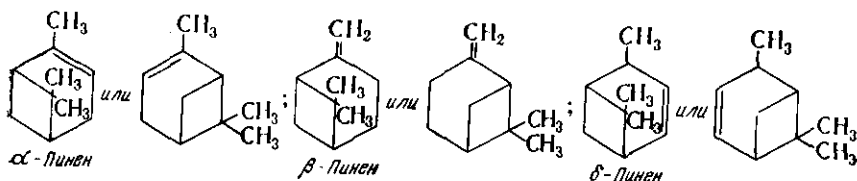


α -Фелландрен (*пара*-ментadiен-1,5), $t_{\text{кип}}$ 173—175° С; n_D^{20} 1,473—1,478; β -фелландрен (*пара*-ментadiен-1/7/,2), $t_{\text{кип}}$ 175—177° С, n_D^{20} 1,4788. Подобно лимонену, фелландрены существуют в виде (+)-, (—)- и ($\pm$)-форм. Это бесцветные жидкости, обладающие приятным запахом. Они легко окисляются на воздухе, содержатся в эвкалиптовом, фенхельном эфирных маслах и в скипидаре.

В число бициклических терпенов входит ряд соединений, весьма важных для промышленности душистых веществ: α - и β -пинены, камфен, карен и др.

Пинены

Пинены, $C_{10}H_{16}$, м. м. 136,23



Пинены известны в виде трех изомеров, различающихся положением двойной связи и по форме оптической активности (+, — и $\pm$).

Пинены — жидкости, обладающие запахом хвои, они нестойки и быстро окисляются на воздухе.

α -Пинен [2,6,6-триметилбицикло-(3,1,1)-гептен-2], $t_{\text{кип}} 155,9^\circ \text{C}$, $n_D^{20} 1,4653$, $[\alpha]_D^{20} \pm 50,6^\circ$.

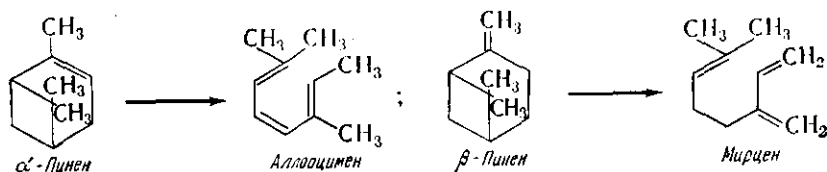
β -Пинен [нопинен, 2-метилен-6,6-диметилбицикло-(3,1,1)-гептан] $t_{\text{кип}} 166^\circ \text{C}$, $n_D^{20} 1,4790$, $[\alpha]_D^{20} - 22,7^\circ$.

δ -Пинен [2,6,6-триметилбицикло-(3,1,1)-гептен-3], $t_{\text{кип}} 156-159^\circ \text{C}$, $n_D^{20} 1,467$, $[\alpha]_D^{20} - 6,2^\circ$.

α -Пинен весьма широко распространен в природе, он входит в состав различных скипидаров и эфирных масел, β -пинен сопутствует α -пинену, но в меньших количествах, δ -пинен в природе пока не найден.

α - и β -пинены широко применяются в синтезе ряда душистых веществ: терпинеола и его эфиров, линалоола, цитраля, ионона, цитронеллола, гидроксцитронеллала, эленола, а также некоторых др.

Пинены способны вступать в разнообразные реакции, при нагревании выше 300°C α -пинен изомеризуется в аллооцимен, а β -пинен — в мирцен.

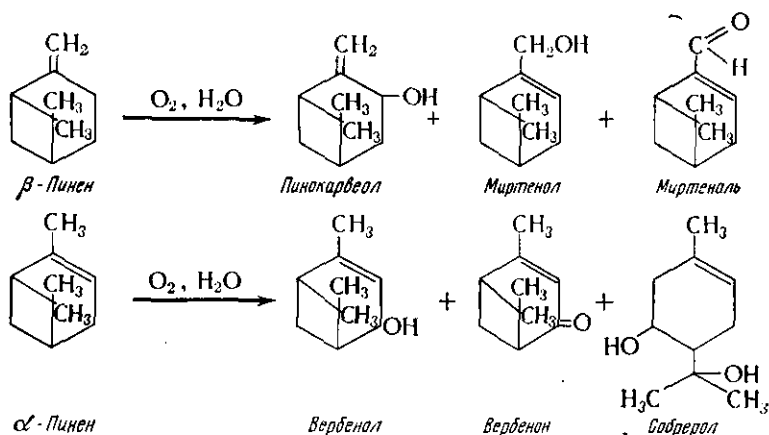


При действии разбавленных минеральных и некоторых карбоновых кислот α - и β -пинены образуют терпингидрат, α -, β - и γ -терпинеолы, дипентен, терпинолен, терпинены и другие соединения.

При действии некоторых кислот и металлов VIII группы периодической системы, например платиновой черни или палладия, β -пинен изомеризуется в α -пинен. Промышленное значение приобретает обратная реакция изомеризации α -пинена в β -пинен. В качестве катализаторов изомеризации предложено использовать щелочные металлы или их амиды.

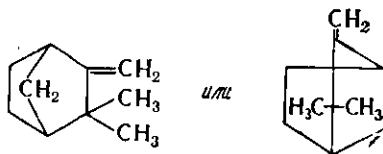


Под действием кислорода при интенсивном окислении пиненов, содержащихся в скипидаре, при температуре 70°C , перемешивании и облучении УФ-светом получают вербенон, миртенол, вербенон, пинокарвеол, соберерол, миртеналь, представляющие большой интерес для химии душистых веществ.



Камфен

Камфен [3,3-диметил-2-метиленибцикло-(2,2,1)-гептан], $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, м. м. 136,23 — белое кристаллическое вещество с камфорным запахом, $t_{\text{пл}}$ 51 — 52°C , $t_{\text{кип}}$ 160 — 161°C и n_D^{54} 1,5514.

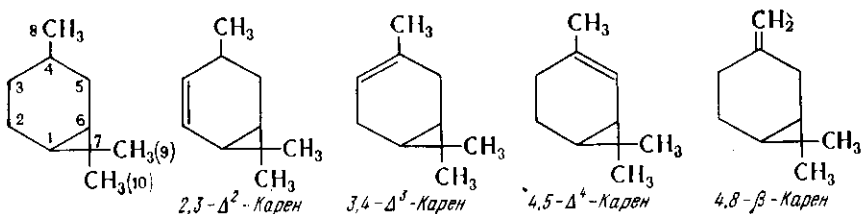


Камфен содержится в небольших количествах в скипидарах, кипарисовом, лавандовом, лимонном, фенхельном, валерьяновом и других эфирных маслах. Природный камфен оптически активен. Камфен сравнительно устойчив к воздействию воздуха. В присутствии кислотных катализаторов камфен склонен к скелетной перегруппировке, которая называется перегруппировкой Вагнера-Меервейна. При действии на камфен карбоновых кислот в присутствии катализаторов получают сложные эфиры изоборнеола.

Камфен получают дегидратацией (реакцией, обратной гидратации) изоборнеола. Камфен используют в синтезе изоборнилацетата и душистых веществ из терпенофенолов.

Карен

Карен, $C_{10}H_{16}$, м.м. 136,23, встречается в виде четырех изомерных триметилбицикло(4,1,0)гептенов, отличающихся положением двойной связи. Наиболее известны Δ^3 —карен, $t_{кип}$ 169,5—170,5° С, n_D^{20} 1,4723, $[\alpha]_D^{20} + 17^\circ$; Δ^4 —карен, $t_{кип}$ 165—167° С при 0,942 МПа, n_D^{20} 1,474, $[\alpha]_D^{20} + 69,2^\circ$.



Δ^3 —Карен содержится в скипидаре, Δ^4 —карен найден в некоторых эфирных маслах. Карены легко окисляются кислородом воздуха, при действии кислых агентов изомеризуются с разрывом трехчленного кольца; при гидрировании в мягких условиях превращаются в смесь *цис*- и *транс*-каренов.

Выделяемый из скипидара Δ^3 -карен применяют в синтезе душистых веществ, например, вальтерилацетата.

СПИРТЫ

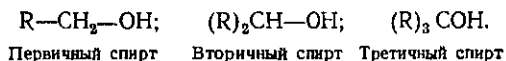
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПИРТОВ

Спиртами называются соединения общей формулы RON , где R — алкильная или замещенная алкильная группа. Спирты можно рассматривать как продукты замещения водорода в молекуле углеводорода гидроксильной группой (оксигруппой).

В зависимости от радикала, с которым связана гидроксильная группа, спирты подразделяют на алифатические, алициклические и ароматические. Ароматические оксисоединения разделяются на фенолы и ароматические спирты, у первых гидроксильная группа связана с ядром, у вторых она содержится в боковой цепи. Алифатические спирты разделяются на насыщенные и ненасыщенные; в соответствии с числом гидроксильных групп в молекуле различают одноатомные, двухатомные, трехатомные и многоатомные спирты.

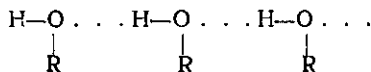
В молекуле спирта углеродный атом не может быть связан более чем с одной гидроксильной группой, которая не может находиться у атома углерода с двойной связью.

Спирты бывают первичные, вторичные или третичные в зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксильная группа.



Изомерия спиртов обусловлена также строением радикалов. Свойства спиртов зависят от их строения. Все низшие спирты, содержащие до 11 атомов углерода — жидкости. Спирты изо строения имеют температуру кипения ниже, чем соответствующие спирты нормального строения.

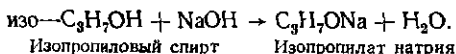
Молекулы спиртов ассоциированы, т.е. в твердом и жидком состоянии объединены одна с другой за счет образования водородных связей



В молекуле спирта связи $\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{O}}$ (углерод — кислород) и $\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$ (кислород — водород) поляризованы. Кислород является отрицательным концом диполя, атомы углерода и водорода имеют частичный положительный заряд. Поляризация группировки $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ в спиртах облегчает реакции гетеролитического типа, при которых разрывается одна из связей $\text{C}-\text{O}$ или $\text{O}-\text{H}$.

Спирты не изменяют окраски индикаторов и не вступают в реакции с водными растворами кислот и щелочей, но в ряде реакций они проявляют свойства слабых оснований и кислот.

При взаимодействии спиртов со щелочными металлами образуются алкоголяты. Л. Я. Брюсовой найдены условия для получения алкоголятов взаимодействием щелочей со спиртами, метод нашел применение в промышленности душистых веществ



Галоидные алкилы, взаимодействуя с алкоголятами, образуют простые эфиры



Метод применяется в синтезе душистых веществ.

С минеральными кислотами спирты образуют сложные эфиры — производные спиртов, у которых гидроксил замещен на кислотный остаток; так с серной кислотой спирты образуют алкилсерные кислоты, являющиеся хорошими алкилирующими агентами и используемые при получении некоторых душистых веществ.

Реакция спиртов с карбоновыми кислотами приводит к образованию сложных эфиров этих кислот.

При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, из вторичных спиртов — кетоны. Получение альдегидов и кетонов путем окисления первичных спиртов является промышленным методом.

В результате каталитического дегидрирования спиртов также имеет место преобразование первичных спиртов в альдегиды, а вторичных — в кетоны. Процесс осуществляется пропусканием паров спирта над нагретым катализатором. В промышленности таким способом получают фенилацетальдегид из фенилэтилового спирта.

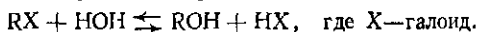
Сила, характер и направление запаха спиртов находятся в определенной зависимости от их строения. Низшие алифатические спирты с числом атомов углерода до 7 не обладают интересными запахами, с увеличением числа атомов углерода до 12 появляется интересный запах, который исчезает у спиртов с числом атомов углерода более 12. Запах спиртов изостроения более интересен, чем запах спиртов нормального строения. Алифатические первичные спирты терпенового ряда: гераниол, нерол, цитронеллол имеют запах более ценный, чем запах третичного спирта этого ряда — линалоола; запах нерола (*цис*-изомера) более ценен, чем запах гераниола (*транс*-изомера). Моноциклические терпеновые спирты — терпинеолы и ментолы обладают запахом более сильным, чем запах алифатических терпеновых спиртов, но менее тонким и нежным. Жирноароматические спирты: бензиловый, α - и β -фенилэтиловые, коричный, γ -фенилпропиловый и другие обладают нежным и тонким запахом, но более слабым, чем запах моноциклических терпеновых спиртов. Среди спиртов известен ряд цен-

ных душистых веществ, выпускаемых в значительных количествах. Некоторые из них служат промежуточными продуктами для производства ценных душистых веществ других классов.

Этиловый спирт является растворителем отдушек при получении духов и одеколонов, настоек, баз для композиций и т. п.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПИРТОВ

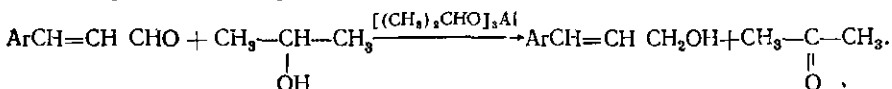
Существующие способы синтеза спиртов не всегда пригодны в целях синтеза душистых веществ с требуемыми парфюмерными качествами. Поэтому разрабатываются специальные методы синтеза и очистки спиртов, обеспечивающие требуемое качество продукции. В промышленности душистых веществ для синтеза спиртов успешно используется гидролиз галогеналкилов.



Реакция гидролиза обратима, но равновесие можно сдвигать в сторону спирта добавлением оснований, связывающих образующиеся галогеноводородных. Этим способом получают первичные, вторичные и третичные спирты, но если атом галоида находится у третичного углерода, возможен не гидролиз, а отщепление молекулы галогеноводорода с образованием непредельного соединения. В промышленности душистых веществ гидролизом хлористого бензила получают бензиловый спирт.

Некоторые первичные спирты получают восстановлением альдегидов, вторичные — восстановлением кетонов.

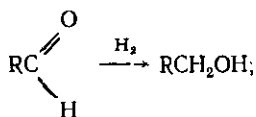
Восстановлением альдегидов изопропиловым спиртом в присутствии алкоголятов алюминия по Меервейну-Понндорфу получают первичные спирты

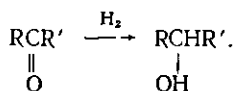


При этом изопропиловый спирт окисляется в ацетон, удаляемый отгонкой для того, чтобы равновесие реакции сдвигалось в сторону образования требуемого спирта. В этом случае не затрагиваются двойные связи ненасыщенных карбонильных соединений. В промышленности душистых веществ восстановлением коричневого альдегида этим способом получают коричневый спирт.

Важным промышленным способом получения спиртов, исходя из карбонильных и карбоксильных соединений, эпоксидов, диоксанов и некоторых других соединений, является каталитическое гидрирование с помощью молекулярного водорода.

При гидрировании альдегидов получают первичные спирты, кетонов — вторичные

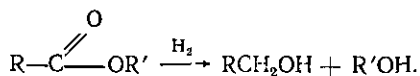




В промышленности гидрированием альдегидов получают такие важные спирты, как цитронеллол, нерол, гераниол и др.

Гидрирование высших жирных кислот является промышленным способом получения высших жирных спиртов. Гидрирование эпоксисоединений ведет к получению первичных или вторичных спиртов в зависимости от положения эпоксигруппы и условий процесса; таким способом получают β -фенилэтиловый спирт из окиси стирола.

При каталитическом гидрировании сложные эфиры карбоновых кислот расщепляются, образуя первичный спирт RCH_2OH , соответствующий кислотному остатку эфира, а также спирт $\text{R}'\text{OH}$, соответствующий спиртовому остатку исходного эфира



Гидрирование сложных эфиров требует более жестких условий, чем гидрирование двойной углерод-углеродной связи в ненасыщенных соединениях. При проведении этой реакции необходимо применять высокое давление и повышенную температуру, так же как при гидрировании карбонильных соединений. Глубина и направление гидрирования зависят от характера катализатора, метода его приготовления и условий процесса.

Для получения душистых веществ иногда используют так называемое частичное или селективное (избирательное) гидрирование, когда требуется прогидрировать только функциональную группу, этиленовые или ацетиленовые связи исходного соединения. Это наиболее сложные процессы, проведение которых требует применения специальных катализаторов и условий проведения процесса.

Гидрирование можно проводить в паровой или жидкой фазе; в первом случае пропускают смесь паров веществ с водородом через нагретый катализатор, во втором — осуществляют взаимодействие водорода с веществом (иногда в растворителе) с суспендированным катализатором при эффективном перемешивании.

Активность катализаторов, применяющихся при гидрировании, зависит от состава, метода приготовления, степени измельчения. Добавка некоторых веществ (промотирование катализатора) увеличивает его активность и селективность и, наоборот, иногда оказывает тормозящее действие или даже полностью отравляет катализатор (сера, галогены). Увеличение активности достигается осаждением катализатора на носителе, которым служит асбест, пемза, активированный уголь, мел и т. п.

В качестве катализатора гидрирования наиболее широко применяется металлический никель. В зависимости от способа при-

готовления различают следующие виды никеля: скелетный (никель Ренея), формиатный, никель на окиси алюминия, окиси хрома и других носителях.

Скелетный никель представляет собой порошок черного цвета с развитой активной поверхностью, он пирофорен, т.е. способен возгораться на воздухе. Хранят его под спиртом или под водой, получают выщелачиванием сплава никеля с алюминием. Катализатор промывают водой до нейтральной реакции, отделяют декантацией, промывают изопропиловым спиртом для удаления воды и хранят под слоем спирта.

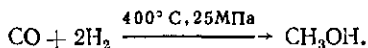
Формиатный никель — порошок черного цвета с развитой активной поверхностью, легко окисляется кислородом воздуха с потерей каталитической активности и поэтому хранится под слоем спирта.

В присутствии никелевых катализаторов гидрируют олефиновые двойные связи, превращают в спирты альдегиды и кетоны, гидрируют фенолы в циклические спирты.

Металлические платина и палладий позволяют проводить процесс гидрирования в более мягких условиях, они применяются в мелко-дисперсном состоянии в виде так называемой платиновой или палладиевой черни, а также осажденными на угле, меле, солях бария. Палладий на углекислом кальции, палладий на углекислом барии, палладий на окиси алюминия, дезактивированный солями свинца, олова и других, весьма эффективен для селективного гидрирования тройных связей до двойных.

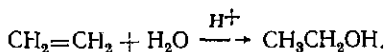
Для восстановления различных кислородсодержащих групп до спиртовой в качестве катализаторов служат также смеси окислов металлов: меди, хрома, цинка, молибдена, вольфрама и др.

Важным промышленным способом получения спиртов является синтез из окиси углерода и водорода при температуре 350°С и давлении газов 25 МПа. Таким методом в присутствии катализаторов — окиси хрома и окиси цинка — получают метанол



Высшие жирные спирты, содержащие 13—20 атомов углерода, получают окислением нормальных парафинов кислородом в присутствии борной кислоты.

Большое промышленное значение имеет метод получения вторичных и третичных спиртов гидратацией олефинов в кислой среде. Широко применяют для этой цели олефины газов крекинга. Этим способом получают этиловый спирт из этилена



Присоединение воды к олефинам происходит в соответствии с правилом В. В. Марковникова, т.е. водород присоединяется к наиболее гидрогенизованному атому углерода, а гидроксильная группа — к наименее гидрогенизованному атому углерода. Такая

гидратация олефинов, когда они непосредственно взаимодействуют с парами воды в присутствии катализатора, называется прямой; в качестве катализаторов в этом случае применяют фосфатные катализаторы, сильноокислые катионообменные смолы, окислы таких металлов, как алюминий, торий, ванадий и др.

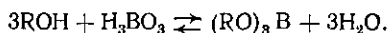
В промышленности душистых веществ гидратацию двойной связи осуществляют в синтезе такого ценного душистого вещества, как гидроксцитронеллаль.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СПИРТОВ

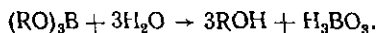
Очистка спиртов от примесей является весьма важной, но чаще всего довольно сложной и трудоемкой задачей. Иногда физические методы очистки продукта — дистилляция, ректификация, перекристаллизация из расплава, воды и органических растворителей — не позволяют получить продукт требуемой чистоты. В этих случаях применяются методы очистки душистых веществ через их производные, которые можно отделить от примесей физическими методами. Отделенное от примесей соединение затем разлагается с регенерацией исходного вещества, приобретающего в результате подобной очистки (иногда сочетающейся с физическими методами) требуемую чистоту.

Для выделения спиртов из смесей с веществами неспиртового характера используется способность первых образовывать с борной кислотой и фталевым ангидридом сложные эфиры и давать с хлористым кальцием продукты присоединения.

Борные эфиры спиртов получают нагреванием спиртов с борной кислотой с отгонкой образующейся в процессе реакции воды, а затем и органических примесей обычно при пониженном давлении (иногда с добавлением вещества с температурой кипения более высокой, чем у примесей).



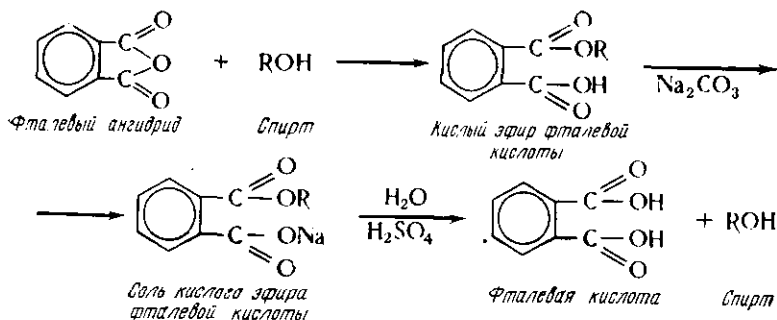
Получаемые таким образом борные эфиры, практически свободные от органических примесей неспиртового характера, разлагают нагреванием с водой. При этом происходит реакция, обратная образованию эфира борной кислоты. Выделившийся спирт экстрагируют растворителем, после удаления которого очищают спирт перегонкой или ректификацией в вакууме.



После разложения борного эфира спирт выделяется ректификацией в вакууме. Такой прием позволяет получать спирты очень высокого парфюмерного качества.

Метод выделения спиртов через их борные эфиры называется боратым методом очистки спиртов.

С ангидридом фталевой кислоты спирты образуют кислые эфиры этой кислоты.



Первичные спирты довольно легко вступают в эту реакцию, вторичные — несколько труднее, а третичные спирты в обычных условиях с фталевым ангидридом не реагируют. Полученный кислый эфир фталевой кислоты в органическом растворителе действием водного раствора карбоната натрия или калия переводят в соль, которая переходит в водный раствор, органические примеси остаются в растворителе. После отделения водного слоя спирт регенерируют подкислением соли и омылением кислого эфира фталевой кислоты, извлекают спирт растворителем, после удаления которого очищают перегонкой или ректификацией в вакууме. Этот способ очистки спиртов называется **фталатным**.

Спирты образуют продукты присоединения с хлористым кальцием, причем к одной молекуле соли может присоединиться несколько молекул спирта. Кристаллический продукт присоединения спирта к хлористому кальцию отделяют от жидкой органической фазы фильтрацией, разлагают водой, экстрагируют спирт растворителем, после удаления которого очищают спирт перегонкой или ректификацией в вакууме. Иногда для достижения лучшего парфюмерного качества спирт последовательно очищают боратным или фталатным методом, а затем дополнительно через хлоркальциевое соединение.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

В качестве душистых веществ из алифатических спиртов применяются гексиловый, гептиловый, октиловый, нониловый и дециловый спирты.

Сырьем для синтеза душистых веществ служат метиловый, этиловый, пропиловые, бутиловые, амиловые спирты и некоторые из спиртов, являющихся душистыми веществами, например нониловый, дециловый и др.

Метиловый и этиловый спирты

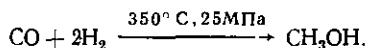
Метиловый спирт (метанол), CH_3OH , CH_4O , м. м. 32,04; бесцветная жидкость ($t_{\text{кип}}$ 64,5°С, n_D^{20} 1,3286) с характерным запахом, похожим на запах этилового спирта, хорошо растворим в

воде, этиловом спирте, серном эфире, обладает всеми свойствами алифатических спиртов.

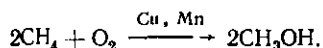
Метанол широко применяется в промышленности синтетических душистых веществ в производстве метиловых эфиров карбоновых кислот, а также полупродуктов синтеза душистых веществ: метилсульфата, метилового эфира *пара*-крезола и др.

Метанол получают из продукта сухой перегонки древесины — подсмольной воды, содержащей его 2—3%, поэтому метиловый спирт также называют древесным.

Как уже упоминалось, синтетическим путем метанол получают из водорода и окиси углерода в присутствии катализаторов — окислов хрома и цинка.



Другим методом синтеза метанола является окисление метана в присутствии соединений меди и марганца, являющихся катализаторами этого процесса,



Метанол — сильный яд, действующий на нервную и сосудистую систему человека, прием внутрь даже небольших количеств (5—10 мл) приводит к очень тяжелым отравлениям и слепоте, доза более 30 мл смертельна. Особенно опасен метанол тем, что его трудно отличить от этилового спирта, поэтому категорически запрещено оба эти спирта хранить вместе.

Этиловый спирт (этанол, метилкарбинол), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, м. м. 46,07, жидкость со специфическим запахом, $t_{\text{кип}}$ 78,39° С, n_D^{20} 1,3611, смешивается в любых соотношениях с водой, спиртами. Обычно этиловый спирт ($t_{\text{кип}}$ 78,15° С) содержит около 4,5% воды. С хлористым кальцием этот спирт кристаллизуется с образованием $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Этиловый спирт обладает всеми свойствами алифатических спиртов.

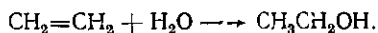
Этиловый спирт широко применяется в парфюмерной промышленности для приготовления духов, одеколонов, лосьонов и т. п. В промышленности душистых веществ спирт применяется для получения сложных эфиров карбоновых кислот, а также в качестве растворителя при очистке душистых веществ перекристаллизацией.

Этиловый спирт, так называемый пищевой, получают брожением сахаров, содержащихся в пищевых продуктах, крахмалсодержащее сырье вначале подвергают «осахариванию». В процессе получения этилового спирта таким путем наряду с ним образуются спирты сивушного масла.

Гидролизный этиловый спирт получают кислотным гидролизом полисахарида — целлюлозы, содержащейся в древесине, с последующим сбраживанием образовавшейся при гидролизе глюкозы.

Химическим путем этиловый спирт получают так называемым

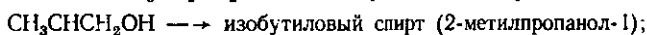
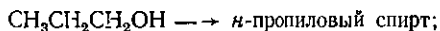
способом прямой гидратации этилена в кислой среде. Смесь олефина с водяным паром пропускают над фосфатным катализатором.



Этиловый спирт обладает наркотическими и возбуждающим действием на организм, его длительное воздействие вызывает тяжелые заболевания нервной и сердечно-сосудистой системы, печени и других органов.

Пропиловые, изобутиловые и изоамиловые спирты

Как было указано выше, при получении этилового спирта брожением сахаров одновременно образуются спирты, которые называют спиртами сивушного масла. Эти спирты содержат 4—9 и более атомов углерода. Для промышленности душистых веществ наибольший интерес представляют следующие спирты: пропиловый, изобутиловый и два изоамиловых



Кроме этих спиртов в сивушном масле содержатся гексиловый, гептиловый и некоторые другие спирты. При разделении продуктов сбраживания после отгонки водного этилового спирта в последующих фракциях отгоняется сивушное масло с водой, от которой его отделяют при помощи высаливания добавлением поваренной соли. В результате фракционированной перегонки обезвоженного сивушного масла получают пропиловый и изобутиловый спирт, смесь изоамиловых спиртов и другие спирты (гексиловый, гептиловый, октиловый, нониловый).

n-Пропиловый спирт (пропанол-1, этилкарбинол, 1-оксипропан), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, м. м. 60,09, $t_{\text{кип}} 97^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,3854$, смешивается с водой, этиловым спиртом, бензолом, обладает всеми свойствами спиртов.

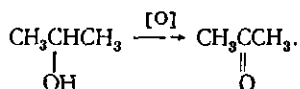
Изопропиловый спирт (пропанол-2, изопропанол), $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, м. м. 60,09, $t_{\text{кип}} 81,4^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,3776$ — жид-



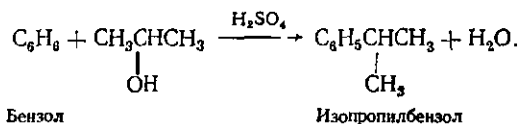
кость с характерным запахом, в сивушных маслах не содержится.

В промышленности душистых веществ изопропиловый спирт используют в качестве растворителя, а также исходного сырья.

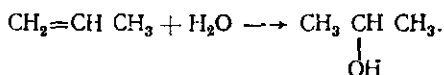
При дегидрировании или неполном окислении изопропиловый спирт превращается в ацетон.



С ароматическими соединениями изопропиловый спирт вступает в реакции конденсации в присутствии серной кислоты с образованием производных бензола, среди которых важное значение для синтеза душистых веществ имеет изопропилбензол.



В промышленности изопропиловый спирт получают гидратацией пропилена в присутствии фосфатных катализаторов.



Другим способом получения изопропилового спирта является окисление парафиновых углеводородов кислородом воздуха.

Бутиловые спирты, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, бесцветные жидкости. Известно несколько бутиловых спиртов, но в промышленности душистых веществ применяются для получения простых и сложных эфиров только нормальный бутиловый и изобутиловый спирты.

Нормальный первичный бутиловый спирт (бутанол-1), $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, м. м. 74,12, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $t_{\text{кип}} 117,4^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,3993$.

В промышленности этот спирт получают либо из сивушных масел, либо оксосинтезом из пропилена.



Изобутиловый спирт (2-метилпропанол-1), $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, м. м. 74,12, $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $t_{\text{кип}} 107,5^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,3878$, в значитель-

ных количествах содержится в сивушных маслах.

Получаемый в промышленности ректификацией сивушного масла изобутиловый спирт представляет собой бесцветную жидкость, 95% которой должно перегоняться при температуре $106-109^\circ\text{C}$ при давлении 0,1013 МПа.

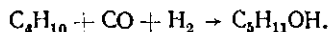
Изоамиловый спирт (3-метилбутанол-1), $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, м. м. 88,15, $t_{\text{кип}} 132^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,4053$, $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ бесцветная жидкость с

характерным сивушным запахом, растворяется в спиртах, эфире, бензоле.

Основным источником изоамилового спирта служат сивушные масла, при перегонке которых два изоамиловых спирта — 3-метилбутанол-1 и 2-метилбутанол-1, имеющих очень близкие температуры кипения, отгоняются одновременно. Изоамиловый спирт, получаемый в промышленности путем обезвоживания и ректификации сивушного масла, представляет собой смесь названных изомеров; $t_{\text{кип}}$ 126—132° при 0,1013 МПа. При этом давлении и температуре 126—132°С должно отгоняться не менее 97% продукта. Такая смесь применяется для получения сложных эфиров, а также в качестве растворителя.

Процесс разделения изоамиловых спиртов довольно сложен.

Синтетические амиловые спирты получают из бутиленов оксосинтезом

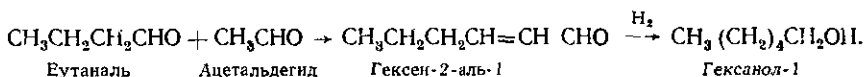


Гексильовый, гептиловый, октиловый, нониловый, дециловый спирты

Гексильовые спирты, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, м. м. 102,17, представляют собой бесцветные жидкости, плохо растворимые в воде, имеющие слабый приятный запах. Известно 17 изомерных гексильовых спиртов, но в промышленности душистых веществ применяют в основном гексанол-1 в качестве душистого вещества и сырья для синтезов.

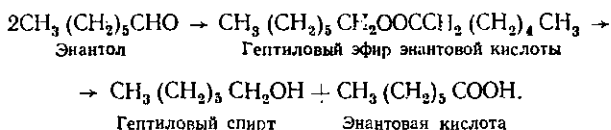
Гексанол-1, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$, $t_{\text{кип}}$ 157,47°С, имеет фруктовый запах с жирным оттенком, содержится в сивушном масле, а также в виде эфиров уксусной и масляной кислот в некоторых маслах из семян растений.

Гексанол-1 получают альдольной конденсацией масляного (бутанала) и уксусного (ацетальдегида) альдегидов с последующим гидрированием образовавшегося непредельного альдегида



Гептиловый спирт (гептанол-1), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$, м. м. 116,21 — бесцветная жидкость с пряным жирным фруктово-цветочным запахом, $t_{\text{кип}}$ 176,3°С, содержится в сивушном масле.

Гептиловый спирт получают либо выделением из сивушного масла, либо гидрированием гептилового альдегида (энантола), а также гидрированием эфиров энантовой кислоты. Гептиловый спирт наряду с другими спиртами образуется при диспропорционировании гептилового альдегида под действием алкоголятов алюминия по реакции Тищенко с последующим омылением образующегося сложного эфира.



Некоторые сложные эфиры гептилового спирта применяются в качестве душистых веществ.

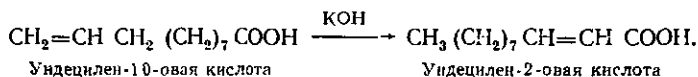
Октиловый спирт (октанол-1), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$, м. м. 130,23 — бесцветная жидкость с сильно-жирным запахом, при разбавлении — с цветочным (роз и воска), $t_{\text{кип}}$ 195,2°С, n_D^{20} 1,4304, найден в свободном виде и в виде сложных эфиров в некоторых эфирных маслах.

Октиловый спирт можно получать гидрированием каприлового альдегида или сложных эфиров каприловой кислоты.

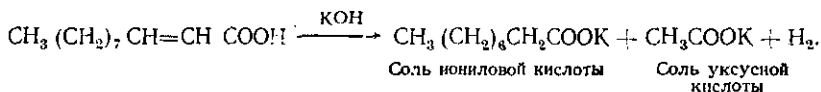
В промышленности душистых веществ октиловый спирт применяется для получения сложных эфиров, являющихся душистыми веществами.

Нониловый спирт (ноналол-1), $C_9H_{20}O$, м.м. 144,25, $t_{пл}$ $-5^{\circ}C$, $t_{кип}$ $212^{\circ}C$, n_D^{20} 1,4310, найден в свободном виде и в виде некоторых сложных эфиров в эфирных маслах: розовом, лимонном, мандариновом, апельсиновом, содержится в сивушном масле. Нониловый спирт имеет запах, напоминающий запах розы, цитронеллола. Нониловый спирт применяется при составлении парфюмерных композиций и отдушек для мыла, для приготовления искусственного лимонного масла.

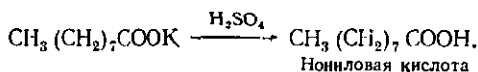
Нониловый спирт получают восстановлением эфиров нониловой кислоты, которая получается из ундециленовой кислоты. Ундециленовую кислоту сплавляют со щелочью. При этом первоначально имеет место термическая изомеризация с перемещением двойной связи из положения 10 в положение 2



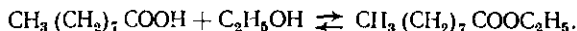
Далее в результате «щелочной плавки» происходит образование калиевых солей двух кислот



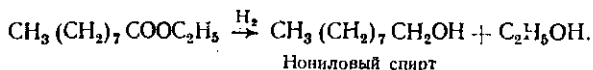
Нонниловая (пеларгоновая) кислота выделяется из соли подкислением



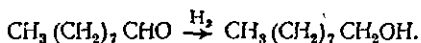
Взаимодействием с этиловым спиртом получают этиловый эфир нониловой кислоты, который гидрированием превращают в нонильный спирт.



Этиловый эфир нониловой кислоты



Нониловый спирт также получают гидрированием нонилового альдегида в присутствии катализатора — скелетного никеля.



Дециловый спирт (деканол-1), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$, м. м. 158,28 — бесцветная жидкость, $t_{\text{кип}}$ 228—232° С, $t_{\text{пл}}$ 6—7° С, n_D^{20} 1,4379, с запахом, напоминающим запах цветов апельсина, роз и неролиевого масла; содержится в эфирном масле мускусового семени.

В промышленности синтетических душистых веществ дециловый спирт получают ректификацией смеси синтетических жирных спиртов.

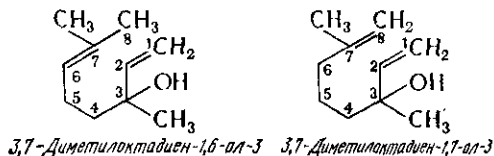
Выпускаемый продукт — прозрачная, бесцветная жидкость, обладает запахом розы, апельсина, со слабым жирным оттенком, содержит не менее 80% спирта, имеет n_D^{20} 1,4320—1,4390, применяется для составления парфюмерных композиций.

Дециловый спирт получают также гидрированием сложных эфиров каприновой кислоты над медно-хромовым катализатором. Каприновая кислота выделяется из продуктов окисления парафинов, эфиры ее получают обычными методами.

ТЕРПЕНОВЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ И МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

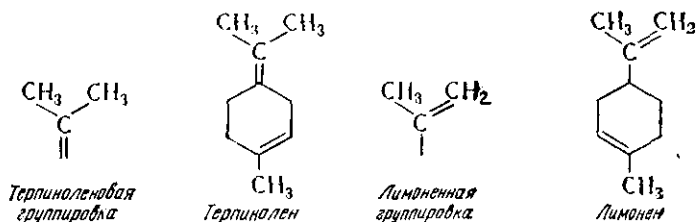
Виды изомерии терпеновых алифатических спиртов

Терпеновые алифатические спирты встречаются в различных изомерных формах. Прежде всего, их изомерия обусловлена различным положением одной из двойных связей, что видно на примере изомерных линалоолов, у одного из которых эта двойная связь находится между шестым и седьмым, а у другого между седьмым и восьмым атомами углерода.



В зависимости от этого считают, что 3,7-диметилоктадиен-1,6-ол-3 имеет так называемую терпиноленовую (изопропилиденовую или β-форму), а 3,7-диметилоктадиен-1,7-ол-3 имеет лимоненную, изопропенильную или α-форму; подобный вид изомерии свойствен многим терпеновым соединениям.

Названия упомянутых форм связаны с тем, что терпиноленовая группировка атомов углерода имеется в молекуле терпинолена, а лимоненная группировка атомов — в молекуле лимонена.



Для некоторых терпеновых спиртов характерна изомерия, которая вызвана наличием в молекуле атома углерода, связанного с четырьмя различными заместителями и называемого асимметрическим.

Изменение порядка чередования заместителей при асимметрическом атоме обуславливает пространственные формы молекул, несовместимые одна с другой, но являющиеся как бы зеркальным изображением друг друга. Такие изомеры называются оптическими изомерами, или оптическими антиподами, а сама изомерия называется оптической. Существование оптических изомеров, содержащих асимметрический атом углерода, объясняется тем, что тетраэдр, центром которого служит асимметрический атом углерода, а по вершинам располагаются различные заместители, не имеет ни одной оси симметрии.

Особенностью оптических изомеров является то, что они обладают оптической активностью — способностью вращать плоскость поляризованного света при прохождении его через слой вещества. Колебания волн поляризованного света совершаются только в одной из возможных плоскостей, что достигается пропусканием света через кристаллы кальцита (особой кристаллической формы CaCO_3), расположенные определенным образом. Когда луч поляризованного света выходит из оптически активного вещества, его колебания совершаются уже в другой плоскости, образующей некоторый угол по отношению к первоначальной плоскости поляризации.

Прибор для определения угла вращения плоскости поляризации называется поляриметром. Он состоит из источника света и двух полярироидов (или призм), между ними помещается трубка с исследуемым веществом. Призмы расположены таким образом, что свет проходит через одну из них (поляризатор), затем через трубку с веществом и далее через вторую призму (анализатор), после чего попадает в глаз наблюдателя. При пустой трубке максимум света проходит через систему, когда обе призмы расположены так, что они пропускают свет, колебания которого происходят в одной плоскости.

Оптически неактивным считается вещество, которое, находясь в трубке поляриметра, не влияет на максимальное пропускание света.

Если же при наличии в трубке исследуемого вещества для получения максимума пропускания света вторую призму (анали-

затор) необходимо поворачивать (вследствие того, что вещество вращает плоскость поляризации, которая после прохождения света через вещество на выходе из трубки уже не совпадает с плоскостью поляризации второй призмы), пока не будет достигнуто совмещение ее плоскости с новой плоскостью, вещество считается оптически активным.

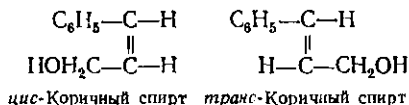
Если вторая призма вращается вправо (по часовой стрелке), то вещество называют правовращающим и обозначают знаком (+); при вращении влево вещество называют левовращающим и обозначают знаком (—). Смесь равных количеств (+)- и (—)-изомеров обозначается знаком ($\pm$), она оптически неактивна (не вращает плоскости поляризованного света) и называется рацемической смесью.

Величина вращения плоскости поляризации характеризуется числом угловых градусов, на которое поворачивают второй поляроид для достижения максимума пропускания света. Как характеристику оптической активности и оптической чистоты веществ используют величину удельного вращения, а именно величину вращения в трубке длиной 1 дм для раствора, содержащего 1 г исследуемого вещества в 1 мл растворителя.

Удельное вращение плоскости поляризации света измеряется в градусах и минутах, чаще всего оно определяется для желтой спектральной линии натрия и обозначается $[\alpha]_D^t$, где t — температура, при которой ведут определение.

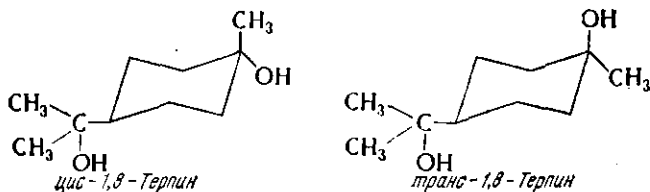
Синтетические душистые вещества, в молекулах которых имеется асимметрический атом, чаще всего представляют собой рацемические смеси. Натуральные душистые вещества в зависимости от источника получения могут иметь (+)- или (—)-форму или представлять собой смеси с различным количественным соотношением этих форм, или находиться в ($\pm$)-форме.

У соединений с двойными связями или циклами наблюдается изомерия, называемая геометрической. Она обусловлена отсутствием свободного вращения вокруг двойной связи или углерод-углеродных связей кольца. Геометрические изомеры называются также *цис*- и *транс*-изомерами. *цис-транс*-Изомерия связана с тем, что два разных заместителя у атомов углерода, соединенных двойной связью, оказываются благодаря жесткости подобных молекул расположенными либо по одну, либо по обе стороны плоскости, разделяющей молекулу по линии двойной углерод-углеродной связи. Примером такой изомерии может служить наличие двух изомеров у коричного спирта



Приставки «*цис*-» (от латинского — на этой стороне) и «*транс*-» (от латинского — через) обозначают положения одинаковых или группировок атомов. Название «*цис*» говорит о том,

что одинаковые заместители расположены по одну сторону от плоскости двойной связи, а «транс» — обозначает расположение их по разные стороны от плоскости этой связи. Название «цис» и «транс» применяют также для обозначения расположения заместителей по отношению к циклу, например для 1,8-терпина.

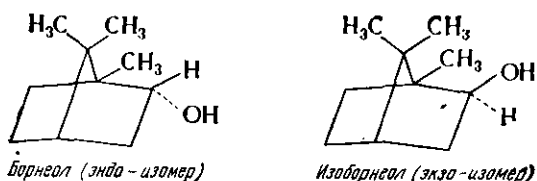


Физико-химические свойства геометрических изомеров неодинаковы, эти сведения применительно к душистым веществам рассматриваются при описании отдельных представителей.

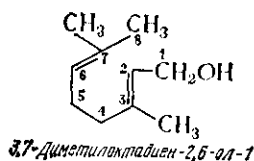
Для борнеола, изоборнеола и некоторых других родственных им соединений свойствен еще один вид *цис-транс*-изомерии.

В связи с тем что отличительной особенностью бициклической структуры борнана является жесткость углеродного скелета, т.е. полное отсутствие конформационной подвижности молекулы, водородные атомы групп CH_2 делятся на два типа: «эндо-» и «экзо-» по пространственному положению.

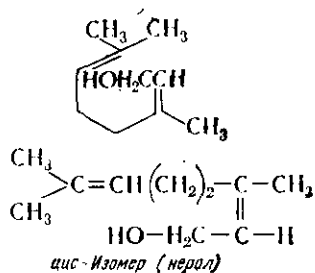
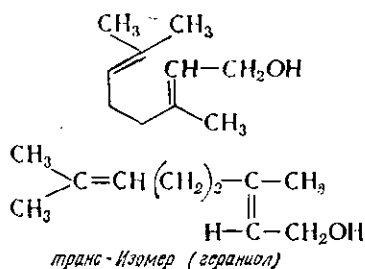
эндо- и экзо-Положение может занять заместитель, вступающий в молекулу борнана вместо одного из водородов. Такой вид пространственной изомерии называется *эндо*-, *экзо*-изомерией, в качестве ее примера приведены структуры *эндо*- и *экзо*-изомеров борнеола.



У терпенового спирта 3,7-диметилсектадиен-2,6-ол-1 имеются две двойные связи, но различные заместители содержатся только при втором и третьем атомах углерода, связанных двойной связью, относительно которой возможен один *цис*- и один *транс*-изомер.

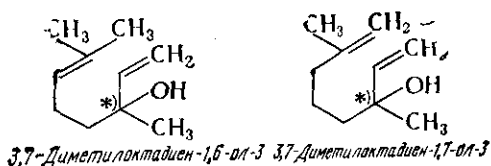


Так как в данном случае различны все четыре заместителя, обуславливающие *цис*-, *транс*-изомеризм, то приставка «*цис*-» или «*транс*-» определяется положением заместителей, имеющих наиболее длинные цепи. Соответственно этому различают *цис*- и *транс*-изомеры гераниола и других подобных соединений.



Линалоол

Линалоол, $C_{10}H_{18}O$, м. м. 154,25, растворим в этиловом спирте, серном эфире



имеет асимметрический атом углерода (отмечен звездочкой) и благодаря этому существует в виде оптических изомеров: (+)- и (—)-линалоола, а также оптически неактивного ($\pm$)-линалоола, свойства которых приведены ниже.

Изомерная форма	Температура кипения, °С	Давление, МПа	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
($\pm$)-Линалоол	197—199	0,1013	1,4627	—
(+)-Линалоол	88,3—89,5	0,0017	1,4614	$\pm 19^\circ, 8'$
(—)-Линалоол	198—199	0,1013	1,4668	$-20^\circ 7'$

Линалоол и его производные содержатся в ряде эфирных масел: бергамотном, лавандовом, кориандровом, петигреневом, мускатного шалфея, гераниевом, а также в маслах дикорастущей мяты — венгерской, ленинградской, кавказской, украинской и молдавской. Содержание линалоола в эфирных маслах колеблется от 40 до 90%.

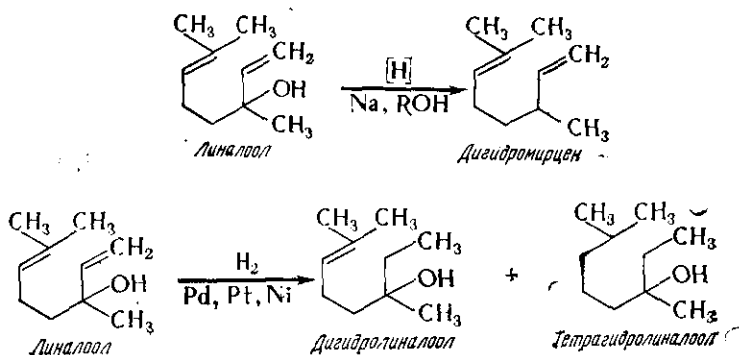
В последние годы большое значение придается получению синтетического линалоола в связи с необходимостью увеличения

производства душистых веществ группы цитраля и сокращения полезных площадей, занятых под культивированием эфирносовых, расположенных в средней и южной полосе страны.

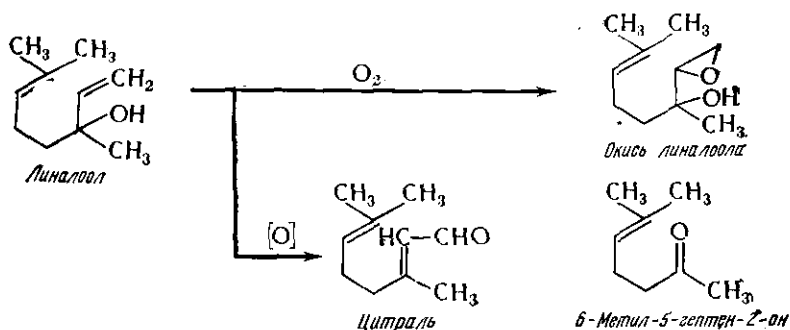
Промышленность душистых веществ выпускает парфюмерный (+)- и (—)-линалоол, оба они представляют собой бесцветные прозрачные жидкости с запахом, напоминающим запах цветов ландыша, содержат около 98% спирта, n_D^{20} 1,4610—1,4630; (+)-линалоол выделяется из корнандрового масла, а (—)-линалоол — из масла мускатного шалфея, лавандового масла и др.

Линалоол применяется для составления парфюмерных композиций, а также для синтеза ряда душистых веществ.

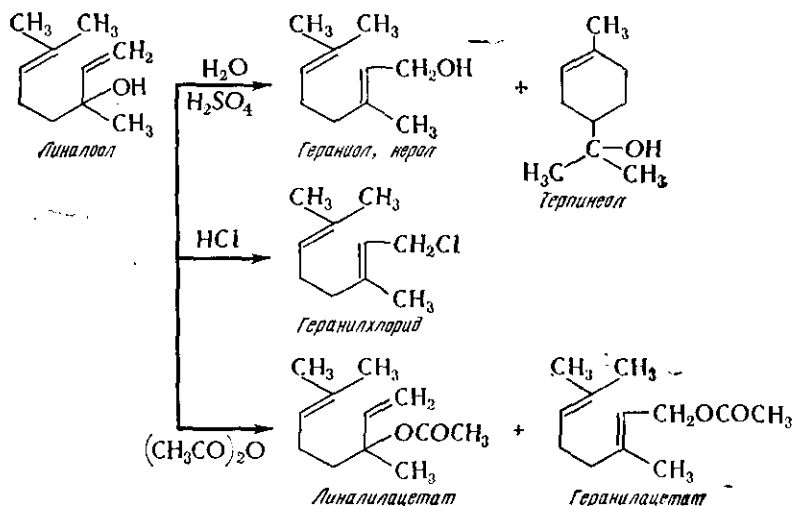
Линалоол является терпеновым ациклическим третичным спиртом. Его гидроксильная группа находится в аллильном положении по отношению к двойной связи, что сказывается на химических свойствах. Линалоол легко восстанавливается до соответствующих углеводов, в присутствии металлического натрия в спирте образует дигидромирцен, а при восстановлении над коллоидной платиной или скелетным никелем — дигидро- и тетрагидролиналоол.



Окисление линалоола в зависимости от условий ведет к образованию окиси линалоола, встречающейся в эфирных маслах, либо смеси цитраля и метилгептенона.



При изомеризации линалоола с небольшим выходом образуется гераниол. Характерной особенностью линалоола является склонность к изомерным превращениям под действием кислотных агентов. При действии хлористого водорода линалоол образует равновесную смесь линалил- и геранилхлоридов. В присутствии разбавленной серной кислоты линалоол частично изомеризуется в гераниол и нерол, одновременно протекает циклизация с образованием терпинеола. При действии уксусного ангидрида получается смесь линалил- и геранилацетатов, с борной кислотой — борный эфир



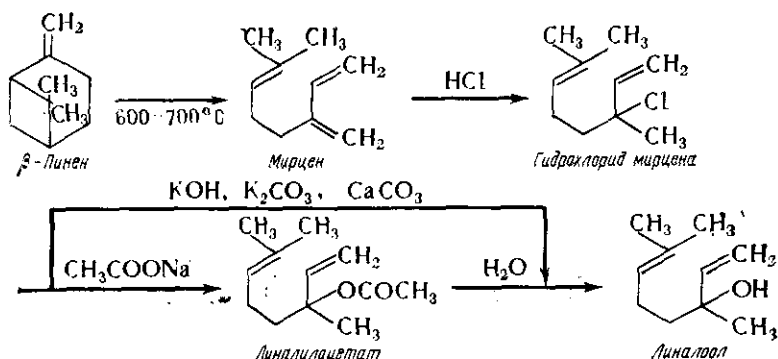
Нагревание линалоола с минеральными кислотами, в частности с ортофосфорной кислотой, ведет к его дегидратации с образованием терпеновых углеводородов (α -терпинена и дипентена); одновременно происходит циклизация с образованием цинеолов.

Для применения в парфюмерной промышленности линалоол выделяют вакуум-ректификацией продуктов омыления эфирных масел раствором щелочи, в результате которого из содержащихся в масле сложных эфиров образуется линалоол и другие терпеновые спирты. Фракции линалоола, получаемые при вакуум-ректификации различных эфирных масел, различаются по запаху и используются для неодинаковых целей.

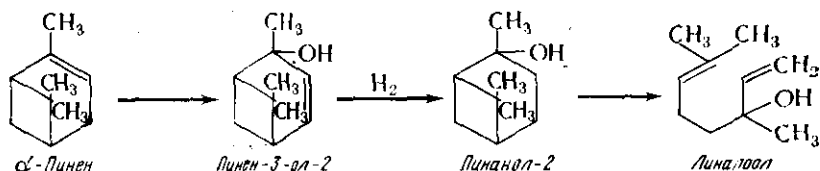
Кроме вакуум-ректификации линалоол извлекают из омыленного кориандрового масла фракционированной экстракцией парными растворителями (83%-ным метанолом и экстракционным бензином). Метанол при этом экстрагирует вторичные и третичные спирты, а углеводороды и сложные эфиры преимущественно растворяются в бензине.

Синтетический линалоол получают из β -пинена через стадию синтеза мирцена пиролизом. В результате гидрохлорирования

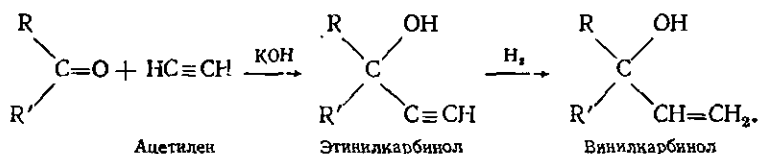
продуктов пиролиза хлористым водородом образуется смесь гидрохлоридов, в том числе и гидрохлорид мирцена. Из последнего взаимодействием с едким кали (или углекислым калием или кальцием) получают линалоол. По другому варианту гидрохлорид мирцена при взаимодействии с ацетатом натрия образует линалилацетат; омылением последнего получают линалоол.



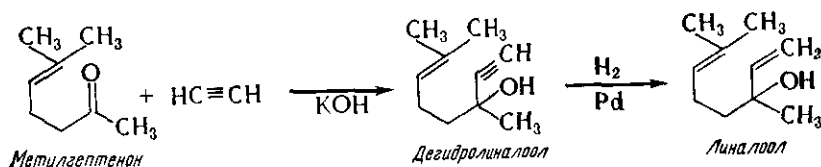
(+)- и (—)-Линалоолы, близкие по вращению плоскости поляризации к природным продуктам, получают из оптически активного α -пинена через пинен-3-ол-2, гидрированием последнего синтезируют пинанол-2, при пиролизе которого образуется линалоол.



При синтезе из химического сырья получают рацемический линалоол. В основу одной из схем синтеза линалоола положен разработанный А. Е. Фаворским метод получения винилкарбинолов, базирующийся на открытой им реакции конденсации карбонильных соединений с ацетиленом в присутствии щелочей с образованием этинилкарбинолов с последующим гидрированием ацетиленовой связи по схеме

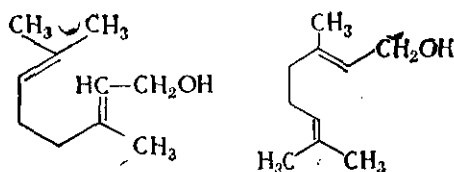


И. Н. Назаровым с сотрудниками на основе этой схемы разработан метод получения дегидролиналоола из метилгептенона и ацетилена в присутствии едкого кали. Реакцию также ведут в жидком аммиаке. Гидрированием дегидролиналоола получают линалоол



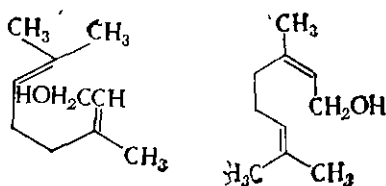
Гераниол и нерол

Гераниол (транс-3,7-диметилоктадиен-2,6-ол-1), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$,

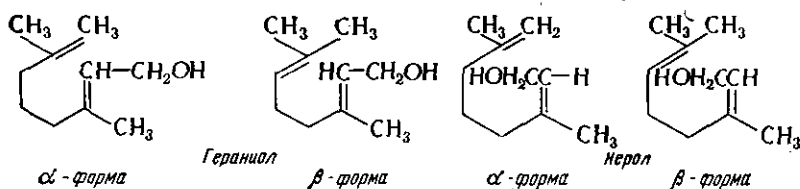


м. м. 154,25 — бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах розы, $t_{\text{кип}} 229^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,4773$.

Нерол (цис-3,7-диметилоктадиен-2,6-ол-1) — бесцветная жидкость с нежным запахом розы, $t_{\text{кип}} 229\text{—}230^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,4746$.



Строение гераниола и нерола подтверждено в 1966 г. Гераниол и нерол являются смесью лимоненной- α - и терпиноленовой- β -форм, они структурно изомерны линалоолу.



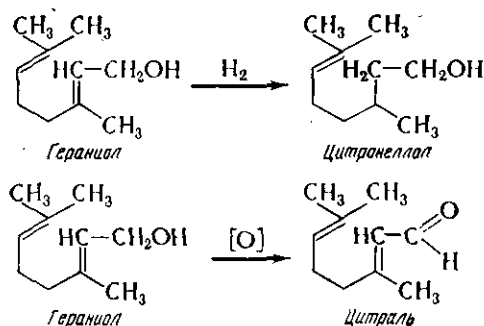
Гераниол входит в состав гераниевого, розового, пальмарозового, лемонграссового масел, масла горного порезника; в виде сложных эфиров гераниол в количестве до 70% входит в состав эфирного масла из плодов дикой моркови. Нерол найден в розовом, неролиевом, петигреневом, иланг-иланговом и бергамотном эфирных маслах. По сравнению с гераниолом нерол имеет более нежный запах, поэтому он пользуется у парфюмеров большим спросом. Нерол содержится в эфирных маслах в сравнительно небольших количествах и в свободном виде выделяется довольно трудно, поэтому он чаще всего используется либо без выделения в составе эфирных масел, которые его содержат, либо в смеси с гераниолом или цитронеллолом. Гераниол и нерол возможно разделить при обработке хлористым кальцием, так как кристаллическое соединение с ним образует только гераниол.

Гераниол, получаемый из цитронеллового масла, — бесцветная прозрачная жидкость с запахом, напоминающим запах роз, содержит не менее 94% спирта, полностью растворяется в 70%-ном этиловом спирте в соотношении 1 : 3.

Гераниол применяется для составления парфюмерных композиций, а также для ароматизации мыла, косметических и моющих средств.

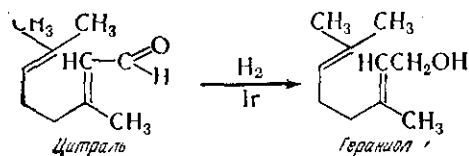
Нерол, выпускаемый промышленностью, — прозрачная, бесцветная жидкость, с нежным запахом, напоминающим запах розы, содержит не менее 92% спирта, имеет n_D^{20} 1,4680—1,4700 и бромное число не менее 155, применяется для составления парфюмерных композиций.

Гераниол обладает всеми свойствами терпеновых спиртов, с карбоновыми кислотами он образует сложные эфиры, при гидрировании гераниола получают цитронеллол, при окислении — цитраль.

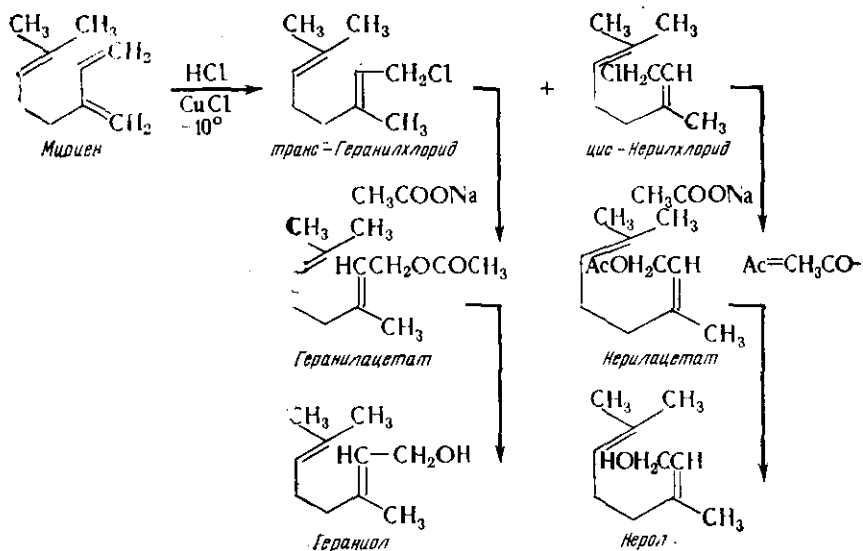


Гераниол и нерол получают из натурального сырья, но в последнее время начинают значительно распространяться методы синтеза этих ценных душистых веществ из более доступного химического сырья.

Смесь гераниола и нерола, часто именуемую просто гераниол, получают изомеризацией линалоола в присутствии уксусного ангидрида и ортофосфорной кислоты через стадию образования геранилацетата и ацетатов некоторых других спиртов с последующим их омылением. В результате этого образуется смесь спиртов, из которой гераниол выделяют через хлоркальциевое соединение. Нагреванием линалоола с *мета*-ванадатом аммония в качестве катализатора в токе азота получена смесь гераниола и нерола с выходом около 60%. Селективным гидрированием карбонильной группы цитраля в присутствии иридиевого катализатора получают гераниол с высоким выходом.



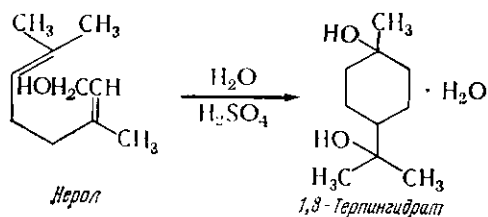
Гераниол и нерол можно получать исходя из мирцена — продукта пиролиза β -пинена, гидрохлорированием которого хлористым водородом получают α -нерил, — α -геранилхлориды, взаимодействием хлоридов с ацетатом натрия получают смесь ацетатов спиртов, а омылением последних водно-спиртовым раствором щелочи — гераниол и нерол



Из гераниола и нерола, получаемых этим способом на основе пинена, за рубежом дегидрированием производят цитраль.

Борный эфир гераниола разлагают нагреванием с водой при 100°С, полученный гераниол отделяется от водного раствора борной кислоты и очищается вакуум-ректификацией, борная кислота возвращается в процесс.

При окислении нерола образуется нераль, а под действием серной кислоты нерол превращается в 1,8-терпингидрат.

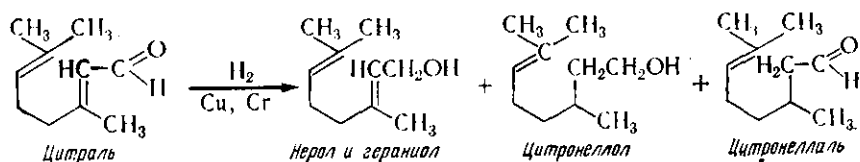


Нерол получается при облучении гераниола например γ -лучами в присутствии кислорода воздуха. Как и гераниол, нерол получают главным образом из природного сырья, например изомеризацией линалоола в кислой среде, изомеризацией гераниола в присутствии бензилата алюминия, а также восстановлением цитраля.

Нерол почти всегда содержит примесь гераниола, от которого его можно освободить обработкой с хлористым кальцием. При изомеризации линалоола, содержащегося в лавандовом масле, в результате обработки его уксусным ангидридом наряду с неролом образуется гераниол.

В промышленности нерол из натурального сырья получают изомеризацией гераниола в присутствии едкого натра, нагревая до 125°С при остаточном давлении 0,0011 МПа с одновременной отгонкой легкокипящих примесей. По окончании изомеризации примеси, имеющие неприятный, резкий запах, отгоняют с паром, а из технического нерола, промытого до нейтральной реакции, получают перегонкой в вакууме нерол, применяемый в парфюмерии.

Нерол, вырабатываемый в производственных условиях из синтетического цитраля, представляет собой смесь приблизительно равных количеств 3,7-диметилсектадиен-2,6-ола-1 (нерола и гераниола) и 3,7-диметилсектен-6-ола-1 (цитронеллола). Нерол получают гидрированием синтетического цитраля с использованием медно-хромового катализатора, промотированного барием, в качестве побочных продуктов образуются цитронеллол и цитронеллаль.

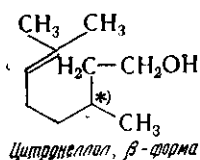


Гидрирование ведут при давлении водорода около 12 МПа и температуре до 130° С. Так как процесс экзотермичен, необходимо охлаждение реакционной массы в процессе гидрирования. Технический нерол очищают вакуум-ректификацией.

Цитронеллол

Цитронеллол (3,7-диметил октен-6-ол-1), $C_{10}H_{20}O$, м. м. 156,27, $t_{кип}$ 224—225° С, n_D^{20} 1,4560 — прозрачная, бесцветная жидкость с запахом розы более мягким и свежим, чем запах гераниола.

Изомерный цитронеллолу спирт (3,7-диметил октен-7-ол-1) называется родинолом



Цитронеллол иногда называют β -цитронеллолом или β -формой, родинол α -цитронеллолом или α -формой. Как и в других рассмотренных случаях, α -форма имеет лимоненную и β -форма — терпиноленовую группировку.

Оптическая изомерия цитронеллола и родинола обусловлена наличием в их молекуле асимметрического атома углерода (отмеченного в формулах звездочкой). Оба изомера встречаются в оптически деятельных (+)- и (—)- формах и рацемической форме ($\pm$). Цитронеллол, получаемый гидрированием цитраля, оптически неактивен.

(+)-Цитронеллол содержится в гераниевом (35—40%), цитронелловом масле, (—)-цитронеллол — в розовом (10—40%), гераниевом маслах.

Цитронеллол найден в кавказском гераниевом масле (до 75%). Наибольшую ценность представляют масла, содержащие (—)-цитронеллол.

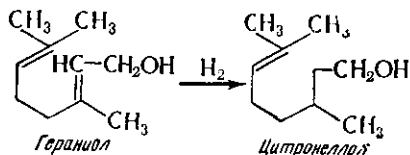
Выпускаемый промышленностью душистых веществ цитронеллол представляет собой прозрачную бесцветную жидкость (n_D^{20} 1,454—1,456) с характерным запахом, напоминающим запах розы, содержит 96—98% спирта, применяется для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических изделий, а также для изготовления пищевых эссенций.

Цитронеллол более устойчив к действию щелочей и света, чем гераниол. Впервые он был синтезирован в 1889 г. восстановлением цитронеллала амальгамой натрия в присутствии уксусной кислоты.

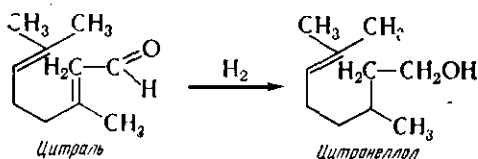
Цитронеллол изомеризуется в родинол в ультрафиолетовом свете при 20° С.

Для получения цитронеллола из природного сырья основными исходными веществами являются содержащиеся в эфирных маслах цитраль, цитронеллаль, гераниол, линалоол.

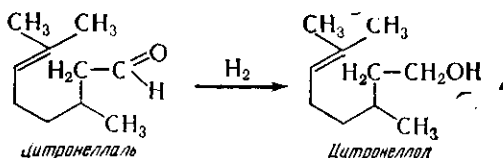
Из гераниола, цитраля и цитронеллала цитронеллол получают каталитическим гидрированием. Гидрирование гераниола ведут в присутствии скелетного никеля или кобальта, никеля на окиси хрома, никеля на пемзе



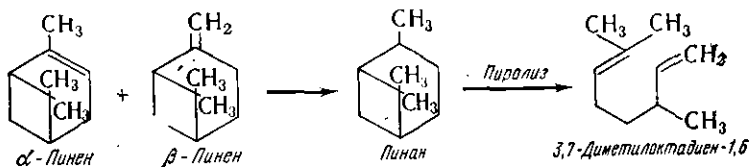
При гидрировании цитраля для получения цитронеллола в качестве катализаторов используют скелетный никель, скелетный кобальт, медно-хромовые катализаторы, никель на окиси хрома и другие, в качестве растворителей применяют низшие алифатические спирты



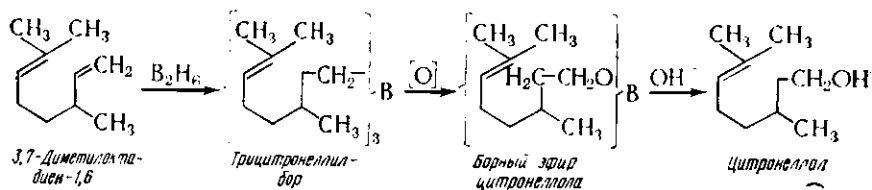
Гидрирование цитронеллала ведут в присутствии скелетного никеля и скелетного кобальта, и кремневоокислого никеля



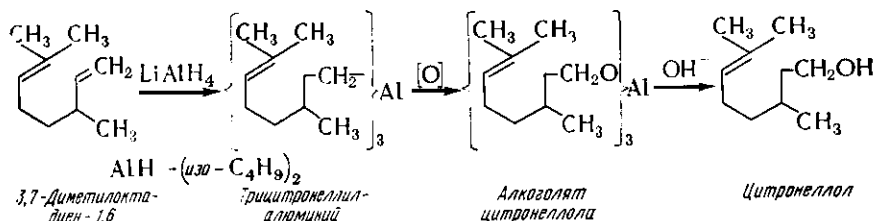
Цитронеллол получают из α - и β -пиненов, которые гидрируют до линана. пиролизом его получают 3,7-диметилсектадиен-1,6, исходя из которого цитронеллол предложено получать различными методами: через трицитронеллилбор, трицитронеллиалюминий, дигалоид- и моногалоидпроизводные 2,6-диметилсектана, 1,2-эпоксн-3,7-диметилсектен-6.



За рубежом взаимодействием 3,7-диметилоктадиена-1,6 с дибораном B_2H_6 получают трицитронеллилбор, затем, окисляя его перекисью водорода, получают борный эфир цитронеллола, гидролизом которого выделяют цитронеллол

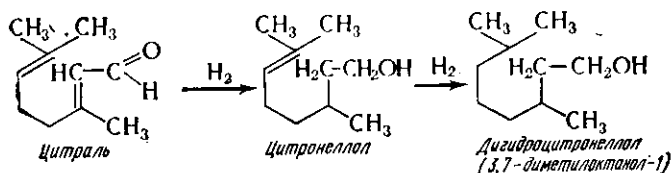


По другому методу 3,7-диметилоктадиен-1,6, взаимодействуя с литийалюминийгидридом или диизобутилалюминием $[AlH-(изо-C_4H_9)_2]$, образует трицитронеллилалюминий, окисление последнего кислородом воздуха ведет к образованию алкоголята цитронеллола, из которого спирт выделяют при гидролизе.



Синтез протекает с сохранением оптической активности. В промышленности цитронеллол получают из цитраля, гераниола и цитронеллового масла.

Из цитраля цитронеллол получают селективным гидрированием его в присутствии катализатора скелетного никеля или никеля на окиси хрома в среде изопропилового спирта при температуре 85—95° С и давлении 1,177 МПа, одновременно образуется 3,7-диметилгектанол.



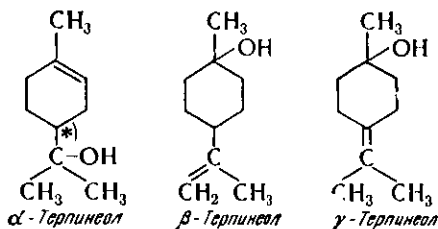
После отделения катализатора отгоняют изопропиловый спирт и очищают технический продукт вакуум-ректификацией. Для выделения из начальных фракций цитронеллол подвергают боратной обработке.

При гидрировании цитраля без добавления спирта, процесс ведут при давлении 1,177 МПа и температуре 85—95°С. Начальные фракции цитронеллола, содержащие цитронеллаль, используют в производстве гидроксицитронеллала.

Из гераниола цитронеллол получают путем селективного гидрирования в присутствии катализатора — никеля скелетного. В качестве побочного продукта в этом случае также образуется дигидроцитронеллол. Гидрирование ведут без добавления изопропилового спирта при давлении 1,962 МПа и 90°С, технический цитронеллол подвергают вакуум-ректификации, начальную фракцию — боратной обработке.

Терпинеол

Терпинеол ($C_{10}H_{18}O$, м.м. 154,25) известен в виде трех изомеров: α -терпинеола, β -терпинеола, γ -терпинеола.



α -Терпинеол (1-метил-4-изопропилциклогексен-1-ол-8) имеет асимметрический атом углерода и существует в виде (+)-, (—)- и ($\pm$)-форм. ($\pm$)-Форма α -терпинеола имеет $t_{пл}$ 35°С, $t_{кип}$ 219°С, n_D^{20} 1,48268. Как в свободном виде, так и в виде сложных эфиров (+)- и (—)-изомеры α -терпинеола найдены в эфирных маслах: померанцевом, неролиевом, петигреновом, камфорном, кардамона и майорана. Для промышленных нужд терпинеол не выделяют из эфирных масел, а синтезируют его из терпингидрата (и α -пинена).

β -Терпинеол (1-метил-4-изопропенилциклогексанол-1) известен в виде *цис*- и *транс*-изомеров. *транс*- β -Терпинеол — кристаллическое вещество, $t_{пл}$ 32—33°С, $t_{кип}$ 209°С, n_D^{20} 1,4747; *цис*- β -терпинеол, $t_{кип}$ 78°С при 0,002 МПа, n_D^{20} 1,4793.

β -Терпинеол в эфирных маслах встречается редко.

γ -Терпинеол (1-метил-4-изопропиленциклогексанол-1) представляет собой кристаллическое вещество, $t_{пл}$ 68—70°С, $t_{кип}$ 218°С, встречается в эфирных маслах, в частности в масле гималайского кипариса, в свободном виде и в виде сложных эфиров.

Выпускаемый промышленностью терпинеол — прозрачная бесцветная жидкость с характерным запахом, отдаленно напоминающим запах сирени. Терпинеол, применяемый в парфюмерии,

содержит 95—97% спиртов, имеет n_D^{20} 1,4780—1,4850. Терпинеол с содержанием спиртов около 93% используется в полиграфической промышленности. Кроме того, выпускается еще один вид продукта, содержащий около 40% спиртов, считая на $C_{10}H_{18}O$. Этот продукт называется «флотомасло» и используется для целей флотации.

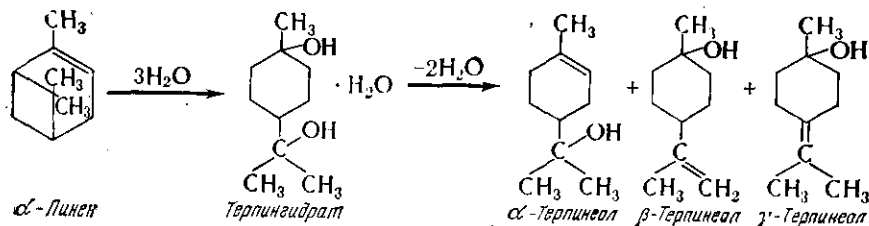
Терпинеол является ценным душистым веществом, выпускаемым в значительных количествах. Он был одним из первых душистых веществ, производство которых было освоено отечественной промышленностью. Невысокая стоимость позволяет широко использовать как сам продукт, так и его сложные эфиры в недорогих изделиях в больших количествах.

При окислении терпинеол образует изомерные ментатриолы, дегидратация терпинеола легко происходит при нагревании с различными катализаторами; в присутствии бисульфата калия образуется дипентен с примесью терпинолена и терпиненов; а в присутствии муравьиной и щавелевой кислот — терпинолен, терпинены и дипентен.

Сырьем для получения терпинеола является скипидар, который в зависимости от исходного сырья, условий произрастания и вида хвойного растения, а также метода извлечения имеет различный состав.

Содержание в скипидаре α -пинена, из которого получается терпинеол, колеблется в широких пределах. Для производства терпинеола кроме того используется выделенный из скипидара высокопроцентный α -пинен.

Терпинеолы являются продуктами гидратации α -пинена. До самого последнего времени осуществление прямой гидратации α -пинена, а именно в направлении образования терпинеолов, было неразрешимой проблемой. Поэтому в течение десятилетий терпинеол получали хотя и гидратацией, но через стадию образования промежуточного продукта — терпингидрата. Из терпингидрата терпинеол получается в результате дегидратации, при которой удаляются две молекулы воды и образуется смесь терпинеолов.



Одновременно с терпингидратом при гидратации пинена имеет место образование ряда побочных продуктов, к которым относятся сернокислые эфиры терпина и терпинеола, разлагающиеся при гидролизе, а также некоторое количество β - и γ -терпинео-

лов, лимонена, дипентена, 1,4- и 1,8-цинеолов, *пара*-цимола, терпиненола-1, борнеола и др.

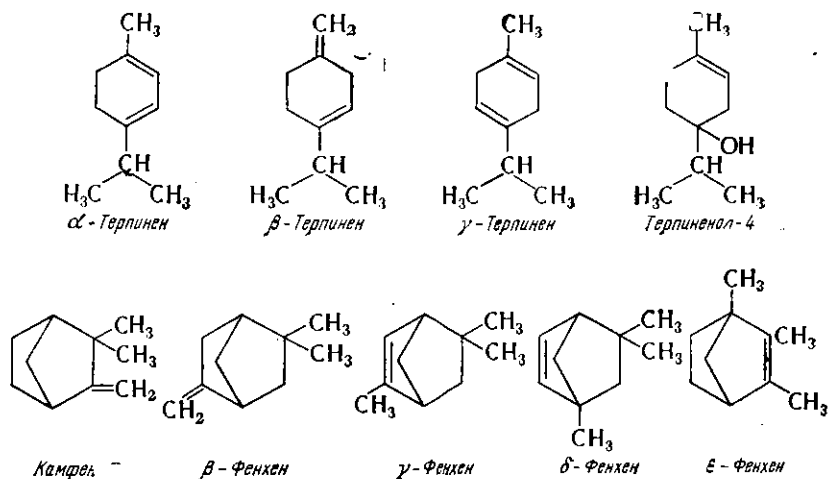
В качестве катализаторов реакции гидратации пинена используют серную, соляную, ортофосфорную кислоты и *пара*-толуол-сульфокислоту.

Терпингидрат получают при различных соотношениях компонентов с применением водных растворов упомянутых выше кислот различной концентрации, улучшению выхода способствует проведение реакции при сравнительно низких температурах и эффективным перемешивании, особенно в присутствии эмульгаторов.

Терпингидрат представляет собой кристаллическое вещество ($t_{пл}$ 116—117° С).

Дегидратацию терпингидрата, содержащегося в продуктах гидратации пиненов или предварительно выделенного в чистом виде, ведут при нагревании в присутствии кислых катализаторов, которыми являются серная, ортофосфорная, щавелевая кислоты, *пара*-толуол- и бензолсульфокислоты, бисульфат калия, а также сульфат калия в смеси с серной кислотой, кислые ионообменные смолы и др. В отличие от процесса гидратации, дегидратацию ведут в присутствии небольших количеств катализаторов.

Образующиеся в процессе дегидратации терпинеолы удаляются из сферы реакции отгонкой с водяным паром, что в определенной мере предотвращает возможность их дегидратации. Наряду с α -, β - и γ -терпинеолами при дегидратации терпингидрата образуется ряд побочных продуктов, среди которых найдены терпинены, лимонены, терпиненолы, фенхены, камфен, терпинолен и др.

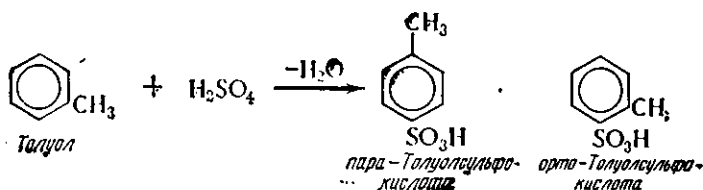


В нашей стране и за рубежом осуществлен промышленный синтез терпинеола прямой гидратацией пиненов, минуя стадию получения терпингидрата. В качестве катализаторов этого про-

цеса применяют смесь муравьиной и ортофосфорной кислот, трехфтористый бор, бензолсульфокислоту. В этом случае имеет место образование преимущественно α -терпинеола. Примесью, значительно ухудшающей парфюмерные качества терпинеола, является борнеол, от которого можно избавиться, обрабатывая продукты реакции борной кислотой. С этой кислотой борнеол образует кристаллический продукт, который может быть отделен от жидкого терпинеола, не вступающего в эту реакцию.

Несмотря на очевидные преимущества и перспективность способа получения терпинеола прямой гидратацией, не потерял своего значения и способ получения терпинеола через стадию образования терпингидрата, тем более что терпингидрат находит самостоятельное применение в промышленности. Конкретные особенности процесса, осуществляемого в промышленности, заключаются в следующем.

В качестве катализатора реакции гидратации применяют смесь кислот, содержащую около 35% серной кислоты и толуолсульфокислоты в виде водного раствора. Толуолсульфокислоту получают сульфированием толуола серной кислотой.



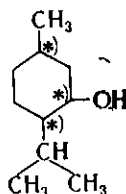
Сульфирование ведут при нагревании кислоты с толуолом до температуры в массе 120°C с одновременной отгонкой образующейся воды с толуолом, который затем отделяется от воды и возвращается в процесс.

В продуктах сульфирования содержится в основном *пара*-толуолсульфокислота и некоторое количество *орто*-изомера. Толуолсульфокислота смешивается с водой с образованием 50%-ного водного раствора. Для приготовления так называемой свежей кислотной смеси, содержащей в сумме до 45% толуолсульфокислоты и серной кислоты, смешивают в определенном соотношении растворы этих кислот. Для гидратации используют возвратную кислотную смесь, содержащую около 35% кислот в виде водного раствора с некоторым количеством органических примесей. Перед гидратацией к возвратной кислотной смеси добавляют свежую кислотную смесь и при температуре около 18°C приливают скипидар при эффективном перемешивании и охлаждении, так как реакция гидратации экзотермична. По окончании гидратации добавляют воду для гидролиза сернокислого эфира терпинеола, отделяют органические продукты реакции от возвратной кислотной смеси, используемой при последующих реакциях гидратации.

Перед осуществлением дегидратации терпингидрата органические продукты реакции промывают водой, затем нейтрализуют раствором карбоната натрия и отгоняют остаточный скипидар с водяным паром, отогнанная вода отстаивается и непрерывно возвращается в процесс. Последние фракции органической части, содержащие значительное количество терпеновых спиртов (так называемый щелочной сырец), собирают отдельно и направляют для приготовления флотомасла. Остаток в аппарате подкисляют смесью серной и ортофосфорной кислот и отгоняют с водяным паром терпинеол-сырец с непрерывным возвратом воды (конденсата) в реакционную массу для поддержания постоянной концентрации кислоты (катализатора). Терпинеол-сырец нейтрализуют 10—15%-ным раствором едкого натра и очищают ректификацией в вакууме в присутствии едкого натра.

Ментол

Ментол (1-метил-4-изопропилциклогексанол), $C_{10}H_{20}O$, м. м.

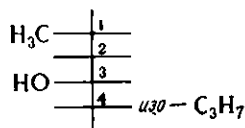
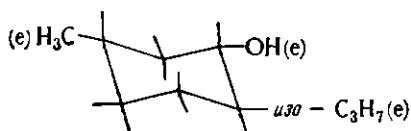


156,27, содержит три асимметрических углеродных атома, известен в виде четырех пространственных *цис*- и *транс*-изомеров, каждый из которых имеет оптически активные (+) и (—)-формы и рацемическую ($\pm$)-форму.

Изомеры ментола имеют различные названия: ментол, изоментол, неоментол, неоизоментол. Они отличаются один от другого по силе и направлению запаха, а также по охлаждающему действию. Ментолам свойствен характерный сильный мятный запах и охлаждающий вкус.

Запах синтетического ($\pm$)-ментола несколько слабее запаха природного (—)-ментола, а запах рацемических неоизоментола, неоментола и изоментола хуже и имеет призапах камфоры, последние три изомера хуже и по вкусу.

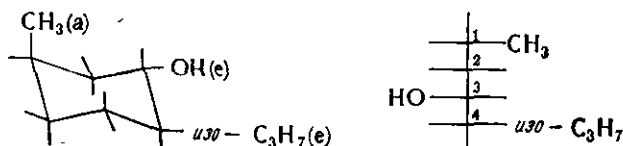
Ментол



Изомерная форма	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	$[\alpha]_D^{20}, ^\circ$	n_D^{20}
(+)- и (-)-Ментол	43	216	$\pm 49,4$	1,4609
($\pm$)-Ментол	38	216	—	1,4615

Ментол найден в масле перечной мяты, гераниевом и др.

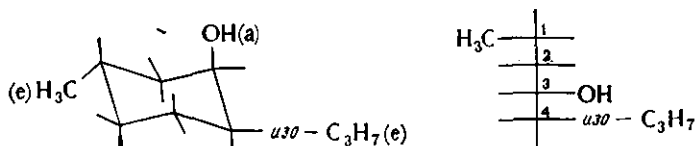
Изоментол *



Изомерная форма	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	$[\alpha]_D^{20}, ^\circ$
(+)-Изоментол	82,5	219	+27
(-)-Изоментол	80,5	105 при 0,0025 МПа	-24,1
($\pm$)-Изоментол	53,5	219	—

В эфирных маслах изоментол не найден.

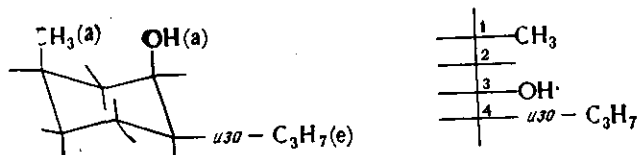
Неоментол *



Изомерная форма	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	$[\alpha]_D^{20}, ^\circ$	n_D^{20}
(+)-Неоментол	-22,5	212	+19,7	—
(-)-Неоментол	—	105 при 0,0028 МПа	-19,7	1,4603
($\pm$)-Неоментол	53	212	—	1,4604

Неоментол найден в эфирном масле перечной мяты, гераниевом и других маслах.

* Как видно из схем, в молекуле ментола и других производных циклогексана (см. также терпеноциклогексанола и др.) пространственное расположение заместителей относительно цикла может быть различным: у аксиальных заместителей связи с циклом направлены перпендикулярно к циклу и обозначаются буквой *a*, у экваториальных заместителей те же связи направлены по периферии цикла и обозначаются буквой *e*.



Изомерная форма	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$[\alpha]_D^{20}, ^\circ$	n_D^{20}
(+)-Неоизоментол	-8	215	+2,2	1,4649
(±)-Неоизоментол	+14	215	—	1,4504

В эфирных маслах неоизоментол не найден.

В ментоле и неоментоле группы CH_3 — и C_3H_7 — находятся в *транс*-положении. В изоментоле и неоизоментоле — в *цис*-положении.

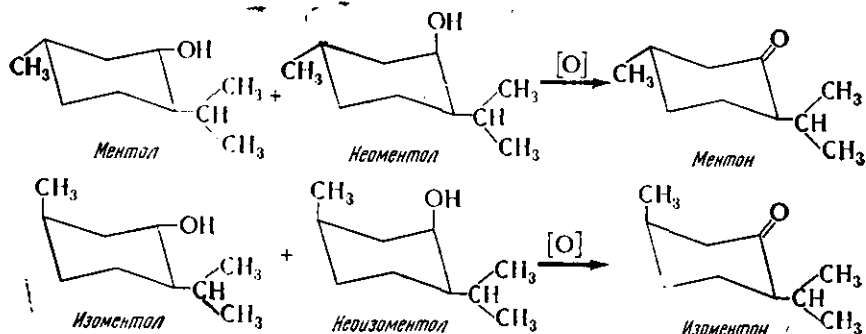
В ментоле и неоизоментоле группы CH_3 — и OH — находятся в *цис*-положении, а в неоментоле и изоментоле — в *транс*-положении.

Ментол плохо растворим в воде, хорошо растворяется в этиловом спирте, эфирных маслах.

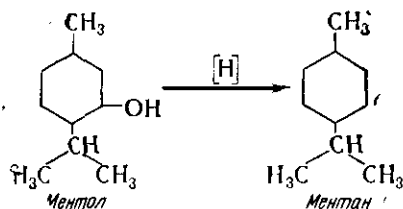
Синтетический рацемический ментол, выпускаемый промышленностью, представляет собой белый кристаллический продукт ($t_{пл} 28^\circ\text{C}$), содержащий не менее 99% спиртов, не допускается содержание в нем тимола.

Ментол является веществом многоцелевого назначения, он широко применяется в парфюмерно-косметической, пищевой и медицинской промышленности.

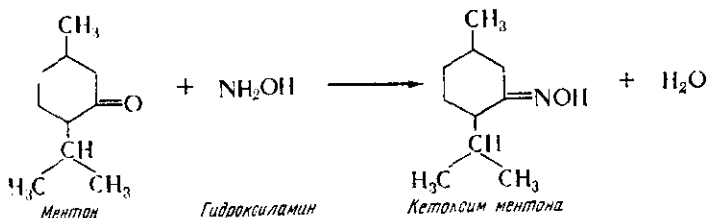
При окислении ментола и неоментола хромовой смесью образуется ментон, а при окислении изоментола и неоизоментола — изоментон.



При восстановлении все изомеры ментола образуют ментан



Одним из источников для промышленного получения ментола является масло мяты различных видов, из которого при охлаждении выкристаллизовывается ментол. Он отделяется от незастывшей части центрифугированием. По другому методу масло перегоняют, отбирая фракцию, содержащую ментол и неоментол, с последующей обработкой раствором гидроксиламина для связывания ментона в виде оксима.

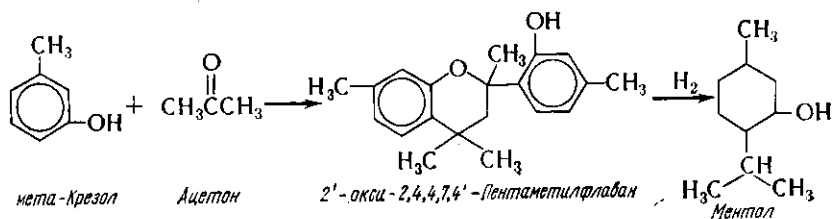


Процесс ведут в органическом растворителе, после его удаления ментол кристаллизуется и отделяется от маточного раствора центрифугированием. Неоментол, оставшийся в маточном растворе, выделяется через кислый фталат.

Обогащение мятного масла ментолом осуществляют также при фракционированной экстракции смесью парных растворителей, состоящей из 83%-ного водного метанола и экстракционного бензина ($t_{\text{кип}}$ 70—100°С). При этом метанол экстрагирует вторичные и третичные спирты и карбонильные соединения, а углеводороды и сложные эфиры растворяются преимущественно в бензине.

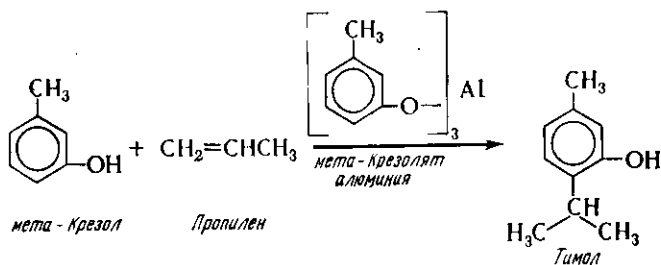
Еще одним промышленным способом выделения ментола из эфирных масел и полупродуктов является обработка борной кислотой при нагревании. Образующуюся при получении борного эфира ментола воду и низкокипящие органические примеси удаляют отгонкой. Полученный борный эфир ментола кристаллизуют при охлаждении до температуры 12—15°С и отделяют от жидких примесей на центрифуге. Затем эфир нагревают с горячей водой; выделившийся ментол отгоняют с паром, охлаждают и кристаллизуют, после этого на центрифуге отделяют жидкую часть, пока температура плавления кристаллов ментола не достигнет 35—36°С. Отфугованный ментол сушат до температуры плавления 41°С.

В результате работ, проведенных Л. А. Хейфицем с сотрудниками, разработаны промышленные методы получения ментола из химического сырья. Один из методов заключается в конденсации *мета*-крезола с ацетоном в присутствии катализаторов кислотного характера с последующим гидрогенолизом и гидрированием продукта конденсации.

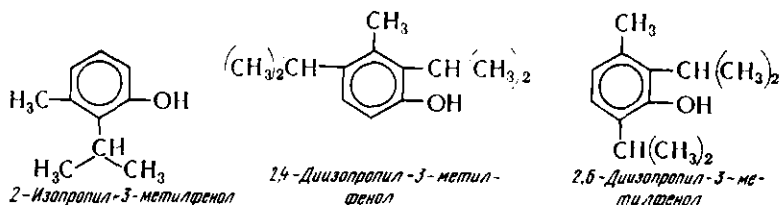


Другой, более удобный для промышленного осуществления способ заключается в алкилировании *мета*-крезола пропиленом в присутствии *мета*-крезолята алюминия с образованием тимола, гидрирование которого приводит к получению смеси изомерных ментолов. При гидрировании тимола в ментол в качестве катализаторов применяют никель на кизельгуре, ГИПХ-105, никель на окиси хрома, никель на окиси алюминия, при этом получается смесь ментолов с содержанием ($\pm$)-ментола около 60%.

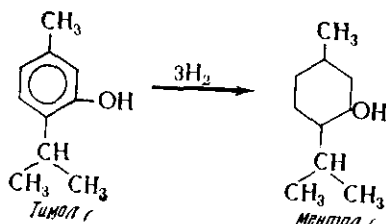
В производственных условиях для получения ментола по данному способу исходным сырьем служит *мета*-крезол, выделяемый из смеси с *пара*-крезолом через двойное соединение с мочевиной (см. раздел «Муксус амбровый») и очищаемый ректификацией в вакууме. При взаимодействии *мета*-крезола с пропиленом в присутствии катализатора (*мета*-крезолята алюминия) образуется тимол



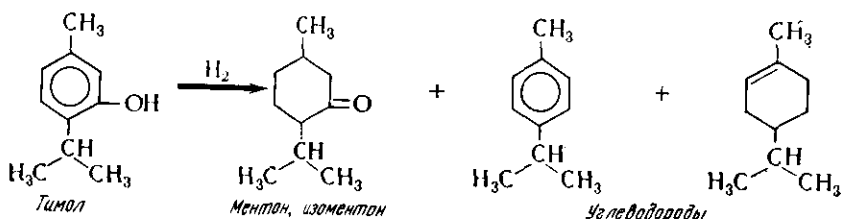
Одновременно образуются побочные продукты, такие, как 2-изопропил-3-метилфенол, 2,4-диизопропил-3-метилфенол, 2,6-диизопропил-3-метилфенол.



Тимол подвергают вакуум-ректификации, затем кристаллизуют при $+5 \div +12^\circ \text{C}$ и отделяют на центрифуге от жидких примесей. Гидрирование тимола ($t_{\text{пл}} 46^\circ \text{C}$) ведут при давлении 1,962—3,924 МПа и температуре $130\text{—}185^\circ \text{C}$ в присутствии катализатора никеля на окиси хрома. В конце процесса увеличивают давление до 6,867 МПа, при этом происходит изомеризация ментолов, ведущая к увеличению содержания ($\pm$)-ментола.



Побочные реакции при гидрировании ведут к образованию смеси ментона и изоментона, а также углеводов



Технический ментол подвергают вакуум-ректификации, отбирая фракцию ментола температурой застывания $+28^\circ \text{C}$. После перекристаллизации из этилового спирта получают фармакопейный ментол температурой плавления 28°C .

СПИРТЫ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

Спирты ароматического ряда широко применяются в качестве душистых веществ. Важнейшими из них являются β -фенилэтиловый спирт, входящий в состав натурального масла из лепестков

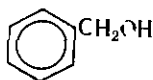
розы, и бензиловый спирт, широко распространенный в ряде эфирных масел. Эти спирты выпускаются промышленностью душистых веществ в значительных количествах.

Коричный спирт, α -фенилэтиловый спирт, триизопропилбензиловый спирт также имеют большое значение, хотя и выпускаются в меньших количествах.

Ароматические спирты являются не только ценными душистыми веществами, широко применяемыми для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла и косметических препаратов, но и кроме того, служат исходными веществами для синтеза душистых веществ других классов, таких, как альдегиды, сложные эфиры и др.

Бензиловый спирт

Бензиловый спирт (фенилкарбинол), C_7H_8O , м. м. 108,14,



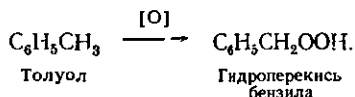
представляет собой бесцветную жидкость с весьма слабым, приятным запахом ($t_{\text{кип}}$ 205,3° С, n_D^{20} 1,5403).

Бензиловый спирт является одним из самых распространенных в эфирных маслах спиртов, в свободном виде он содержится в масле жасмина, туберозы, иланг-иланга, гвоздичном, в виде ацетата — в масле гиацинта.

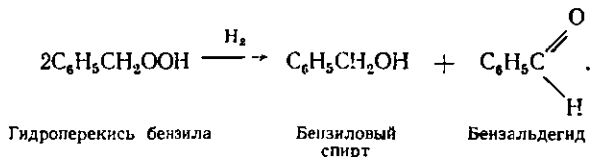
Эфир бензинового спирта и бензойной кислоты содержится в перуанском бальзаме, эфир коричной кислоты входит в состав масла из дерева стиракс, растущего в странах на побережье Средиземного моря.

Бензиловый спирт применяется для составления парфюмерных композиций и мыльных отдушек, а также для синтеза сложных эфиров и коричневого спирта. В промышленности весь бензиловый спирт получается из химического сырья.

За рубежом для получения бензинового спирта используют реакции окисления толуола. Этим способом бензиловый спирт получают вместе с бензальдегидом. Вначале образуется гидроперекись бензила, которую затем превращают в спирт и альдегид. Получение перекиси из толуола ведут под давлением при высокой температуре в жидкой фазе без катализатора

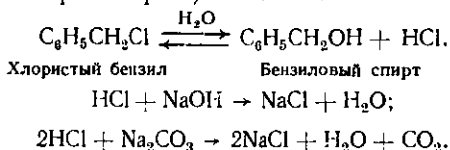


Для получения бензинового спирта гидроперекись обрабатывают водным раствором сульфита натрия или гидрируют на катализаторе (палладий, скелетный никель)

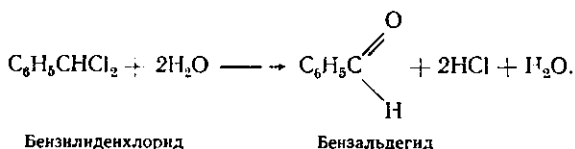


Этот способ экономичен и удобен для крупномасштабного производства.

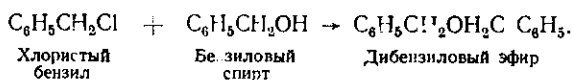
Значительное количество бензинового спирта получают омылением хлористого бензила нагреванием его с водными растворами щелочей или карбонатов щелочных металлов. Этот метод осуществлен в отечественной промышленности. Хлористый бензил омыляют смесью растворов едкого натра и карбоната натрия (щелочно-содовым раствором) по схеме



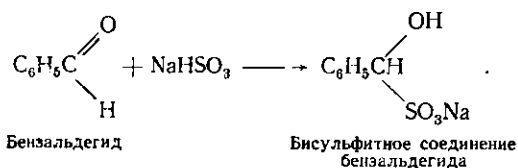
От полноты процесса омыления зависит качество бензинового спирта, так как присутствие даже следов хлористого бензила в значительной мере ухудшает запах конечного продукта. Процесс осуществляют при температуре 95—105° С. В конце омыления содержание хлора в органической части реакционной смеси должно быть не более 0,05%. В связи с наличием в хлористом бензине примеси дихлорида имеет место побочная реакция, ведущая к образованию бензальдегида



При взаимодействии хлористого бензила, бензинового спирта и щелочи происходит побочное образование дибензинового эфира:



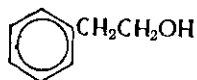
От бензальдегида продукты омыления хлористого бензила освобождают обработкой раствором бисульфита натрия



Бисульфитное соединение бензальдегида переходит в водный раствор. Технический безспиртовой спирт очищают вакуум-ректификацией. Полученный продукт содержит 96—98% основного вещества.

β-Фенилэтиловый спирт

β-Фенилэтиловый спирт (2-фенилэтанол, бензилкарбинол),

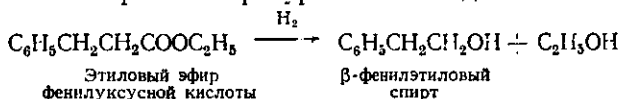


$C_8H_{10}O$, м. м. 122,16 — бесцветная подвижная жидкость с нежным, тонким запахом розы, $t_{\text{кип}}$ 222° С, n_D^{20} 1,5318.

β-Фениловый спирт, выпускаемый промышленностью, представляет собой прозрачную бесцветную жидкость (n_D^{20} 1,5310—1,5330), запах которой в разбавленном состоянии напоминает запах розы; содержание основного вещества составляет 97—98%.

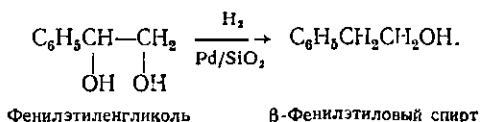
β -Фенилэтиловый спирт в свободном состоянии находится в ряде эфирных масел: розовом, гвоздичном, гераниевом, неролиевом; в виде эфира коричной кислоты он найден в смолах и балзамах. β -Фенилэтиловый спирт стоек к воздействию щелочей и кислорода воздуха, поэтому широко применяется для составления парфюмерных композиций, пищевых эссенций, а также для синтеза душистых веществ.

Первый промышленный способ получения β -фенилэтилового спирта, предложенный в 1903 г., заключался в восстановлении этилового эфира фенилуксусной кислоты металлическим натрием в абсолютном этиловом спирте, позже было осуществлено каталитическое гидрирование этого эфира в присутствии катализатора ГИПХ-105 при температуре 170°C и давлении 20 МПа.

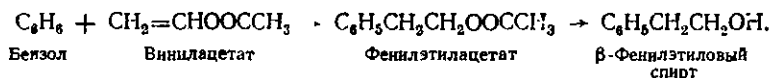


Оба эти способа давали возможность получить спирт, обладающий очень хорошим запахом.

β -Фенилэтиловый спирт может быть получен каталитическим гидрированием фенилэтиленгликоля в присутствии палладия на SiO_2 при температуре до 150°C и давлении около 12 МПа

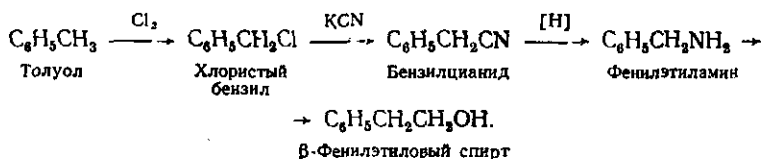


Взаимодействием бензола с винилацетатом в присутствии серной кислоты получают ацетат β -фенилэтилового спирта, гидролиз которого ведет к получению спирта



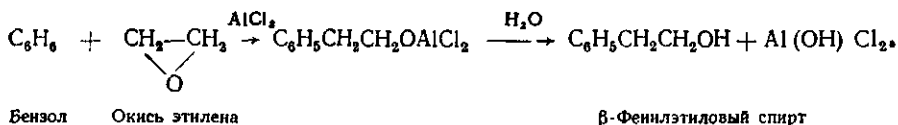
В производственных условиях применяются три основных метода получения β-фенилэтилового спирта, первый из них заключается в применении толуола, второй — бензола и третий — сти-рола.

По первому методу, осуществленному за рубежом, толуол хло-рируют до хлористого бензила, который преобразуют в бензил-цианид, затем в фенилэтиламин, далее фенилэтиловый спирт.

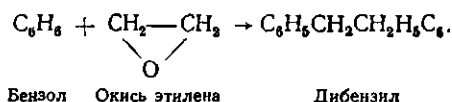


Использование в этом методе солей синильной кислоты и сложность технологии делают этот метод неприемлемым для крупнотоннажного производства.

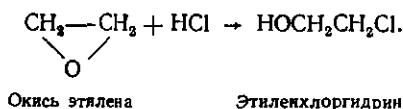
Следующий способ, предложенный еще в 1930 г. и осуществ-ленный в отечественной промышленности, основан на реакции Фриделя-Крафтса. По этому методу взаимодействием бензола и окиси этилена в присутствии катализатора хлористого алюминия получают β-фенилэтиловый спирт. Процесс протекает по схеме



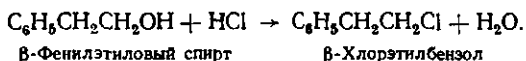
Существенным недостатком метода является ряд побочных процессов, сопутствующих основной реакции, которые ведут к образованию целого ряда примесей, обладающих резкими, не-приятными запахами. Главные из этих продуктов: дибензил, β-хлорэтилбензол, этиленхлоргидрин и др. Дибензил образуется при взаимодействии бензола с окисью этилена



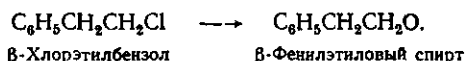
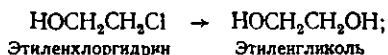
Из окиси этилена и соляной кислоты образуется этиленхлоргид-рин



Из бензола и этиленхлоргидрина или из β -фенилэтилового спирта и хлористого водорода образуется β -хлорэтилбензол

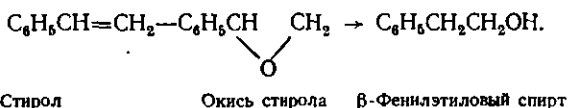


Для получения парфюмерного β -фенилэтилового спирта вначале проводят омыление хлорсодержащих продуктов реакции раствором едкого натра при температуре 80—95°C до содержания хлора не более 0,08%. При этом протекают следующие процессы:

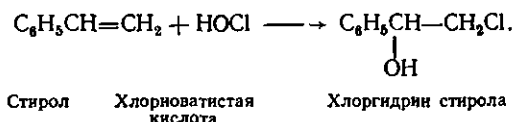


Из технического продукта, получаемого в результате омыления, β -фенилэтиловый спирт выделяют вакуум-ректификацией.

Способ получения β -фенилэтилового спирта из стирола осуществляется через стадии образования окиси стирола и гидрогенизации последней до спирта

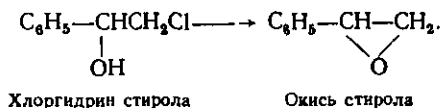


Основной проблемой производства β -фенилэтилового спирта из стирола является создание удобного промышленного способа получения окиси стирола. Чаще всего окись стирола получают через стадию образования хлоргидрина стирола, который является многотоннажным продуктом в производстве химико-фармацевтических препаратов и получается взаимодействием стирола с хлорноватистой кислотой



В качестве побочных продуктов при получении хлоргидрина стирола образуется небольшое количество окиси стирола, фенилэтиленгликоля, хлорацетофенона и дихлорэтиленбензола.

Окись стирола получают омылением хлоргидрина стирола раствором едкого натра

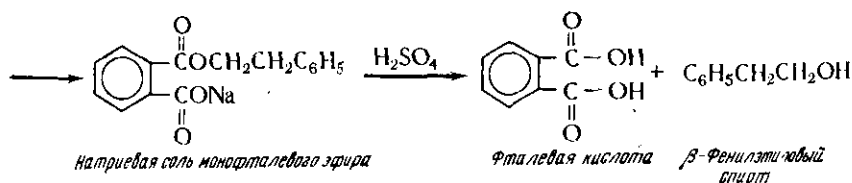
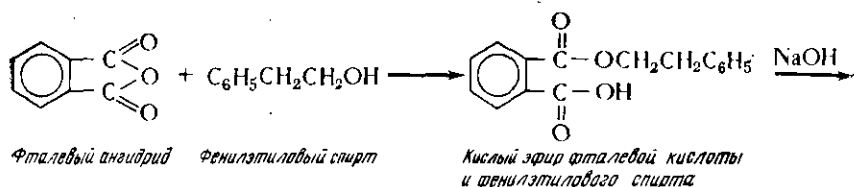


Однако наибольший интерес представляют способы получения окиси стирола непосредственным окислением стирола. Гидрирование окиси стирола ведут в присутствии скелетного никеля. Парфюмерный β -фенилэтиловый спирт получают после двухкратной вакуум-ректификации.

Очистка фенилэтилового спирта от примесей, ухудшающих его парфюмерные качества, является очень важной стадией его производства. Кроме рассмотренных выше способов преобразования примесей в другие продукты и удаления их посредством вакуум-ректификации для очистки β -фенилэтилового спирта применяют способы превращения его в эфиры борной или фталевой кислоты, а также в соединение с хлористым кальцием.

Получение борного эфира фенилэтилового спирта ведут в органическом растворителе с азеотропной отгонкой образующейся воды, затем при уменьшенном давлении отгоняют органические примеси. Полученный кристаллический борный эфир фенилэтилового спирта нагревают с водой, при этом выделяется спирт, а борная кислота переходит в водный раствор. Фенилэтиловый спирт отделяют и очищают перегонкой в вакууме. Раствор борной кислоты охлаждают, выпавшие кристаллы кислоты отделяют и возвращают в процесс.

Для отделения фенилэтилового спирта от примесей фталатным методом получают кислый эфир фталевой кислоты.



Кислый фталевый эфир взаимодействием с раствором едкого натра переводят в водный раствор. При этом органические примеси остаются в растворителе, а спирт выделяется при омылении соли моноэфира фталевой кислоты и очищается перегонкой в вакууме.

β -Фенилэтиловый спирт можно выделить из технических продуктов через стадию образования двойного соединения с хлористым кальцием. Хлоркальциевое соединение получают взаимодей-

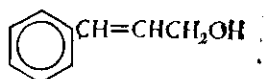
ствием фенилэтилового спирта с прокаленным хлористым кальцием в растворителе при перемешивании без нагревания. Образовавшееся кристаллическое соединение отделяют от раствора примесей фильтрацией и разлагают нагреванием с водой. Выделившийся спирт очищают перегонкой в вакууме.

Следует отметить, что при осуществлении каждого из этих методов могут иметь место потери фенилэтилового спирта, хорошо растворимого в воде.

К физическим методам освобождения фенилэтилового спирта от примесей, кроме упоминавшихся перегонки и ректификации, относится экстракция парными растворителями, а именно смесью 83%-ного водного метанола, растворяющего фенилэтиловый спирт, и бензина, в который переходят примеси.

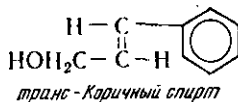
Коричный спирт

Коричный спирт (3-фенилпропен-2-ол-1), $C_9H_{10}O$, м. м. 134,18,



представляет собой кристаллическое вещество белого цвета со слабым запахом гиацинта.

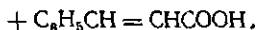
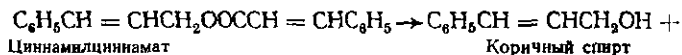
Коричный спирт может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров, но в природных продуктах найден только *транс*-изомер, $t_{пл}$ 34°C . *транс*-Изомером является и синтетический коричный спирт.



Коричный спирт найден в гиацинтовом и кассиевом масле. В перуанском бальзаме, стираксе, смоле амбрового дерева он содержится в виде сложного эфира коричной кислоты, который называют стирацином.

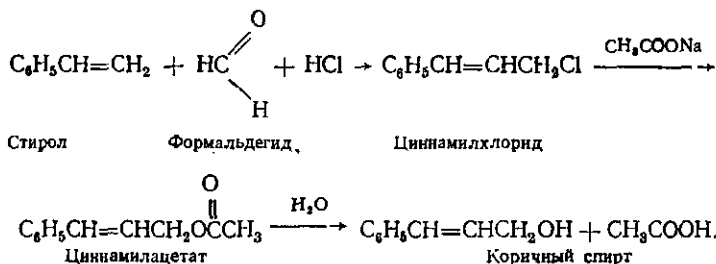
Коричный спирт, выпускаемый промышленностью, представляет собой кристаллическую массу белого цвета, при расплавлении превращающуюся в бесцветную жидкость, содержание спирта составляет не менее 98%, температура застывания $29-31^\circ\text{C}$. Коричный спирт довольно устойчив, поэтому применяется не только в парфюмерных композициях, но также отдушках для мыла.

Известен ряд методов получения коричневого спирта. Спирт очень хорошего качества получают омылением циннамилциннамата в щелочной среде

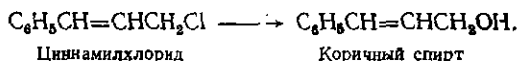


Коричная кислота

Коричный спирт получают из стирола следующим образом. Взаимодействием стирола с формальдегидом в растворе соляной кислоты вначале синтезируют циннамилхлорид, который при взаимодействии с ацетатом натрия образует циннамилацетат, затем гидролизом последнего получают спирт.

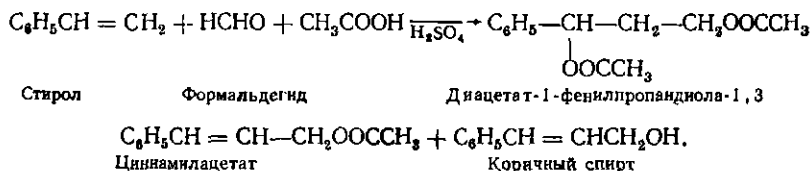


Известен и другой вариант этого способа, когда коричный спирт получают гидролизом циннамилхлорида.

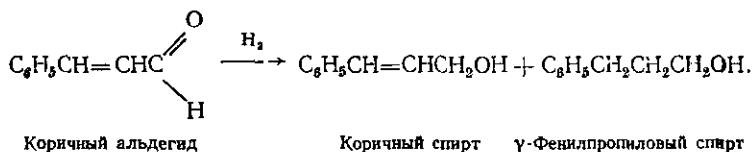


Присутствие галоидсодержащих соединений ухудшает парфюмерные качества коричневого спирта. От этого недостатка свободен способ, не связанный с применением соляной кислоты.

Взаимодействием стирола с формальдегидом в уксусной кислоте в присутствии серной кислоты получают диацетат 1-фенилпропандиола-1,3. Затем пиролизом диацетата при температуре до 490°С получают циннамилацетат, при омылении которого приведенным выше способом получают коричный спирт.

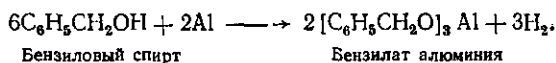


Известные катализаторы гидрирования коричневого альдегида до коричневого спирта не обеспечивают достаточной селективности процесса, и наряду с альдегидной группой гидрируется также двойная связь.

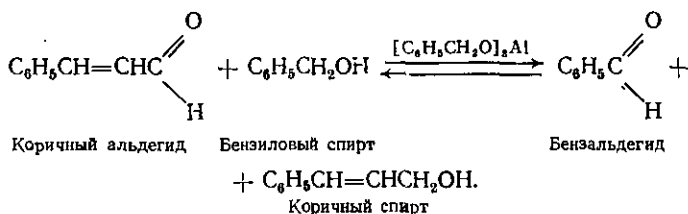


Так как получение коричневого спирта из стирола связано с определенными технологическими трудностями, а каталитическое гидрирование коричневого альдегида ведет к образованию побочных продуктов, основное количество коричневого спирта в промышленном масштабе получают восстановлением коричневого альдегида алкоголятами алюминия различных спиртов: изопропилового, изоамилового или бензилового.

Алкоголяты получают при взаимодействии алюминиевых стружек со спиртом в присутствии незначительных количеств ртути в качестве катализатора процесса по схеме

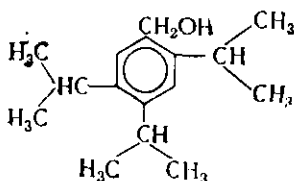


При восстановлении коричневого альдегида бензилатом алюминия с одновременной отгонкой образующегося бензальдегида получают коричневый спирт, который очищают перегонкой в вакууме. При восстановлении коричневого альдегида таким способом не затрагивается двойная связь в боковой цепи



Триизопропилбензиловый спирт

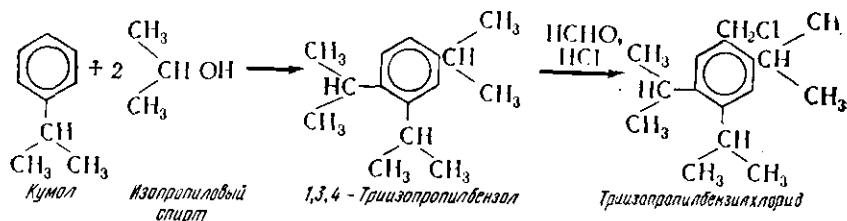
Триизопропилбензиловый спирт (2,4,5-триизопропилбензиловый спирт), $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$, м. м. 234,37,



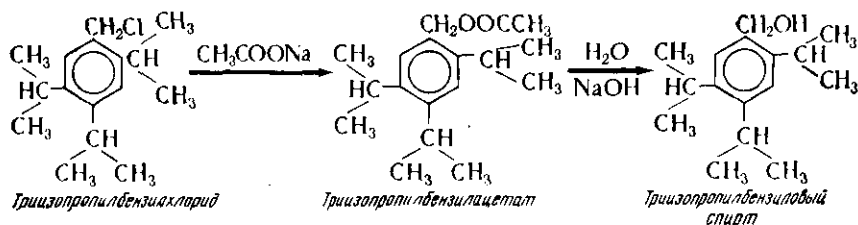
Этот спирт представляет собой кристаллический продукт белого цвета, обладающий слабым мускусным запахом ($t_{\text{пл}} 60^\circ \text{C}$,

$t_{\text{кип}}$ 156—158° С при 0,0007—0,0011 МПа). Выпускаемый промышленностью продукт содержит 97% спирта.

Триизопропилбензиловый спирт получают из кумола, алкилированием которого изопропиловым спиртом вначале синтезируют триизопропилбензол, затем в результате хлорметилирования последнего получают технический триизопропилбензилхлорид, очищаемый перегонкой в вакууме,



Из триизопропилбензилхлорида и ацетата натрия в присутствии пиридина при температуре 125° С получают триизопропилбензилацетат, омылением последнего раствором едкого натра получают технический триизопропилбензиловый спирт



Технический спирт очищают кристаллизацией из воды и перегоняют в вакууме.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Получение терпинеола

Дегидратация терпингидрата. Для проведения процесса используют колбу, снабженную холодильником, ловушкой для отделения терпинеола от воды, барботером для пара, термометром, масляной баней.

К 1 массовой части терпингидрата добавляют 1—5 массовых частей 0,2—0,3%-ного раствора серной кислоты и нагревают. После начала кипения пускают пар в барботер, слои разделяют в ловушке и водную часть возвращают в колбу для поддержания постоянного уровня и содержания кислоты не более 0,3%. Тер-

пинеол-сырец нейтрализуют 0,1 массовой части 15%-ного водного раствора едкого натра.

Вакуум-ректификация терпинеола-сырца. Для проведения процесса используют колбу, снабженную ректификационной колонной эффективностью 5—6 Т. Т., дефлегматором, холодильником, алонжем, приемником, термометрами в колбе и вверху колонны, масляной баней.

К терпинеолу-сырцу добавляют едкий натр в количестве 0,15% от массы и ректифицируют в вакууме, отбирая начальные фракции при флегмовом числе 5—6. Товарную фракцию отбирают при температуре 135—145°C и остаточном давлении 0,0033—0,005 МПа, содержание спирта 96—97% без флегмы.

Получение бензилового спирта

Гидролиз хлористого бензила. Для проведения процесса используют колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром, масляной баней.

К щелочно-содовому раствору (4,5 массовой части) с содержанием 7% едкого натра и 1,5% карбоната натрия приливают 1 массовую часть хлористого бензила, нагревают и ведут процесс при температуре 100—105°C в массе, содержание хлора в бензиловом спирте должно быть не более 0,05%. После охлаждения отделяют бензиловый спирт и встряхивают в делительной воронке с 0,05 массовой части 36%-ного раствора дисульфита натрия до содержания бензальдегида не более 0,3%.

Вакуум-ректификация. Для проведения процесса используют колбу, снабженную ректификационной колонкой эффективностью 8—10 Т. Т., дефлегматором, холодильником, алонжем, приемниками, термометрами в колбе и вверху колонны, масляной баней.

Бензиловый спирт ректифицируют в вакууме, отбирая начальные фракции при флегмовом числе 5—6 и товарную фракцию при флегмовом числе 3—4, с содержанием спирта не менее 98%, n_D^{20} 1,538—1,541, температуре в парах 92—93°C при 0,0011 МПа.

Получение коричневого спирта

Получение бензилата алюминия. Для проведения процесса используют колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, масляной баней.

К 1 массовой части бензилового спирта добавляют 0,01 массовой части мелких алюминиевых стружек, нагревают реакционную массу до 60°C, выделяющийся водород выводится в вытяжной шкаф через обратный холодильник, процесс ведут, постепенно повышая температуру до 180°C и до прекращения выделения водорода. Охлажденный раствор бензилата алюминия перед использованием отфильтровывают от механических примесей.

Получение коричневого спирта. Для проведения процесса используют колбу, снабженную ректификационной колонной эффек-

тивностью 3—4 Т.Т., дефлегматором, холодильником, алонжем, приемниками, термометрами, в колбе и вверх колонны, масляной баней.

К 1 массовой части бензилового спирта добавляют 1 массовую часть коричневого альдегида и бензилат алюминия, нагревают до кипения при остаточном давлении 0,0027 МПа, возвращая весь конденсат в колбу. При температуре 80°С и флегмовом числе 3—4 начинают отгонку образующегося бензальдегида, непрерывно добавляя 1 массовую часть бензилового спирта по мере отгонки альдегида. Приливание прекращают после отгонки 95% альдегида от теоретического количества. Отгоняют избыток бензилового спирта и предварительно нагревают холодильник до 45°С (пуском горячей воды). После бензилового спирта отгоняют основную фракцию — коричный спирт, который очищают повторной перегонкой в вакууме, отбирая фракцию при 117°С и 0,0007 МПа.

Глава 4

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

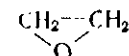
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Простыми эфирами называют такие производные гидроксилсодержащих соединений (спиртов, фенолов, нафтолов и др.), в которых гидроксильный водород замещен на углеводородный радикал.

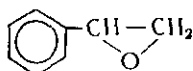
Если оба радикала в простом эфире одинаковые, то такие эфиры называют симметричными, а если оба радикала разные, то эфиры называют асимметричными, или смешанными.

К простым эфирам относятся также некоторые гетероциклические соединения, содержащие в цикле один или два атома кислорода. Так, эпоксисоединения, содержащие трехчленные циклы, представляют собой простые эфиры, но наличие в них напряженного трехчленного кольца придает им необычные для простых эфиров химические свойства.

Представителями эпоксисоединений являются окись этилена и окись стирола — полупродукты синтеза душистых веществ. К циклическим простым эфирам относят тетрагидрофуран, 1,4-диоксан и их производные.



Окись этилена



Окись стирола



Тетрагидрофуран



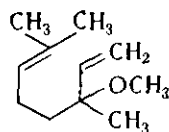
1,4-Диоксан

Среди простых эфиров известен ряд душистых веществ, обладающих весьма ценными парфюмерными качествами.

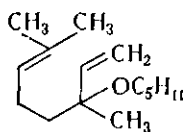
Химическая устойчивость многих простых эфиров, являющихся душистыми веществами, делает их удобными для применения в парфюмерных композициях, отдушках для ароматизации туалетного мыла и синтетических моющих средств.

Метилловый эфир *пара*-крезола имеет запах, напоминающий запах иланг-илангового масла, метилловый и этиловый эфиры β -нафтола — черемухи, анетол — аниса, дифенилоксид — герани, эвгенол и изовгенол — гвоздики и т. д.

Простые эфиры, полученные из низших алифатических спиртов, не представляют интереса для парфюмерии. Эфиры, полученные из некоторых терпеновых и ациклических спиртов, обладают интересными запахами, например, метилловый эфир линалоола имеет запах бергамота, амилловый и аллиловый эфиры линалоола — жасмина.



Метилловый эфир
линалоола



Амилловый эфир
линалоола

Для простых эфиров увеличение числа углеродных атомов в молекуле ведет сначала к усилению запаха до определенного предела, после достижения которого при дальнейшем увеличении количества атомов углерода сила запаха ослабевает.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Для получения простых эфиров применяется способ Вильямсона, заключающийся во взаимодействии алкоголятов щелочных металлов с алкилгалогенидами, по схеме

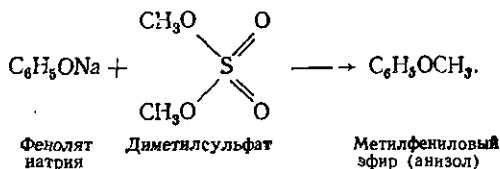


где R, R' — алкил или арил;

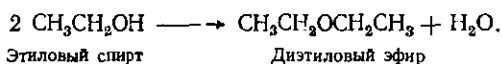
X — J, Br, Cl;

M — K, Na.

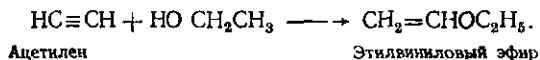
Вместо галогидных алкилов возможно применение диалкилсульфатов, особенно при получении простых эфиров фенолов.



При дегидратации от двух молекул спирта отщепляется молекула воды и образуется простой эфир



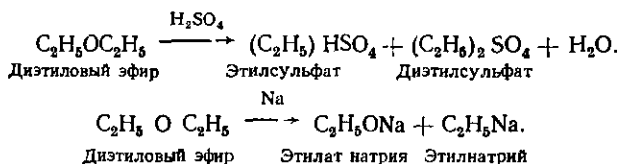
Простые алкилвиниловые эфиры получают нагреванием ацетилена со спиртами и твердой щелочью по реакции А. Е. Фаворского и М. Ф. Шостаковского



Эфиры терпеновых спиртов нерола и линалоола получают в присутствии эфирата трехфтористого бора. В результате образуется смесь продуктов, содержащая линалилнериловый эфир, нерил- α -терпениловый эфир, гераниллиналиловый эфир.

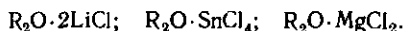
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Химические свойства простых эфиров обусловлены их строением. Простые эфиры с открытой цепью и циклические эфиры с большими циклами — малоактивные соединения. На них не действуют разбавленные минеральные кислоты, щелочи, металлический натрий на холоду. Концентрированная серная и йодистоводородная кислоты разлагают эфиры уже на холоду, а металлический натрий — при нагревании

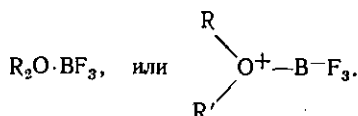


По сравнению с перечисленными простыми эфирами эпоксиды являются более реакционноспособными веществами, так как их трехчленный цикл неустойчив и под влиянием различных агентов размыкается.

Простые эфиры образуют комплексные соединения с некоторыми солями, например хлористым литием, хлорным оловом, хлористым магнием и др.:



Простые эфиры образуют прочные соединения, так называемые эфиры, с трехфтористым бором, используемые в качестве катализаторов:



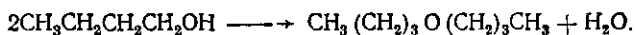
Эфиры, хранившиеся при контакте с воздухом, могут содержать перекиси и гидроперекиси, взрывоопасные при нагревании. Поэтому перед перегонкой эфира следует проверить (реакцией с КJ в присутствии крахмала), не содержатся ли в нем перекисные соединения, которые окисляют йодистый калий до йода с окрашиванием крахмала в синий цвет. Если перекись обнаружена, перед разгонкой следует обработать эфир сульфитом натрия или сульфатом двухвалентного железа, которые восстанавливают перекисные соединения.

Дибутиловый эфир

Дибутиловый эфир (*n*-дибутиловый эфир), $C_8H_{18}O$, $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$, м. м. 130,22 — бесцветная жидкость ($t_{кип} = 141,97^\circ C$, $n_D^{20} 1,39925$). Дибутиловый эфир применяется в качестве растворителя в производстве мускуса абрового, а также изозвгенола.

При длительном хранении дибутилового эфира имеет место образование перекисных соединений, поэтому перед применением его следует предварительно разрушить перекисные соединения.

В промышленности дибутиловый эфир получают нагреванием бутилового спирта и серной кислоты при $100-105^\circ C$, в процессе реакции отгоняется смесь бутилового спирта, дибутилового эфира и воды.



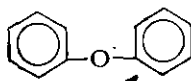
Бутиловый спирт

Дибутиловый эфир

После отстаивания и отделения воды бутиловый спирт и дибутиловый эфир возвращают в сферу реакции. Когда содержание спирта в массе будет составлять не более 8%, процесс заканчивают, реакционную массу нагревают с водой до $95^\circ C$, органический слой нейтрализуют и полученный дибутиловый эфир очищают ректификацией.

Дифенилоксид

Дифенилоксид (дифениловый эфир, феноксибензол), $C_{12}H_{10}O$, м. м. 170,20 — бесцветное, кристаллическое вещество, $t_{пл} 29^\circ C$,

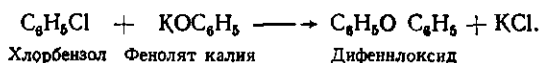


$t_{кип} 259^\circ C$, в разбавленном виде обладает запахом герани.

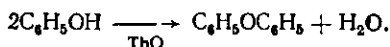
Дифенилоксид, выпускаемый промышленностью как душистое вещество, представляет собой бесцветную кристаллическую массу, $t_{заст}$ не ниже $26,5^\circ C$. Технический дифенилоксид применяется в качестве теплоносителя в обогреваемых системах, иногда с добав-

лением дифенила, такая смесь носит название ВОТ (высококипящий органический теплоноситель).

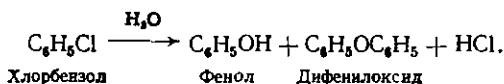
Дифенилоксид ранее получали взаимодействием хлорбензола и фенолята калия под давлением



Его получают также пропусканием паров фенола над окисью тория



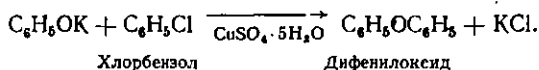
Кроме того, он образуется в качестве побочного продукта в производстве фенола гидролизом хлорбензола



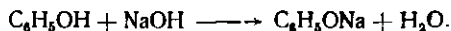
По методу, разработанному П. П. Шорыгинным с сотрудниками, дифенилоксид получается при взаимодействии хлорбензола с фенолятом калия в избытке фенола без давления в присутствии металлической или углекислой меди. Этот метод с некоторыми усовершенствованиями применяется в промышленности. К смеси раствора едкого кали, фенола и медного купороса при температуре 110—120°С добавляют хлорбензол и отгоняют воду до температуры в массе 190—200°С



К образовавшемуся феноляту калия приливают хлорбензол и ведут процесс получения дифенилоксидов



По окончании процесса получения дифенилоксидов добавляют раствор едкого натра для связывания не вошедшего в реакцию фенола и воду для растворения солей



Полученный технический дифенилоксид после отделения от водного раствора солей перегоняют в вакууме.

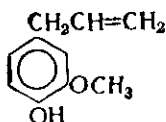
Для регенерации фенола к раствору фенолята натрия добавляют серную кислоту, выделившийся фенол отделяют от кислого водного слоя и промывают для удаления серной кислоты, после чего перегоняют при уменьшенном давлении и возвращают в процесс



В последнее время в промышленности душистых веществ в СССР осуществляется только стадия выделения парфюмерного дифенилоксида из технического продукта, который производится химической промышленностью.

Эвгенол

Эвгенол (2-метокси-4-аллилфенол; 4-окси-3-метоксиаллилбензол), $C_{10}H_{12}O_2$, м. м. 164,20 — бесцветная жидкость, обладающая сильным запахом гвоздики, $t_{кип}$ 252,7° С, $t_{пл}$ 10,3° С, n_D^{20} 1,5420

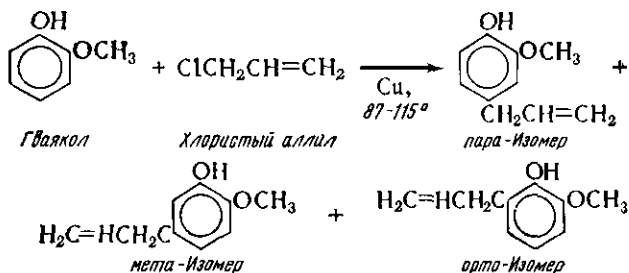


Эвгенол содержится в эфирном масле эвгенольного базилика, коллюрии, гвоздичном и др. Эвгенол, получаемый из масла эвгенольного базилика или гвоздики, представляет собой прозрачную жидкость слегка желтоватого цвета с содержанием эвгенола не менее 99%, n_D^{20} 1,540 — 1,542.

Эвгенол применяется для составления парфюмерных композиций, отдушивания табака.

Эвгенол изомеризуется при нагревании в присутствии едких щелочей или на платинированном угле с образованием очень ценного душистого вещества — изоэвгенола.

В 1958 г. И. П. Цукерваник и С. Г. Мелькановицкая осуществили синтез эвгенола в одну стадию — прямым аллилизированием гваякола хлористым аллилом в присутствии металлической меди.



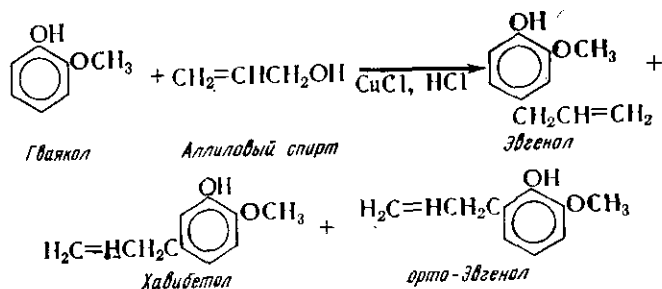
Впоследствии эту реакцию проводили в присутствии полухлористой меди при добавлении в реакционную массу ацетата натрия.

Образующиеся в процессе реакции орто-эвгенол и мета-эвгенол отрицательно влияют на запах парфюмерного эвгенола,

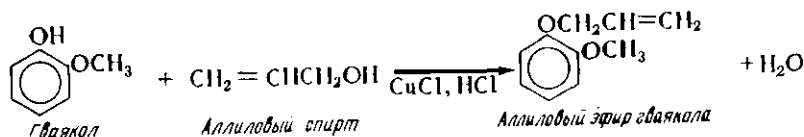
поэтому разделение изомеров является весьма важной и сложной задачей, так как разница температур кипения изомеров эвгенола незначительна. В связи с этим для разделения изомерных эвгенолов применяют методы, один из которых основан на различной способности эвгенолов к образованию кристаллических молекулярных соединений с поташом. Этот метод в сочетании с двойной вакуум-ректификацией на высокоэффективной колонне (около 30 теоретических тарелок) позволяет выделить парфюмерный пара-эвгенол.

В. Н. Беловым с сотрудниками было осуществлено аллилирование гваякола аллиловым спиртом в присутствии асканита, но выход эвгенола при этом был невелик. Изучение аллилирования гваякола аллиловым спиртом в присутствии H_3PO_4 показало, что в этом случае главным продуктом реакции является *мета*-изомер, называемый хавибетолом, который встречается в природе в листьях бетеля.

Большой интерес для промышленности представляет способ получения эвгенола аллилированием гваякола аллиловым спиртом. По этому методу реакцию взаимодействия гваякола и аллилового спирта ведут при 80—85° С в присутствии однохлористой меди и соляной кислоты, при этом образуется гваякол-эвгенольная смесь, содержащая не вступивший в реакцию гваякол, а также эвгенол, орто-эвгенол и хавибетол.



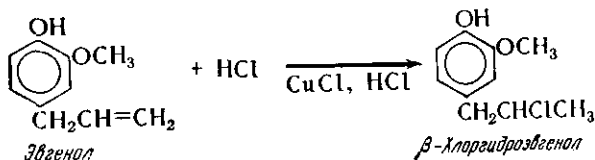
Одновременно протекает ряд побочных процессов. При взаимодействии гваякола с аллиловым спиртом образуется аллиловый эфир гваякола.



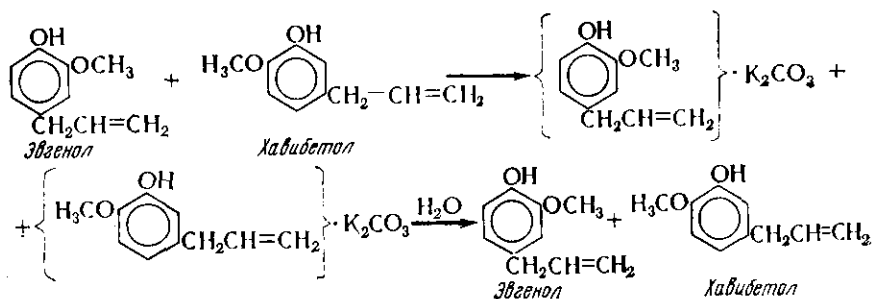
Реакция эвгенола с аллиловым спиртом приводит к образованию аллилового эфира эвгенола.



В результате гидрохлорирования эвгенола получается β -хлор-эвгенол.

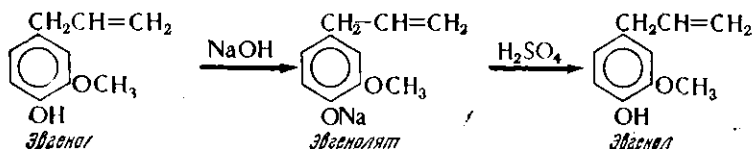


От полученной гваякол-эвгенольной смеси отгоняют гваякол и эвгенольную фракцию обрабатывают в растворе бензина поташом. Полученное твердое соединение (смесь продуктов присоединения поташа к эвгенолу и хавибетолу) отделяют от раствора орто-эвгенола в бензине, разлагают нагреванием с водой и промывают соляной кислотой.



Технический эвгенол подвергают ректификации в вакууме, а полученный обогащенный эвгенол перегоняют повторно.

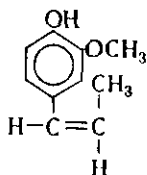
Основным методом получения эвгенола в промышленности является обработка эфирных масел эвгенольного базилика и гвоздики раствором едкого натра в присутствии органического растворителя. Образовавшийся эвгенолят переходит в водно-щелочной раствор, а примеси остаются в растворителе.



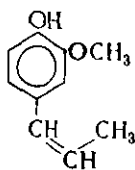
Эвгенол выделяют из раствора эвгенолята подкислением минеральной кислотой и очищают перегонкой в вакууме.

Изоэвгенол

Изоэвгенол (1-окси-2-метокси-4-пропенилбензол, 2-метокси-4-пропенилфенол), $C_{10}H_{12}O_2$, м. м. 164,20 — бесцветная жидкость с запахом гвоздики; известен в виде *цис*- и *транс*-формы.



цис-Изоэвгенол



транс-Изоэвгенол

цис-Изоэвгенол — жидкость, $t_{\text{кип}}$ 115° С при 0,0007 МПа, n_D^{20} 1,5729.

транс-Изоэвгенол — кристаллическое вещество, $t_{\text{пл}}$ 33—34° С, $t_{\text{кип}}$ 141—142° С при 0,0017 МПа.

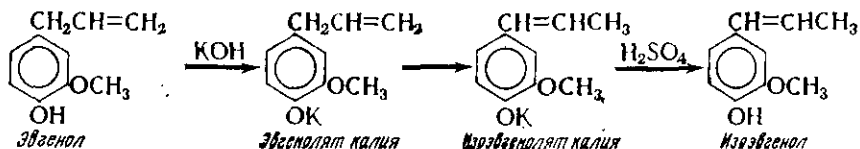
Запах *транс*-изоэвгенола представляет больший интерес, чем запах *цис*-изоэвгенола. Изоэвгенол встречается во многих эфирных маслах: иланг-иланговом, гвоздичном, коллюрии, мускатного ореха и др.

Изоэвгенол, обладающий нежным запахом гвоздики, более приятным, чем запах эвгенола, является весьма ценным душистым веществом. Его применяют для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических средств, а также в некоторых пищевых продуктах.

цис-Изоэвгенол получают из гвоздичного масла, *транс*-изоэвгенол — из масла коллюрии и эвгенольного базилика. Способы выделения *транс*-изоэвгенола из смеси изомеров, а также разделения смеси на отдельные изомеры очень сложны. В промышленности изоэвгенол получают из химического сырья, а также изомеризацией эвгенола, содержащегося в эфирных маслах. Оба продукта представляют собой смесь изомеров.

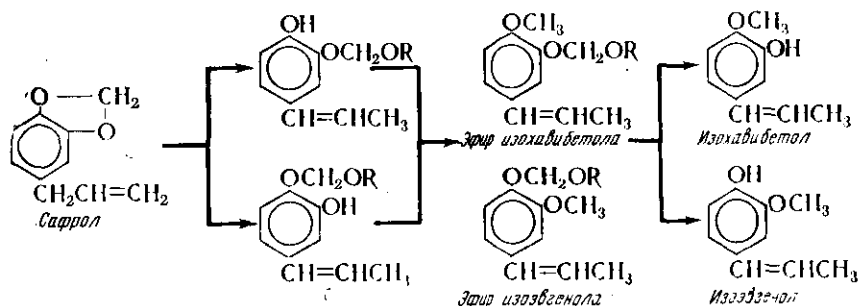
Изоэвгенол, выпускаемый промышленностью, — прозрачная жидкость желтоватого цвета, содержит 97—98% основного вещества, имеет показатель преломления n_D^{20} 1,574 — 1,575.

Изомеризацию эвгенола, содержащегося в эфирных маслах, ведут при нагревании масел с едким кали.



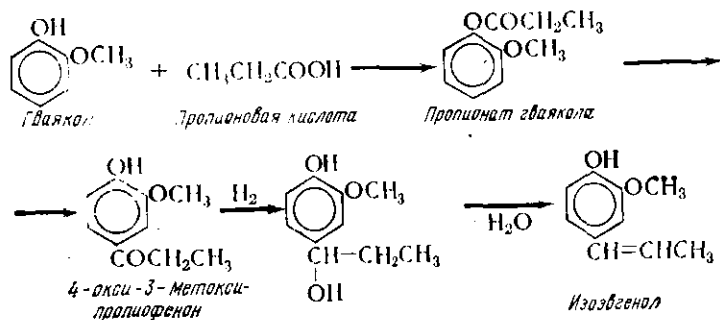
Из образовавшегося эвгенолята калия получается изоэвгенолят калия, при подкислении которого выделяется изоэвгенол. Технический продукт подвергается очистке перегонкой в вакууме.

В качестве другого природного источника для получения изоэвгенола применяют сафрол. При нагревании сафрола до 140—170°С в растворе этилового спирта в присутствии карбоната натрия размыкается метиленовое кольцо и получается смесь эфиров, имеющих по одному свободному фенольному гидроксилу



Затем получают смесь алкоксиалкиловых эфиров изохавибетол и изоэвгенола, из которой в результате последующих преобразований получают смесь изоэвгенола и изохавибетол. Так как присутствие изохавибетол ухудшает парфюмерные качества изоэвгенола, необходимо тщательное отделение его с целью получения продукта с хорошим запахом.

В 1954 г. В. Н. Беловым с сотрудниками был разработан метод получения изоэвгенола конденсацией гваякола и пропионилхлорида, впоследствии замененного на пропионовую кислоту, через стадии образования пропионата гваякола, 4-окси-3-метокси-пропиофенона и соответствующего этому кетону спирта. Этот метод с рядом внесенных в него усовершенствований осуществляется по следующей схеме:

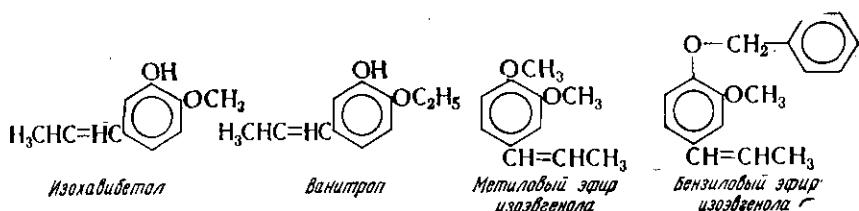


Пропионат гваякола получают взаимодействием гваякола с пропионовой кислотой в толуоле в присутствии кислых катализа-

торов с отгонкой образующейся при этерификации воды в виде азеотропа с толуолом. Технический пропионат гваякола после очистки его перегонкой в вакууме изомеризуют в присутствии хлористого алюминия в среде нитробензола в 4-окси-3-метоксипропиофенон, последний очищают ректификацией в вакууме и гидрируют в растворе изопропилового спирта в присутствии скелетного никеля. Полученный и очищенный перекристаллизацией карбиол подвергается дегидратации в присутствии бисульфата калия в ксилоле с азеотропной отгонкой образующейся воды. Технический изовенгол очищают вакуум-ректификацией.

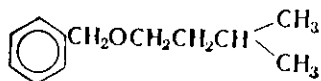
В качестве катализаторов при получении пропионового эфира гваякола с пропионовой кислотой используют ортофосфорную или серную кислоту, *пара*-толуолсульфокислоту, кислые сульфаты щелочных металлов.

В парфюмерных композициях применяется изомерный изовенгону изохавибетол и его этильный аналог — ванитроп. Изохавибетол обладает сильным запахом ванили и гвоздики, ванитроп — тем же запахом, но с оттенком фиалки и гелиотропина. Кроме того, применяются метиловый и бензиловый эфиры изовенгола, отличающиеся стойкостью при использовании их в отдушках для мыла.



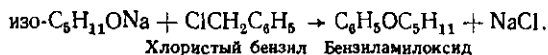
Бензиламилоксид

Бензиламилоксид (изоамилбензиловый эфир, бензилизоамилоксид), $C_{12}H_{18}O$, м. м. 178,27 — бесцветная жидкость с запахом

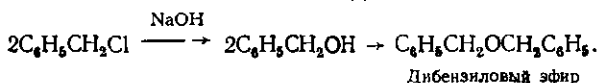
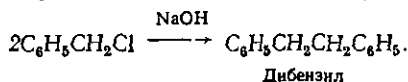


свежей травы, в разбавленном виде — цветов гардении, $t_{кип}$ 234—236°С, n_D^{20} 1,485 — 1,487, используется в отдушках для мыла.

Бензиламилоксид получают из хлористого бензила и изоамилового спирта. Вначале взаимодействием едкого натра с изоамиловым спиртом с отгонкой образующейся воды получают алкоголь, который реагирует с хлористым бензилом с образованием бензиламилоксида по схеме


$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}.$$

Хлористый бензил Бензиловый спирт

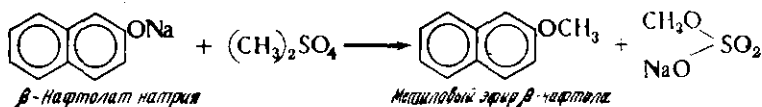

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}.$$

Бензальдегид

Метилловый и этиловый эфиры β -нафтола

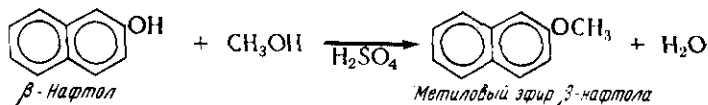
COc1ccc2ccccc2c1

Метилловый эфир β -нафтола может быть получен взаимодействием β -нафтолата натрия с диметилсульфатом.



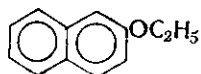
Его получают взаимодействием β -нафтола и метанола в присутствии силикагеля при высокой температуре, а также при пропускании их через колонку, содержащую окись натрия, при температуре 400° С.

В промышленности метиловый эфир β -нафтола получают взаимодействием β -нафтола с метиловым спиртом в присутствии серной кислоты.



После нейтрализации серной кислоты метиловый эфир β -нафтола очищают сублимацией (возгонкой) при 180—215° С.

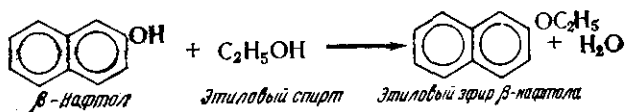
Этиловый эфир β -нафтола (неролин), $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$, м. м. 172,22,



бесцветное кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}}$ 37,5° С, $t_{\text{кип}}$ 282° С), имеет запах, напоминающий запах яра-яра, но несколько нежнее.

В природе этиловый эфир β -нафтола не найден. Продукт, выпускаемый промышленностью, представляет собой бесцветные кристаллы, обладающие цветочно-плодовым запахом, $t_{\text{заст}}$ не ниже 34° С, применяется для приготовления мыльных отдушек.

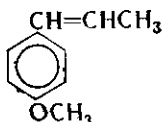
Этиловый эфир β -нафтола получают из β -нафтола и раствора этилового спирта в соляной кислоте, а также нагреванием β -нафтола и этилового спирта в присутствии серной кислоты



Выделение β -нафтола из технического продукта осуществляется посредством вакуум-дистилляции, так как он в отличие от метилового эфира β -нафтола не обладает свойством возгоняться при нагревании.

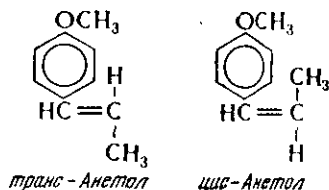
Анетол

Анетол (1-пропенил-4-метоксибензол), $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, м. м. 148,20 —



жидкость, застывающая при температуре $22,5^{\circ}\text{C}$, обладает сладковатым вкусом и сильным запахом аниса, $t_{\text{кип}} 235,3^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} 1,5591$.

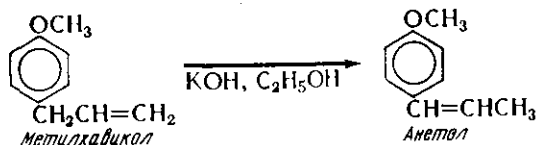
Анетол содержится в значительных количествах в анисовом и фенхелевом маслах и может быть выделен из этих масел в виде *транс*-формы при высокоэффективной ректификации и кристаллизации



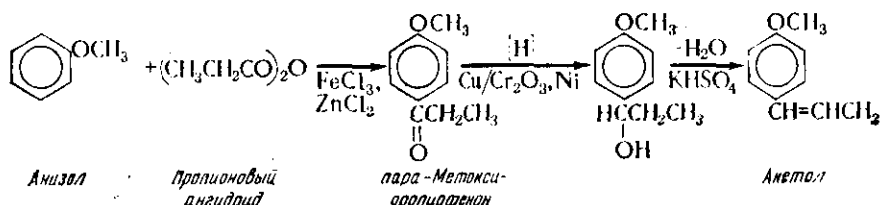
цис-Анетол в 10—20 раз токсичнее *транс*-анетола.

транс-Анетол, выпускаемый промышленностью, имеет температуру застывания не ниже 20°C . Он применяется для составления парфюмерных композиций и пищевых эссенций, а также в качестве исходного сырья для получения *пара*-метоксибензальдегида (анисового альдегида, обепина).

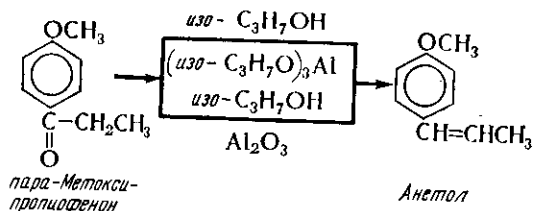
В США анетол получают изомеризацией метилхавикола, входящего в состав сульфатного скипидара, в присутствии спиртового раствора едкого кали.



По методу, разработанному Л. А. Хейфицем с сотрудниками, анетол получают исходя из анизола и пропионового ангидрида в присутствии хлорного железа или хлористого цинка. Образующийся в результате конденсации *пара*-метоксипропиофенон восстанавливают до спирта. Дегидратацией последнего в присутствии бисульфата натрия получают анетол



Из *пара*-метоксипропиофенона, если его восстанавливать по Меервейну—Понндорфу при 180—200°С или пропускать вместе с изопропиловым спиртом над окисью алюминия при 140—160°С, анетол можно получить в одну стадию



Этот способ позволяет осуществить процесс в непрерывном оформлении.

В синтетическом анетоле содержатся *цис*- и *транс*-изомеры, но применение *цис*-анетола в косметике недопустимо, так как он токсичнее *транс*-анетола и обладает неприятным жгучим вкусом. Разработан метод изомеризации *цис*-анетола в *транс*-анетол с использованием в качестве катализаторов бисульфатов калия, натрия, лития, аммония и др. при температуре около 180°С. Для достижения одинаковых результатов изомеризации требуется различное количество бисульфатов, отличающихся по щелочному катиону, что, по-видимому, связано с зависимостью кислотности твердых бисульфатов в неводных средах (в частности, в анетоле) от природы катиона.

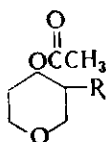
Синтетический *транс*-анетол очищают от примеси *цис*-изомера высокоэффективной вакуум-ректификацией.

Жасмин-9 и другие циклические простые эфиры

Особое место среди простых эфиров занимают некоторые гетероциклические соединения, содержащие один или два атома кислорода в цикле: окиси, тетрагидрофураны, тетрагидропираны и др.

К ним прежде всего относятся такие полупродукты синтеза душистых веществ, как окись этилена, окись стирола, окись α -метилстирола, а также широко известные душистые вещества ряда тетрагидропирана: жасмин-9, жасмин-8, жасмин-10, розенонксид и некоторые тетрагидрофураны, например гептуран.

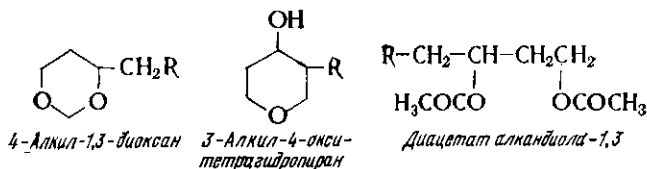
Наибольший интерес в качестве душистых веществ представляют 3-алкил-4-ацетокситетрагидропираны общей формулы



где $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$ — жасмин-8; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$ — жасмин-9; $\text{R}=\text{C}_7\text{H}_{15}$ — жасмин-10.

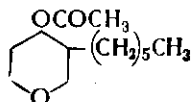
Данные соединения можно отнести и к классу сложных эфиров, однако своеобразие их запаха определяется, по-видимому, наличием простой эфирной группировки в цикле.

Эти соединения обладают сильным запахом цветов жасмина: первый — с грибным оттенком, последний — с жирным и пряным оттенком. 3-Алкил-4-ацетокситетрагидропираны получают конденсацией олефинов с формальдегидом в среде уксусной кислоты в присутствии серной кислоты. Эта реакция носит название реакции Принса, протекает в нескольких направлениях, поэтому в продуктах наряду с упомянутыми тетрагидропиранами содержатся 4-алкил-1,3-диоксаны, 3-алкил-4-окситетрагидропираны и диацетаты алкандиолов-1,3.



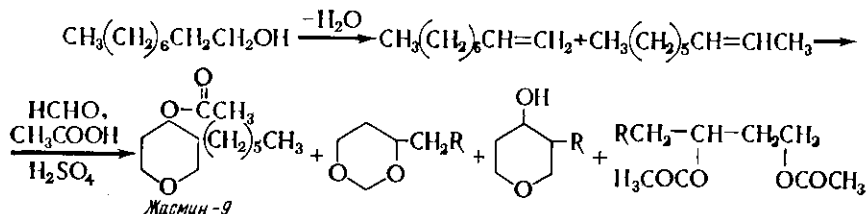
Эти побочные продукты ухудшают парфюмерные качества жасминов-8, -9 и -10, поэтому для получения требуемого парфюмерного качества необходима тщательная очистка.

Жасмин-9 (3-гексил-4-ацетокситетрагидропиран), $C_{13}H_{24}O_3$, м. м. 228,32, $t_{кип}$ $84^\circ C$ при 0,00013 МПа, n_D^{20} 1,4495, представляет собой жидкость с запахом цветов жасмина.



Выпускаемый промышленностью жасмин-9 — жидкость светло-желтого цвета с содержанием сложных эфиров 80—90% и n_D^{20} 1,4480 — 1,4500,

Жасмин-9 получают из нонена-1, выделяемого ректификацией промышленной фракции α -олефинов. Нонен-1 вступает в реакцию конденсации с пара-формальдегидом в присутствии уксусной кислоты по схеме



Из технического продукта, содержащего в качестве примесей 4-алкил-1,3-диоксан, 3-алкил-4-окситетрагидропиран и диацетат алкандиола-1,3, жасмин-9 выделяют перегонкой в вакууме.

За рубежом в качестве душистого вещества применяется розен-оксид [2-(2'-метилпропен-1-ил)-4-метилтетрагидропиран], обнаруженный в болгарском розовом масле.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Получение изозвгенола

Изомеризация эвгенола. Для проведения процесса используют реакционную колбу с мешалкой, масляной баней, холодильником, термометром, капельной воронкой, паровиком.

0,2 массовой части 40%-ного раствора едкого кали нагревают при перемешивании до кипения, затем постепенно приливают 1 массовую часть масла, содержащего эвгенол, при температуре до 135°С, после этого отгоняют примеси с острым паром и нагреванием повышают температуру в колбе до 185—190°С, при этом происходит изомеризация эвгенола в изозвгенол. После охлаждения продукта изомеризации до 90—95°С добавляют воду (до растворения изозвгенолята калия) и 3 массовые части толуола, после чего при охлаждении и перемешивании приливают раствор серной кислоты по трубке, опущенной в реакционную массу, при 20°С до pH 3—4. После отделения толуольный экстракт изозвгенола промывают водой и отгоняют толуол при остаточном давлении 0,027 МПа.

Вакуум-перегонка изозвгенола. Для проведения процесса используют колбу с капилляром, термометрами в жидкости и парах, насадкой с 2—3 рядами наколов, алонжем, холодильником, приемником.

Технический изозвгенол перегоняют при остаточном давлении 0,007 МПа, отбирая основную фракцию с показателем преломления $n_D^{20} 1,572—1,578$, поддерживая температуру воды в холодильнике не ниже 20°С.

Глава 5

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ. ФЕНИЛУКСУСНАЯ КИСЛОТА

Карбоновыми кислотами называют соединения, которые содер-

жат карбоксильную группу $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$, связанную с алкильной группой (с образованием RCOOH) или с арильной группой (с образованием ArCOOH).

Название карбоксильной группы происходит от названий составляющих ее групп: карбонильной >C=O и гидроксильной — OH .

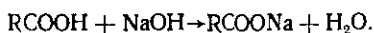
В зависимости от того, какой радикал связан с карбоксилем, карбоновые кислоты бывают ациклические (предельные и непредельные), циклические, ароматические, гетероциклические и др. В соответствии с количеством карбоксильных групп карбоновые кислоты могут быть одно-, двух- или многоосновные. В состав молекулы карбоновой кислоты может входить одна или несколько других функциональных групп, например гидроксил — OH , карбонил >C=O , аминогруппа — NH_2 и др. Кислоты с этими группами носят, соответственно, название окси-, кето- или аминокислот.

Карбоновые кислоты являются самыми «кислыми» из всех органических соединений, но по сравнению с минеральными кислотами они являются слабыми кислотами. Кислотность карбоновых кислот увеличивается под влиянием факторов, стабилизирующих анион кислоты, и уменьшается, если анион делается менее устойчивым.

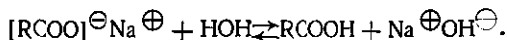
Электроноакцепторные заместители, которые рассредоточивают (делокализуют) отрицательный заряд, стабилизируют анион и увеличивают кислотность, электроно-донорные заместители дестабилизируют анион и уменьшают кислотность.

Карбоновые кислоты, особенно алифатические, широко распространены в природных продуктах, они входят в состав сложных эфиров, жиров, содержатся в плодах растений, цветах и листьях.

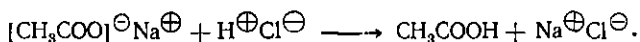
Карбоновые кислоты при взаимодействии с основаниями, основными оксидами, свободными металлами образуют соли



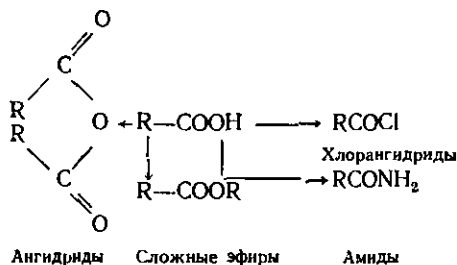
Соли карбоновых кислот легко гидролизуются, поэтому водные растворы солей имеют щелочную реакцию



Минеральные кислоты как более сильные вытесняют карбоновые кислоты из их солей

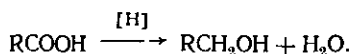


При замещении гидроксильной группы получают функциональные производные кислот



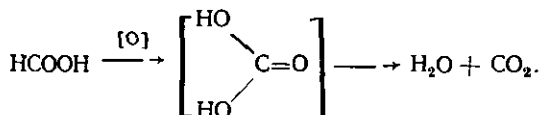
При замещении одного из водородных атомов, связанных с углеводородным радикалом, получают оксикислоты, галоидкислоты, аминокислоты.

Кислоты трудно восстанавливаются, их возможно восстановить лишь действием алюмогидрида лития LiAlH_4 или диборана B_2H_6 до первичных спиртов



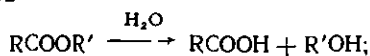
Производные кислот, например сложные эфиры, восстанавливаются легче.

Под действием окислителей легко окисляется только муравьиная кислота, другие карбоновые кислоты окисляются труднее

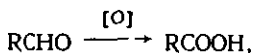


Многие карбоновые кислоты выделяются из природных продуктов, например лимонная кислота. Некоторые кислоты получают сбраживанием углеводов с помощью бактерий.

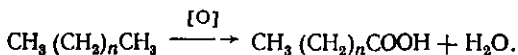
Из химического сырья карбоновые кислоты получают гидролизом сложных эфиров



окислением карбонильных соединений



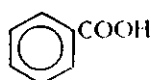
а также окислением углеводов



В синтезах душистых веществ в качестве сырья широко применяются карбоновые кислоты. Они, как правило, являются основным сырьем и лишь в некоторых случаях — вспомогательным.

Широко применяются муравьиная кислота HCOOH , уксусная CH_3COOH , пропионовая $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, масляные $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$,

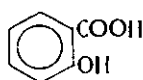
валериановые C_4H_9COOH , каприловая $C_7H_{15}COOH$, каприновая (декановая) $C_9H_{19}COOH$, лауриновая (додекаповая) $C_{10}H_{21}COOH$, адипиновая (бутандикарбоновая) $HOOC(CH_2)_4COOH$, бензойная, антралиловая, салициловая, коричная и некоторые другие кислоты.



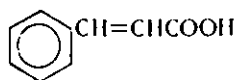
Бензойная
кислота



Антралиловая
кислота

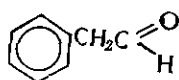


Салициловая
кислота



Коричная кислота

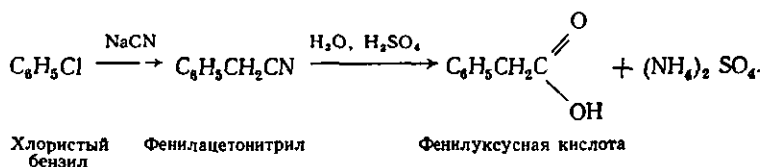
Фенилуксусная кислота (α -толуиловая кислота), $C_8H_8O_2$, м. м. 136,15, $t_{кип}$ 266,5°C, $t_{пл}$ 76,9°C — бесцветные блестящие



иглы, хорошо растворимые в органических растворителях.

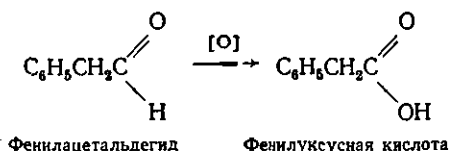
Фенилуксусная кислота обладает запахом меда, который при разведении приобретает цветочный оттенок. Фенилуксусная кислота и ее эфиры применяются в духах и одеколоне, при изготовлении некоторых эфирных масел.

Способ получения фенилуксусной кислоты заключается во взаимодействии хлористого бензила с цианистым натрием или калием и гидролизе полученного нитрила разбавленной серной кислотой

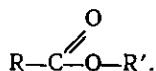


Полученную фенилуксусную кислоту выделяют, переводя ее в натриевую соль взаимодействием с карбонатом натрия с последующим осаждением фенилуксусной кислоты из раствора ее соли серной кислотой.

Фенилуксусную кислоту получают также окислением фенилацетальдегида в растворе третичного бутилового спирта или ацетона кислородом воздуха с применением в качестве катализатора соединений кобальта



Сложные эфиры карбоновых кислот являются производными кислот, у которых гидроксил замещен алкоксильной группой. Общая формула сложных эфиров карбоновых кислот



Изомерия сложных эфиров обусловлена строением радикалов,

связанных с группой $\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-$.

Сложные эфиры могут быть получены из карбоновых кислот с одной или несколькими карбоксильными группами, причем в зависимости от количества замещенных групп сложные эфиры называют моно-, ди- (и т. д.) эфирами карбоновых кислот. Сложные эфиры широко распространены в природе, они содержатся во всех эфирных маслах, обуславливая в значительной степени аромат многих цветов, запах плодов и ягод. Жиры являются сложными эфирами глицерина и высших жирных кислот.

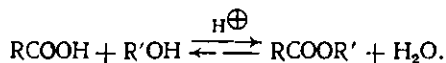
Направление, сила и индивидуальность запаха сложных эфиров находятся в определенной зависимости от их строения. Эфиры низших карбоновых кислот и низших одноатомных спиртов — летучие жидкости с травянистым запахом цветов и фруктов. Сложные эфиры низших карбоновых кислот и терпеновых спиртов обладают запахами цветочного направления. В случае, если сложный эфир имеет алифатический и ароматический радикалы, запах соединения в основном цветочный.

Из ароматических карбоновых кислот и ароматических спиртов получают сложные эфиры, большей частью не обладающие сильными запахами, но эти соединения имеют сравнительно высокую температуру кипения и способны обуславливать равномерное испарение составных частей парфюмерных композиций, являясь фиксаторами запаха.

Сложные эфиры карбоновых кислот являются самым обширным классом душистых веществ как по числу представителей, так и по объему промышленного производства. Они широко применяются в пищевой промышленности для составления пищевых эссенций, придающих кондитерским изделиям, безалкогольным напиткам, а также другим пищевым продуктам запах фруктов, ягод или других плодов.

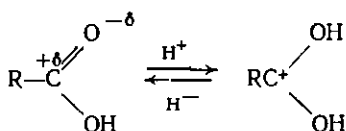
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Одним из важных способов получения сложных эфиров является взаимодействие карбоновых кислот со спиртами — реакция этерификации

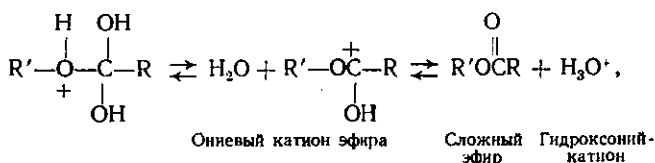
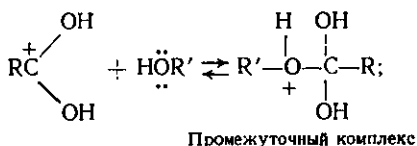


Реакция катализируется ионом водорода и является обратимой, так как гидролиз сложного эфира (реакция, обратная реакции этерификации) также катализируется кислотами.

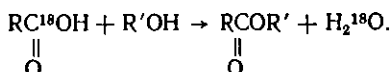
Механизм этерификации с применением кислых катализаторов заключается в протонировании карбонильного кислорода ионами водорода с образованием ониевого соединения.



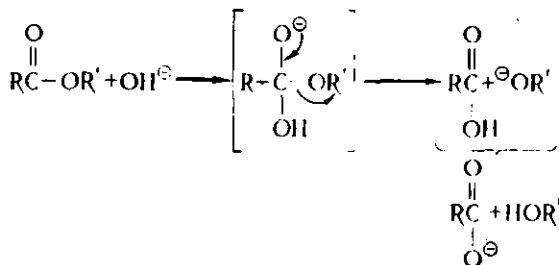
За счет неподеленных электронов атома кислорода ониевое соединение присоединяет молекулу спирта с образованием переходного комплекса, последний распадается, отщепляя воду, и образует новый ониевый катион сложного эфира, диссоциирующий на сложный эфир и протон в форме гидроксоний-катиона.



Изучение механизма реакции этерификации кислот, содержащих меченый кислород ^{18}O , показало, что гидроксил кислоты выделяется в виде воды, а спирт при этерификации отдает для образования воды только водород гидроксильной группы. Процесс замены водорода (в данном случае в спиртовом гидроксиле) на ацильную группу называют ацилированием.



Катализаторами гидролиза сложных эфиров являются водородные ионы, а также ионы гидроксила. Гидролиз сложных эфиров, катализируемый ионом гидроксила, отражен в следующей схеме



В связи с тем что при этерификации в продуктах реакции увеличивается концентрация сложного эфира и воды, а концентрация исходной кислоты и спирта уменьшается, увеличивается скорость обратной реакции — гидролиза и в определенный момент наступает равновесие. После достижения равновесия получается смесь, содержащая обычно по $\frac{2}{3}$ моля сложного эфира и воды и по $\frac{1}{3}$ моля исходного спирта и кислоты. Этерификация дальше не происходит. Для смещения равновесия в сторону образования сложного эфира необходимо либо выводить из сферы реакции образующиеся эфир и воду, либо добавлять одно из исходных реагирующих веществ. В каждом случае это решается применительно к условиям получения определенного эфира. Часто реакцию этерификации ведут в избытке спирта; если он является азеотропообразователем, с ним отгоняют реакционную воду.

По данным исследований Н. А. и Б. Н. Меншуткиных, скорость образования сложных эфиров зависит от строения исходных кислот и спиртов.

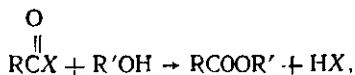
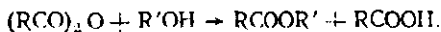
В соответствии с реакционной способностью спирты и карбоновые кислоты можно расположить следующим образом: Метанол > первичные спирты > вторичные спирты > третичные спирты;

$\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{RCH}_2\text{COOH} > \text{R}_2\text{CHCOOH}$.

Катализаторы реакции этерификации позволяют сократить время, необходимое для достижения равновесия, но не дают возможности увеличить выход сложного эфира.

Известно очень большое число катализаторов реакции этерификации: минеральные кислоты, ароматические сульфокислоты, катионообменные смолы, соединения бора, соли некоторых металлов и др.

При проведении процессов этерификации в присутствии кислотных катализаторов возможна побочная реакция дегидратации исходного спирта. Она может привести к образованию простого эфира (из первичных спиртов) или непредельного соединения. Последнее превращение у третичных спиртов происходит легче, чем у первичных и вторичных, поэтому для этерификации третичных спиртов требуются особые условия. Сложные эфиры карбоновых кислот получают также взаимодействием спиртов с ангидридами или галогенангидридами карбоновых кислот



где X — галоген,

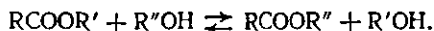
а также взаимодействием солей органических кислот с галогеналкилами



где M — K, Na, Ag и др.

Последний метод применяется в тех случаях, когда галогеналкилы и соли карбоновых кислот более доступны и дешевле, чем соответствующие им спирты и кислоты. В качестве катализаторов при получении сложных эфиров взаимодействием солей органических кислот с галогеналкилами применяют диметилформамид, пиридин и др. Алкилирование солей карбоновых кислот действием галогеналкилов является достаточно общим и удобным методом синтеза сложных эфиров. Активность галогеналкилов изменяется в ряду следующим образом: $\text{RJ} > \text{RBr} > \text{RCl}$.

Для получения сложных эфиров довольно широко применяют реакцию переэтерификации, или алкоголиза. Она заключается во взаимодействии сложного эфира со спиртами, которые чаще всего имеют более высокую температуру кипения, нежели спирт, входящий в состав сложного эфира,



Реакция переэтерификации, так же как и реакция этерификации, обратима, поэтому ее ведут в избытке исходного эфира или спирта.

Эффективными катализаторами реакции переэтерификации являются кислоты, металлы, их окислы, соли минеральных и карбоновых кислот.

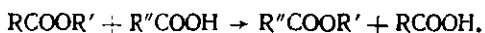
Механизм переэтерификации аналогичен механизму этерификации, упомянутому выше.

Реакция этерификации применяется чаще всего в случае первичных спиртов, когда выходы сложного эфира велики и приближаются к соблюдением указанных выше условий даже к количественным.

Реакция переэтерификации чаще всего применяется тогда, когда нужно заместить остаток первичного спирта в сложном эфире остатком другого первичного или вторичного спирта, более высококипящего. Этот метод часто используется для получения сложных эфиров из кислот или спиртов, которые неустойчивы при высокой температуре.

Известен способ получения сложных эфиров карбоновых кислот переацилированием, т. е. заменой кислотного остатка

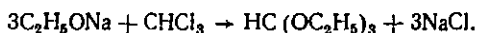
сложного эфира менее летучей карбоновой кислотой в присутствии катализаторов, которыми являются кислоты или основания.



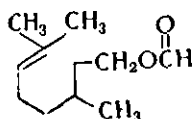
ЭФИРЫ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ. ЦИТРОНЕЛЛИЛФОРМИАТ

Некоторые из сложных эфиров муравьиной кислоты, называемых формиатами, находят применение в качестве душистых веществ. Сложные эфиры муравьиной кислоты и алифатических спиртов обладают в основном фруктовыми запахами. Эфиры терпеновых спиртов имеют интересные запахи цветочного направления, формиаты ароматических спиртов — фруктового направления. Наиболее широко применяется из эфиров муравьиной кислоты в качестве душистого вещества цитронеллилформиат.

Кроме того, для получения душистых веществ, таких, как ацетали и кетали, используются эфиры муравьиной кислоты, называемые ортоэфирами. Этиловый эфир ортомуравьиной кислоты получают взаимодействием алкоголята натрия с хлороформом

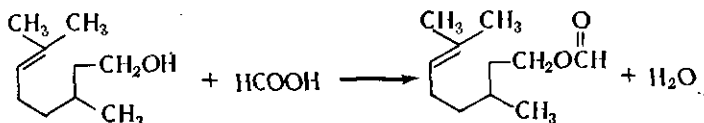


Цитронеллилформиат ($C_{11}H_{20}O_2$, м. м. 184,27) — бесцветная прозрачная жидкость, обладает цветочным запахом, напоминающим запах роз, $t_{кип}$ 97—98° С при 0,0015 МПа, n_D^{20} 1,4556



Цитронеллилформиат применяют для получения парфюмерных композиций и средств для ароматизации туалетного мыла и косметических изделий.

Цитронеллилформиат получают этерификацией цитронеллола безводной муравьиной кислотой, технический продукт очищают вакуум-перегонкой



Некоторое применение в качестве душистых веществ находят линалилформиат и бензилформиат.

Сложные эфиры уксусной кислоты — ацетаты в сравнении со сложными эфирами других карбоновых кислот наиболее широко используются в качестве душистых веществ.

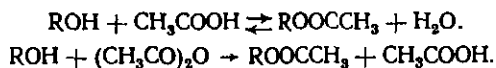
Наряду с ацетатами низших алифатических спиртов, обладающих фруктовыми или фруктово-ягодными запахами, применяются ацетаты терпеновых спиртов, обладающие в основном цветочными запахами, а также ацетаты ароматических спиртов, имеющие сильный приятный запах цветочного направления, фруктов и зелени.

Все ацетаты, применяемые в качестве душистых веществ — жидкости, не застывающие при комнатной температуре.

Ацетаты низших алифатических спиртов используются в пищевой промышленности для приготовления пищевых эссенций с фруктовым запахом, в кондитерских изделиях и безалкогольных напитках.

Ацетаты терпеновых и ароматических спиртов применяются при составлении парфюмерных композиций, отдушек для мыла и синтетических моющих средств.

Ацетаты в основном получают с применением уксусной кислоты или уксусного ангидрида, в качестве катализаторов используют минеральные кислоты, а также ароматические сульфокислоты.



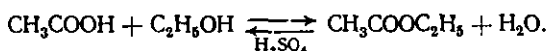
Для удаления воды, образующейся при этерификации уксусной кислотой, процесс часто ведут с азеотропообразователями.

Этилацетат и изоамилацетат

Этилацетат, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, м. м. 88,10 — прозрачная бесцветная жидкость, обладающая фруктовым запахом, $t_{\text{кип}} 57,5^\circ\text{C}$.

Продукт, выпускаемый промышленностью, содержит не менее 92% сложного эфира, применяется для изготовления пищевых эссенций.

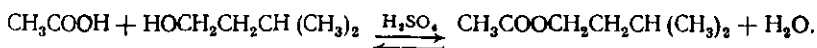
Этилацетат получается нагреванием уксусной кислоты и этилового спирта в присутствии серной кислоты



Изоамилацетат, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$, м. м. 130,18 — прозрачная бесцветная жидкость, обладающая фруктовым запахом с оттенком запаха груши, $t_{\text{кип}} 142^\circ\text{C}$. Изоамилацетат, используемый для изготовления пищевых эссенций, представляет собой прозрачную бесцветную жидкость, содержащую не менее 98,2% эфира.

Изоамилацетат применяется также в лакокрасочной, кожевенной, парфюмерно-косметической промышленности.

Изоамилацетат получается нагреванием уксусной кислоты с изоамиловым спиртом в присутствии серной кислоты



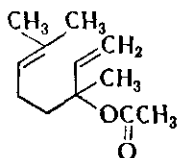
Уксусная
кислота

Изоамиловый спирт

Изоамилацетат

Линалилацетат

Линалилацетат (ацетат 3,7-диметилоктадиен-1,6-ола-3),



$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$, м. м. 196,28 — бесцветная жидкость с цветочным запахом, напоминающим запах ландыша, бергамотного масла, встречается в виде (+), (—)-форм, а также ($\pm$)-формы.

(+)-Линалилацетат имеет $t_{\text{кип}}$ 49°С при 0,00007 МПа, $n_D^{20} 1,4498$, $[\alpha]_D^{20} + 5,45^\circ$; получают его ацетилированием линалоола, выделяемого из кориандрового масла.

(—)-Линалилацетат имеет $t_{\text{кип}}$ 48°С при 0,00007 МПа, $n_D^{20} 1,4497$, $[\alpha]_D^{20} - 6,75^\circ$; получают его ацетилированием линалоола из масла мускатного шалфея или из лавандового масла.

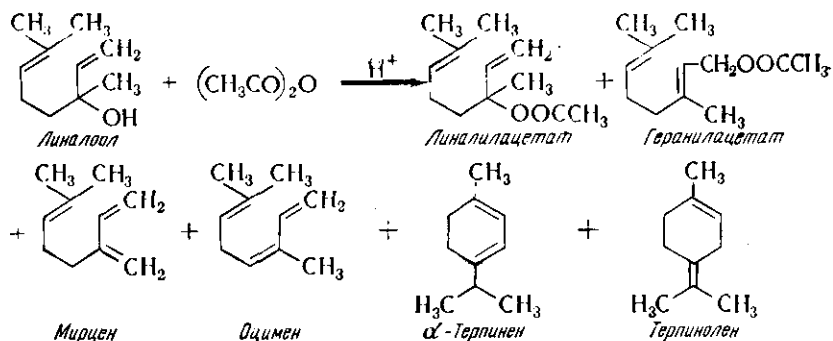
($\pm$)-Линалилацетат получают из полупродуктов синтеза цитраля из изопрена и ацетона — дегидролиналоола или ацетата дегидролиналоола.

Линалилацетат в качестве составной части входит в целый ряд эфирных масел: лавандового, мускатного шалфея, неролиевого, бергамотного, петигренового и др.

Выпускаемый промышленностью линалилацетат ($n_D^{20} 1,4510$ — 1,4540) содержит 94—98% сложного эфира.

Линалилацетат является ценным душистым веществом и широко применяется для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических изделий.

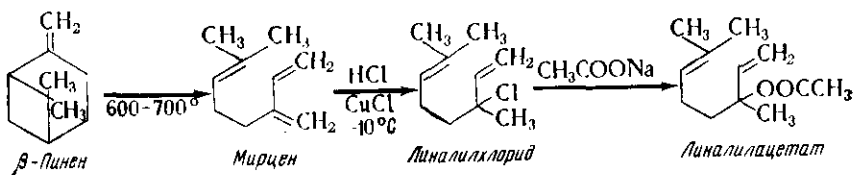
В связи с тем что линалоол является третичным спиртом, он способен сравнительно легко подвергаться дегидратации с образованием терпеновых углеводородов (мирцена, охимена и др.). Одновременно имеет место изомеризация линалоола в гераниол и другие терпеновые спирты, поэтому при ацетилировании линалоола в присутствии минеральных кислот получается продукт довольно сложного состава



В промышленности линалилацетат получают ацетилированием уксусным ангидридом (+)-линалоола, выделяемого перегонкой из продуктов омыления кориандрового масла. Образующаяся в процессе ацетилирования уксусная кислота отгоняется в виде азеотропной смеси с толуолом, при этом побочные реакции протекают не столь энергично, как при ацетилировании линалоола в присутствии минеральных кислот и, хотя и наблюдается образование некоторых из указанных выше побочных продуктов, линалилацетат этим методом получается чище и с более высоким выходом.

После отгонки уксусной кислоты в смеси с толуолом и уксусного ангидрида технический продукт очищается вакуум-ректификацией.

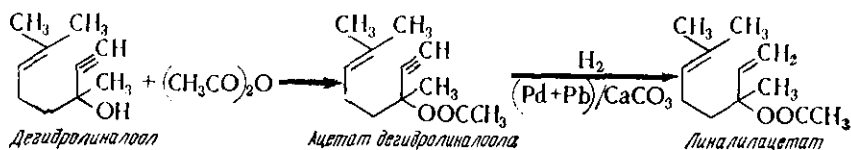
Один из способов получения линалилацетата из β -пинена заключается в пиролизе его при температуре 600—700°С с образованием мирцена, гидрохлорированием которого получают смесь гидрохлоридов, которые, реагируя с солями уксусной кислоты, образуют соответствующие ацетаты



Для синтеза линалилацетата можно использовать линалоол, получаемый из α -пинена через пинен-3-ол-2 и пинанол-2 (см. раздел «Линалоол»).

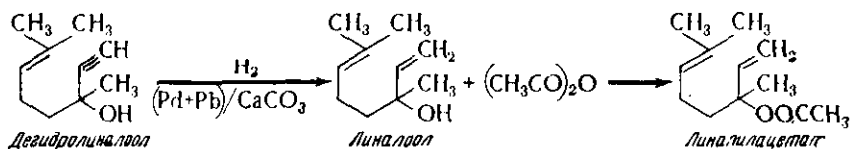
Получение рацемического линалилацетата осуществлено исходя из дегидролиналоола (полупродукта синтеза цитраля из изопрена и ацетона) двумя методами. По одному из них ацетат дегидролиналоола, получаемый в производстве цитраля ацетилированием дегидролиналоола уксусным ангидридом в присутствии ортофосфорной кислоты, после промывки от уксусной и ортофос-

формной кислоты очищается перегонкой в вакууме и гидрируется до линалилацетата в присутствии катализатора палладия на углекислом кальции, модифицированного ионами свинца



Введение свинца оказывает дезактивирующее действие на палладий и позволяет обеспечить селективное гидрирование тройной связи до двойной.

Другой способ заключается в гидрировании дегидроллиналоола до линалоола в присутствии этого же катализатора с последующим ацетилированием линалоола уксусным ангидридом в толуоле таким же образом, каким линалилацетат получают в производстве, используя линалоол из кориандрового масла

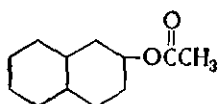


В первом случае в качестве примесей в парфюмерном линалилацетате содержатся небольшие количества исходного ацетата дегидроллиналоола и продукта перегидрирования — дигидролиналилацетата, во втором — изомерный линалилацетату геранилацетат.

Линалилацетат выпускается промышленностью в значительных количествах.

β-Декалилацетат

β-Декалилацетат, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$, м. м. 196,28 — прозрачная, бесцвет-

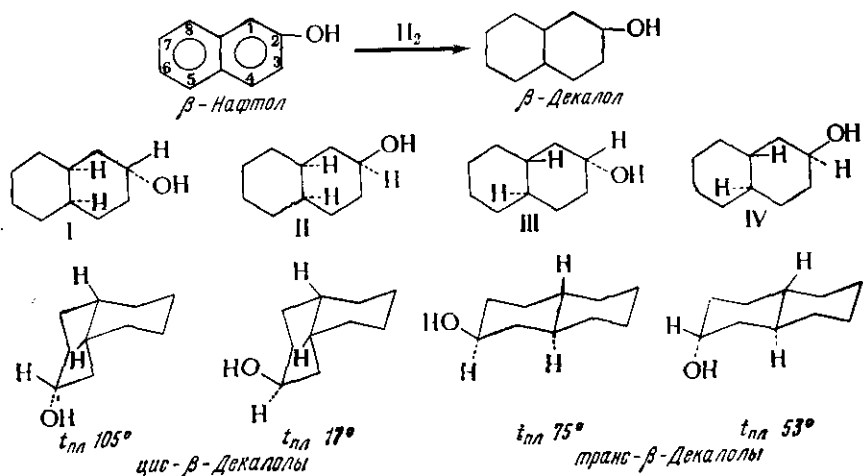


ная жидкость, обладающая цветочным запахом с фруктовым оттенком.

Выпускаемый промышленностью продукт ($n_D^{20} 1,477 - 1,480$) содержит 98—99% сложного эфира.

β -Декалилацетат применяется для составления парфюмерных композиций и мыльных отдушек.

Основным сырьем для получения β -декалилацетата является β -нафтол. Гидрированием β -нафтола в присутствии скелетного никеля получают β -декалол, который представляет собой смесь четырех изомеров, различающихся пространственным расположением водорода при 2,9 и 10 атомах углерода

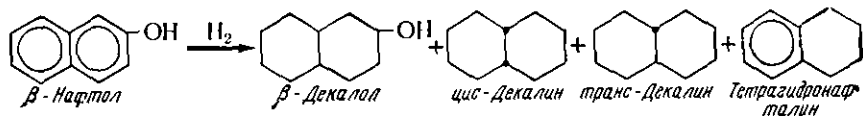


Парфюмерные качества декалилацетата зависят от изомерного состава исходного декалола. В процессе гидрогенизации возможно взаимное превращение изомеров декалола в зависимости от условий проведения реакции: температуры, давления, применения растворителей.

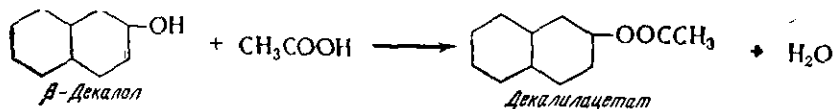
Декалилацетаты из изомеров I, II, III имеют слабый, приятный запах цветочно-фруктового направления, ацетат из изомера IV обладает сильным цветочным запахом с камфорным оттенком и самой низкой температурой кипения 119°C при 0,0011 МПа, $n_D^{20} 1,4724$, ацетат изомера I — $t_{кип} 141^\circ\text{C}$ при 0,0011 МПа, $n_D^{20} 1,4732$, ацетат изомера II — $t_{кип} 124^\circ\text{C}$ при 0,0011 МПа, $n_D^{20} 1,4780$.

В производстве декалилацетат получают гидрированием β -нафтола в присутствии скелетного никеля при температуре $165\text{—}175^\circ\text{C}$ и давлении 4,9—9,8 МПа до показателя преломления продукта гидрирования, равного $n_D^{20} 1,508$.

Побочными продуктами при гидрировании являются *цис*-декалин ($t_{кип} 195,7^\circ\text{C}$), *транс*-декалин ($t_{кип} 187,3^\circ\text{C}$) и тетрагидро-нафталин.



После отделения катализатора продукт гидрирования подвергают этерификации уксусной кислотой в присутствии серной кислоты

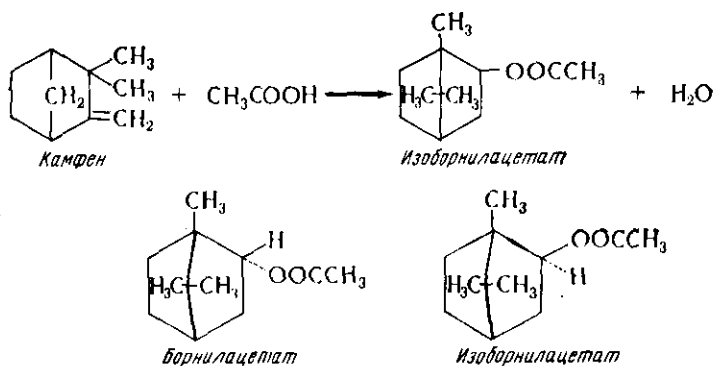


Продукт ацетилирования после промывки содовым и солевым раствором подвергают вакуум-ректификации в присутствии борной кислоты, которая связывает непрореагировавший β-декалол в виде борного эфира.

Изоборнилацетат, пихтасин

Изоборнилацетат и пихтасин — синтетические душистые вещества, широко применяемые для составления мыльных отдушек благодаря приятному хвойному запаху. Получают их ацетилированием камфена уксусной кислотой в присутствии ряда катализаторов, таких, как серная кислота, асканит, а также катионообменные смолы КУ-2-8, и КУ-23. Применение серной кислоты ведет к образованию значительного количества сточных вод, образующихся при промывке продуктов ацетилирования. Замена серной кислоты асканитом или катионитами позволяет ликвидировать сточные воды, повысить выход без изменения запаха парфюмерных продуктов.

Изоборнилацетат обычно выделяют из пихтасина вакуум-ректификацией; пихтасин является продуктом ацетилирования камфена уксусной кислотой, после отделения катализатора содержит в основном изоборнилацетат.



В отличие от борнилацетата, являющегося характерной составной частью ряда эфирных масел, изоборнилацетат получают только синтетическим путем.

Изоборнилацетат, $C_{12}H_{20}O_2$, м. м. 196,28 — прозрачная, бесцветная жидкость с хвойным запахом, содержит не менее 97,5% сложного эфира $n_D^{20} 1,464 — 1,465$.

Пихтасин — коричневая жидкость, содержащая около 77% сложного эфира, в основном изоборнилацетата, $n_D^{20} 1,464 — 1,467$.

При взаимодействии с уксусной кислотой в присутствии воды и катализаторов камфен претерпевает сложное внутримолекулярное преобразование — перегруппировку Вагнера—Меервейна — с образованием борнеола и изоборнеола, в процессе реакции подвергающихся ацелированию с образованием ацетатов указанных спиртов.

К смеси расплавленного камфена и уксусной кислоты при температуре 25—30°С осторожно приливают серную кислоту, выдерживают массу при температуре 40°С, затем отделяют кислые воды и промывают продукт водой и соевым раствором до содержания уксусной кислоты не более 0,4%. Продукт нейтрализуют содой, проба после этого должна быть прозрачной, что обязательно для товарного продукта.

При получении пихтасина с применением в качестве катализатора асканита к расплавленному камфену и уксусной кислоте добавляют активированный и высушенный асканит, перемешивают при температуре 88—90°С, после отстаивания и отделения асканита уксусную кислоту и непрореагировавший камфен отгоняют до температуры в парах 70°С при 0,009 МПа, пихтасин остается в кубе. Асканит используют с добавлением свежего несколько раз до потери активности.

Парфюмерный изоборнилацетат получают вакуум-ректификацией пихтасина, при которой отбирают фракцию, кипящую при 115—140°С и 0,003 МПа.

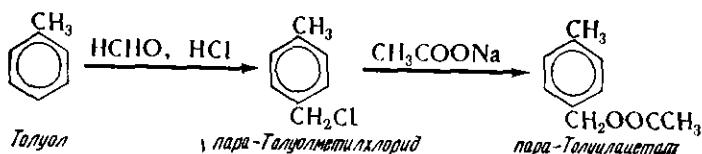
пара-Толуилацетат

пара-Толуилацетат, $C_{10}H_{12}O_2$, м. м. 164,20 — бесцветная, прозрачная жидкость, обладающая запахом, напоминающим запах жасмина, близким к бензилацетату, но с более мягким оттенком.



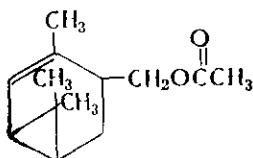
Продукт, выпускаемый промышленностью, содержит не менее 98% сложного эфира, $n_D^{20} 1,5020 — 1,5070$, применяется для составления парфюмерных композиций, а также отдушек для мыла и косметических изделий.

пара-Толуилацетат получают из толуола. Вначале взаимодействием с муравьиной и соляной кислотами осуществляют хлор-метилирование толуола, затем взаимодействием образовавшегося *пара*-толуолметилхлорида с ацетатом натрия получают *пара*-толуилацетат

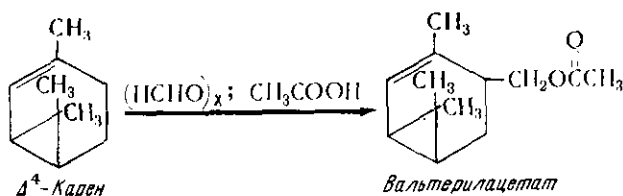


Вальтериалацетат, бергамилат

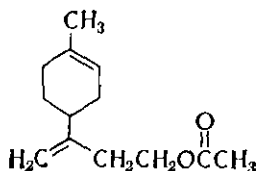
Вальтериалацетат (ацетат 3-оксиметил- Δ^4 -карена), $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$, м. м. 208,29.



Продукт, выпускаемый промышленностью, представляет собой бесцветную жидкость ($n_D^{20} 1,4760 - 1,4770$), обладающую травянисто-древесным запахом, содержит не менее 88% сложного эфира. Вальтериалацетат применяется для составления парфюмерных композиций и мыльных отдушек. Вальтериалацетат получается конденсацией Δ^4 -карена с параформальдегидом в присутствии уксусной кислоты



Бергамилат [ацетат *пара*-ментadiен-1,8(9)-ил-10-карбинола],

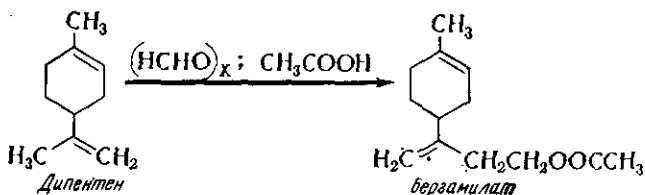


$C_{13}H_{20}O_2$, м. м. 208,29 — бесцветная жидкость, обладающая цветочным запахом.

Продукт, выпускаемый промышленностью, содержит около 85% сложного эфира, имеет показатель преломления n_D^{20} 1,480 — 1,482.

Бергамилат применяется для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла.

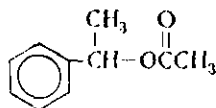
В производственных условиях бергамилат получают конденсацией дипентена с формальдегидом в присутствии уксусной кислоты



После нейтрализации и промывки продукт подвергают гидродистилляции, при которой отгоняется непрореагировавший дипентен. Затем технический бергамилат после отделения от воды перегоняют в вакууме.

Стиралилацетат

Стиралилацетат (ацетат α -фенилэтилового спирта), $C_{10}H_{12}O_2$,



м. м. 164,20 — жидкость с сильным запахом, напоминающим запах гардении, n_D^{20} 1,494 — 1,495, $t_{\text{кип}}$ 214—217°С.

Стиралилацетат применяется для составления парфюмерных композиций и мыльных отдушек.

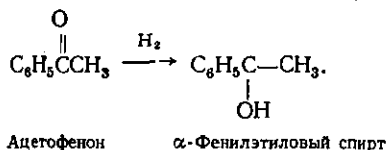
Стиралилацетат получают ацетилированием α -фенилэтилового спирта уксусным ангидридом.

α -Фенилэтиловый спирт (метилфенилкарбинол), $C_8H_{10}O$,
 $C_6H_5CH(OH)CH_3$

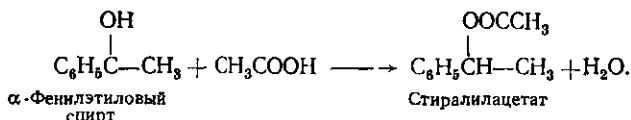
м. м. 122,17 — бесцветная жидкость, $t_{\text{кип}}$ 201—203°С, $t_{\text{пл}}$ 20,1°С, n_D^{20} 1,5240.

α -Фенилэтиловый спирт обладает запахом, напоминающим запах гиацинта, в природных эфирных маслах не найден, применяется в качестве душистого вещества при составлении парфюмерных композиций, а также в качестве исходного продукта для получения сложных эфиров.

α -Фенилэтиловый спирт получают гидрированием ацетофенона в присутствии скелетного никеля или медно-хромового катализатора



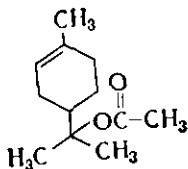
Стиралилацетат получают ацетилированием α -фенилэтилового спирта



Для получения стиралилацетата в промышленном масштабе ацетофенон гидрируют в присутствии медно-хромового катализатора ГИПХ-105 при температуре до 115°C и давлении 12—14,7 МПа, при этом получается α -фенилэтиловый спирт и в качестве побочного продукта — этилбензол. После отделения катализатора технический спирт перегоняют в вакууме, отбирая фракцию $n_D^{20} 1,527—1,528$, которую ацетилируют смесью уксусной и серной кислот при температуре около 50°C. Технический стиралилацетат после удаления кислот промывкой содовым раствором очищают перегонкой в вакууме.

Терпинилацетат

Терпинилацетат представляет собой смесь ацетатов изомерных терпинеолов, с преобладанием α -изомера, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$, м. м. 196,28,



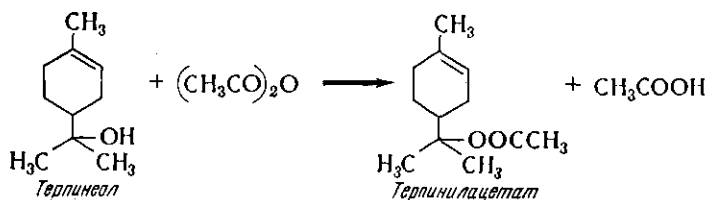
$t_{\text{кип}} 105^\circ\text{C}$ при 0,0015 МПа.

Выпускаемый промышленностью продукт представляет собой прозрачную бесцветную жидкость ($n_D^{20} 1,464—1,466$), обладающую запахом цветочным или бергамота, с содержанием 97,5—99% сложного эфира.

Терпинилацетат в больших количествах применяют для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла.

В производственных условиях терпинилацетат получают взаи-

модельствием терпинеола с уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты по схеме



Вначале готовят каталитическую смесь из уксусного ангидрида и серной кислоты, затем добавляют ее к уксусному ангидриду и при 26—28° С приливают терпинеол. Реакция экзотермична, и температура поддерживается охлаждением реакционной массы. По окончании этерификации нейтрализуют серную и уксусную кислоту карбонатом натрия, затем добавляют горячую воду и разлагают избыточный уксусный ангидрид. Терпинилацетат, промытый от кислот, подвергают вакуум-ректификации.

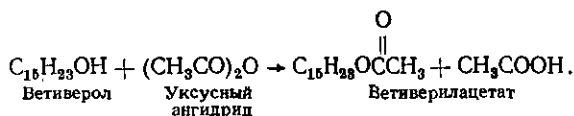
Получение терпинилацетата можно осуществить ацелированием терпинеола уксусным ангидридом с непрерывной отгонкой образующейся уксусной кислоты в виде азеотропной смеси с толуолом.

Ветиверилацетат

Ветиверилацетат, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{OOCCH}_3$, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$, м. м. 262,38—маслянистая жидкость желтоватого цвета со свежим, приятным запахом, напоминающим запах ветивероного масла.

Продукт, выпускаемый промышленностью, содержит около 50% сложных эфиров ($n_D^{20} 1,510—1,517$), представляет собой смесь ацетатов различных спиртов, в основном — ветиверола.

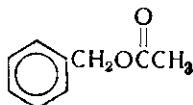
Ветиверилацетат применяют для составления парфюмерных композиций, получают его при ацелировании ветиверола, содержащегося в ветивероном масле, уксусным ангидридом



Ветивероное масло и уксусный ангидрид нагревают до 140—146° С в среде толуола и на ректификационной колонке отгоняют образующуюся азеотропную смесь толуола и уксусной кислоты. По окончании этерификации отгоняют от продуктов этерификации уксусную кислоту, а ветиверилацетат перегоняют в вакууме, промывая соевым раствором от следов уксусной кислоты и высушивают при уменьшенном давлении (0,005—0,008 МПа) и при температуре 60—80° С.

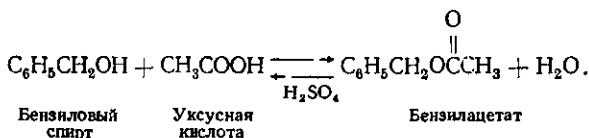
Бензилацетат

Бензилацетат, $C_9H_{10}O_2$, м. м. 150,17 — бесцветная, прозрачная жидкость с цветочным запахом, напоминающим запах жасмина, $t_{кип}$ 216° С, n_D^{20} 1,5012.



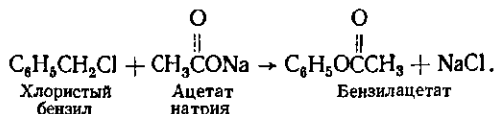
Бензилацетат является главной составной частью эфирного масла гиацинта, жасмина, гардении, иланг-илангового и др. Выпускаемый промышленностью продукт (n_D^{20} 1,501—1,53), содержит 99—99,5% сложного эфира, применяется для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла, а также изготовления пищевых эссенций.

Бензилацетат получают ацелированием бензилового спирта уксусной кислотой в присутствии серной кислоты по схеме



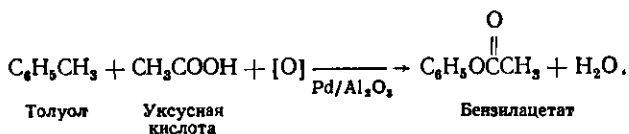
Разработан непрерывный способ получения бензилацетата взаимодействием бензилового спирта и уксусной кислоты, осуществляемый в колонне, заполненной кольцами Рашига. В верхнюю часть колонны непрерывно поступает смесь уксусной и серной кислот, бензиловый спирт направляется в нижнюю часть колонны. При противоточном контактировании реагентов образуется смесь, содержащая около 85% бензилацетата, этерификация остатков спирта завершается в отстойнике. Из технического продукта после промывки и нейтрализации парфюмерный бензилацетат получают в результате ректификации в вакууме.

По другому методу бензилацетат получают из хлористого бензила и ацетата натрия



В качестве катализаторов применяют пиридин, диметиланилин. У продукта, получаемого этим методом, запах несколько хуже, чем у бензилацетата, получаемого с использованием бензилового спирта.

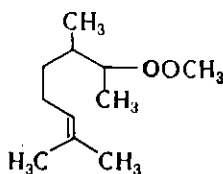
Известен зарубежный способ получения бензилацетата взаимодействием толуола с уксусной кислотой и кислородом в присутствии палладиевого катализатора на окиси алюминия



В промышленности бензилацетат получают взаимодействием бензилового спирта с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты, для чего предварительно готовят смесь этих кислот, которая взаимодействует с бензиловым спиртом. Полученный бензилацетат после отмычки от кислот очищают вакуум-ректификацией с добавлением борной кислоты, с которой связывается содержащийся в техническом продукте непрореагировавший бензиловый спирт. Борный эфир остается в кубовом остатке, из него нагреванием с водой выделяют бензиловый спирт, который возвращают в процесс

Эленилацетат и эленол

Эленилацетат (ацетат 3,7-диметилоктен-6-ола-2), $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$,



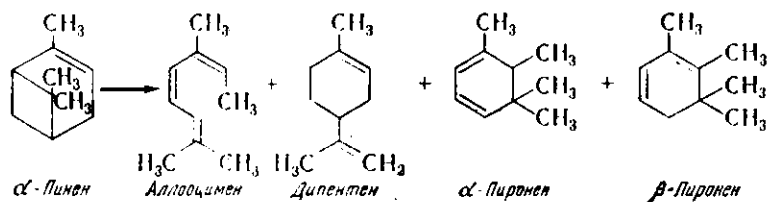
м. м. 198,30 — прозрачная бесцветная жидкость, обладающая характерным цветочным запахом.

Выпускаемый промышленностью эленилацетат (n_D^{20} 1,440 — 1,445), содержит около 98% эфира, применяется для составления парфюмерных композиций и средств для ароматизации мыла.

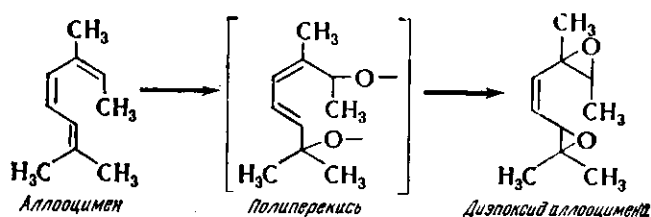
Эленол (3,7-диметилоктен-6-ол-2), $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, м. м. 156,26 — прозрачная бесцветная жидкость, обладающая характерным цветочным запахом.

Выпускаемый промышленностью эленол (n_D^{20} 1,4530 — 1,4550) содержит не менее 95% спирта, применяется для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических изделий, а также является сырьем для получения эленилацетата.

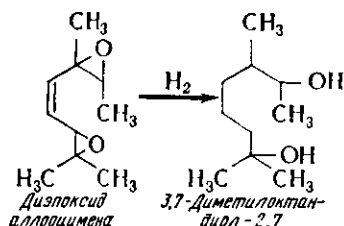
Производство эленола включает стадию пиролиза α -пинена, осуществляемую при температуре 450—550° С, при этом образуется аллооцимен (до 40%), дипентен (до 30%), α - и β -пиронены (до 30%), а также остается некоторое количество не подвергнутого пиролизу α -пинена



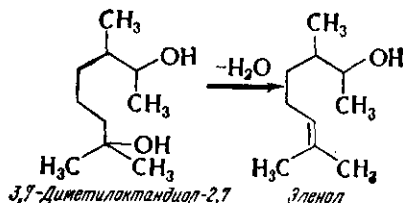
Ректификацией в вакууме из смеси выделяют дипентен, который используют в производстве бергамилата, и аллооцимен, окислением которого получают диэпоксид аллооцимена через полиперекись — промежуточный продукт окисления



Окисление осуществляется воздухом при температуре 30—40° С. Деполимеризация полиперекиси при 100—110° С ведет к образованию диэпоксида аллооцимена, гидрированием которого в спиртовом растворе в присутствии скелетного никеля получают 3,7-диметилгександиол-2,7

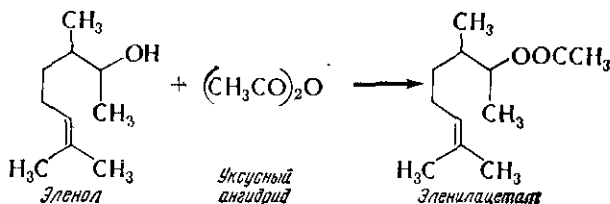


При температуре 35—40° С и давлении около 4 МПа восстанавливаются эпоксигруппы, а при 70—75° С и 7 МПа — двойная связь. Первая стадия гидрирования экзотермична. После отгонки спирта и отгонки с водяным паром примесей ведут дегидратацию нагреванием диола с ортофосфорной кислотой

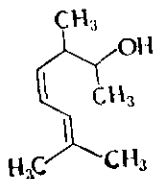


Образующийся эленол отгоняется с водяным паром, после отделения от воды его очищают перегонкой в вакууме.

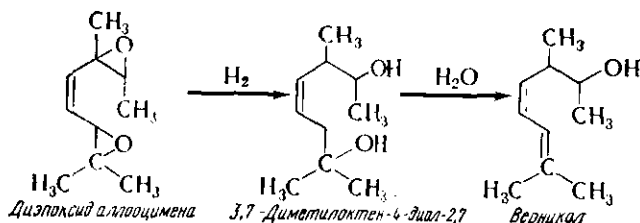
Эленилацетат получают ацелированием технического эленола уксусным ангидридом при температуре около 30° С в присутствии катализатора



Технический продукт очищают перегонкой в вакууме. Аналогично эленолу из аллооцимена получают верникол (3,7-диметилпентадиен-4,6-ол-2)



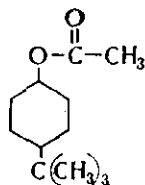
Верникол обладает цветочным запахом; (n_D^{20} 1,471 — 1,482), применяется для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла, получается из аллооцимена через стадию образования диэпоксида, при гидрировании которого не затрагивается двойная связь в положении 4—5



Дегидратация полученного 3,7-диметилуктен-4-диола-2,7 ведет к образованию верникола.

Циклоацетат

Циклоацетат (ацетат 4-трет-бутилциклогексанола-1), $C_{12}H_{22}O_2$

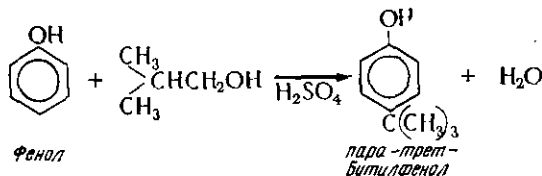


м. м. 198,30.

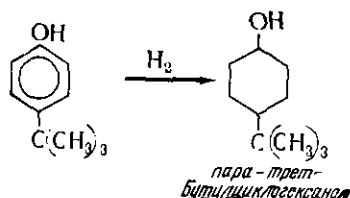
Циклоацетат впервые получен В. М. Родионовым с сотрудниками в 1952 г.

Выпускаемый промышленностью циклоацетат — прозрачная бесцветная жидкость с цветочным запахом ($n_D^{20} 1,450 - 1,453$), сходным с запахом метилилона (тонким и сильным запахом обладает *цис*-форма циклоацетата), содержание эфиров составляет около 98%.

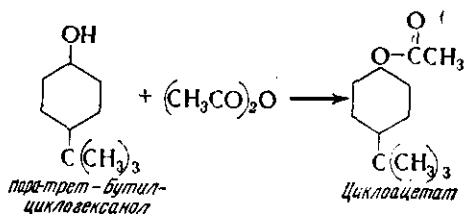
В производственных условиях алкилированием фенола изобутиловым спиртом вначале получают *пара*-трет-бутилфенол



Гидрированием *пара*-трет-бутилфенола при температуре $180^\circ C$ и давлении 5 МПа получают *пара*-трет-бутилциклогексанол



Обработывая продукты гидрирования раствором едкого натра, негидрированный *пара*-трет-бутилфенол переводят в фенолят, от которого *пара*-трет-бутилциклогексанол отгоняют с паром и после очистки перекристаллизацией ацетируют уксусным ангидридом



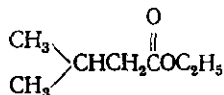
От продукта ацетилирования отгоняют уксусную кислоту, промывают его водой и очищают перегонкой в вакууме.

ЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ЖИРНОГО РЯДА

Эфиры карбоновых кислот жирного ряда и алифатических спиртов получают этерификацией спиртов кислотами в присутствии катализаторов, описанных выше. Эти эфиры применяются в парфюмерной и пищевой промышленности, особенно широко они применяются для составления парфюмерных композиций отдушек для туалетного мыла и пищевых эссенций.

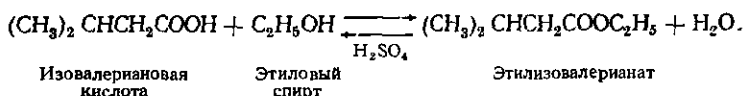
Этилвалерианат

Этилвалерианат (этиловый эфир изовалериановой кислоты),



$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$, м. м. 130,18 — прозрачная бесцветная жидкость с фруктовым запахом.

Парфюмерный продукт содержит не менее 96% сложного эфира. Этилвалерианат применяется для изготовления пищевых эссенций, получается при взаимодействии изовалериановой кислоты и этилового спирта



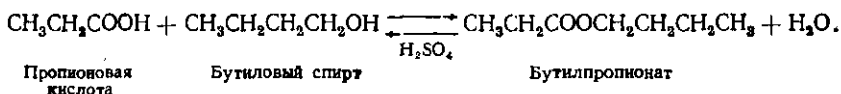
Бутилпропионат

Бутилпропионат $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$, м. м. 130,18 — прозрачная жидкость с



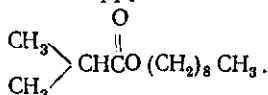
фруктовым запахом, содержит не менее 97% сложного эфира.

Бутилпропионат применяется для изготовления пищевых эссенций, его получают этерификацией бутилового спирта пропионовой кислотой



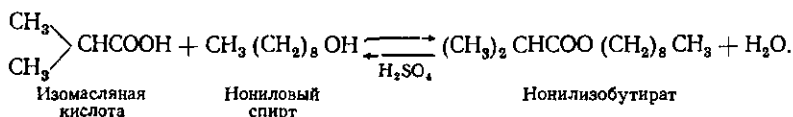
Нонилизобутират

Нонилизобутират, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$, м. м. 214,34 — прозрачная, бесцветная жидкость с цветочно-фруктовым запахом.



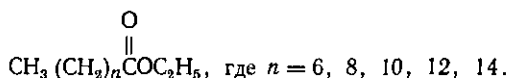
Парфюмерный продукт ($n_D^{20} 1,424 - 1,427$) содержит не менее 98% эфира.

Нонилизобутират получают взаимодействием нонилового спирта с изомасляной кислотой



Этиллауринат

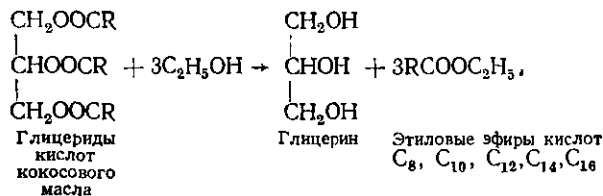
Этиллауринатом в промышленности называют смесь этиловых эфиров алифатических кислот: каприловой (C_8), каприновой (C_{10}), лауриновой (C_{12}), миристиновой (C_{14}), пальмитиновой (C_{16}) и других, входящих в виде глицеридов в состав кокосового масла. Таким образом, выпускаемый промышленностью этиллауринат представляет собой смесь эфиров общей формулы:



Это прозрачная, бесцветная или желтоватая жидкость, имеющая фруктово-цветочный запах ($n_D^{20} 1,430 - 1,435$), с содержанием сложных эфиров не менее 98,5%.

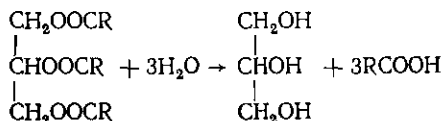
Этиллауринат применяется для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла, пищевых эссенций, для ароматизации вин и пищевых продуктов.

Этиллауринат получают переэтерификацией глицеридов кислот кокосового масла этиловым спиртом в присутствии серной кислоты по схеме

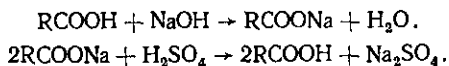


В исходном кокосовом масле содержание глицеридов лауриновой кислоты составляет 45—51 %, миристиновой — 16—20, пальмитиновой — 4—7 %. Обычно применяемый при переэтерификации метод удаления выделяющегося при алкоголизе спирта отгонкой неприемлем в данном случае, так как глицерин имеет температуру кипения выше, чем этиловый спирт. Поэтому алкоголиз глицеридов кокосового масла осуществляют в несколько ступеней с выведением из сферы реакции глицерина в составе водной спиртово-кислотной смеси после проведения каждой ступени: это позволяет увеличить выход и улучшить качество этиллаурината.

В начальной ступени алкоголиза используют возвратную кислотно-спиртовую смесь от предыдущей ступени, а кислотную смесь от начальной и второй ступени используют для регенерации кислот. При переэтерификации имеют место побочные реакции, одна из них ведет к образованию свободных кислот и глицерина вследствие гидролиза кокосового масла.



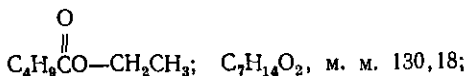
При взаимодействии этилового спирта и серной кислоты образуется этилсерная кислота, а также диэтиловый эфир. Для регенерации образовавшихся жирных кислот их переводят в соли действием щелочи, а затем при действии на них сернокислых вод от переэтерификации выделяют свободные карбоновые кислоты.

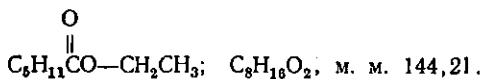


Регенерированные карбоновые кислоты возвращают в процесс для получения этиллаурината. Технический этиллауринат очищают вакуум-ректификацией.

Этилвалериановокапроновый эфир

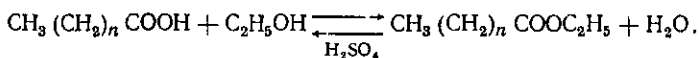
Этилвалериановокапроновый эфир представляет собой смесь сложных эфиров, основной составной частью которой являются этиловые эфиры валериановой и капроновой кислоты:





Этилвалериановокапроновый эфир, выпускаемый промышленностью, представляет собой бесцветную жидкость с фруктовым запахом; эфирное число 313—340; применяется для приготовления мыльных отдушек.

Этилвалериановокапроновый эфир получают из фракции C_5 — C_6 синтетических жирных кислот и этилового спирта этерификацией в присутствии серной кислоты



$n = 3$ — валериановая кислота и ее эфир;

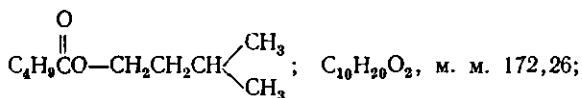
$n = 4$ — капроновая кислота и ее эфир.

Одновременно протекают побочные реакции, в результате которых вследствие межмолекулярной дегидратации этилового спирта образуется диэтиловый эфир, а из-за внутримолекулярной дегидратации — этилен. Процесс ведут в несколько ступеней, заменяя серную кислоту и добавляя этиловый спирт.

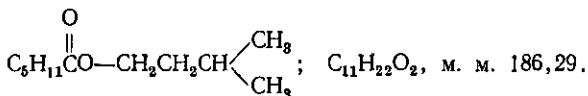
Непрореагировавшие жирные кислоты нейтрализуют раствором соды, образовавшиеся натриевые соли кислот переходят в водный раствор, одновременно нейтрализуется серная кислота. Технический эфир после промывки перегоняют в вакууме.

Изоамилвалериановокапроновый эфир

Изоамилвалериановокапроновый эфир представляет собой смесь сложных эфиров, основной составной частью которой являются изоамиловые эфиры валериановой и капроновой кислот



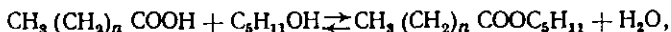
Изоамилвалерианат



Изоамилкапронат

Изоамилвалериановокапроновый эфир, выпускаемый промышленностью, представляет собой прозрачную бесцветную жидкость с фруктовым запахом, с эфирным числом 280—325, применяется для составления мыльных отдушек.

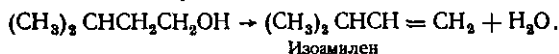
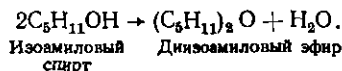
Изоамилвалериановокапроновый эфир получают взаимодействием фракции C_5 — C_6 синтетических жирных кислот с изоамиловым спиртом в присутствии серной кислоты по схеме



$n = 3$ — валериановая кислота и ее эфир;

$n = 4$ — капроновая кислота и ее эфир.

Одновременно протекают побочные реакции. В результате межмолекулярной дегидратации изоамилового спирта получается диизоамиловый эфир, внутримолекулярной дегидратации—изоамилен



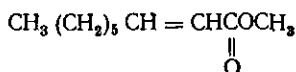
Жирные кислоты, не вступившие в реакцию, а также серную кислоту, нейтрализуют содой.

Этерификацию ведут, приливая к смеси жирных кислот и изоамилового спирта серную кислоту при температуре около 110°C , при этом происходит отгонка образующейся в процессе реакции воды с изоамиловым спиртом, который отделяется и непрерывно возвращается в процесс.

Реакцию заканчивают при температуре 130°C , продукты этерификации промывают водой от серной кислоты и раствором соды для переведения непрореагировавших жирных кислот в растворимые соли. Технический изоамилвалериановокапроновый эфир подвергают вакуум-ректификации.

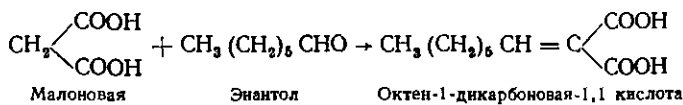
Неофолион

Неофолион (метиловый эфир нонен-2-овой кислоты, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, м. м. 170,24) — прозрачная бесцветная жидкость с запахом свежей зелени

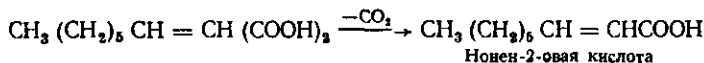


Выпускаемый промышленностью продукт ($n_D^{20} 1,442 - 1,447$) содержит 98,5% основного вещества.

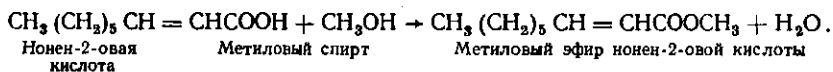
В производственных условиях неофолион получают исходя из малоновой кислоты и энантила, конденсацией которых вначале синтезируют непредельную дикарбоновую кислоту



Декарбоксилированием октен-1-дикарбоновой-1,1 кислоты получают нонен-2-овую кислоту



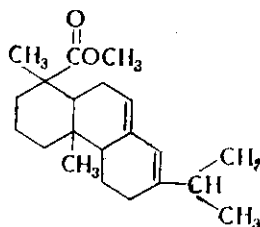
Этерификацией обычным способом получают метиловый эфир нонен-2-овой кислоты



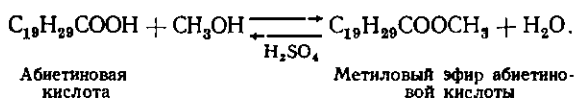
В результате очистки технического продукта получают парфюмерный неофолион.

Метиловый эфир абиединовой кислоты. Метилабиеднат

Исследование состава стиракса, перуанского бальзама и некоторых других природных смол, широко применяемых в качестве стабилизаторов парфюмерных изделий, позволило сделать вывод, что обязательной составной частью этих продуктов являются производные абиединовой кислоты, а также сама кислота. Одним из таких производных является метилабиеднат—метиловый эфир абиединовой кислоты ($\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2$, м. м. 316,47)



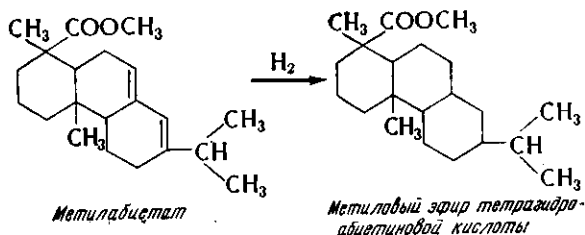
Метилабиеднат, выпускаемый промышленностью, представляет собой вязкую, светло-желтую жидкость, обладающую слабым ароматическим запахом, применяется для составления парфюмерных композиций и мыльных отдушек. Метилабиеднат получают этерификацией метанола абиединовой кислотой, содержащейся в канифоли, последняя представляет собой твердую хрупкую стекловидную массу с температурой размягчения 54—73° С



Этерификацию ведут, добавляя метанол и серную кислоту к раствору канифоли в метаноле при температуре 62—68° С, до кислотного числа не более 22. По окончании реакции отгоняют метанол, добавляют толуол и выдерживают реакционную массу при температуре 60° С, затем отделяют толуольный экстракт метилабиедната, промывают его солевым раствором, отгоняют толуол и технический метилабиеднат очищают посредством вакуум-дистилляции. Полученные товарные фракции для устранения неприятного запаха продувают острым паром, отделяют от продукта кон-

денсат и высушивают метилабиетат при температуре 80—100° С и 0,05 МПа, пока проба не станет прозрачной.

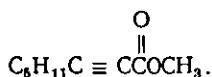
Метилабиетат и продукт его гидрирования (метилвый эфир тетрагидроабиетиновой кислоты) можно успешно применять в качестве фиксаторов, причем последний продукт более стоек и не изменяет цвета и запаха при хранении.



ЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА. МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ГЕПТИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

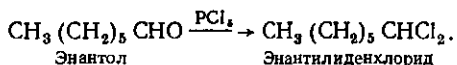
Сложные эфиры низших алифатических спиртов и некоторых кислот ацетиленового ряда с тройной связью в α , β -положении к карбонильной группе обладают сильным и приятным запахом, который особенно интересен у эфиров, содержащих в своем составе кислотные остатки с 8—12 атомами углерода. Из таких сложных эфиров наиболее широко применяется метилвый эфир гептинкарбонвой кислоты, острый и сильный запах которого при разведении напоминает запах листьев фиалки. Этот эфир в природе не найден. Запахи других эфиров гептинкарбонвой кислоты напоминают запах ее метилового эфира.

Метилвый эфир гептинкарбонвой кислоты, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$, м. м. 154,2 — жидкость, $t_{\text{кип}} 216^\circ$, $n_D^{20} 1,4464$, применяется при составлении парфюмерных композиций

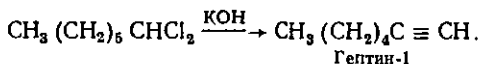


Синтез метилового эфира гептинкарбонвой кислоты довольно сложен, основные трудности имеют место при получении кислоты.

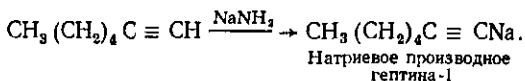
Исходя из энантила и треххлористого фосфора получают энантилиденхлорид



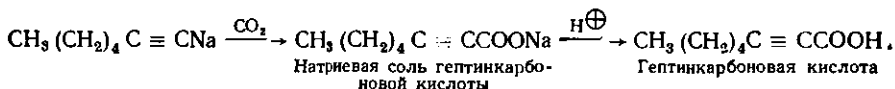
Действием едого кали на энантилиденхлорид получают гептин-1



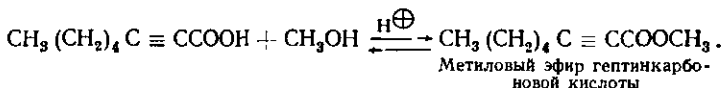
Из гептина-1 и амида натрия образуется натриевое производное гептина.



При обработке натриевого производного углекислотой получают натриевую соль гептинкарбоновой кислоты, подкислением которой выделяют гептинкарбоновую кислоту



Эфир получают из кислоты обычным методом



ЭФИРЫ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Эфиры бензойной кислоты (бензоаты) встречаются в целом ряде эфирных масел, бальзамов, смол и других природных продуктов. Метиловый и этиловый эфиры бензойной кислоты содержатся в эфирных маслах туберозы, иланг-иланговом, гвоздики. В состав бензойной смолы входит до 20% бензоатов. Бензиловый эфир бензойной кислоты найден в эфирном масле туберозы, иланг-иланговом, он составляет главную часть перуанского бальзама.

Сложные эфиры бензойной кислоты и низших алифатических спиртов обладают сильным своеобразным запахом. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле спирта запах сложного эфира делается слабее и приятнее, он принимает тонкий цветочный оттенок. Бензоаты, в состав которых входит остаток бензилового или коричневого спирта, почти не имеют запаха и используются в качестве фиксаторов.

Как указывалось выше (см. введение), для восприятия аромата сложных смесей душистых веществ необходимо, чтобы испарение отдельных компонентов, входящих в состав смесей, происходило более или менее равномерно. Это достигается благодаря применению фиксаторов—веществ, которые имеют высокую вязкость (благодаря чему они тормозят движение молекул душистых веществ к поверхности испарения), а также высокую температуру кипения, что снижает упругость паров душистых веществ, замедляя их испарение. В качестве фиксаторов используются некоторые сложные эфиры бензойной, коричной кислот, макроциклические кетоны и лактоны, а также ряд природных продуктов: настои животного мускуса, амбра, некоторые смолы и бальзамы и др. Указанные природные продукты, являясь фиксаторами, одно-

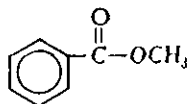
временно возбуждают органы обоняния человека и уменьшают этим пороговые концентрации душистых веществ.

Эфиры бензойной кислоты и терпеновых спиртов: линалоола, гераниола и цитронеллола обладают слабым цветочным запахом и используются в сравнительно небольших количествах.

Эфиры бензойной кислоты получают взаимодействием кислоты с соответствующими спиртами или солей кислоты с галоидными алкилами, а также алкоголизмом эфиров бензойной кислоты.

Метилбензоат

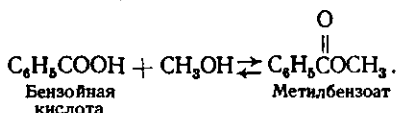
Метилбензоат, $C_8H_8O_2$, м. м. 136,14 — бесцветная прозрачная жидкость с запахом,



напоминающим запах иланг-илангового масла, $t_{кип}$ 199,5° С, n_D^{20} 1,5160.

Выпускаемый промышленностью продукт (n_D^{20} 1,514 — 1,516) содержит не менее 97% сложного эфира, применяется для составления парфюмерных композиций, искусственных эфирных масел.

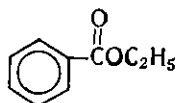
Метилбензоат получают из отходов производства искусственного волокна, а также взаимодействием бензойной кислоты с метиловым спиртом в присутствии минеральных кислот или других катализаторов реакции этерификации



Метилбензоат, выделяемый из отходов производства искусственного волокна, используется для получения ряда эфиров бензойной кислоты путем перезетерификации, кроме того, на его основе могут быть получены сложные эфиры циклогексанкарбоновой кислоты.

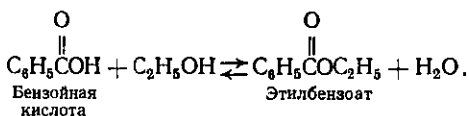
Этилбензоат

Этилбензоат, $C_9H_{10}O_2$, м. м. 150,18 — жидкость с запахом, по-



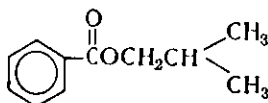
хожим на запах метилбензоата, но более слабым, $t_{кип}$ 211,7° С, n_D^{20} 1,5029.

Этилбензоат применяется для составления парфюмерных композиций и отдушек для туалетного мыла, получается взаимодействием бензойной кислоты и этилового спирта в присутствии минеральной кислоты



Изобутилбензоат

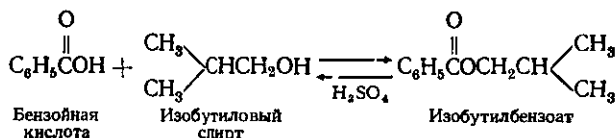
Изобутилбензоат, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, м. м. 178,22 — жидкость с приятным запахом, сильным характерным, $t_{\text{кип}}$ 95—97° С при 0,0007 МПа, n_D^{20} 1,494 — 1,495.



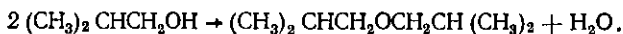
Изобутилбензоат с содержанием около 99% сложного эфира применяется для составления парфюмерных композиций.

Изобутилбензоат можно получать алкоголизом метилбензоата либо взаимодействием бензойной кислоты с изобутиловым спиртом. Оба метода реализованы в промышленности.

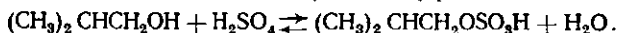
Изобутилбензоат получают нагреванием бензойной кислоты и изобутилового спирта в присутствии серной кислоты



Одновременно протекают побочные реакции образования изобутилового эфира, а также изобутилсерной кислоты.



Диизобутиловый эфир



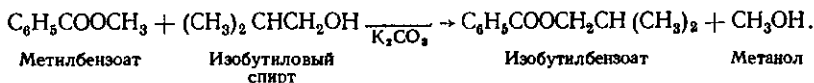
Изобутилсерная кислота

Этерификацию ведут при температуре 100° С с отгонкой образующейся воды с избыточным изобутиловым спиртом, который после отстаивания возвращается в процесс. После промывки продуктов реакции нейтрализуют не вступившую в реакцию бензойную кислоту раствором карбоната натрия и отделяют водный раствор соли бензойной кислоты от технического продукта. При подкислении соли выделяется бензойная кислота, возвращаемая в процесс для получения изобутилбензоата,



Технический изобутилбензоат перегоняют в вакууме.

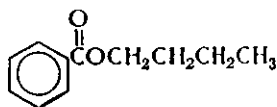
При получении изобутилбензоата алкоголизом метилбензоата процесс ведут в присутствии поташа при температуре 127° С, отгоняя образующийся метанол и возвращая в процесс изобутиловый спирт,



Технический изобутилбензоат отделяют от катализатора, который используют повторно. Технический продукт очищают ректификацией в вакууме. Процесс получения изобутилбензоата из метилбензоата можно проводить также в присутствии катионообменной смолы КУ-2-8.

Бутилбензоат

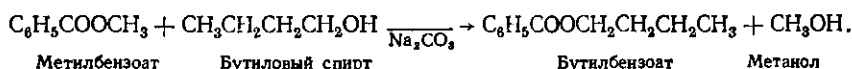
Бутилбензоат, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, м. м. 178,22 — жидкость с приятным запахом фруктов с оттенком запаха лилии, $t_{\text{кип}} 241,5^\circ \text{C}$,



$n_D^{20} 1,4945 - 1,4950$.

Бутилбензоат применяется для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла. Его получают перэтерификацией метилбензоата бутиловым спиртом в присутствии каталитических количеств карбоната натрия, также карбоната калия, порошка магния, бензоата цинка, бутилата цинка и других катализаторов.

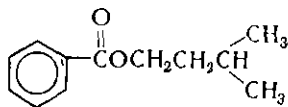
В промышленности бутилбензоат получают алкоголизом метилбензоата бутиловым спиртом в присутствии карбоната натрия



Процесс ведут при температуре до 140° С, отгоняя образующийся метанол, по окончании процесса отделяют технический бутилбензоат от катализатора, используемого повторно, а эфир подвергают ректификации в вакууме.

Изоамилбензоат

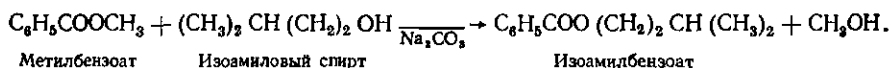
Изоамилбензоат, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, м. м. 192,25, $t_{\text{кип}} 115-117^\circ \text{C}$ при 0,0005 МПа, $n_D^{20} 1,4937$, — бесцветная, прозрачная жидкость,



обладающая приятным запахом.

Парфюмерный продукт содержит не менее 99% сложного эфира, имеет показатель преломления n_D^{20} 1,492—1,495, применяется для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла.

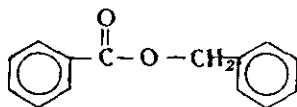
В производственных условиях isoамилбензоат получают переэтерификацией метилбензоата isoамиловым спиртом в присутствии карбоната натрия при температуре 140° С



Процесс ведут с отгонкой метанола на колонке и возвращением в сферу реакции isoамилового спирта. Технический продукт, отделенный от катализатора, очищают ректификацией в вакууме.

Бензилбензоат

Бензилбензоат, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$, м. м. 212,24 — прозрачная, бесцветная

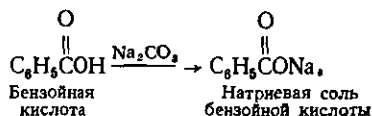


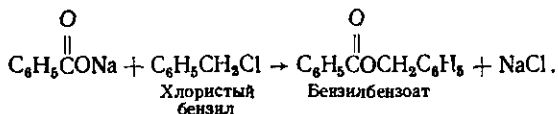
жидкость, $t_{\text{заст}}$ ниже 21° С, $t_{\text{кип}}$ 323—324° С, n_D^{20} 1,5695, обладает слабым бальзамическим запахом.

Парфюмерный бензилбензоат содержит 99% сложного эфира, имеет показатель преломления n_D^{20} 1,567 — 1,569, применяется для составления парфюмерных композиций как пластификатор для целлюлозных лаков и в различных медицинских препаратах.

Бензилбензоат можно получить несколькими способами. При использовании хлористого бензила процесс ведут либо в отсутствие воды, либо с применением водных сред.

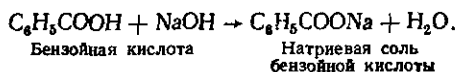
При получении бензилбензоата в неводной среде в качестве разбавителя реакционной массы служит бензилбензоат, полученный в предыдущих операциях. К бензилбензоату добавляют бензойную кислоту, хлористый бензил, карбонат натрия и катализатор (диметилформамид), процесс ведут при температуре до 120° С. Вначале получается натриевая соль бензойной кислоты, которая реагирует с хлористым бензолом с образованием бензилбензоата



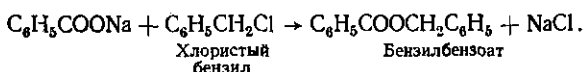


Полученный бензилбензоат отделяют от твердой поваренной соли и очищают ректификацией в вакууме. По этому способу в реакцию образования бензилбензоата вступает вся бензойная кислота, и нет необходимости ее регенерировать, что имеет место при проведении процесса с применением водных растворов.

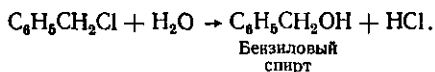
В производственных условиях процесс получения бензилбензоата ведут при взаимодействии водного раствора натриевой соли бензойной кислоты с хлористым бензилом с добавлением карбоната натрия. Вначале получают натриевую соль бензойной кислоты



В результате реакции указанной соли с хлористым бензилом получается бензилбензоат



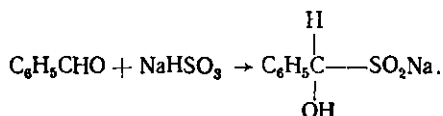
Одновременно протекают побочные реакции. При гидролизе хлористого бензила образуется бензиловый спирт



При гидролизе бензилиденхлорида, содержащегося в виде примеси в хлористом бензиле, получается бензальдегид



Для удаления бензальдегида технический бензилбензоат обрабатывают раствором бисульфита натрия

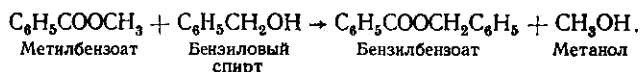


После промывки водой технический бензилбензоат ректифицируют в вакууме.

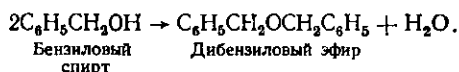
Не вступившую в реакцию с хлористым бензилом натриевую соль бензойной кислоты используют для регенерации из нее бензойной кислоты подкислением раствором серной кислоты. Выделившаяся бензойная кислота возвращается в процесс.

Бензилбензоат получают переэтерификацией метилбензоата в присутствии катализатора — окиси магния. Процесс ведут при

температуре около 200° С, отгоняя образующийся метанол и возвращая в процесс метилбензоат и бензиловый спирт



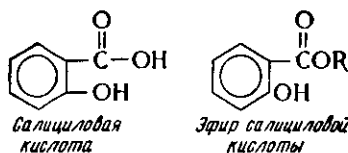
В качестве побочного продукта образуется дибензиловый эфир



Технический продукт, отделенный от катализатора, очищают ректификацией в вакууме. По этому способу с хорошим выходом получается продукт высокого качества.

ЭФИРЫ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Сложные эфиры салициловой (*орто*-оксибензойной) кислоты (салицилаты) имеют в молекуле фенольную гидроксильную группу

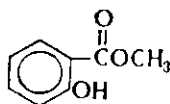


Поэтому в отличие от других сложных эфиров ароматических карбоновых кислот салицилаты обладают способностью растворяться в щелочах.

Известен ряд эфиров салициловой кислоты, являющихся душистыми веществами, к наиболее часто применяемым из них относится метилсалицилат, изоамилсалицилат, бензилсалицилат. Метилсалицилат содержится в количестве до 96% в масле березовой коры, а также в кассиевом, иланг-иланговом, фиалки, туберозы и других эфирных маслах. Сведений о наличии других салицилатов в эфирных маслах пока не имеется.

Метилсалицилат

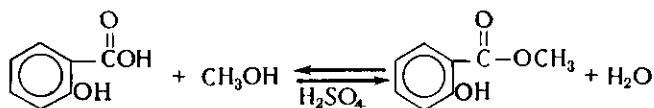
Метилсалицилат, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, м. м. 152,14 — бесцветная, прозрач-



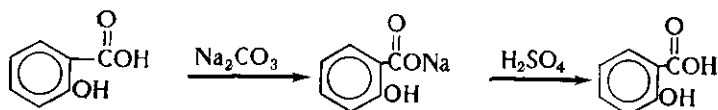
ная жидкость, $t_{\text{кип}}$ 223,3°C, n_D^{20} 1,5388, со специфическим пряным запахом, напоминающим запах гаультериевого масла.

Выпускаемый промышленностью метилсалицилат (n_D^{20} 1,535 — 1,537) содержит не менее 99,5% эфира, применяется для составления парфюмерных композиций и мыльных отдушек, для синтеза душистых веществ, например бензилсалицилата, а также в фармацевтической промышленности.

В промышленности метилсалицилат получают взаимодействием салициловой кислоты с метанолом в присутствии серной кислоты



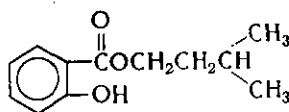
Салициловую кислоту растворяют при нагревании в метаноле, добавляют серную кислоту и ведут процесс при температуре кипения метанола до содержания салициловой кислоты не более 4—5%. Продукты реакции разбавляют водой, отделяют метилсалицилат, промывают от серной кислоты и экстрагируют из промывных вод толуолом. Для освобождения от салициловой кислоты толуольный экстракт метилсалицилата обрабатывают раствором карбоната натрия



При подкислении из содовых вод выделяют салициловую кислоту, отфильтровывают и возвращают в процесс. После отгонки толуола метилсалицилат перегоняют в вакууме.

Изоамилсалицилат

Изоамилсалицилат, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$, м. м. 208,25 — прозрачная бес-



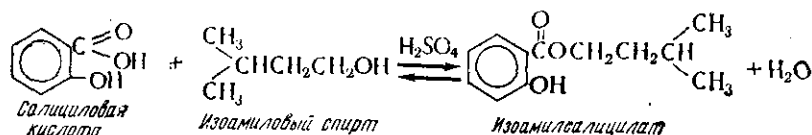
цветная жидкость с запахом, напоминающим запах цветов орхидеи, $t_{\text{кип}}$ 270° С, n_D^{20} 1,506.

Выпускаемый промышленностью изоамилсалицилат (n_D^{20} 1,506 — 1,508) содержит 99,5% эфира.

Изоамилсалицилат является ценным душистым веществом, он

широко применяется для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических средств.

В промышленном масштабе изоамилсалицилат получают нагреванием растворенной в изоамиловом спирте салициловой кислоты в присутствии серной кислоты. Образующаяся в процессе реакции вода отгоняется с избыточным изоамиловым спиртом, который после отделения воды возвращается в процесс.



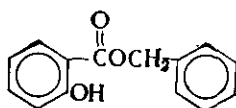
По окончании процесса полученный продукт промывают водой и раствором карбоната натрия для удаления салициловой кислоты.

Из водного раствора соли салициловой кислоты после подкисления выделяется салициловая кислота, возвращаемая в процесс.

Технический изоамилсалицилат подвергается ректификации в вакууме. Для улучшения его парфюмерных качеств предварительно проводят отгонку примесей с водяным паром.

Бензилсалицилат

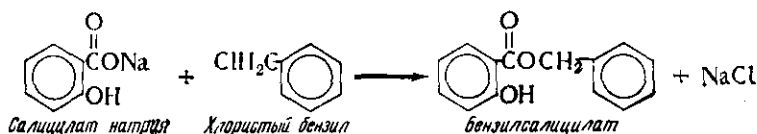
Бензилсалицилат, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$, м. м. 228,24 — бесцветная



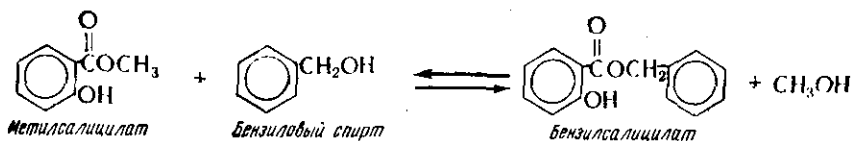
прозрачная жидкость, $t_{\text{заст}}$ ниже 23°C , n_D^{20} 1,580, обладает слабым бальзамическим запахом.

Выпускаемый промышленностью продукт (n_D^{20} 1,579 — 1,581) содержит не менее 99% сложного эфира, имеет температуру застывания $20\text{—}23^\circ \text{C}$, применяется для составления парфюмерных композиций и мыльных отдушек.

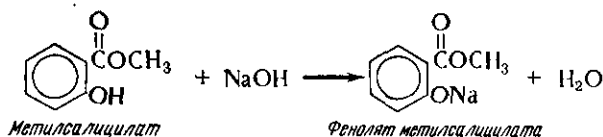
Бензилсалицилат можно получать взаимодействием салициловокислого натрия или калия с хлористым бензилом с применением в качестве катализатора процесса аминов (диэтил-, диметиламина и др.).



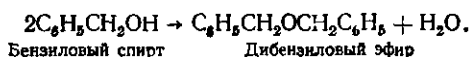
В промышленности бензилсалицилат получают переэтерификацией метилсалицилата бензиловым спиртом



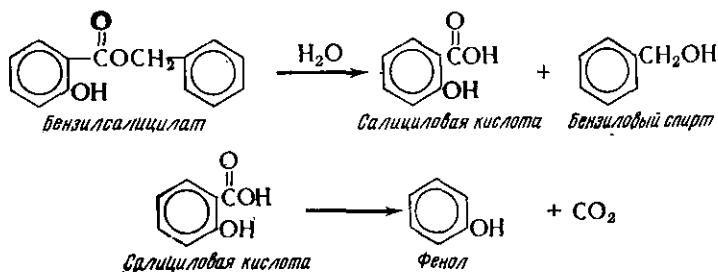
Катализатором служит фенолят метилсалицилата, получаемый взаимодействием метилсалицилата с едким натром,



Одновременно имеет место побочная реакция образования дибензинового эфира.



Бензилсалицилат подвергается гидролизу с образованием салициловой кислоты и бензинового спирта, а салициловая кислота разлагается с образованием фенола и двуокиси углерода.

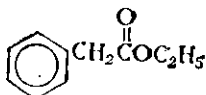


Процесс переэтерификации ведут при температуре до 160°С, отгоняя образующийся метанол, затем смесь бензинового спирта и метилсалицилата и после них технический бензилсалицилат, из которого при повторной вакуум-разгонке получают парфюмерный продукт.

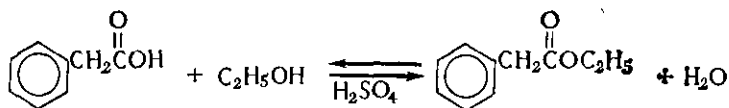
ЭФИРЫ ФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ. ЭТИЛФЕНИЛАЦЕТАТ

Из эфиров фенилуксусной кислоты (фенилацетатов) в качестве душистого вещества в основном применяется ее этиловый эфир.

Этилфенилацетат, $C_{10}H_{12}O_2$, м. м. 164,2 — прозрачная, бесцветная жидкость с цветочно-фруктовым запахом.



Выпускаемый промышленностью этилфенилацетат имеет n_D^{20} 1,495—1,498, содержит не менее 98% эфира, применяется для составления парфюмерных композиций и приготовления пищевых эссенций, получается этерификацией этилового спирта фенолуксусной кислотой в присутствии серной кислоты.

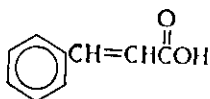


Технический продукт, освобожденный от серной кислоты, очищают вакуум-дистилляцией.

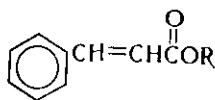
КОРИЧНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ ЭФИРЫ

Сложные эфиры коричной кислоты широко применяются в качестве душистых веществ.

Коричная кислота



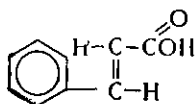
Коричная кислота



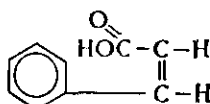
Эфир коричной кислоты

Коричная кислота ($C_9H_8O_2$, м. м. 148,15) и ее эфиры содержатся в ряде эфирных масел и смол, в перуанском и толуанском бальзамах, стираксах. Наиболее интересными душистыми веществами являются метиловый, этиловый, бензиловый и коричный эфиры коричной кислоты.

Коричная кислота и ее эфиры существуют в виде двух изомерных форм: *транс*- и *цис*-, наличие которых обусловлено присутствием двойной связи в молекуле.



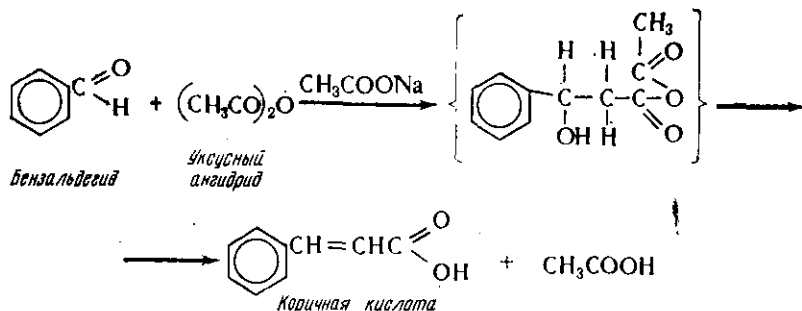
транс-Коричная кислота



цис-Коричная кислота

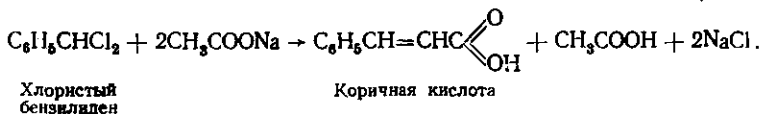
транс-Изомер более устойчив, чем *цис*-изомер; встречающаяся в природе коричная кислота имеет главным образом стабильную *транс*-форму.

транс-Коричную кислоту получают из бензальдегида и уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия (реакция Перкина). Этот метод удобен и осуществим в любом масштабе.

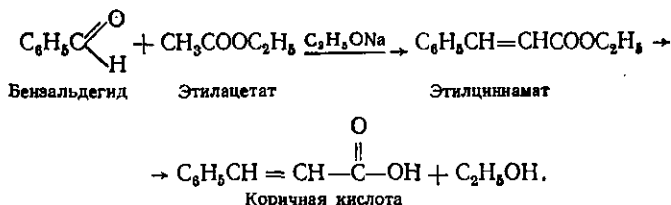


α-Углеродный атом ангидрида образует связь с углеродом карбонильной группы ароматического альдегида, образующийся β-оксиангидрид претерпевает две реакции: дегидратации и гидролиза ангидрида.

транс-Коричная кислота получается также нагреванием хлористого бензилидена с ацетатом натрия. Этот метод является промышленным.



Для промышленного получения коричной кислоты применяется конденсация бензальдегида с этилацетатом, в результате которой образуется этиловый эфир коричной кислоты. Гидролизом этилциннамата получают коричную кислоту

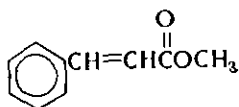


По другому способу *транс*-коричную кислоту получают окислением хлорноватистой кислотой или гипохлоритом натрия бензилиденацетона; последний образуется конденсацией бензальдегида с ацетоном в щелочной среде



Метилциннамат

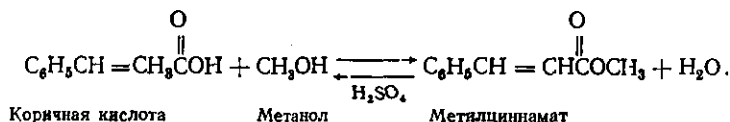
Метилциннамат, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, м. м. 162,18 — кристаллическое ве-



щество, $t_{\text{пл.}} 33,4^\circ \text{C}$, $t_{\text{кип}} 263^\circ \text{C}$, n_D^{20} 1,5766, обладает фруктово-ароматическим запахом. Синтетический метилциннамат получается в виде *транс*-формы, $t_{\text{пл.}} 36,5^\circ \text{C}$, $t_{\text{кип}} 261,9^\circ \text{C}$.

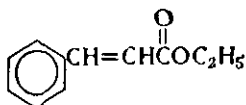
Выпускаемый промышленностью продукт содержит около 99% сложного эфира, применяется для изготовления парфюмерных композиций и отдушек для мыла.

Метилциннамат получают нагреванием коричной кислоты с метиловым спиртом в присутствии минеральной кислоты



Этилциннамат

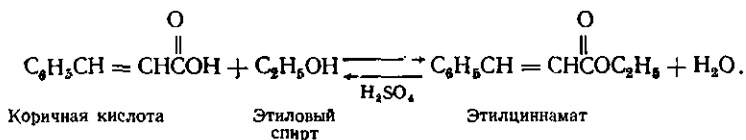
Этилциннамат, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$, м. м. 176,21 — жидкость, застывающая при температуре ниже 12°C , обладает фруктово-цветочным



запахом, $t_{\text{кип}} 271,5^\circ \text{C}$, n_D^{20} 1,5598.

Этилциннамат, выпускаемый промышленностью, содержит не менее 99% сложного эфира, применяется для составления парфюмерных композиций, мыльных отдушек и изготовления пищевых эссенций, а также для получения циннамилциннамата.

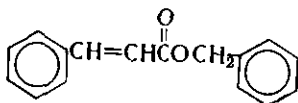
В промышленности этилциннамат получают нагреванием коричной кислоты и этилового спирта в присутствии серной кислоты



Из продуктов реакции после нейтрализации и промывки парфюмерный продукт выделяется в чистом виде вакуум-дистилляцией.

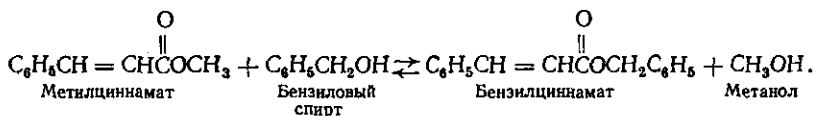
Бензилциннамат

Бензилциннамат, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$, м. м. 238,27 — бесцветные кристал-

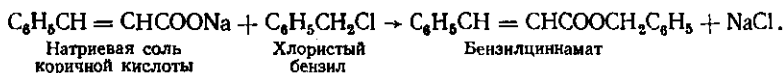


лы, $t_{\text{пл.}} 39^\circ \text{C}$, $t_{\text{кип}} 335^\circ \text{C}$ (с разложением), обладает бальзамическим запахом.

Бензилциннамат применяется в парфюмерных композициях, отдушках для туалетного мыла, получается перегидрификацией метилциннамата бензиловым спиртом

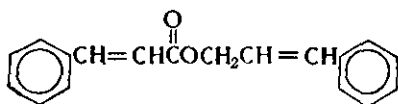


а также действием хлористого бензила на натриевую соль коричной кислоты



Циннамилциннамат

Циннамилциннамат, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$, м. м. 264,31, в чистом виде —

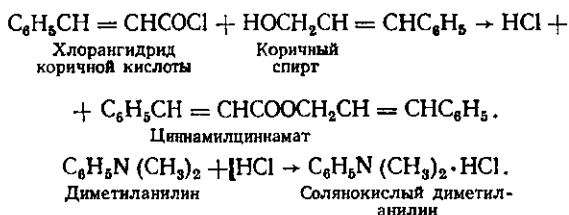


бесцветные кристаллы ($t_{\text{пл.}} 44^\circ \text{C}$), обладающие слабым бальзамическим запахом; присутствует в стираксе.

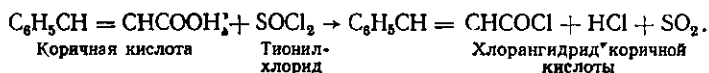
Продукт, выпускаемый промышленностью, представляет собой бесцветные или слегка зеленоватые игольчатые кристаллы ($t_{пл.} 43,5^\circ \text{C}$), с содержанием сложного эфира 99 %.

Циннамилциннамат применяется для составления парфюмерных композиций и мыльных отдушек.

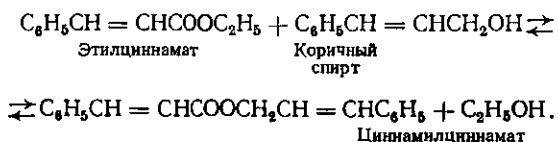
Циннамилциннамат получают взаимодействием хлорангидрида коричной кислоты и коричневого спирта в присутствии диметиланилина, который связывает выделяющийся при реакции хлористый водород



Хлорангидрид получают действием тионилхлорида на коричную кислоту

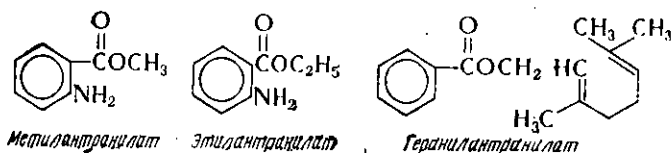


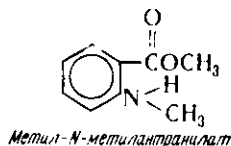
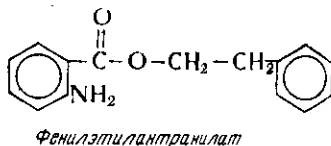
В промышленности циннамилциннамат получают переэтерификацией этилциннамата коричневым спиртом, очищая технический продукт перекристаллизацией



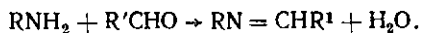
ЭФИРЫ АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ. МЕТИЛАНТРАНИЛАТ

Сложные эфиры антраниловой кислоты (антранилаты) применяются в качестве душистых веществ. По характеру запаха наибольший интерес из антранилатов представляет метиловый эфир антраниловой кислоты — метилантранилат. В парфюмерных изделиях применяется и этилантранилат, обладающий запахом, похожим на запах метилантранилата, а также геранилантранилат, фенилэтилантранилат, метил-N-метилантранилат

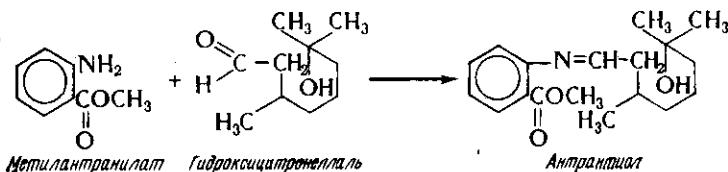




Благодаря тому что антранилаты одновременно являются сложными эфирами и ароматическими аминами, они обладают свойствами этих классов соединений. Поэтому в парфюмерных композициях, содержащих альдегиды, антранилаты способны реагировать с последними с образованием шиффовых оснований

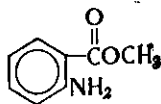


Известны специально синтезируемые шиффовы основания, являющиеся ценными душистыми веществами. Например, продукт взаимодействия гидроксцитронелляля и метилантранилата, выпускаемый за рубежом под названием «антрантиол», получают нагреванием альдегида и метилантранилата.



Исходным сырьем для синтеза антранилатов является антралиновая кислота (*орто*-аминобензойная кислота), представляющая собой бесцветные кристаллы ($t_{\text{пл.}} 144-145^\circ\text{C}$), растворимые в щелочах и минеральных кислотах.

Метилантранилат, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2$, м. м. 151,16 — бесцветная жидкость

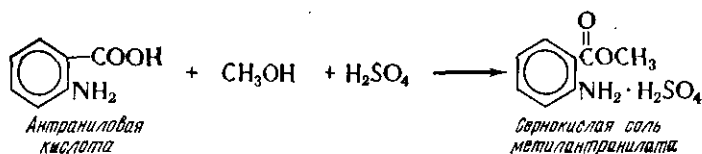


($t_{\text{кип}} 132^\circ\text{C}$ при 0,0019 МПа, $t_{\text{пл.}} 25-25,5^\circ\text{C}$).

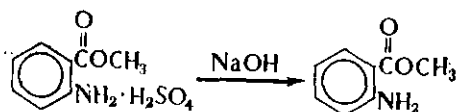
Метилантранилат в разбавленном виде обладает запахом цветов апельсинового дерева, встречается в ряде эфирных масел: туберозы, иланг-иланговом, неролиевом, жасмина и др.

Выпускаемый промышленностью продукт застывает при температуре ниже 24°C , содержит 99% сложного эфира, продукт не окрашен или имеет слегка желтоватый оттенок, применяется для составления парфюмерных композиций, отдушек для косметических изделий, а также для изготовления пищевых эссенций.

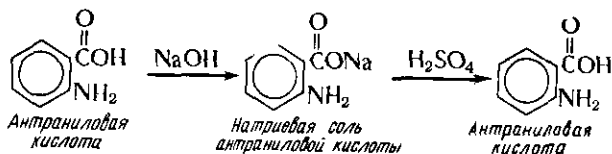
В промышленности метилантранилат получают из антраниловой кислоты и метанола в присутствии серной кислоты через стадию образования сернокислой соли метилантранилата



К раствору антраниловой кислоты в метаноле при температуре 65° С добавляют серную кислоту и подогревают смесь до 75° С, затем нейтрализуют реакционную массу раствором едкого натра, при этом из сернокислой соли выделяется метилантранилат



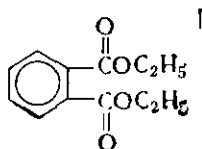
Одновременно образуется соль не вступившей в реакцию антраниловой кислоты, которая в виде водного раствора удаляется из продуктов реакции



Метилантранилат экстрагируют толуолом, после промывки толуольного экстракта и отгонки толуола технический метилантранилат подвергают вакуум-ректификации в присутствии карбоната натрия. Из товарной фракции метилантранилат выделяют вымораживанием при 12—15° С, удаляя маточный раствор декантацией и фильтрацией. Из раствора натриевой соли антраниловую кислоту регенерируют подкислением и после фильтрации и сушки возвращают в процесс.

ЭФИРЫ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ. ДИЭТИЛФТАЛАТ

Диэтилфталат (диэтиловый эфир фталевой кислоты), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$,

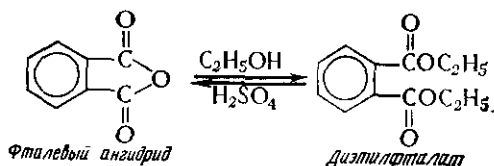


м. м. 222,23, представляет собой прозрачную жидкость без запаха.

Выпускаемый промышленностью эфир содержит около 99% основного вещества, n_D^{20} 1,500—1,503.

Диэтилфталат применяется в качестве растворителя душистых веществ при составлении парфюмерных композиций и мыльных отдушек.

В производственных условиях диэтилфталат получают реакцией фталевого ангидрида с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты при температуре 90—120° С



Затем отгоняют этиловый спирт и примеси, а диэтилфталат после нейтрализации серной кислоты и промывки перегоняют в вакууме.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Получение терпинилацетата

Для проведения синтеза терпинилацетата используют колбу с мешалкой, термометром, обратным холодильником, водяной баней для охлаждения.

К 0,8 массовой части 95%-ного уксусного ангидрида и 0,001 массовой части 92,5%-ной серной кислоты при температуре 25°С и перемешивании приливают 1 массовую часть терпинеола с содержанием 97% и ведут ацетилирование до содержания эфира 92%, затем перемешивают с 0,65 массовой части 15%-ного раствора кальцинированной соды, отделяют водный слой и промывают эфир 1 массовой частью 15%-ного горячего раствора поваренной соли.

Для проведения вакуум-ректификации используют колбу, снабженную капилляром, колонкой 5—6 Т. Т., дефлегматором, холодильником, алонжем, приемниками, термометром в колбе и вверху колонны, масляной баней.

К техническому терпинилацетату добавляют 0,01 массовой части бикарбоната натрия и ведут ректификацию, отбирая основную фракцию при флегмовом числе 3—4, температуре 130—140° С и остаточном давлении 0,0011—0,0027 МПа.

Получение линалилацетата

Для проведения синтеза линалилацетата используют колбу, снабженную термометром, масляной баней, ректификационной колонкой (7—8 Т. Т.), с дефлегматором, холодильником, приемником, термометром в колбе и вверху колонны.

К 1 массовой части линалоола с содержанием 98%, 1,5 массовой части уксусного ангидрида с содержанием 98% добавляют 4,9 массовой части толуола и 0,002 массовой части кальцинированной соды и нагревают таким образом, чтобы температура паров поддерживалась равной 105° С, ее регулируют флегмой и обогревом, отгоняя уксусную кислоту в виде азеотропа с толуолом.

По окончании отгонки уксусной кислоты при остаточном давлении около 0,027 МПа отгоняют остатки толуола и уксусного ангидрида.

Для проведения вакуум-ректификации используют колбу, снабженную капилляром, термометром в колбе и вверху колонны, масляной баней, ректификационной колонкой 7—8 Т. Т. с дефлегматором, холодильником, алонжем, приемниками.

Технический линалилацетат загружают в колбу и ведут ректификацию с флегмовым числом 4—5, отбирая парфюмерный линалилацетат (n_D^{20} 1,450—1,454), при температуре в парах 96—97° С и остаточном давлении 0,0011 МПа.

Получение бензилацетата

Для проведения синтеза бензилацетата используют колбу с мешалкой, обратным холодильником, термометром, водяной баней.

К 1 массовой части бензилового спирта при перемешивании добавляют 1 массовую часть уксусной кислоты с содержанием 80% и постепенно приливают 0,2 массовой части серной кислоты с содержанием 92,5% при температуре массы не выше 30° С, затем подогревают до 50° С, продолжая перемешивание до содержания эфира не менее 90%, разделяют слои и промывают бензилацетат 1,5 массовой части 15%-ного раствора кальцинированной соды и затем таким же количеством 15%-ного раствора поваренной соли.

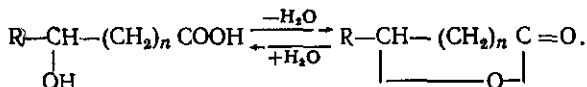
Для проведения вакуум-ректификации используют колбу, снабженную капилляром, термометром в колбе и вверху колонны, масляной баней, ректификационной колонкой 7—8 Т. Т. с дефлегматором, холодильником, алонжем, приемниками.

Технический бензилацетат ректифицируют в вакууме, отбирая начальные фракции при флегмовом числе 4—5, основную фракцию — при 120—130° С, остаточном давлении 0,0007—0,0009 МПа и n_D^{20} 1,502—1,503.

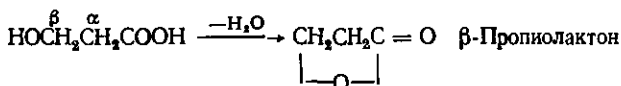
ЛАКТОНЫ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛАКТОНОВ

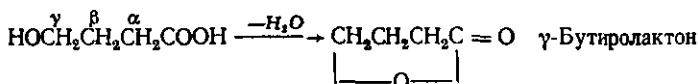
Лактоны представляют собой внутренние циклические эфиры оксикислот, образующиеся в результате отщепления молекулы воды от молекулы оксикислоты



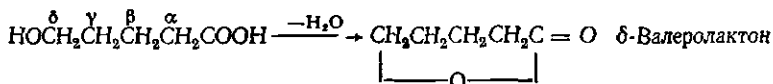
Реакция образования лактонов обратима. В зависимости от взаимного расположения спиртовой и карбоксильной групп у исходных оксикислот, образующих лактоны, различают β -, γ - и δ -лактоны.



β -Оксипропионовая кислота

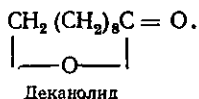
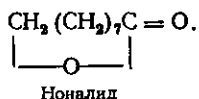


γ -Оксимасляная кислота



δ -Оксивалериановая кислота

Для лактонов наиболее предпочтительно образование пяти- и шестичленных циклов. β -Лактоны образуются с трудом и весьма неустойчивы, γ - и δ -лактоны образуются очень легко. Лактоны найдены в природных продуктах, ω -лактоны с 9 и 10 атомами углерода (ноналид и деканолид) встречаются в молочных продуктах.

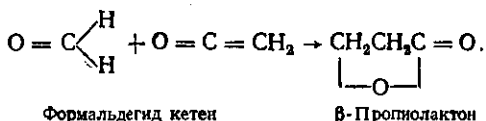


В виде глюкозидов в ряде растений встречается кумарин, в растениях найдены и макроциклические лактоны (амбреттолид и пентадеканолид).

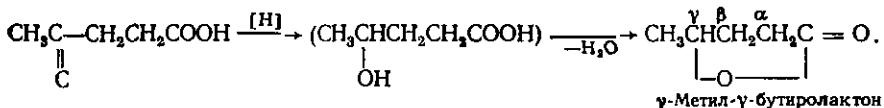
ПОЛУЧЕНИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЗАПАХ ЛАКТОНОВ

Основным методом получения лактонов является циклизация оксикислот с отщеплением молекулы воды. Однако β -оксикислоты при нагревании легко отщепляют воду с образованием не лакто-

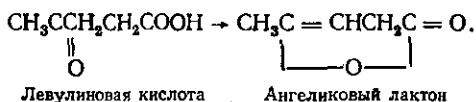
нов, а α , β -непредельных кислот, поэтому β -лактоны получают не дегидратацией, а другими способами, например взаимодействием формальдегида и кетена.



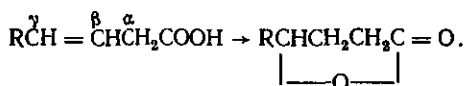
Получение γ - и δ -лактонов из соответствующих оксикислот происходит довольно легко, но исходные оксикислоты получают сложными способами, поэтому более удобен метод получения γ - и δ -лактонов восстановлением кетокислот



Ненасыщенные γ -лактоны получают из γ - и δ -кетокислот медленным нагреванием их при соответствующей температуре

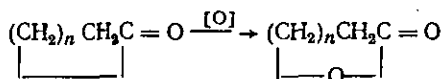


Кроме того, γ -лактоны получают изомеризацией β , γ и γ , δ -непредельных кислот при нагревании их в присутствии серной кислоты



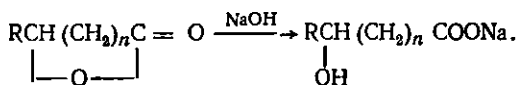
В этом случае водород карбоксильной группы присоединяется к углероду, находящемуся в β -положении, и циклизация происходит за счет образования связи между атомом углерода в γ -положении и атомом кислорода.

Лактоны получают окислением циклических кетонов

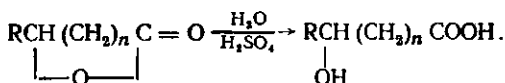


Лактоны как внутренние сложные эфиры оксикислот обладают многими свойствами сложных эфиров. При реакциях, связанных с размыканием лактонного кольца, разрывается обычно связь ацил-кислород, а не алкил-кислород. Взаимодействие со щелочами вызывает омыление лактонов, сопровождающееся размыканием лактонного кольца, при этом образуется соль оксикислоты.

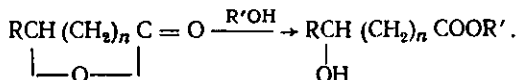
Процесс медленно протекает уже на холоду и быстро заканчивается при нагревании



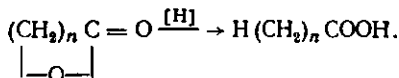
Лактоны, если их нагревают с кислотами, а также просто с водой, гидролизуются в соответствующие оксикислоты



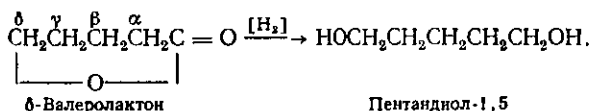
Взаимодействуя со спиртами, лактоны образуют сложные эфиры оксикислот



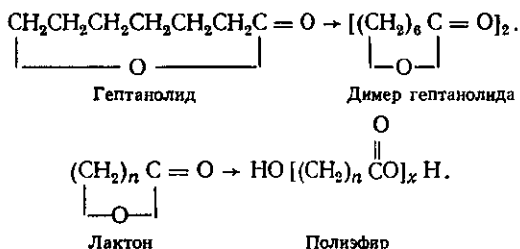
Высшие лактоны при повышенной температуре изомеризуются в непредельные кислоты. При восстановлении лактоны образуют кислоты жирного ряда



Некоторые лактоны при каталитическом гидрировании образуют диолы:

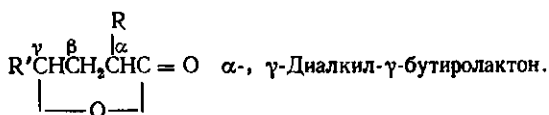
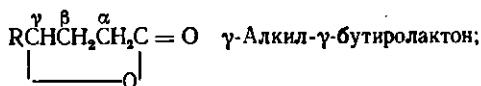
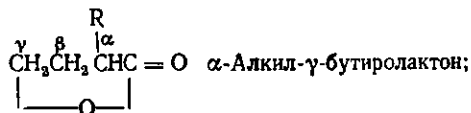


Лактоны способны к полимеризации с образованием димеров и линейных полиэфиров



Запах лактонов зависит как от величины молекулы, так и от ее строения, наличия и размеров заместителей, их характера, местоположения в лактонном цикле. γ- и δ-Лактоны по характеру запаха сходны со сложными эфирами, но для лактонов наиболее характерны фруктовые оттенки запаха: абрикоса, персика, груши и др.

Наиболее изучены парфюмерные качества α -алкил- γ -бутиролактонов, γ -алкил- γ -бутиролактонов, α -, γ -диалкил- γ -бутиролактонов, а также ряда макроциклических лактонов и оксалактонов

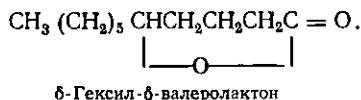
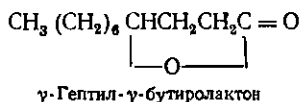


Появлению у α -алкил- γ -бутиролактонов запаха персика способствует наличие у лактона алифатических радикалов, таких, как гептил-, октил-, а также нонил-; у гомологов, имеющих децильную, ундецильную, нонильную и додецильную группу, появляется кокосовый оттенок запаха, а у последних трех лактонов — еще и мускусный запах.

Запах γ -алкил- γ -бутиролактонов схож с запахом α -алкил- γ -бутиролактонов, но несколько сильнее, то же можно сказать и о запахе α -, γ -диалкил- γ -бутиролактонов. Разветвление углеродной цепи алкильного радикала усиливает запах лактонов.

Введение циклического заместителя взамен ациклического в некоторых случаях ведет к усилению, а в некоторых — к исчезновению запаха, так α -гексил- γ -валеролактон обладает сильным запахом, а γ -метил- α -циклогексил- γ -бутиролактон запаха не имеет.

Определенное влияние на запах оказывает также величина лактонного цикла. Так γ -гептил- γ -бутиролактон и δ -гексил- δ -валеролактон, имеющие по 11 атомов углерода, отличаются по запаху, который у первого более интенсивен, а у второго — приятный, с травянистым оттенком



Отмечается наличие мускусного оттенка запаха у α -алкил- и α -алкенил- γ -бутиролактонов с 13—16 атомами углерода в молекуле. α -Фенил и α -бензил- γ -бутиролактоны обладают запахом бальзамов.

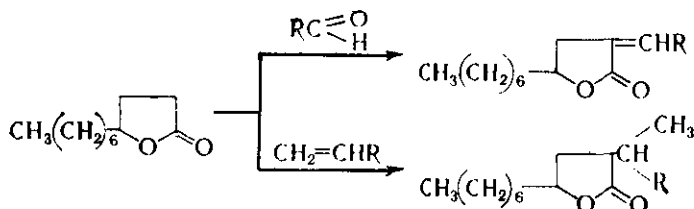
Ундекалактон (γ -гептил- γ -бутиролактон), $C_{11}H_{20}O_2$, м. м. 184,26 — прозрачная, бесцветная жидкость, обладает сильным



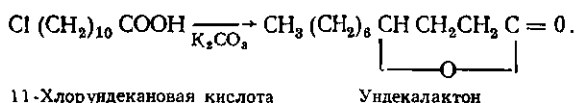
запахом, который при разбавлении напоминает запах персика, $t_{\text{кип}} 286^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,450$.

Ундекалактон, выпускаемый промышленностью, содержит 99% лактона, применяется для составления парфюмерных композиций и мыльных отдушек, а также для составления пищевых эссенций, используется в качестве сырья для производства душистого вещества — дигидрожасмона.

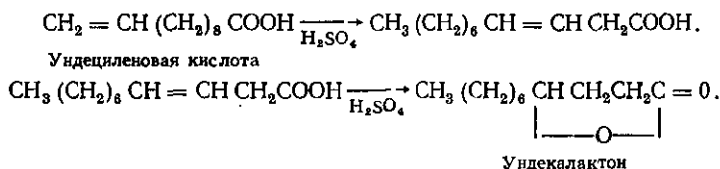
Ундекалактон способен к конденсации с альдегидами и непредельными соединениями.



Ундекалактон с высоким выходом получают циклизацией 11-хлорундекановой кислоты в метилэтилкетоне в присутствии карбоната калия



В промышленности ундекалактон получают изомеризацией ундециленовой кислоты в кислой среде с последующей лактонизацией



Процесс осуществляют при добавлении ундециленовой кислоты и воды к серной кислоте при температуре $50-85^\circ\text{C}$. После добавления воды и отделения серной кислоты продукт лактонизации нейтрализуют раствором соды и перегоняют над мелом. Получен-

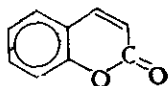
ный технический ундекалактон после нейтрализации раствором соды и промывки перегоняют в вакууме.

В состав выпускаемого ундекалактона наряду с основным компонентом γ -гептил- γ -бутиролактоном входит его изомер δ -гексил- δ -валеролактон, а также γ -пропил-, γ -бутил-, γ -амил- и γ -гексил- γ -бутиролактоны. Освобождение продукта от примесей (главным образом от δ -гексил- δ -валеролактона, имеющего запах персика, но с жирным оттенком, а также γ -гексил- γ -бутиролактона с запахом прогорклого жира) способствует улучшению парфюмерных качеств ундекалактона.

ЛАКТНЫ АРОМАТИЧЕСКИХ ОКСИКИСЛОТ. КУМАРИН

Из лактонов ароматических оксикислот широко используется кумарин, другие соединения этого класса применяются в качестве душистых веществ довольно редко.

Кумарин (лактон орто-оксикоричной кислоты), $C_9H_6O_2$, м. м. 146,14) — бесцветные кристаллы ($t_{пл.} 70^\circ C$, $t_{кип.} 291^\circ C$ с запахом свежего сена.

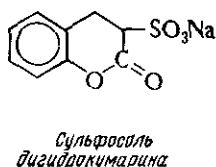
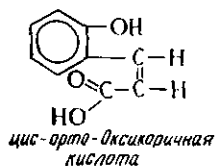


Кумарин открыт в 1820 г. в бобах тонка; он найден в ряде растений (ясменнике, мелилоте) главным образом в виде глюкозидов, содержится в лавандовом и кассиевом эфирных маслах, перуанском бальзаме.

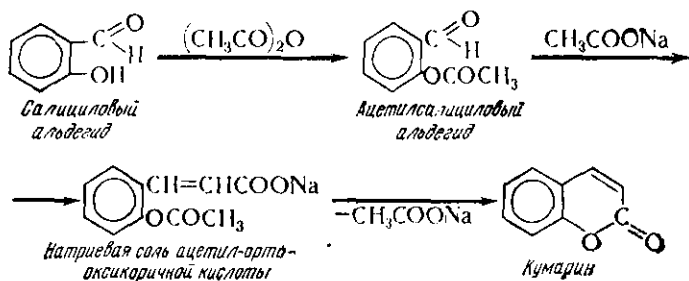
Запах свежего сена в значительной степени обусловлен образованием и выделением кумарина при ферментативном распаде глюкозидов в процессе высушивания скошенных трав.

Выпускаемый промышленностью кумарин — бесцветные кристаллы ($t_{пл.} 69-69,5^\circ C$), применяется для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических изделий, а также в металлообрабатывающей промышленности при никелировании.

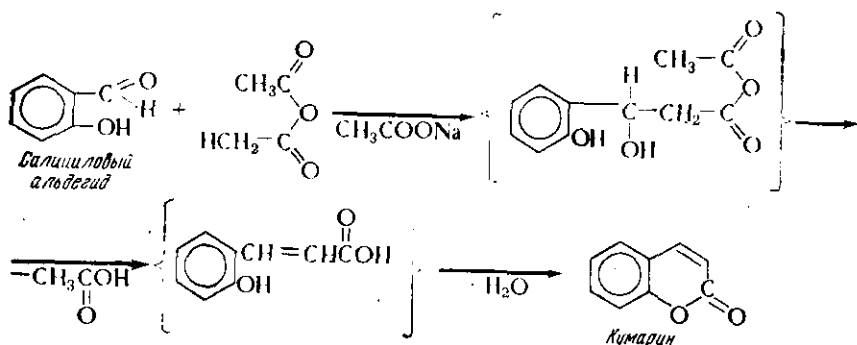
При действии щелочей кумарин образует соль *цис*-орто-оксикоричной кислоты, при подкислении последней получают кумарин. С бисульфитом натрия кумарин реагирует с образованием продукта присоединения по двойной связи гетероциклического кольца — сульфосоли дигидрокумарина, из которой он регенерируется при нагревании с серной кислотой



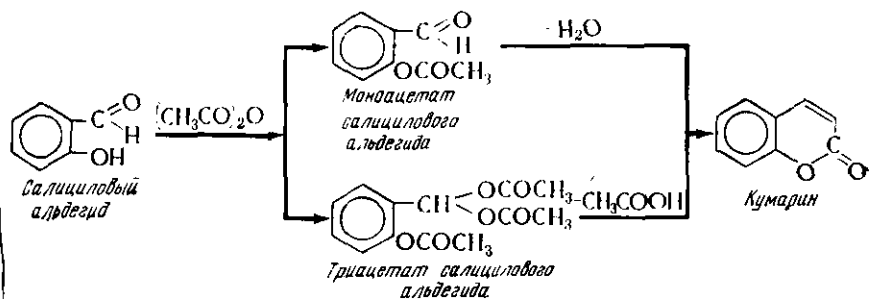
Впервые кумарин был синтезирован в 1868 г. Перкином конденсацией салицилового альдегида с уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия, им же была предложена следующая схема этого процесса:



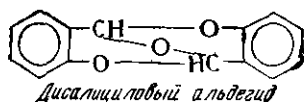
Позднее при использовании в качестве конденсирующего средства хинолина и пиридина в каталитических количествах были получены те же результаты. Были высказаны предположения, что реакция эта протекает по механизму альдольной конденсации и включает стадию атаки карбаниона по карбонильной группе. Карбанион образуется путем отрыва основанием протона от атома углерода в α -положении к карбоксильной группе. Конденсация протекает таким образом, что α -углеродный атом ангидрида образует связь с углеродом карбонильной группы ароматического альдегида с образованием β -оксиангидрида, который при отщеплении молекулы уксусной кислоты образует молекулу α , β -ненасыщенной кислоты; последняя, отщепляя молекулу воды, образует кумарин по схеме:



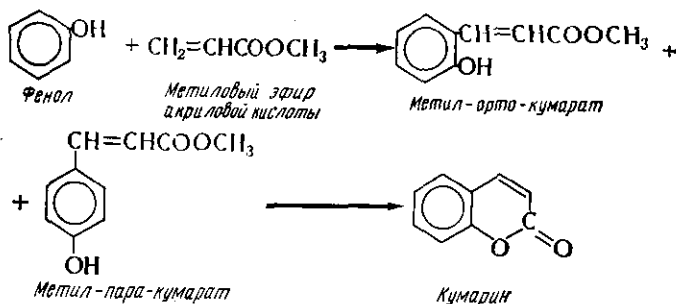
Л. Я. Брюсовой удалось получить кумарин взаимодействием салицилового альдегида и уксусного ангидрида без применения катализаторов, изменив соотношения реагентов и режим процесса. Одновременно было высказано предположение о протекании процесса через стадии образования моноацетата и триацетата салицилового альдегида



Впоследствии было подтверждено присутствие этих ацетатов в продуктах реакции наряду с дисалициловым альдегидом



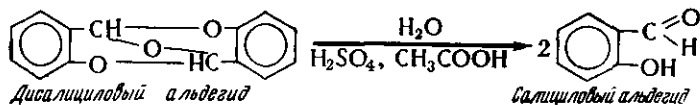
В последнее время кумарин был получен циклизацией метил-орто-кумарата и метил-пара-кумарата, являющихся продуктами винилирования фенола метиловым эфиром акриловой кислоты



Циклизацию осуществляют при температуре 280—330° С в присутствии некоторых термостойких окислов в растворе карбоновых кислот.

За рубежом кумарин в промышленном масштабе производят из эфиров орто-крезола — карбоната или фосфата. Угольный эфир орто-крезола получают взаимодействием орто-крезола с фосгеном при температуре 60° С и давлении 0,15 МПа; хлорирование эфира ведут хлором при 180—185° С до содержания хлора около 37%, что соответствует образованию хлорпроизводного, содержащего по два атома хлора на каждый остаток орто-крезола. В результате конденсации с ацетатом натрия и укусным ангидридом, которую проводят в присутствии пиридина или окислов цинка и кобальта, получают кумарин

От маточного раствора, содержащего дисалициловый альдегид, отгоняют спирт. Дисалициловый альдегид, оставшийся в маточном растворе, расщепляют действием смеси серной и уксусной кислот, и образовавшийся салициловый альдегид возвращают в процесс

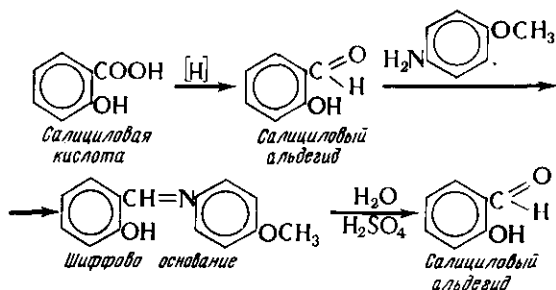


Салициловый альдегид, используемый в производстве кумарина, также производится промышленностью синтетических душистых веществ. Салициловый альдегид (*орто*-оксibenзальдегид), $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, м. м. 122,12 — бесцветная жидкость с запахом горького миндаля, $t_{\text{кпл}}$ 196,8° С, n_D^{20} 1,5714.

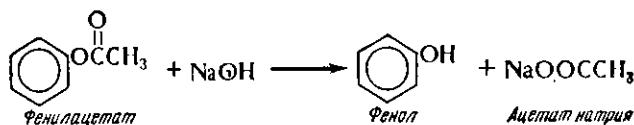
Выпускаемый промышленностью альдегид — прозрачная жидкость, имеет цвет от желтого до вишневого, содержит 58—62% альдегида, около 2% воды. Он обнаружен в некоторых эфирных маслах.

За рубежом салициловый альдегид получают гидролизом угольного эфира *орто*-дихлорметилфенола.

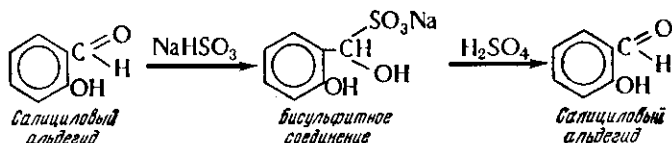
С высоким выходом и хорошего качества салициловый альдегид получают методом, разработанным С. А. Войткевичем с сотрудниками: электровосстановлением салициловой кислоты жидкой амальгамой, образующейся при электролизе раствора щелочи или соли. Реагируя с борнокислым раствором салицилата натрия, амальгама превращает последний в салициловый альдегид, который выводится из сферы реакции в виде продукта взаимодействия с *пара*-анизидином. Из него альдегид выделяется при разложении раствором кислоты



В отечественной промышленности для получения салицилового альдегида используют метод, заключающийся во взаимодействии фенола со щелочью и хлороформом в водном растворе; он носит название реакции Тимана—Реймера.



Высокопроцентный салициловый альдегид можно выделить из технического продукта через бисульфитное соединение



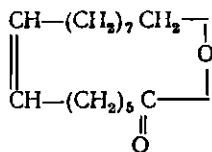
Другим способом разделения салицилового альдегида и фенола является взаимодействие их смеси со щелочью с образованием соли альдегида и фенолята, имеющих различную растворимость. Возможна очистка салицилового альдегида через соединение с сухим карбонатом натрия или поташом, с которыми не взаимодействует фенол, переходящий в органические растворители.

МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛАКТОНЫ И ОКСАЛАКТОНЫ

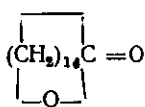
Большое значение натурального мускуса в парфюмерной промышленности обусловлено его прекрасным, стойким запахом, а также его своеобразными свойствами: парфюмерные композиции, приготовленные с его применением, оказывают на человека тонизирующее действие.

Природные ароматические соединения, в том числе и мускус, высоко ценившиеся с давних времен, привлекали к себе внимание исследователей. В начале XX в. из натурального мускуса были выделены индивидуальные соединения и затем было установлено их строение. Носители мускусного запаха были выделены из некоторых растений. Кроме того, было синтезировано значительное количество веществ, обладающих запахом мускуса, не найденных в природных продуктах. Эти соединения относятся главным образом к макроциклическим соединениям: кетонам, лактонам, оксалактонам, эфирам. Запахом мускуса обладают некоторые терпеноциклогексаноны, а также ароматические нитро-мускусы, замещенные инданы, тетралины и др.

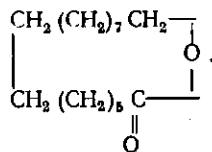
Макроциклические лактоны, содержащиеся в кольце 13—17 атомов углерода, обладают интересными и ценными запахами, в основном мускусного характера. Некоторые из них (амбреттолид и пентадеканолид) выделены из эфирных масел, дигидроамбреттолид найден в выделениях одного из видов пчел.



Амбреттолид



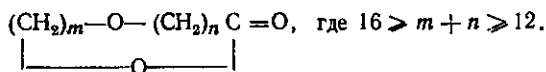
Пентадеканолид



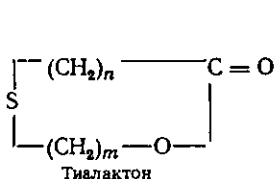
Дигидроамбреттолид

Наиболее сильным и интересным запахом характеризуется пентадеканол.

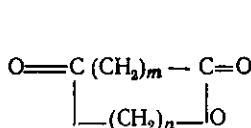
Мускусным запахом, сходным с запахом макроциклических лактонов, обладают оксалактоны — соединения общей формулы



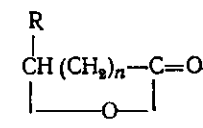
Оксалакtones в природных продуктах не найдены. Синтезирован ряд соединений, относящихся к макроциклическим лактонам, оксалактонам, а также другим классам соединений, которые содержат в кольце кроме атомов углерода и кислорода другие атомы, а также двойные и тройные связи в цикле:



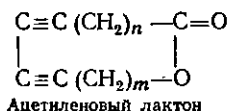
Тиалактон



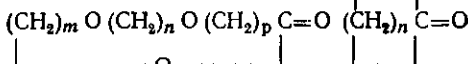
Кетолактон



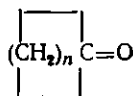
Замещенный лактон



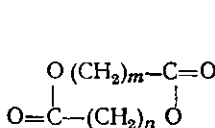
Ацетиленовый лактон



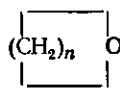
Диоксалактон



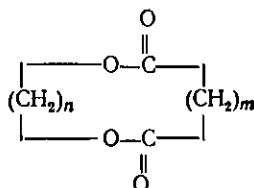
Кетон



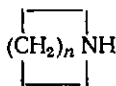
Дилактон



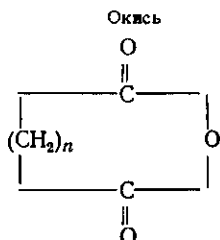
ОКНА



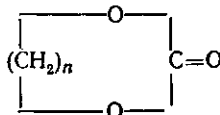
Дизфид



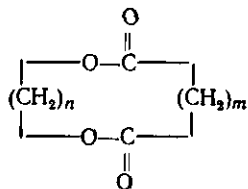
Имун



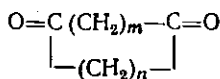
Ангидрид дикарбоновой кислоты



Эфир угольной кислоты



Эфир дикарбоновой кислоты



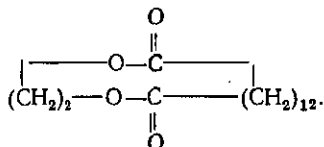
Дикетон

Все эти соединения, начиная с тринадцатичленных циклов, обладают запахом мускуса; запах лактонов, как правило, сильнее, чем у соответствующих кетонов, оксидов, оксалактонов. Запах ангидридов самый слабый; дикетоны, за редкими исключениями, запаха не имеют. Оксалактоны имеют запах, близкий к лактонам; диоксалактоны пахнут слабее лактонов; ацетиленовые лактоны и лактоны с несколькими двойными связями имеют очень слабый запах.

Для каждой группы перечисленных макроциклических соединений направление и сила запаха зависят от величины цикла, положения в цикле окса-кислорода, от количества метиленовых групп между гетероатомами. Увеличение числа углеродных атомов в кольце более 17 или уменьшение их количества до 12 и менее ведет к ослаблению запаха макроциклических веществ. Двойная связь усиливает запах, а введение метильной группы его ослабляет, причем в обоих случаях мускусный характер запаха не меняется.

Значение макроциклических лактонов и оксалактонов для парфюмерной промышленности очень велико, эти соединения высоко оцениваются парфюмерами и находят широкое применение в парфюмерных, а также косметических изделиях и отдушках для мыла. Макроциклические соединения, особенно лактоны и оксалактоны, обладают свойством кроме придания запаха всей парфюмерной композиции «округлять» запах, сообщая композиции способность дольше сохранять однородность.

В нашей стране производят пентадеканолид, оксалактон 2-11, оксалактон 4-11. За рубежом кроме пентадеканолида выпускают гексадеканолид, амбреттолид, оксалактон 5-10, а также этиленбрасилат — этиленовый эфир 1,12-додекандикарбоновой кислоты.



Этиленбрасилат

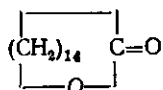
Для получения макроциклических лактонов и оксалактонов используются кислоты, получаемые из природных продуктов: ундециленовая и др. В последнее время в синтезе макроциклических соединений, в частности лактонов и оксалактонов, пере-

ходят к использованию химического сырья: этилена, ацетилен, бутилена, тетрагидрофурана, циклогексана, циклододекатриена, циклодеканона и др.

Пентадеканолид, тридеканолид, оксалактоны

Пентадеканолид-1,15 и тридеканолид-1,13 — макроциклические лактоны, обладающие ценными парфюмерными качествами.

Пентадеканолид-1,15 (тибетолд, экзальтолд, мусколд, мусколактон, фортолд, плутолд), $C_{15}H_{28}O_2$, м. м. 240,37 — бес-

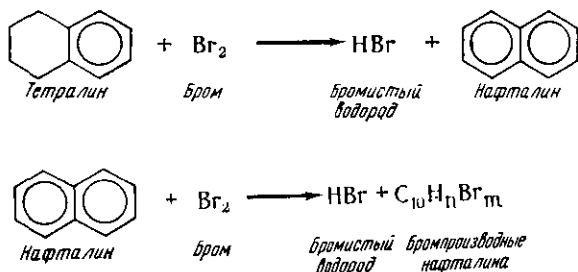


цветное кристаллическое вещество, $t_{пл.}$ 37—37,5° С, $t_{кип}$ 137° С при давлении 0,00013 МПа.

Выпускаемый промышленностью пентадеканолд ($t_{пл.}$ 30—37° С) обладает сильным запахом натурального мускуса, применяется для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических изделий.

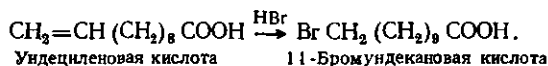
В промышленности пентадеканолд получают из ундециленовой и адипиновой кислот по методу, разработанному В. Н. Беловым с сотрудниками. Синтез состоит из стадий получения 11-бромундекановой кислоты, 11-ацетоксиундекановой кислоты, моноэтилового эфира адипиновой кислоты, этилового эфира 15-ацетоксипентадекановой кислоты, 15-оксипентадекановой кислоты.

11-Бромундекановую кислоту получают гидробромированием ундециленовой кислоты бромистым водородом, который получают взаимодействием брома с тетралином; вначале при этом образуется нафталин, который в свою очередь реагирует с бромом с образованием бромпроизводных и бромистого водорода по схеме

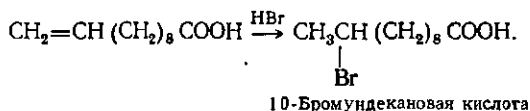


Гидробромирование возможно проводить бромистым водородом, получаемым непосредственно из брома и водорода сжиганием. Реакция гидробромирования ундециленовой кислоты бромистым водородом проводится в толуоле. Так как реакция экзо-

термична, для поддержания требуемой температуры реакционную массу охлаждают. Основная реакция присоединения бромистого водорода к ундециленовой кислоте протекает против правила В. В. Марковникова, при этом образуется 11-бромундекановая кислота

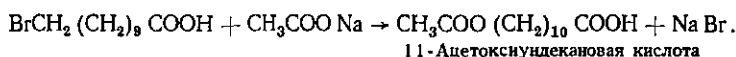


В качестве побочного продукта образуется 10-бромундекановая кислота, в этом случае присоединение бромистого водорода идет по правилу Марковникова

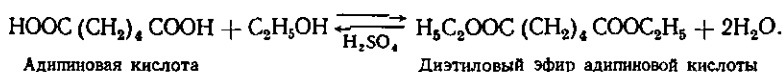


11-Бромундекановая кислота освобождается от 10-бромундекановой кислоты разложением последней с водяным паром и очищается перекристаллизацией из спирта.

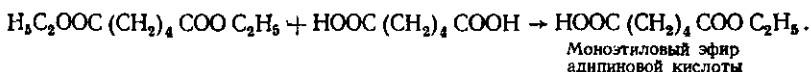
11-Ацетоксиундекановая кислота получается взаимодействием 11-бромундекановой кислоты с ацетатом натрия в избытке уксусной кислоты



После отгонки уксусной кислоты и промывки водой, 11-ацетоксиундекановую кислоту очищают вакуум-перегонкой. Моно- и диэтиловый эфиры адипиновой кислоты получают взаимодействием адипиновой кислоты и этилового спирта в присутствии серной кислоты, вначале при этом образуется диэтиловый эфир ади-

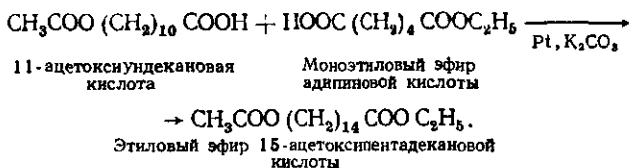


пиновой кислоты. Полученный диэтиловый эфир адипиновой кислоты преобразуют в моноэтиловый эфир адипиновой кислоты, для чего его подвергают переэтерификации, добавляя адипиновую кислоту



В последнее время стали известны способы получения моноэфиров дикарбоновых кислот в одну стадию. После промывки и нейтрализации моноэтиловый эфир адипиновой кислоты перегоняют в вакууме.

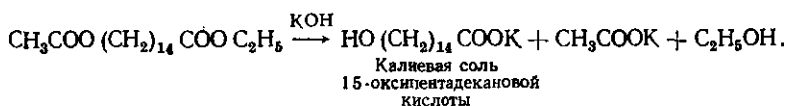
Этиловый эфир 15-ацетоксипентадекановой кислоты получают реакцией электроконденсации 11-ацетоксиундекановой кислоты и моноэтилового эфира адипиновой кислоты в присутствии карбоната калия в электролизере на платиновом аноде



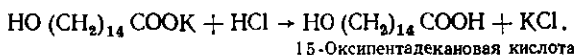
Продукт электроконденсации после промывки подвергают перегонке в вакууме, при этом одновременно с этиловым эфиром 15-ацетоксипентадекановой кислоты отгоняется образующийся в качестве побочного продукта реакции эйкозандиол



Для получения 15-оксипентадекановой кислоты этиловый эфир 15-ацетоксипентадекановой кислоты омыляют при температуре около 80°С раствором едкого кали в этиловом спирте

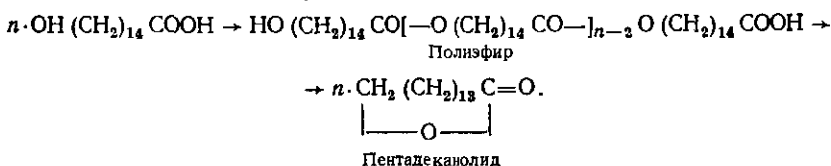


Из водно-спиртового раствора примесь эйкозандиола экстрагируют толуолом, а подкислением раствора калиевой соли 15-оксипентадекановой кислоты соляной кислотой получают 15-оксипентадекановую кислоту



15-Оксипентадекановую кислоту экстрагируют толуолом, при охлаждении из толуольного экстракта выкристаллизовывается кислота.

Пентадеканолит получают из 15-оксипентадекановой кислоты. Отгоняют следы толуола под вакуумом и нагревают кислоту до температуры 160—170°С, при этом образуется полиэфир, выделяется вода, которая вместе с органическими примесями удаляется отгонкой под вакуумом

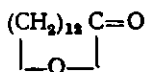


После добавления глицерина и едкого кали ведут циклизацию, протекающую с деполимеризацией полиэфира, при температуре 170—210°С, при уменьшенном давлении 0,0007—0,0019 МПа.

Образующийся пентадеканолит отгоняется с глицерином, который после отстаивания и отделения от него лактона, возвращается в процесс. Полученный пентадеканолит перегоняют в вакууме и очищают перекристаллизацией из этилового спирта при

температуре 6°С. После сушки получают парфюмерный пентадеканолд.

Тридеканолд = 1,13, $C_{13}H_{26}O_2$, м. м. 212,31 — бесцветное

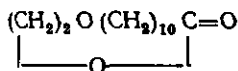


кристаллическое вещество ($t_{пл}$ 27,5°С), обладающее запахом мускусного направления.

Выпускаемый промышленностью тридеканолд обладает мускусным запахом, близким к запаху пентадеканолда, но более слабым и с некоторым своеобразным оттенком; применяется для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла.

Тридеканолд получается через полиэфир из 13-окситридекановой кислоты.

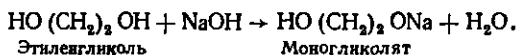
Оксалактон 2-11 (12-оксатетрадеканолд), $C_{13}H_{24}O_3$, м. м.



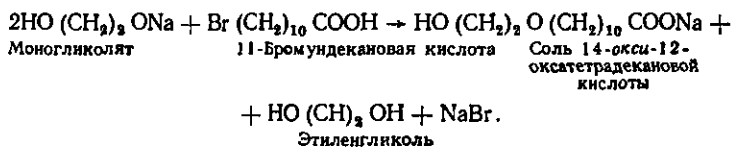
228,32 — бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах натурального мускуса, $t_{кип}$ 143—145°С при 0,0011 МПа, n_D^{20} 1,4681.

Продукт, выпускаемый промышленностью, светло-желтая жидкость (n_D^{20} 1,4680—1,4690) применяется для составления парфюмерных композиций, а также отдушек для мыла и косметических изделий. Получается из этиленгликоля и 11-бромундекановой кислоты.

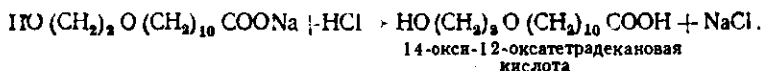
Взаимодействием этиленгликоля с едким натром в толуоле получают моногликолят, образующаяся вода удаляется отгонкой с толуолом



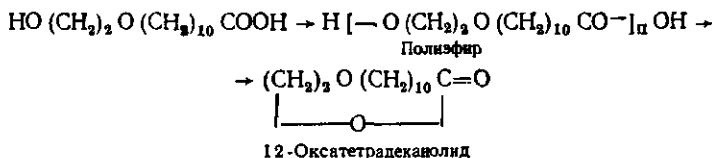
11-Бромундекановая кислота при конденсации с моногликолятом натрия образует натриевую соль 14-окси-12-оксатетрадекановой кислоты



По окончании реакции отгоняют этиленгликоль под вакуумом и растворяют соль оксиоксакислоты в воде. Действием на раствор соли 14-окси-12-оксатетрадекановой кислоты раствором соляной кислоты выделяют свободную 14-окси-12-оксатетрадекановую кислоту

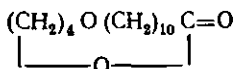


При нагревании оксиксакислоты под вакуумом в глицерине образуется полиэфир, а также вода, которая вместе с органическими примесями удаляется отгонкой



Затем в присутствии поташа ведут деполимеризацию с одновременной циклизацией и отгонкой с глицерином образующегося оксалактона 2-11. После отделения от глицерина технический оксалактон очищают вакуум-дистилляцией.

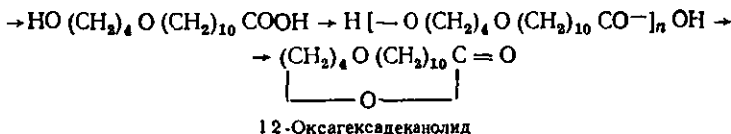
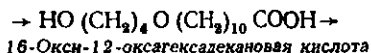
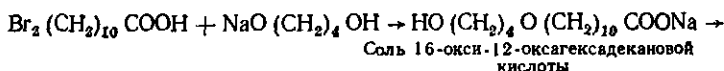
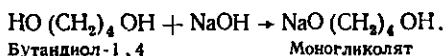
Оксалактон 4-11 (12-оксагексадеканолит), $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3$, м. м.



256,37 — бесцветная жидкость с сильным запахом натурального мускуса, $t_{\text{кип}} 108\text{—}110^\circ\text{C}$ при 0,00013 МПа, $n_D^{20} 1,4690$.

Продукт, выпускаемый промышленностью ($n_D^{20} 1,468\text{—}1,469$), применяется для составления парфюмерных композиций, а также отдушек для мыла и косметических изделий.

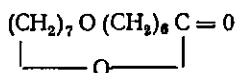
Оксалактон 4-11 получается из 11-бромундекановой кислоты и бутандиола-1,4 по той же схеме, что и оксалактон 2-11



Оксалактоны хорошо сочетаются с труднолетучими компонентами парфюмерных изделий, значительно увеличивая стойкость духов и одеколонов. Так как оксалактоны не изменяют окраски мыла, их применяют в отдушках.

К наиболее известным в качестве душистых веществ кроме оксалактонов 2-11 и 4-11 относятся оксалактоны 7-7, 6-9 и 5-10.

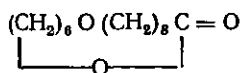
Оксалактон 7-7 (8-оксапентадеканолрид), $C_{14}H_{26}O_3$, м. м. 242,36 —



бесцветная жидкость с мускусным, тибетолидным запахом, $t_{кип}$ 121—123°С при 0,0003 МПа, n_D^{20} 1,4965.

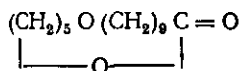
Оксалактон 7-7 получается из гептандиола и 7-галоидгептановой кислоты по схеме, аналогичной приведенным выше.

Оксалактон 6-9 (10-оксагексадеканолрид, оксалид), $C_{15}H_{28}O_3$,



м. м. 256,36 — бесцветная жидкость, обладает сильным запахом мускуса, стойким и приятным, сходным с запахом пентадеканолрида, $t_{кип}$ 160—161°С при 0,0007 МПа, n_D^{20} 1,468, получается из гександиола и 9-галоиднонановой кислоты по схеме, аналогичной приведенным выше.

Оксалактон 5-10 (11-оксагексадеканолрид), $C_{15}H_{28}O_3$, м. м.

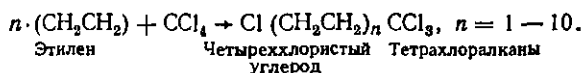


256,36 — бесцветные кристаллы ($t_{пл}$ 35—37°С), по запаху очень напоминает пентадеканолрид, аромат его тонкий, мускусный, хорошо сохраняется, оценивается как самый сильный из запахов оксалактонов.

Оксалактон 5-10 широко применяется за рубежом, получается из пентандиола и 10-хлордекановой кислоты по схеме, аналогичной приведенным выше.

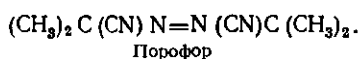
Получение пентадеканолрида, тридеканолрида и макроциклических оксалактонов из тетрачлоралканов

Осуществление синтеза макроциклических лактонов и оксалактонов возможно при использовании продуктов теломеризации этилена и четыреххлористого углерода, получаемых по схеме

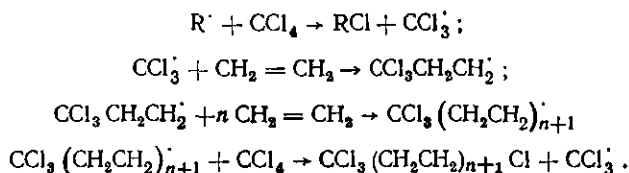


Процесс теломеризации заключается во взаимодействии непредельных соединений с другими соединениями, являющимися донорами концевых групп атомов.

Реакция теломеризации — радикальная реакция; в рассматриваемом случае с успехом применяется в качестве ее инициатора динитрил-2-азо-бис-изомасляной кислоты (азобисизобутиронитрил, «порофор»).



Процесс теломеризации представлен схемой



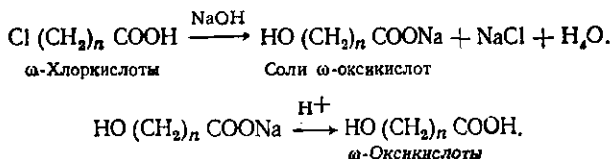
Наибольший интерес представляет получаемая при теломеризации смесь тетрахлоралканов с содержанием около 20% теломеров с числом углеродных атомов более 11, особо ценных для синтеза макроциклических лактонов и оксалактонов.

Разделение смеси тетрахлоралканов на отдельные компоненты посредством дистилляции при пониженном давлении протекает с разложением и выделением хлористого водорода, особенно энергично этот процесс протекает в присутствии железа и его соединений. Поэтому наиболее рациональным является способ использования тетрахлоралканов без их четкого разделения. От наиболее ценных теломеров тетрахлортридекана $Cl_3C(CH_2)_{11}CH_2Cl$ и тетрахлорпентадекана $Cl_3C(CH_2)_{13}CH_2Cl$ отгоняются «низшие» тетрахлоралканы состава C_5 — C_{11} , а оставшиеся в смеси «высшие» тетрахлоралканы состава C_{13} — C_{17} (и более) используются без разделения.

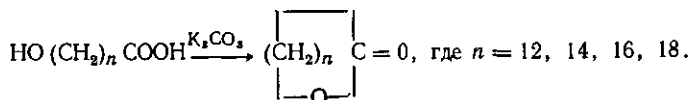
Эта смесь может быть преобразована в смесь высших ω -хлоркарбоновых кислот посредством гидролиза в присутствии азотной или серной кислоты



При омылении смеси ω -хлоркислот раствором едкого натра при давлении 0,6—0,7 МПа образуется смесь натриевых солей оксикислот, из которых оксикислоты выделяются подкислением минеральной кислотой



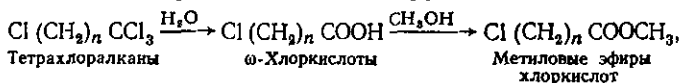
Циклизацией ω -оксикислот через полиэфиры получают смесь макроциклических лактонов, из которой отдельные лактоны выделяют ректификацией в вакууме



Таким способом получают парфюмерные пентадеканол и тридеканол.

По другому способу ведут гидролиз смеси теломеров в присутствии серной кислоты в толуоле. Полученные ω -хлоркислоты преобразуют в их метиловые эфиры; последние более стойки, чем тетрахлоралканы и хлоркислоты, поэтому их удается разделить фракционированием с меньшими потерями, чем при перегонке соответствующих тетрахлоралканов.

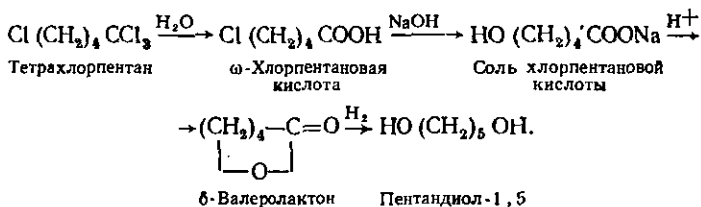
Таким методом получают метиловые эфиры хлорпентановой, хлоргептановой, хлорнонановой и хлорундекановой кислот



где $20 > n > 2$ (четное число).

Смесь метиловых эфиров хлоркислот подвергают омылению раствором едкого натра, в результате получается смесь соответствующих оксикислот, из которых обычным методом получают лактоны.

Тетрахлоралканы или метиловые эфиры ω -хлоркарбоновых кислот с числом атомов углерода 5, 7, 9 и 11 используют для получения оксалактонов. Из тетрахлоралканов с 5 или 7 атомами углерода синтезируют диолы. Для получения пентандиола гидролизом тетрахлорпентана получают ω -хлорпентановую кислоту, которая в щелочной среде образует соль ω -оксикислоты, последняя преобразуется в δ -валеролактон. Гидрирование δ -валеролактона ведет к образованию диола по схеме

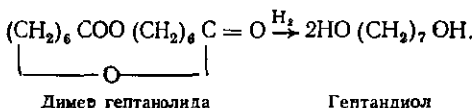


Из метилового эфира ω -хлорпентановой кислоты пентандиол-1,5 получают аналогичным образом



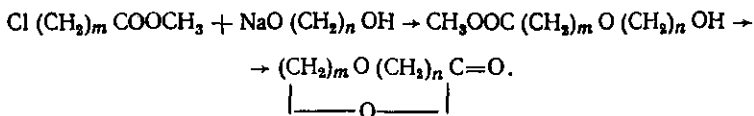
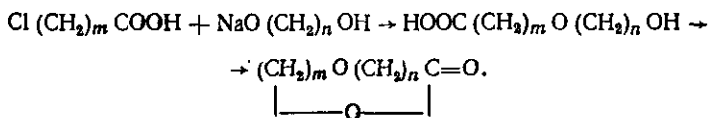
Метиловый эфир ω -хлорпентановой кислоты

Гептандиол получают по этой же схеме, только промежуточным продуктом синтеза является не лактон, а димер гептанолида, гидрированием которого получают гептандиол



Второй составляющей в синтезе оксалактонов является либо хлоркислота, либо ее метиловый эфир.

Оксалактоны получают по схеме



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Получение кумарина

Для проведения процесса используют колбу, снабженную ректификационной колонкой эффективностью 2—3 Т. Т., дефлегматором, холодильником, приемником, термометрами в колбе и вверху колонки, масляной баней.

К 1 массовой части 58%-ного салицилового альдегида добавляют 0,8 массовой части уксусного ангидрида и нагревают смесь, отгоняя уксусную кислоту, при температуре в массе около 180°С. Приливают 0,3 массовой части уксусного ангидрида и добавляют 0,01 массовой части свежепрокаленного поташа, после чего нагревают массу до 210—215°С, отгоняя уксусную кислоту при флегмовом числе 2—3. Затем охлаждают массу, промывают 1 массовой частью горячей воды до нейтральной реакции.

Вакуум-дистилляция. Для проведения процесса используют колбу с капилляром, термометром, дефлегматором с 2—3 наколками, холодильником (с холодной и горячей водой), алонжем, приемниками, масляной баней.

Технический кумарин перегоняют, отбирая при 70—80°С и остаточном давлении 0,0007—0,0009 МПа фенолацетат, после чего пускают в холодильник горячую воду (90°С) и при температуре в жидкости до 190°С и остаточном давлении 0,0011 МПа отбирают фракцию кумарина.

Перекристаллизация кумарина. Для проведения процесса используют колбу с мешалкой, термометром, обратным холодильником, баней для горячей воды и льда, воронку Бюхнера, склянку Бунзена.

Перегнанный кумарин нагревают с этиловым спиртом в соотношении 1:1 до растворения (60°С) и охлаждают при перемешивании до температуры —5°С. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 0,2 массовой части этилового спирта. В указанных условиях проводят вторую кристаллизацию и сушат кумарин до исчезновения запаха спирта; температура плавления кумарина должна быть не ниже 69°С.

Получение ундекалактона

Синтез ундекалактона. Для проведения процесса используют колбу с мешалкой, термометром, водяной баней, обратным холодильником.

К 1 массовой части ундециленовой кислоты при перемешивании и температуре 50°C приливают 1,15 массовой части 80%-ного раствора серной кислоты, нагревают до $80\text{--}85^{\circ}\text{C}$, выдерживают 4 ч, добавляют воду, перемешивают и разделяют слои. Органический слой промывают 1 массовой частью воды, затем 0,3 массовой части 15%-ного раствора кальцинированной соды и снова водой.

Вакуум-дистилляция. Для проведения процесса используют колбу с насадкой с 2—3 наколками, капилляром, термометром в парах, холодильником, алонжем, приемниками.

Технический ундекалактон перегоняют в вакууме, отбирая основную фракцию при температуре $150\text{--}170^{\circ}\text{C}$ и остаточном давлении 0,0011—0,0040 МПа, n_D^{20} 1,455.

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 1

Вариант 1

1. Общее понятие о натуральных и синтетических душистых веществах.
2. Химические свойства спиртов.
3. Кратко охарактеризовать химическую схему синтеза терпинилацетата из α -пинена.
4. Указать эфирные масла, содержащие цитронеллол.
5. Рассчитать выход терпинеола от теоретически возможного, если расходная норма скипидара с 70%-ным содержанием α -пинена равна 3,7 кг. Содержание спиртов в товарном продукте равно 98%. Какова потребность в скипидаре для производства 500 т терпинеола «Экстра»?

Вариант 2

1. Область применения натуральных и синтетических душистых веществ.
2. Общая характеристика простых эфиров и методы их получения.
3. Кратко охарактеризовать метод выделения линалоола из кориандрового и других эфирных масел.
4. Фенилэтиловый спирт, его свойства и нахождение в эфирных маслах.
5. Рассчитать загрузку кориандрового эфирного масла с 65%-ным содержанием линалоола для производства 304 кг технического цитраля, если практический выход цитраля по сравнению с теоретическим составляет 55%, а содержание альдегида в техническом цитрале равно 95%.

Вариант 3

1. Классификация душистых веществ.
2. Гераниол и нерол, их строение, свойства, нахождение в эфирных маслах.
3. Кратко охарактеризовать химическую схему синтеза кумарина из салицилового альдегида и уксусного ангидрида.
4. Эвгенол, его свойства и нахождение в эфирных маслах.
5. Как повлияло на практический выход метилантранилаата по сравнению с теоретическим снижение расходной нормы 98%-ной антраниловой кислоты с 1,3 до 1,25 кг/кг?

АЛЬДЕГИДЫ И АЦЕТАЛИ**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛЬДЕГИДОВ**

В химии душистых веществ альдегиды занимают особое место. Значение этого класса соединений, широко применяемых в качестве душистых веществ, чрезвычайно велико.

Альдегиды имеют приятный, чаще всего сильный запах. Они широко распространены в эфирных маслах. Альдегиды — весьма реакционноспособные соединения, поэтому их стойкость невысока, при хранении они склонны к окислению и полимеризации, в результате чего их запах становится слабее и ухудшается. В парфюмерных изделиях (духах, одеколоне, туалетных водах) альдегиды более устойчивы, чем в свободном состоянии, что обусловлено их способностью образовывать соединения с этиловым спиртом. Альдегиды неустойчивы к действию щелочей, поэтому применение их в отдушках для мыла ограничено.

Среди душистых веществ класса альдегидов важное место занимает ванилин, обладающий запахом ванили, гидроксцитронеллаль с запахом цветов липы и ландыша, цитраль — лимона, гелиотропин — цветов гелиотропа и др.

Альдегиды входят в состав всех парфюмерных изделий, широко применяются для изготовления пищевых эссенций, а также для получения целого ряда душистых веществ.

Зависимость запаха альдегидов от их строения несомненна, и рассмотренные выше общие положения закономерны и для этого класса душистых веществ. Запах алифатических альдегидов некоторым образом напоминает запах соответствующих спиртов, а главное отличие его заключается в наибольшей интенсивности. Низшие алифатические альдегиды, содержащие до шести атомов углерода, обладают сильным, но резким, неприятным запахом. Увеличение количества углеродных атомов ведет к уменьшению резкого запаха. Содержание алифатических альдегидов с числом углеродных атомов 7—10 в эфирных маслах, хотя и в небольших долях, в известной степени обуславливает направление запаха, присущего каждому эфирному маслу.

Альдегиды с прямой цепью с 8—12 атомами углерода широко используются в парфюмерии, зачастую в небольших количествах, достаточных для придания запаху свежей ноты.

Альдегиды изостроения имеют более интересный запах по сравнению с запахом изомеров нормального строения. Для альдегидов с числом атомов углерода от 7 до 12 характерен жирный запах с лимонным или апельсиновым оттенком, который по мере удлинения цепи приобретает запах розы. Альдегидам с числом углеродных атомов от 12 до 14 не свойствен цитрусовый оттенок запаха, у них доминирует цветочная нота. Для 2-метил- и 2,2-диметилзамещенных алифатических альдегидов указанная

закономерность соблюдается, но изменение запаха происходит быстрее. Введение одной метильной группы в положение 2 не меняет характера запаха, а лишь облагораживает его, введение второй метильной группы в это положение меняет запах значительным образом.

Сила и направление запаха терпеновых альдегидов в известной степени зависят от строения углеродной цепи, а также расположения двойных связей. Например, содержащие по 10 атомов углерода цитраль, цитронеллаль и дециловый альдегид, но отличающиеся строением и количеством двойных связей, имеют различный запах.

Состав и положение заместителей в молекуле ароматических и жирноароматических альдегидов оказывают определенное влияние на их запах.

У α -замещенных коричных альдегидов метильный и этильный α -заместители не искажают запах, называемый коричным. У α -изопропилкоричного альдегида коричный запах приобретает фруктовую ноту; α -амилкоричный альдегид имеет запах цветов жасмина, а α -фенилкоричный альдегид вообще лишен запаха.

Запах ваниляля, содержащего этильную группу, в три раза интенсивнее запаха ванилина, имеющего метильную группу. Существенное влияние на запах оказывает также наличие двойных связей. Цикламенальдегид (*пара*-изопропил- α -метилгидрокоричный альдегид), не имеющий двойных связей в боковой цепи, обладает свежим, приятным запахом цветов цикламена, а *пара*-изопропил- α -метилкоричный альдегид, содержащий в боковой цепи двойную связь, не имеет приятного запаха.

Жасминальдегид (α -амилкоричный альдегид) обладает сильным, интересным запахом в отличие от α -амилгидрокоричного альдегида, который не имеет интересного запаха.

Ванилин обладает приятным запахом ванили, изомерный ему *изо*-ванилин имеет запах перуанского бальзама, а *орто*-ванилин — неприятный запах фенола.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ

Альдегидами называют органические соединения, в молекулах которых содержится карбонильная группа >C=O , связанная с одним органическим радикалом и атомом водорода.

Группа $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—H}$ называется альдегидной.

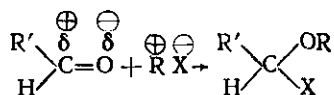
Альдегиды могут содержать насыщенный и ненасыщенный радикал, ароматический, гетероциклический и другие остатки, а также иметь в молекуле другие функциональные группы. Изомерия альдегидов зависит от строения углеводородного радикала.

Отличительной особенностью альдегидов является способность вступать в целый ряд химических реакций благодаря наличию

активной карбонильной группы, у которой связь между углеродом и кислородом сильно поляризована из-за смещения электронной плотности π -связи к кислороду



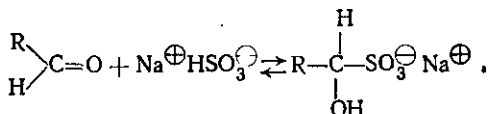
Углеродный атом карбонильной группы благодаря поляризации электрофилен и способен реагировать с нуклеофильными реагентами



Реакционная способность альдегидов повышается при наличии заместителей, которые увеличивают положительный заряд карбонильного углерода, и уменьшается в присутствии радикалов, понижающих его положительный заряд. Свойства альдегидов зависят от полярности карбонильной группы. Большинство альдегидов неустойчиво к свету, щелочам, кислороду воздуха.

Наиболее характерны для альдегидов реакции нуклеофильного присоединения: альдольная конденсация, реакция Перкина, реакция Кневенегеля, присоединение бисульфита, аммиака и его производных и др.

Присоединение бисульфита осуществляется ко многим альдегидам и кетонам, из последних в эту реакцию не вступают соединения с объемными радикалами

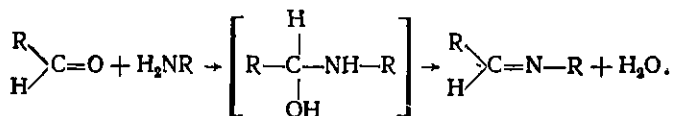


Присоединение происходит в результате нуклеофильной атаки иона бисульфита по карбонильному углероду с последующим присоединением иона водорода к карбонильному кислороду, эта реакция обратима.

Добавление кислоты или основания приводит к регенерации карбонильного соединения. Эта реакция широко применяется для выделения альдегидов из их смесей с другими соединениями, а также для «защиты» альдегидной группы, если последнюю необходимо предохранить от участия в необратимых побочных реакциях.

Альдегиды присоединяют аммиак и его производные с образованием соединений, из которых в ряде случаев можно регенерировать исходный альдегид. Это свойство применяют для выделения чистых веществ, для идентификации альдегидов, а также для «защиты» альдегидной группы. Присоединение аминов происхо-

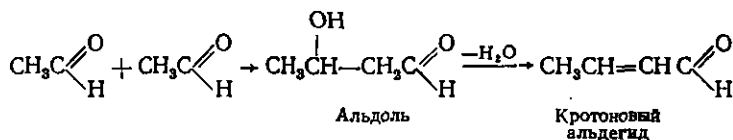
дит в результате нуклеофильной атаки по углероду карбонильной группы с отщеплением молекулы воды



Альдегиды с гидроксиламином образуют оксимы; с гидразином — гидразоны; с фенилгидразином — фенилгидразоны; с семикарбазином — семикарбазоны.

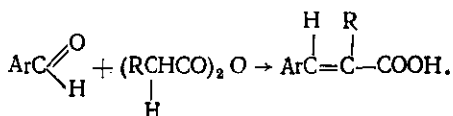
Со спиртами альдегиды образуют полуацетали и ацетали, ряд которых является душистыми веществами.

Альдольная конденсация, в которую вступают альдегиды, приводит к образованию оксиальдегида, или альдоля,

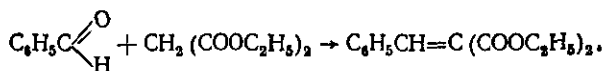


Если продуктом реакции является непредельный альдегид, образовавшийся в результате дегидратации альдоля, то конденсация называется кротоновой.

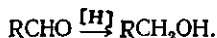
Конденсация Перкина заключается во взаимодействии ароматического альдегида с ангидридом карбоновой кислоты в присутствии основания с образованием арилзамещенной непредельной кислоты



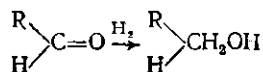
Этой конденсации подобна реакция Кневенателя между ароматическими альдегидами и малоновым эфиром в присутствии основания



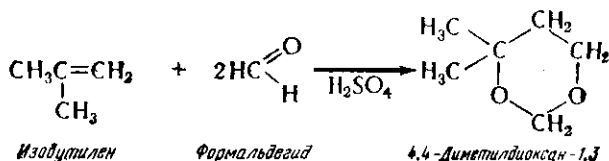
Важной реакцией альдегидов является способность восстанавливаться в спирты металлическим натрием в присутствии спирта, а также литийалюминийгидридом, боргидридом натрия и др.



В производственных условиях для получения из альдегидов спиртов широко применяется каталитическое гидрирование карбонильной группы в присутствии катализаторов, содержащих платину, палладий, никель и др.



При конденсации альдегидов с непредельными углеводородами образуются циклические продукты — диоксаны

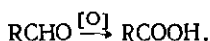


Получаемый 4,4-диметилдиоксан-1,3 используется для получения изопрена — исходного вещества в производстве цитраля.

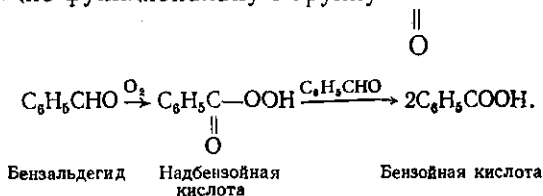
При действии алкоголята алюминия на альдегиды в неводной среде происходит конденсация с образованием сложных эфиров; этот процесс носит название реакции В. Е. Тищенко



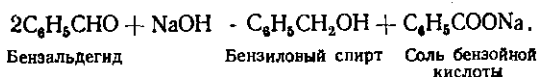
Окисление альдегидов, которое происходит под действием слабых окислителей, ведет к образованию карбоновых кислот



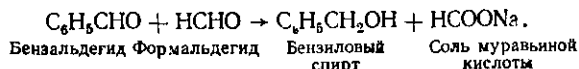
При этом вначале образуются перекисные соединения (надкислоты), имеющие функциональную группу —C—O—OH



Ароматические альдегиды вступают в реакцию окисления-восстановления одной молекулы за счет другой, при этом одна молекула альдегида окисляется до кислоты, а другая восстанавливается до спирта. Этот процесс носит название реакции Канницаро



В. М. Родионовым эта реакция исследована с участием двух разных альдегидов

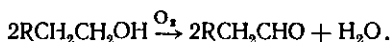


Полимеризация альдегидов при нагревании на свету является специфической особенностью представителей этого класса. Она происходит с разрывом двойной связи у кислорода карбонильной группы, причем атом кислорода одной молекулы соединяется с карбонильной группой другой с образованием линейных или циклических продуктов, например, формальдегид при полимеризации образует параформ.

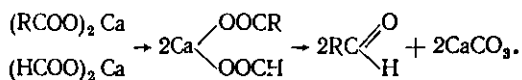
Одним из методов получения альдегидов, являющихся душистыми веществами, служит окисление или каталитическое дегидрирование первичных спиртов. В качестве окислителя чаще всего используют хромовую смесь — раствор натриевого хромпика и раствор серной кислоты



При каталитическом дегидрировании первичных спиртов с образованием альдегидов в качестве катализатора используют медь и ее соединения с цинком, хромом и др., процесс обычно ведется в паровой фазе при пропускании воздуха для связывания выделяющегося в процессе дегидрирования водорода



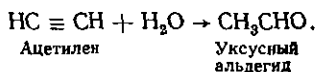
Альдегиды получают пиролизом кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот в присутствии муравьиной кислоты



Альдегиды получают окислением олефинов или алкилзамещенных ароматических углеводородов действием окислителей; таким путем получают гелиотропи окислением изосафрала.

При окислении углеводородов кислородом воздуха в качестве катализаторов применяют соли галладия, меди, кадмия, цинка и др. Этим способом окислением толуола получают бензальдегид.

Гидратацией ацетилена в присутствии солей ртути в условиях реакции М. Г. Кучерова получают ацетальдегид



Реакцией Тимана — Реймера получают ароматические оксиальдегиды.

Жирноароматические альдегиды получают конденсацией ароматических альдегидов с уксусным альдегидом, пропионовым альдегидом и др.

В промышленности органического синтеза большое количество альдегидов получают присоединением окиси углерода и водорода к олефинам в процессе, называемом оксосинтезом, при температуре 100—200°С и давлении 10—25 МПа. В качестве катали-

заторов процесса используют окислы кобальта, тория, магния и другие, нанесенные на кизельгур. Получаемые альдегиды содержат на один атом углерода больше, чем исходные олефины.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ

Отдельные представители алифатических альдегидов обладают интересными запахами. Наибольшее признание в качестве душистых веществ заслужили нониловый, дециловый, ундециловый, додециловый альдегиды, эженаль, ирисаль и др.

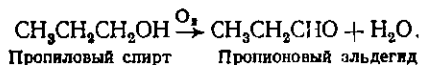
Кроме того, алифатические альдегиды широко используются в качестве сырья для синтеза душистых веществ. Особо важное место среди них занимает гептиловый альдегид (энантол), а также муравьиный, уксусный, пропионовый, акриловый, метакриловый и др. Энантовый, октиловый, нониловый, дециловый, ундециловый, лауриновый альдегиды являются альдегидами жирного ряда $C_7—C_{12}$, имеют нормальное строение углеродной цепи, обладают всеми свойствами альдегидов этого ряда и могут быть получены общими методами синтеза алифатических альдегидов. Все эти альдегиды, начиная с октилового, находят применение в качестве душистых веществ.

Пропионовый альдегид

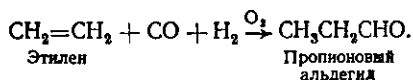
Пропионовый альдегид (пропаналь-1), C_3H_6O , м. м. 58,08 — CH_3CH_2CHO

Бесцветная или слегка желтоватая жидкость, $t_{кип}$ 49,5° С, n_D^{20} 1,3636, с содержанием альдегида около 85%. Он применяется в качестве полупродукта в синтезе душистых веществ.

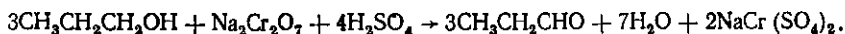
Пропионовый альдегид получают пропусканием смеси паров изопропилового спирта с воздухом над металлической медью или над медно-хромовым окисным катализатором при температуре около 250° С и давлении 0,09 МПа



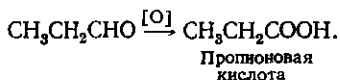
Кроме того, его получают оксосинтезом из этилена, окиси углерода и водорода при температуре 150—200° С и давлении 15 МПа с применением в качестве катализаторов кобальта, тория, молибдена



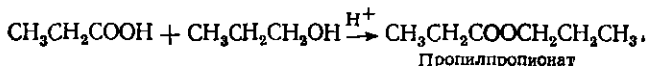
Одним из методов получения пропионового альдегида служит окисление пропилового спирта хромовой смесью



При этом одновременно протекают побочные процессы, пропионовый альдегид окисляется до пропионовой кислоты



Пропионовая кислота, реагируя с пропиловым спиртом, образует сложный эфир



Поэтому выход альдегида, получаемого этим методом, невелик.

Каталитические методы получения пропинового альдегида позволяют избавиться от большого количества сточных вод, образующихся при получении пропинового альдегида окислением пропилового спирта хромовой смесью, но одновременно возникают трудности, связанные с отделением катализатора от продуктов реакции, некоторым осмолением продукта и образованием побочных веществ.

Энантовый альдегид

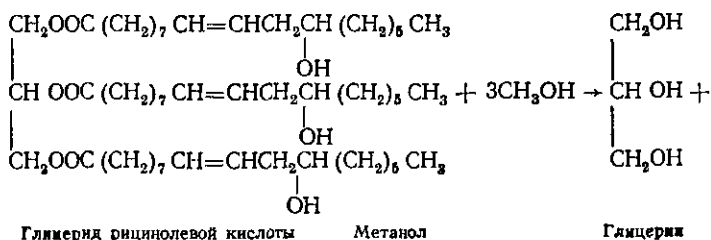
Энантовый альдегид (энантол, гептаналь-1), $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, м. м. 114,18, жидкость, $t_{\text{кип}} 155^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,4125$),

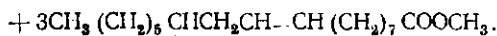


содержится в эфирных маслах розы и мускатного шалфея. Энантол является исходным продуктом в синтезе жасминальдегида и некоторых ацеталей. Продукт, выпускаемый промышленностью, — прозрачная, слегка желтоватая жидкость, содержит не менее 82% альдегидов.

Впервые энантол был синтезирован в 1845 г. пиролизом касторового масла. Его получают каталитическим дегидрированием гептилового спирта в присутствии газа (для разбавления) — азота с применением медно-хромового катализатора ГИПХ-105 при температуре 250—350°C.

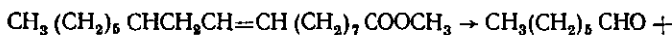
Основным промышленным способом получения энантола является пиролиз метилового эфира рицинолевой кислоты. Касторовое масло содержит глицерид рицинолевой кислоты, алкоголизом которого метанолом в присутствии твердого едкого кали при комнатной температуре получают метиловый эфир рицинолевой кислоты





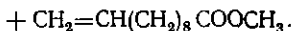
Метиловый эфир рицинолевой кислоты

Продукты реакции подкисляют серной кислотой, отгоняют метанол, отделяют слой глицерина, полученный метиловый эфир рицинолевой кислоты промывают водой и подвергают пирогенетическому разложению в печах при температуре 450—500°С и остаточном давлении 0,05—0,07 МПа



Метиловый эфир рицинолевой кислоты

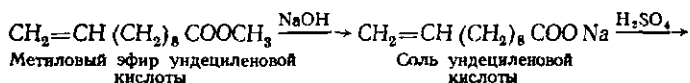
Энантол



Метиловый эфир ундециленовой кислоты

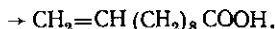
Продукты пиролиза отделяют от смол и подвергают вакуум-ректификации, при которой выделяют энантол, а также метиловый эфир ундециленовой кислоты — прозрачную жидкость зеленоватого цвета ($t_{\text{кип}}$ 248°С, n_D^{20} 1,437—1,442).

Метиловый эфир ундециленовой кислоты омыляют раствором едкого натра при температуре 85—90°С, продукты реакции нейтрализуют серной кислотой



Метиловый эфир ундециленовой кислоты

Соль ундециленовой кислоты



Ундециленовая кислота

Полученную техническую ундециленовую кислоту очищают вакуум-перегонкой. Ундециленовая кислота с содержанием 92% — жидкость, застывающая при температуре 18°С.

Ундециленовая кислота применяется в синтезе ценных душистых веществ: пентадеканолида, оксалактонов, ундекалактона и др.

Октиловый альдегид

Октиловый альдегид (октаналь-1, каприловый альдегид),



$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, м. м. 128,21 — бесцветная жидкость, по запаху напоминает энантол, но имеет фруктовый оттенок. При сильном разбавлении октиловый альдегид обладает приятным апельсиновым запахом; он найден в лемонграссовом и лимонном масле, $t_{\text{кип}}$ 171—173°С, n_D^{20} 1,4422, применяется в небольших количествах в парфюмерных изделиях.

Октиловый альдегид получают окислением или каталитическим дегидрированием октилового спирта в присутствии медно-

хромового катализатора, либо пропусканием паров каприловой кислоты с избытком паров муравьиной кислоты над окислами титана или марганца при температуре около 300° С.

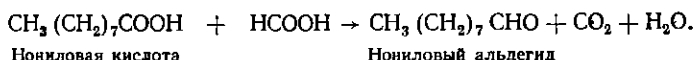
Нониловый альдегид

Нониловый альдегид (нонаналь-1, пеларгоновый альдегид),
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO}$

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$, м. м. 142,23 — бесцветная жидкость, обладает запахом лимона с оттенком запаха розы, $t_{\text{пл}}$ 5—7° С, $t_{\text{кип}}$ 200,3° С, n_D^{20} 1,4276, найден в эфирных маслах: розовом, мандариновом, лимонном, мускатного шалфея, летучих компонентах арбуза и др.

Выпускаемый промышленностью нониловый альдегид представляет собой прозрачную слегка желтоватую жидкость, обладающую интенсивным жирным запахом с апельсиновым оттенком, содержит около 94% альдегида, n_D^{20} 1,4220—1,4270, применяется для составления парфюмерных композиций.

Нониловый альдегид получается восстановлением нониловой кислоты муравьиной кислотой над закисью марганца

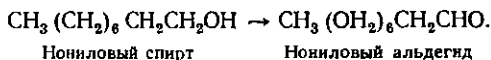


Нониловая кислота

Нониловый альдегид

Нониловый альдегид получают также при нагревании смеси кальциевых или бариевых солей нониловой и муравьиной кислот при уменьшенном давлении.

В промышленности нониловый альдегид получают дегидрированием нонилового спирта



Нониловый спирт

Нониловый альдегид

Дециловый альдегид

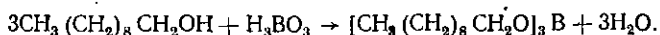
Дециловый альдегид (*n*-деканаль-1, каприновый альдегид),
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CHO}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, м. м. 156,26 — бесцветная жидкость с цветочно-пряным запахом, напоминающим запах апельсинов, $t_{\text{кип}}$ 208—209° С, n_D^{20} 1,4287, содержится в кориандровом, мандариновом, лимонном, померанцевом, лемонграссовом эфирных маслах, из которых может быть выделен через бисульфитное соединение в смеси с другими альдегидами.

Дециловый альдегид, выпускаемый промышленностью, представляет собой прозрачную жидкость зеленовато-желтого цвета со своеобразным запахом (n_D^{20} 1,430—1,435), содержание альдегидов около 77%, децилового альдегида — не менее 50%.

Дециловый альдегид применяют для составления парфюмерных композиций, а также в некоторых пищевых изделиях.

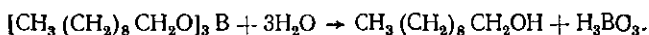
В производственных условиях дециловый альдегид получают из смеси жирных спиртов состава C_7 — C_{12} нормального строения. Эта смесь содержит спиртов до C_7 не более 5%, а спиртов выше C_{12} — около 16%. Вначале смесь спиртов подвергают обработке борной кислотой при температуре до 210°C с одновременной отгонкой образующейся воды и примесей



Дециловый спирт

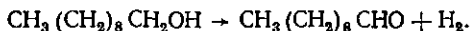
Борный эфир децилового спирта

Борный эфир разлагают горячей водой и выделившийся дециловый спирт очищают вакуум-перегонкой



Дециловый спирт

Дегидрирование децилового спирта осуществляют в присутствии медно-хромового катализатора ГИПХ-105 при температуре 200 — 220°C и уменьшенном давлении



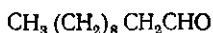
Дециловый спирт

Дециловый альдегид

Продукт дегидрирования перегоняют в вакууме над борной кислотой для связывания непрореагировавшего децилового спирта. В кубовом остатке остается борный эфир, после разложения которого полученные дециловый спирт и борная кислота возвращаются в процесс.

Ундециловый альдегид

Ундециловый альдегид (ундеканаль-1), $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$, м. м. 170,28 —

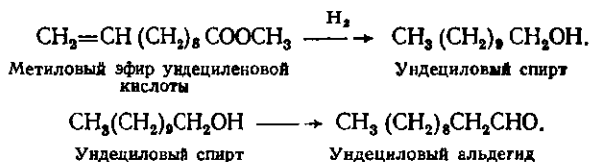


жидкость, в разбавленном состоянии имеет запах розы, цветочный, фруктовый, апельсина, $t_{\text{пл}} 4^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 116$ — 117°C при $0,0024$ МПа, $n_D^{20} 1,4322$, весьма неустойчив по отношению к кислороду воздуха и свету, легко окисляется и полимеризуется, не образует бисульфитного соединения с бисульфитом калия.

Выпускаемый промышленностью ундециловый альдегид представляет собой прозрачную бесцветную или слегка окрашенную в желтый цвет, жидкость с содержанием альдегидов не менее 92% ($n_D^{20} 1,431$ — $1,4360$) с интенсивным жирным запахом сотенком запаха розы и цитрусов.

Ундециловый альдегид применяется для составления парфюмерных композиций.

В промышленности ундециловый альдегид получают гидрированием метилового эфира ундециленовой кислоты с последующим каталитическим дегидрированием спирта до альдегида.



Парфюмерный ундециловый альдегид выделяют вакуум-ректификацией.

Лауриновый альдегид

Лауриновый альдегид (додеканаль-1), $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$, м. м. 184,31 —



бесцветные кристаллы, $t_{\text{пл}} 44,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 99,5^\circ\text{C}$ при 0,0004 МПа, $n_D^{20} 1,4328$, с сильным, стойким запахом, при разбавлении напоминающим запах фиалки.

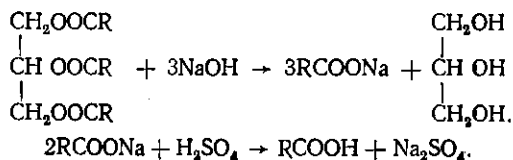
Лауриновый альдегид найден в эфирном масле руты, померанцево, лимонном, масле из шишек пихты и др.

Лауриновый альдегид, выпускаемый промышленностью, представляет собой желтовато-зеленоватую жидкость, легко застывающую, имеющую запах с сильным хвойным оттенком, $n_D^{20} 1,434 — 1,438$, содержит не менее 40% альдегида (считая на C_{12}), применяется для составления парфюмерных композиций.

Исходным сырьем для синтеза лауринового альдегида служит лауриновая кислота, выделяемая из продуктов окисления парафиновых углеводородов. Лауриновый альдегид получают каталитическим разложением лауриновой кислоты в присутствии муравьиной кислоты при температуре $300—330^\circ\text{C}$, а также каталитическим окислением лауринового спирта.

В промышленном масштабе лауриновый альдегид получают из кокосового масла, представляющего собой белую твердую массу с желтоватым оттенком ($t_{\text{пл}} 20—29^\circ\text{C}$).

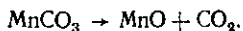
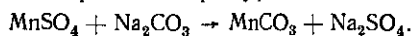
Вначале при омылении кокосового масла раствором едкого натра при температуре 85°C получают смесь солей жирных кислот, при подкислении которой раствором серной кислоты выделяют смесь жирных кислот:



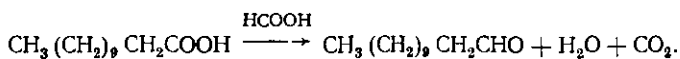
Промытую от серной кислоты водой смесь жирных кислот перегоняют в вакууме.

Восстановление лауриновой кислоты ведут с применением в качестве катализатора MnCO_3 , получаемого взаимодействием сульфата марганца и карбоната натрия. После отделения маточного

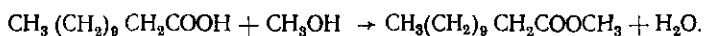
раствора осадок отмывают от сульфат-аниона и смешивают с волокнистым асбестом, придавая катализатору форму шариков, которые высушивают при температуре 60—70° С,



Восстановление лауриновой кислоты до лауринового альдегида ведут в присутствии муравьиной кислоты и метанола при температуре 250—330° С

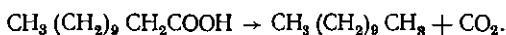


Одновременно с восстановлением лауриновая кислота вступает в побочную реакцию с метанолом, образуя метиллауринат,

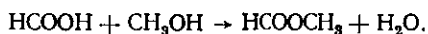


Метиллауринат

Кроме того, происходит декарбоксилирование (отщепление CO_2)



Муравьиная кислота реагирует с метанолом с образованием метилформиата



Метилформиат

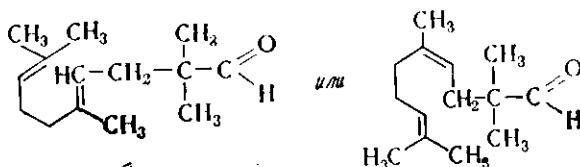
Продукт восстановления в разогретом виде отделяют от кислых вод, промывают водой и выделяют лауриновый альдегид перегонкой в вакууме.

Эженаль, ирисаль

Интересными парфюмерными качествами обладают некоторые непредельные альдегиды алифатического ряда, получившие название эженаль, ирисаль и др. В основу их синтеза положена реакция между алифатическими альдегидами и непредельными спиртами, осуществленная Бренноком и Крессоном.

С. А. Войткевичем с сотрудниками предложен промышленный способ получения эженалья и ирисалья, имеющий в основе указанную выше реакцию.

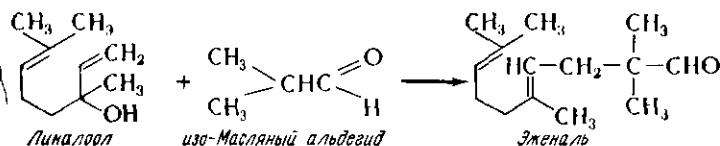
Эженаль (2,2,5,9-тетраметилдекадиен-4,8-аль-1), $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$, м. м. 208,32 — жидкость, обладающая интенсивным и оригиналь-



ным запахом цветов и свежей зелени, представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

Выпускаемый промышленностью эженаль представляет собой прозрачную, слегка желтоватую жидкость, содержит 90% альдегидов, $n_D^{20} 1,4630 - 1,4680$, применяется для составления парфюмерных композиций.

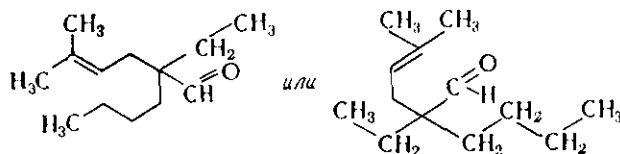
Эженаль получают нагреванием в толуоле линалоола и *изо*-масляного альдегида в присутствии *пара*-толуолсульфокислоты и гидрохинона по следующей схеме:



После промывки и очистки вакуум-перегонкой получают парфюмерный продукт.

Аналогичным образом получают ирисаль.

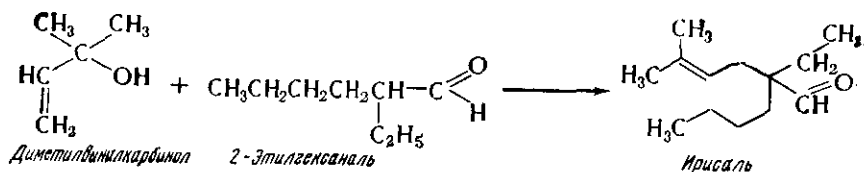
Ирисаль (2-этил-2-бутил-5-метилгексен-4-аль-1), $C_{13}H_{26}O$, м. м. 198,32 — жидкость с сильным запахом ириса, с жирным



оттенком, $t_{кип}$ продукта с содержанием основного вещества 95%, равна 80—83° С при 0,00026 МПа, $n_D^{20} 1,4539$.

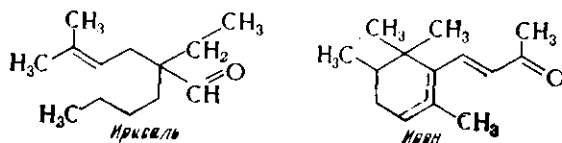
На основе ирисаля создано искусственное ирисовое масло с содержанием около 50% этого душистого вещества.

В промышленности ирисаль получают взаимодействием диметилвинилкарбинола (полупродукта синтеза цитраля) и 2-этилгексаналя нагреванием в толуоле в присутствии *пара*-толуолсульфокислоты и гидрохинона по схеме

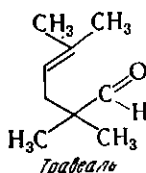


Полученный продукт промывают и перегоняют в вакууме.

Следует отметить, что обладающие очень похожими запахами ирисаль и ирон имеют различную структуру



Взаимодействием алифатических альдегидов с непредельными спиртами синтезированы и другие альдегиды этого ряда, из них наиболее интересным запахом обладает альдегид, названный травеалем (2,2,5-триметилгексен-4-аль-1), $C_9H_{16}O$, м. м. 140,23



ТЕРПЕНОВЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ

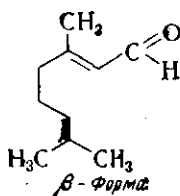
К терпеновым алифатическим альдегидам относятся такие ценные душистые вещества, как цитраль, цитронеллаль, гидроксицитронеллаль, мирценаль, амбриаль, светеналь и др.

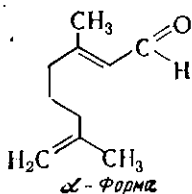
Цитраль

Цитраль (3,7-диметилоктадиен-2,6-аль-1; 3,7-диметилоктадиен-1,6-аль-1), $C_{10}H_{16}O$, м. м. 152,23 — жидкость с лимонным запахом, существует в виде двух геометрических изомеров: *транс*-формы (гераниаля) и *цис*-формы (нералья).

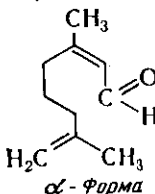
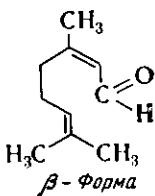
Кроме того, из-за различного положения одной из двух двойных связей молекула цитраля существует либо в терпиноленовой (изо-пропилиденовой), или β -форме, либо в лимоненной (изопропенильной), или α -форме.

Гераниаль — *транс*-форма, цитраль «а», $t_{кип}$ 229° С, n_D^{20} 1,48982



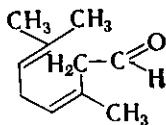


Нераль — *цис*-форма, цитраль «б», $t_{\text{кип}}$ 91—92° С при 0,00035 МПа, n_D^{20} 1,48690.



Цитраль содержится в ряде эфирных масел: лемонграссовом, эвкалиптовом, змееголовника, лимонного базилика и лимонной полыни, цитрусовом, вербеновом, лимонного сорго, имбирном и др.

В некоторых эфирных маслах обнаружен γ -цитраль или изоцитраль (3,7-диметилоктадиен-3,6-аль-1), $t_{\text{кип}}$ 95—97° С при 0,0016 МПа, n_D^{20} 1,4838.



Выделение индивидуальных изомеров цитраля представляет довольно сложную задачу и требует специальных методов.

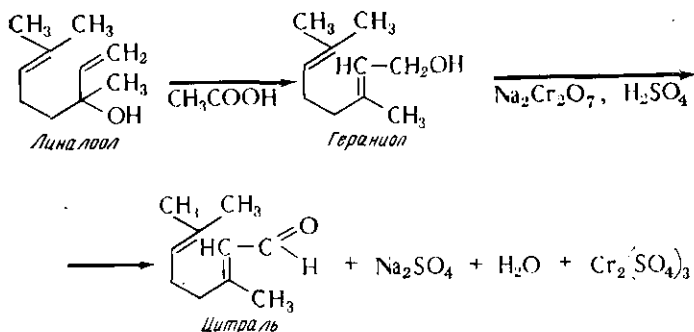
Цитраль, выпускаемый промышленностью, представляет собой прозрачную, слегка желтоватую или зеленоватую жидкость с лимонным запахом, содержит 95 или 96% основного вещества, n_D^{20} 1,4860—1,4890, применяется для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла, изготовления пищевых эссенций как исходный продукт в синтезе ряда душистых веществ и витамина А.

Гераниаль и нераль при действии минеральных кислот циклизуются с образованием *пара*-цимола и смеси циклических альдегидов — α - и β -циклоцитралей.

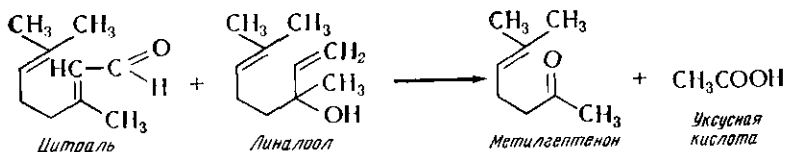
Основным природным источником получения цитраля является содержащее его лемонграссовое масло, а также кориандровое масло, извлекаемое из семян однолетнего растения — кориандра, возделываемого в средней и южной части нашей страны. В кориандровом масле наряду с главной его составной частью (линалоолом) содержится ряд примесей: пинены, *пара*-цимол, дипентен, борнеол, гераниол, камфора, ацетаты линалоола, гераниола, борнеола и др.

В отечественной промышленности цитраль производят из эфирных масел: кориандрового, лемонграссового и других; а также из химического сырья.

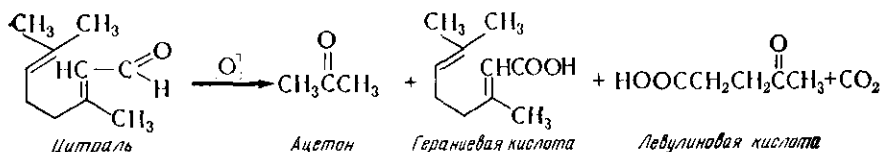
При получении цитраля из кориандрового масла в результате его нагревания в присутствии уксусной кислоты и хромовой смеси линалоол изомеризуется в гераниол, который окисляется в цитраль,



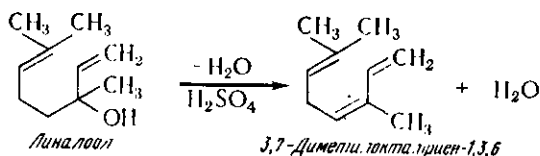
Окисление сопровождается побочными процессами, цитраль и линалоол окисляются до метилгептенона



Цитраль также окисляется до гераниевой и левулиновой кислот, ацетона и углекислоты



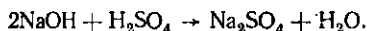
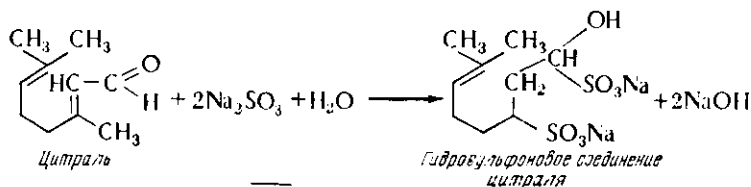
Линалоол подвергается дегидратации с образованием 3,7-диметил-октатриена-1,3,6 (оцимена)



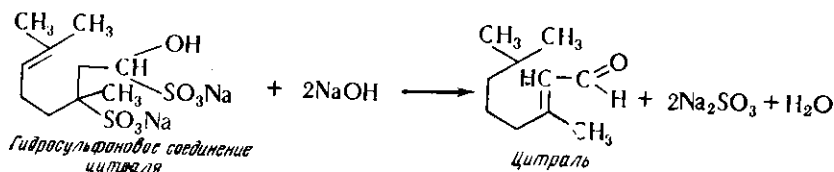
Процесс окисления ведут, приливая раствор серной кислоты к раствору хромпика и уксусной кислоты, к которым добавлено кориандровое масло, при температуре около 65°C до отсутствия шестивалентного хрома в водной части реакционной массы. Полученное так называемое окисленное кориандровое масло, отделенное от квасцов, представляет собой маслянистую жидкость желтовато-коричневого цвета с содержанием альдегидов около 52%, $n_D^{20} 1,475$.

Из окисленного кориандрового масла, как и из лемонграссового масла, цитраль выделяют через гидросульфоновое соединение, получающееся при взаимодействии цитраля с раствором сульфита натрия.

Процесс ведут, приливая к смеси раствора сульфита натрия и окисленного кориандрового масла раствор серной кислоты при температуре $16-30^\circ\text{C}$, поддерживая pH около 8,5—9, и заканчивают при pH около 8,3



Серная кислота нейтрализует выделяющийся в процессе едкий натр. После отделения органической части, содержащей примеси, из водного раствора гидросульфоновое соединение выделяют цитраль действием щелочи

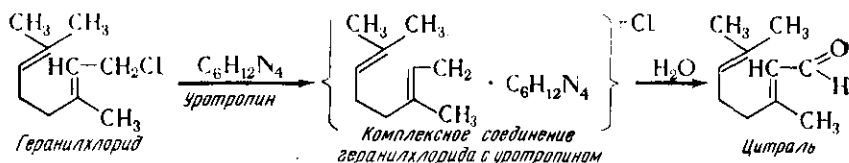


В качестве побочных продуктов при сульфитной обработке образуются устойчивые гидросульфоновые соединения, из которых цитраль выделить не удастся, что обуславливает потери цитраля при очистке.

После разложения гидросульфонового соединения отделяют цитраль от отработанного раствора сульфита натрия. Цитраль, полученный таким способом, называется техническим и используется для синтеза душистых веществ.

Методы получения цитраля из химического сырья, осуществленные в промышленности, имеют в основе синтез метилгептенона, из которого через ряд соединений получают целевой продукт, либо синтез геранилхлорида, когда непосредственно осуществляется переход к цитралю.

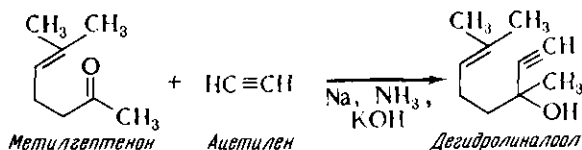
Практическое применение имеет метод получения геранилхлорида реакцией теломеризации изопрена и гидрохлорида изопрена, разработанный К. В. Лээтсом в 1955 г. и впервые осуществленный в производстве в 1957 г. Геранилхлорид при взаимодействии с уротропином образует комплексное соединение, которое при растворении в воде отделяют от примесей органического характера. Раствор комплексного соединения разлагают при кипячении и с паром отгоняют цитраль



Полученный по этой схеме цитраль содержит стереоизомерные гераниаль и нераль с преобладанием последнего.

Важным промежуточным соединением в синтезе цитраля является метилгептенон, методы получения которого подробно рассматриваются в разделе, посвященном синтезу кетонов.

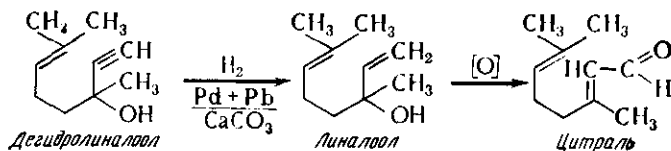
Из метилгептенона и ацетилена в присутствии калиевой щелочи получают 3,7-диметил октен-6-ин-1-ол-3 (дегидролиналоол)



Из дегидролиналоола можно получить цитраль через стадию синтеза линалоола, который образуется при гидрировании дегид-

ролиналоола с применением в качестве катализатора палладия на различных носителях; в случае добавления хинолина катализатор называют катализатором Линдлара.

Гидрирование тройной связи дегидролиналоола до двойной можно осуществить и без применения хинолина, если катализатор, например палладий, нанесенный на мел, предварительно обработать солями свинца, олова или др.



В этих условиях достигается лучшая селективность. Полученный линалоол окисляют, как указано выше, хромовой смесью в цитраль.

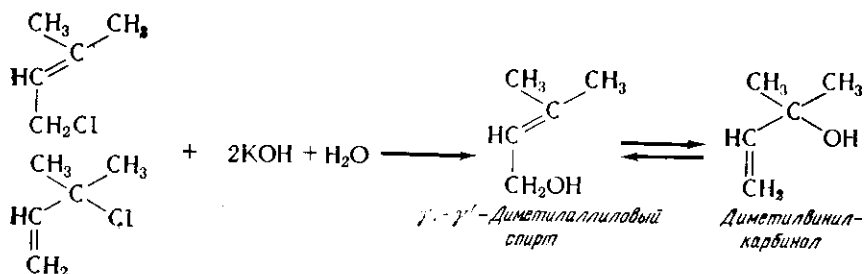
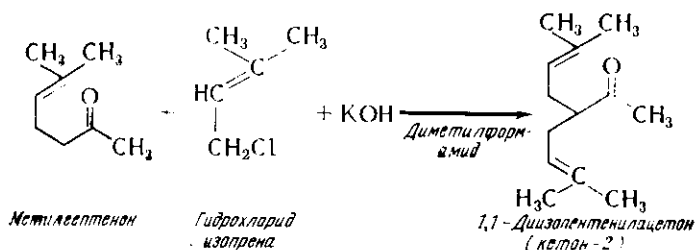
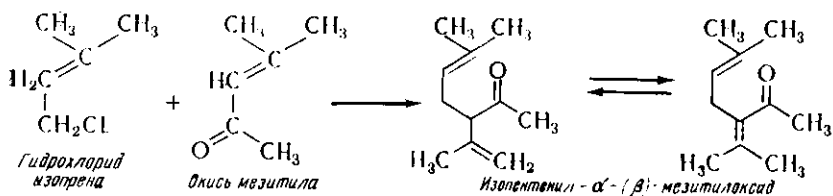
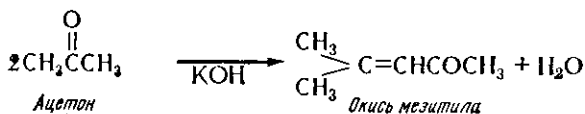
Разработан перспективный способ получения цитраля прямой перегруппировкой дегидролиналоола в присутствии полимерных кремний-ванадиевых катализаторов при температуре $140-150^\circ C$ в инертных растворителях по схеме



Из дегидролиналоола цитраль получают в промышленности по предложенному в 1958 г. Излером способу через стадию образования ацетата дегидролиналоола, который в присутствии уксусной кислоты и с применением в качестве катализатора углекислого серебра превращается в алленовые ацетаты, гидролиз последних ведет к получению цитраля (подробное описание метода см. ниже).

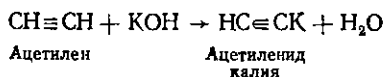
В результате работ, проведенных во ВНИИСНДВ, его Калужском филиале, Всесоюзном научно-исследовательском витаминном институте и на Калужском комбинате синтетических душистых веществ, разработан и внедрен в производство метод получения синтетического цитраля из изопрена, ацетона и ацетилен.

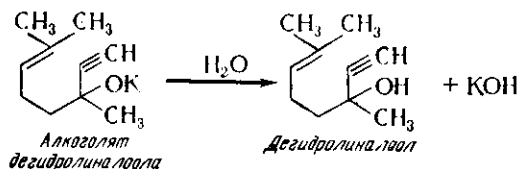
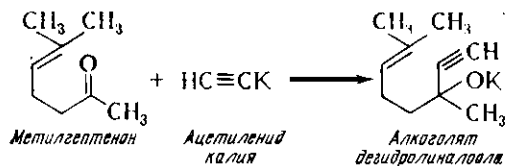
Взаимодействием изопрена с соляной кислотой при температуре $12-14^\circ C$ или с хлористым водородом при температуре $10-12^\circ C$ получают смесь гидрохлоридов изопрена



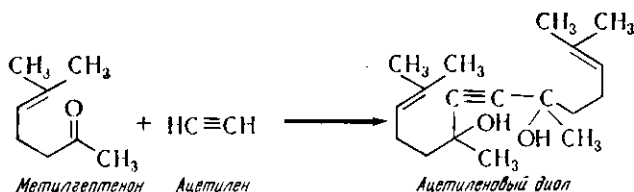
Для получения метилгептенона к концентрированному раствору едкого кали при 28—30° С приливают ацетон, затем гидрохлориды изопрена и ведут процесс при 30—40° С, постепенно вводя в реакцию диметилформамид. По окончании процесса отделяют метилгептенон, омыляют в нем остаточные хлориды и подвергают вакуум-ректификации.

Дегидролиналоол получают взаимодействием метилгептенона с ацетиленом в присутствии едкого кали по схеме



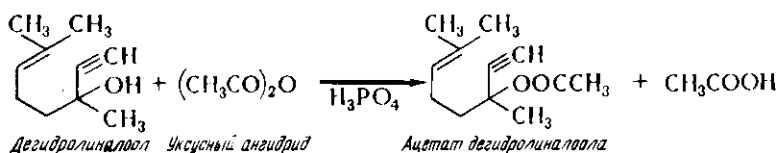


Взаимодействием ацетилена с едким кали получают ацетиленид калия. Последний, реагируя с метилгептенонем, образует алколят дегидролиналоола, который при омылении преобразуется в дегидролиналоол. В качестве побочного продукта образуется ацетиленовый диол

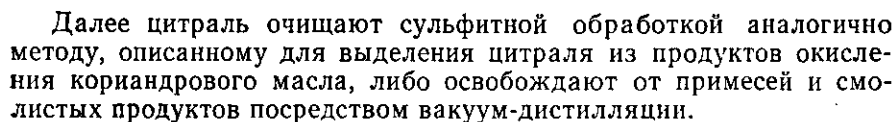
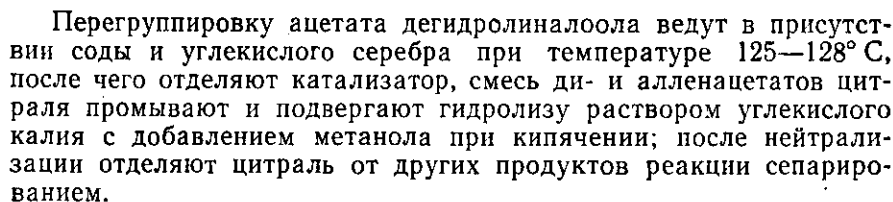
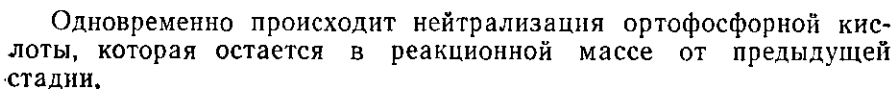


Для получения дегидролиналоола к смеси толуола и изобутилового спирта добавляют едкое кали, углекислый калий, нагревают реакционную массу до кипения, отгоняют азеотропную смесь толуола с водой и изобутиловым спиртом до отсутствия капель воды в отгоняющейся жидкости. После продувки аппаратуры азотом насыщают массу ацетиленом при температуре 60—70° С, охлаждают до 0—5° С и приливают метилгептенон. По окончании процесса добавлением воды разлагают алколят дегидролиналоола, после отмывки от щелочи и отгонки толуола дегидролиналоол подвергают вакуум-ректификации, отбирая фракцию, кипящую при 91—94° С и давлении 0,0011 МПа.

Получение ацетата дегидролиналоола осуществляют ацелированием уксусным ангидридом в присутствии ортофосфорной кислоты



Алленацетат и диацетат цитраля получают по схеме

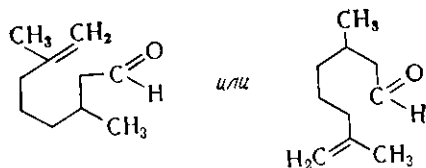


Значительное количество цитраля и продуктов на его основе за рубежом получают из скипидара через мирцен или линалоол.

Цитронеллаль, $C_{10}H_{18}O$, м. м. 154,25, существует в виде двух форм: β -форма (3,7-диметилоктен-6-аль-1) — терпиноленовая, изопропилиденовая или собственно цитронеллаль,



и α -форма (3,7-диметилоктен-7-аль-1) — лимоненная, изопропенильная — родиналь.

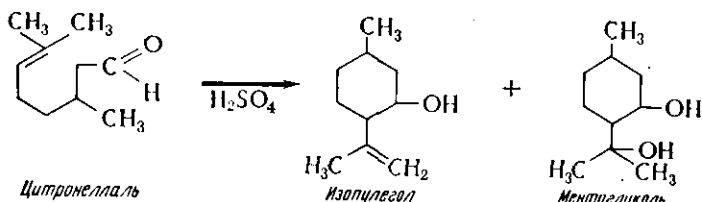


Цитронеллаль представляет собой жидкость с запахом, напоминающим лимонный. Он содержится более чем в 50 эфирных маслах, наибольшее содержание его наблюдается в цитронелловом, эвкалиптовом, лимонном и других маслах.

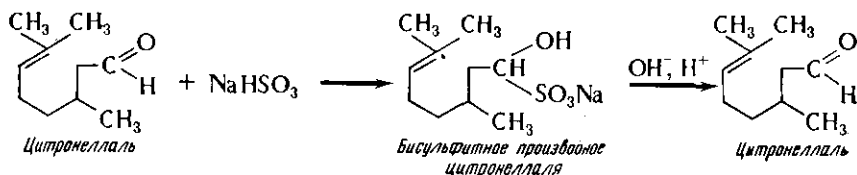
Цитронеллаль был одним из первых выделенных из природных продуктов и подвергнутых изучению терпеноидных соединений, его формула и строение были установлены еще в 1896 г.

В связи с наличием асимметрического атома углерода цитронеллаль существует в виде (+)-, (—)-, а также (±)-форм. (+)-Цитронеллаль, выделенный из цитронеллового масла, имеет $t_{\text{кип}}$ 205—208° С, n_D^{20} 1,4468, $(\alpha)_D^{20} + 11,02^\circ$. (—)-Цитронеллаль, выделенный из другого эфирного масла, имеет $t_{\text{кип}}$ 88° С при 0,0011 МПа, n_D^{20} 1,4481, $(\alpha)_D^{20} - 14,21^\circ$. (±)-Цитронеллаль, получаемый в результате гидрирования цитраля, имеет $t_{\text{кип}}$ 106—108° С при 0,002 МПа.

Цитронеллаль неустойчив по отношению к минеральным кислотам, при действии которых он образует изопулегол и ментагликоль.



Цитронеллаль осмоляется при действии щелочей, на свету и воздухе быстро окисляется с образованием сложной смеси продуктов. Цитронеллаль реагирует с бисульфитом с образованием бисульфитного соединения, а также продуктов присоединения бисульфита по двойной связи.



Из бисульфитного производного цитронеллаль выделяется при действии карбоната натрия, щелочей или разбавленных кислот; продукты присоединения бисульфита натрия по двойной связи стабильны и не регенерируют цитронеллаль при обработке их щелочами.

Цитронеллаль применяется в отдушках для туалетного мыла и косметических продуктов, где он более стабилен, чем цитраль. В отечественной промышленности цитронеллаль применяется в основном как исходное вещество для получения гидроксицитронеллала.

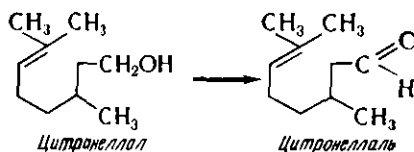
В промышленном масштабе цитронеллаль из эфирных масел получают выделением через бисульфитное соединение либо ректификацией в вакууме.

Значительные количества цитронеллала из натурального сырья производят в странах, располагающих необходимыми эфирными маслами.

Разработан ряд методов синтеза цитронеллала, причем некоторые из них также базируются на природном сырье — эфирных маслах, содержащих цитраль, цитронеллол, линалоол, пинены и др.

Ряд методов основан на применении химического сырья.

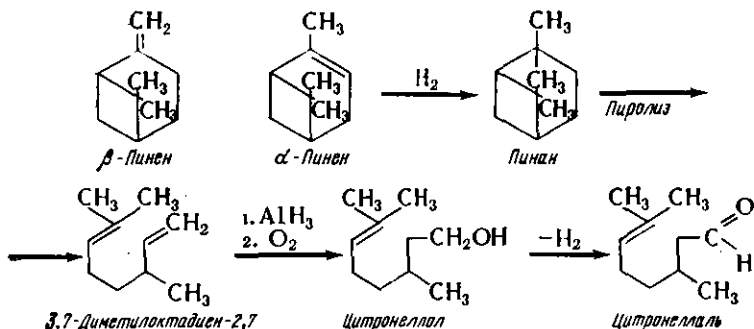
За рубежом цитронеллаль получают окислением цитронеллола хромовой смесью или каталитическим дегидрированием его в присутствии медно-хромовых катализаторов.



При синтезе цитронеллала из линалоола вначале получают цитраль. Основным способом получения цитронеллала из цитраля является каталитическое гидрирование цитраля. Процесс ведут в присутствии растворителей, которыми служат главным образом низшие алифатические спирты, либо без растворителей. В качестве катализаторов при гидрировании цитраля с образованием цитронеллала используют формиатный никель, палладий на носителях, медно-хромовые катализаторы, никель на окиси алюминия.

Основным условием успешного проведения процесса является достаточно высокая селективность катализатора, а именно способность вести гидрирование двойной связи, не затрагивая альдегидной группы.

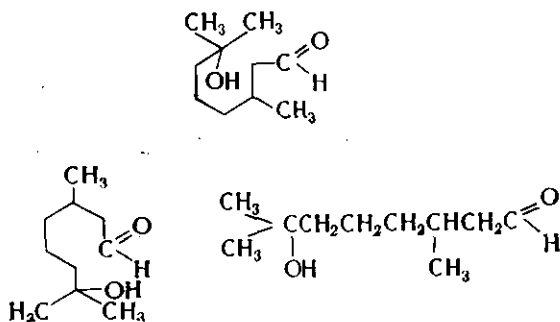
Из пиненов цитронеллаль получают через стадии образования пинана, 3,7-диметилоктадиена-2,7 и цитронеллола.



В отечественной промышленности citronellal получают в основном гидрированием цитраля в изопропиловом спирте с применением в качестве катализатора никеля формиатного или никеля на окиси алюминия с добавлением карбоната натрия; процесс ведут при температуре до 140° С и давлении до 14,7 МПа. Продукт гидрирования отделивают от катализатора и полученный citronellal без выделения из реакционной массы используют для получения гидроксицитронеллала.

Гидроксицитронеллаль

Гидроксицитронеллаль (3,7-диметил-7-оксиктаналь-1),



$C_{10}H_{20}O$, м. м. 172,26 — прозрачная, бесцветная жидкость с запахом, напоминающим в разведении запах липы, ландыша, свежей зелени; $t_{кип}$ 103° С при 0,0004 МПа, n_D^{20} 1,4478, в природных продуктах не обнаружен.

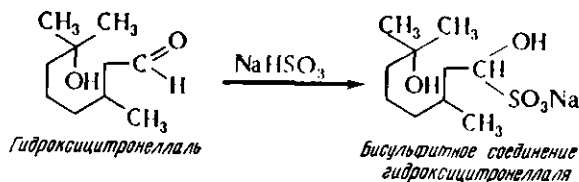
Гидроксицитронеллаль является одним из ценнейших душистых веществ.

Гидроксицитронеллаль, выпускаемый промышленностью, представляет собой бесцветную прозрачную жидкость, содержащую 93—95% альдегидов (n_D^{20} 1,448—1,450), широко применяется для

составления парфюмерных композиций. Так как гидроксцитронеллаль нестойк и быстро окисляется на воздухе, его стабилизируют добавлением антиоксидантов: ионола (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола) и алкофена ДИП.

Гидроксцитронеллаль является одновременно альдегидом и третичным спиртом и обладает свойствами, присущими обоим этим классам соединений.

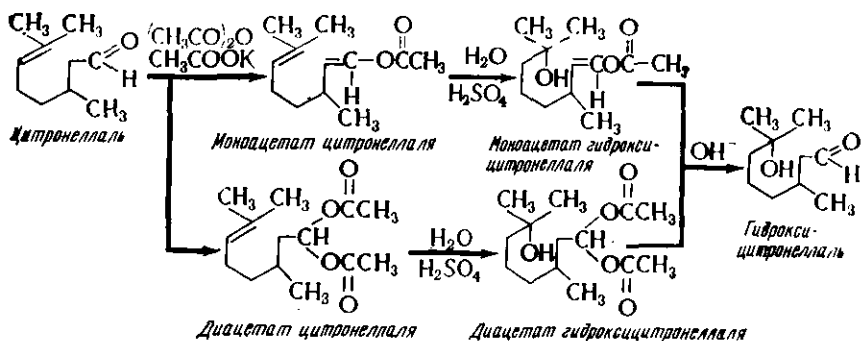
Гидроксцитронеллаль с раствором бисульфита натрия образует бисульфитное соединение



Ввиду нестойкости гидроксцитронеллала в присутствии щелочей в отдушках для мыла применяют его ацетали, такие, как димилацеталь и др. За рубежом гидроксцитронеллаль хранят и применяют иногда в виде полуацеталей с бензиловым, фенилэтиловым спиртами, а также цитронеллолом. Кроме того, в качестве душистых веществ используют и другие производные гидроксцитронеллала, например 1-амино-7-окси-3,7-диметил октан, обладающий запахом сирени и ландыша, а также гидроксцитронеллиденметилантранилат, отличающийся стойкостью при хранении.

Гидроксцитронеллаль является продуктом гидратации (присоединения по двойной связи молекулы воды) цитронеллала; процесс протекает в присутствии минеральных кислот. Так как цитронеллаль нестойк в кислой среде, его не удастся подвергнуть гидратации без предварительной «защиты» альдегидной группы. Она осуществляется взаимодействием альдегида с такими соединениями, как бисульфит натрия, амины, ангидриды низших алифатических кислот и т. п. По окончании гидратации альдегидная группа регенерируется из производных при действии различных реагентов.

Промышленное значение имеет применение уксусного ангидрида, некоторых аминов и бисульфита натрия для защиты альдегидной группы цитронеллала перед гидратацией. При использовании уксусного ангидрида процесс получения гидроксцитронеллала протекает через стадии образования моно- и диацетата цитронеллала, последние подвергаются гидратации по следующей схеме:



По этому методу citronellal при кипячении с ангидридом уксусной кислоты в присутствии щелочной соли этой кислоты образует смесь моно- и диацетата citronellal. Гидратацию смеси эфиров ведут 58—78%-ным раствором серной кислоты при температуре от минус 20 до плюс 50° С. Полученную смесь моно- и диацетата гидроксицитронеллала подвергают алкоголизу действием низшего спирта в присутствии основания с образованием гидроксицитронеллала.

С использованием для защиты альдегидной группы аминов гидроксицитронеллал получают исходя из цитраля и из citronellal.

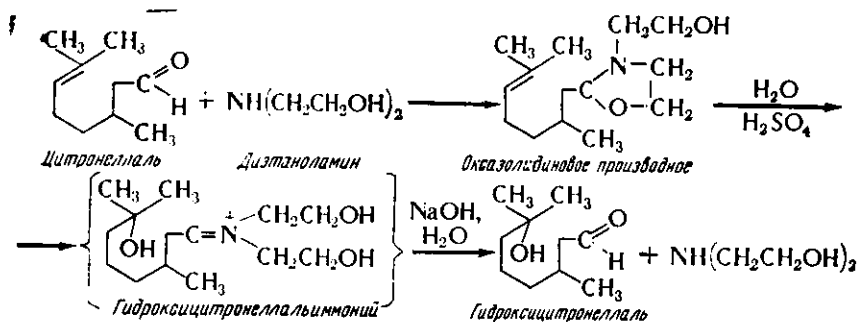
Взаимодействием цитраля с амином получают соединение, которое подвергают гидратации с образованием соответствующего гидроксисоединения, затем разрушают это соединение и гидрируют гидроксицитраль до гидроксицитронеллала.

Взаимодействием citronellal с аминами получают продукт присоединения. После гидратации полученного соединения и разложения продукта гидратации получают гидроксицитронеллал.

Для защиты альдегидной группы citronellal успешно применяют диметил- и диэтиламин, диэтаноламин и др. Образующиеся продукты реакции имеют различное строение в зависимости от того, какой амин реагирует с альдегидом. Реакция идет с выделением молекулы воды.

При использовании диэтанолamina получается продукт циклического строения, он представляет собой оксазолидиновое производное citronellal, которое также образуется с отщеплением молекулы воды и далее гидратируется в кислой среде по двойной связи.

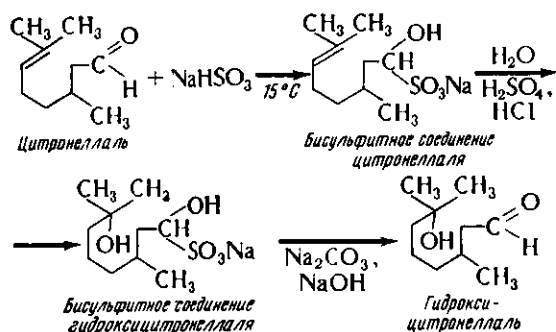
Продукт гидратации, представляющий собой гидроксицитронеллальиммоний, в щелочной среде разлагается с образованием гидроксицитронеллала и выделением исходного диэтанолamina



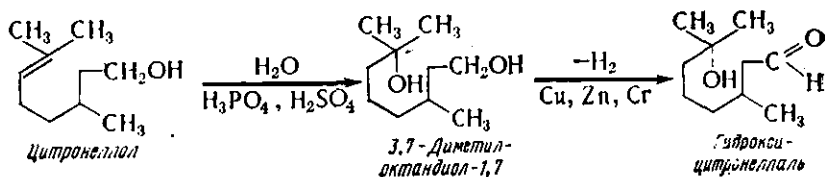
Диэтиламин наиболее удобен для применения в производстве по сравнению с другими аминами, так как он менее токсичен, имеет высокую температуру кипения и не отгоняется с водяным паром, поэтому его проще регенерировать из сточных вод, чем, например, диэтиламин.

Выход гидроксицитронеллала с применением аминов для защиты альдегидной группы довольно высок, процесс осуществляется в одну технологическую стадию без выделения и какой-либо обработки промежуточных продуктов синтеза, реакции протекают в основном при невысокой температуре и при нормальном давлении.

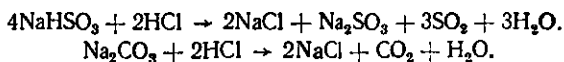
Наиболее широко применяемым методом защиты альдегидной группы цитронеллала является взаимодействие его с бисульфитом натрия с образованием бисульфитного соединения, которое затем подвергают гидратации. Гидроксицитронеллаль выделяют при разложении бисульфитного соединения в толуоле добавлением сухой кальцинированной соды



Другим исходным продуктом для получения гидроксицитронеллала является цитронеллол, который при гидратации в присутствии раствора серной или ортофосфорной кислоты образует гидроксицитронеллол (3,7-диметилсектандиол-1,7), последний подвергают дегидрированию при уменьшенном давлении в присутствии цинк-медного катализатора или медно-хромового катализатора ГИПХ-105



В отечественной промышленности основным источником получения гидроксцитронеллала является цитронеллаль, который получают каталитическим гидрированием цитраля или содержащих цитраль масел и продуктов. Цитронеллаль подвергают бисульфитированию раствором бисульфита натрия, образующееся при эффективном охлаждении бисульфитное соединение цитронеллала подвергают гидратации 14—15%-ным раствором соляной кислоты при температуре до 35° С. После этого осторожно нейтрализуют избыточную соляную кислоту добавлением кальцинированной соды до содержания кислоты в массе 0,5—1% и экстрагируют толуолом органические примеси. Для экстракции примесей перемешивают продукты гидратации с толуолом и отделяют толуольный экстракт примесей, затем к продукту гидратации добавляют толуол и постепенно присыпают сухой карбонат натрия для разложения бисульфитного соединения гидроксцитронеллала; при этом выделившийся альдегид сразу экстрагируется толуолом. После удаления толуола продукт очищают перегонкой в вакууме. Процесс получения гидроксцитронеллала из цитронеллала через стадию образования бисульфитного производного сопровождается побочными реакциями:

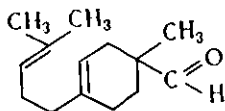


Выделяющийся в процессе реакции между бисульфитом натрия и соляной кислотой сернистый газ требует специальной системы для его улавливания, что усложняет технологическую схему производства. Кроме того, количество отходов производства при этом методе больше, чем при других рассмотренных методах, и утилизация их довольно сложна.

Мирценаль, мирцелид

Исходя из мирцена получают ценные душистые вещества: мирценаль, мирцелид и др.

Мирценаль [1-метил-4-(4-метилпентен-3-ил)-циклогексен-3-аль-1],

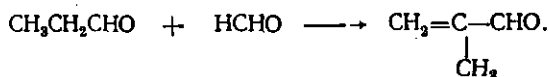


$C_{14}H_{22}O$, м. м. 206,32 — жидкость с цветочным запахом, $t_{\text{кип}}$ 134—138° С при 0,0007 МПа.

Мирцень, выпускаемый промышленностью, представляет собой прозрачную жидкость желтого цвета, содержит около 98% альдегидов, n_D^{20} 1,483—1,485, применяется для составления парфюмерных композиций.

В промышленности мирцень получают из мирцена и метилакролеина. Мирцен (2-метил-6-метиленоктадиен-2,7), выпускаемый промышленностью, — подвижная светло-желтая жидкость, с содержанием около 85% основного вещества получается пиролизом β -пинена.

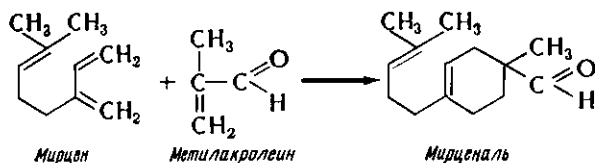
Метилакролеин получают взаимодействием пропионового альдегида и муравьиного альдегида в присутствии диэтиламина в растворе соляной кислоты по следующей схеме:



Пропионовый альдегид Формальдегид

Метилакролеин

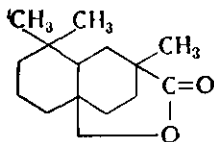
Мирцень получают диеновой конденсацией мирцена и метилакролеина при температуре 80—140° С в присутствии гидрохинона



Технический мирцень очищают перегонкой в вакууме.

За рубежом под названием «вернальдегид» выпускают дигидромирцень, получаемый селективным гидрированием мирцена. Ближайшим аналогом мирцена является циклональ, получаемый взаимодействием мирцена и акролеина; он обладает цветочным запахом.

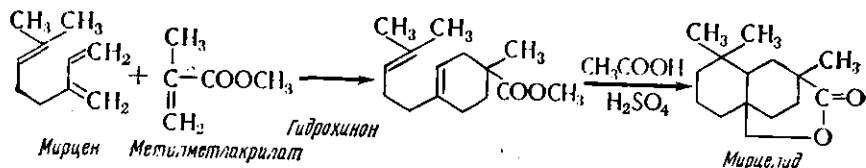
Мирцелид (лактон 1,1,7-триметил-10-оксидекалинкарбоновой-7-кислоты) $C_{14}H_{22}O_2$, м. м. 222,32, за рубежом носит название



«лактоскатон». Выпускаемый промышленностью продукт — прозрачная, бесцветная жидкость, обладающая древесно-фекальным запахом, содержит не менее 85% лактона, имеет показатель пре-

ломления n_D^{20} 1,494—1,497, применяется для составления парфюмерных композиций.

Мицелид родствен миценалу по способу получения. В промышленности мицелид получают диеновой конденсацией мирцена с метилметакрилатом по схеме



Вначале образуется ацетат, циклизацией которого получают мицелид. Технический продукт подвергают очистке вакуум-перегонкой.

АЛЬДЕГИДЫ НА ОСНОВЕ СКЛАРЕОЛА И α -ПИНЕНА

Амбриаль и амброксид

Одним из ценнейших природных душистых веществ является амбра-воскообразный продукт, который находят в кишечнике кашалотов, а также на поверхности океанов, где водятся эти животные.

Различают белую и серую амбру, последняя ценится особенно высоко. Это жирная масса серого цвета ($t_{пл}$ около 60°C), растворимая в спирте и эфирных маслах. Свежей амбре свойствен фекальный запах, исчезающий со временем и заменяющийся очень тонким и характерным запахом, который называется амбровым.

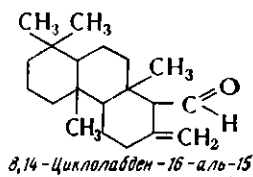
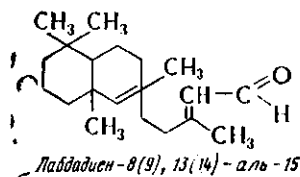
Натуральная амбра применяется в парфюмерных изделиях в виде спиртового настоя для придания им запаха, а также в качестве фиксатора. В связи с сокращением природных источников замена натуральной амбры синтетическими душистыми веществами с амбровым запахом является очень важной задачей. Основными составными частями амбры является трициклический тритерпеновый спирт — амбреин (до 45%), эпикопростерин и его эфиры (до 40%), копростерин (до 5%), кетоны (до 8%), жирные кислоты и их эфиры (до 13%). Запах амбры в основном обуславливается продуктами окисления амбреина.

В качестве душистых веществ с запахом амбры известны и успешно применяются амбриаль и амброксид.

С. Д. Кустовой с сотрудниками разработан способ синтеза этих веществ из склареола, который выделяют из отходов производства шалфейного масла (из мускатного шалфея). Метод осуществлен в промышленности.

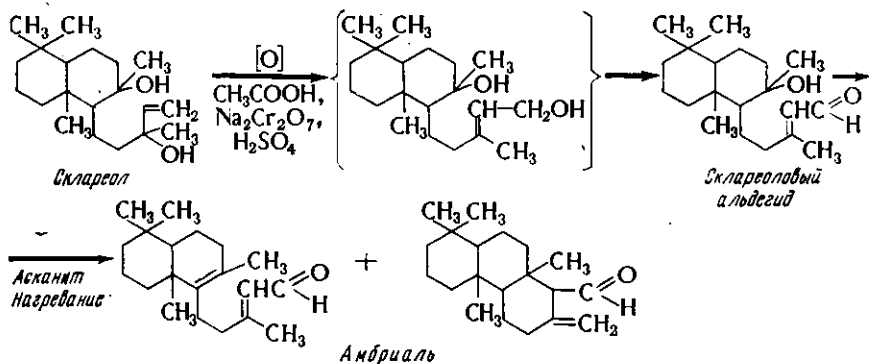
Амбриаль [лабдадиен-8(9), 13(14)-аль-15 и 8,14 циклолабден-16-аль-15], $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$, м.м. 288,46 представляет смесь изомерных

альдегидов бициклического и трициклического строения, $t_{\text{кп}} 160-185^\circ\text{C}$ при $0,0007\text{ МПа}$, $n_D^{20} 1,5135$, $[\alpha]_D^{20} -31^\circ$.

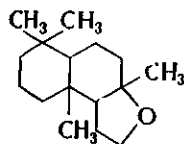


Выпускаемый промышленностью амбриаль представляет собой густую, сиропообразную жидкость золотисто-желтого цвета, имеющую сильный запах амбры, с содержанием альдегидов около 75%. Амбриаль полностью растворим в 96%-ном этиловом спирте.

Для получения амбрияла склареол подвергают окислению хромовой смесью, при этом образуется склареоловый альдегид. Затем склареоловый альдегид нагревают в присутствии асканита и в результате дегидратации образуется смесь альдегидов.

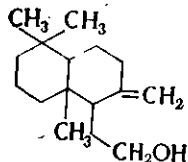


Амброксид (8,12-эпокси-13, 14, 15, 16-тетранорлабдан; 1, 1, 6, 10-тетраметил-5-этил-6,5-эпоксидекалин), $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}$ м. м. 236,38 —



бесцветное кристаллическое вещество с запахом амбры.

Продукт, выпускаемый промышленностью, представляет собой смесь 8,12-эпокси-13, 14, 15, 16-тетранорлабдана и изомерного ему спирта 13, 14, 15, 16-тетранорлабден-8(20)-ола-12. Это бесцветное кристаллическое вещество температурой застывания не ниже 20°C ,

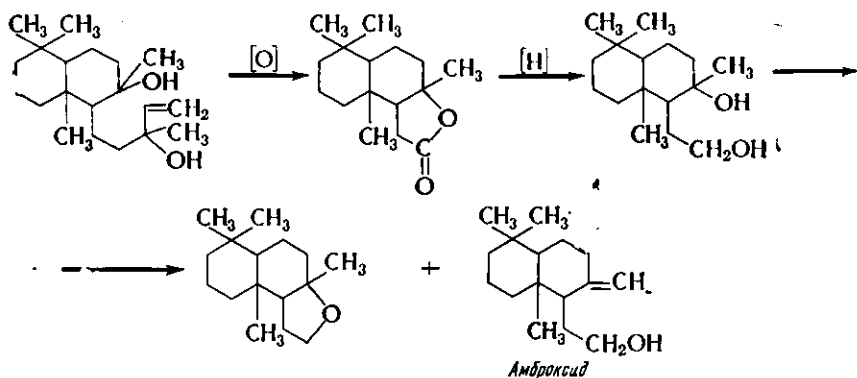


с амбровым запахом.

Амброксид применяется для составления парфюмерных композиций. Его так же, как и амбриаль, получают из склареола. При окислении склареола хромовой смесью вначале получают лактон, восстановлением которого — диол, дегидратацией последнего — амброксид.

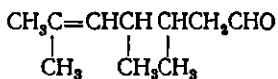
Амбриаль и амброксид, вводимые в состав парфюмерных композиций, не только придают им амбровую ноту запаха, но и обеспечивают фиксирующее действие.

Получение амброксидов из склареола в производственных условиях осуществлено по следующей схеме:



Светеналь

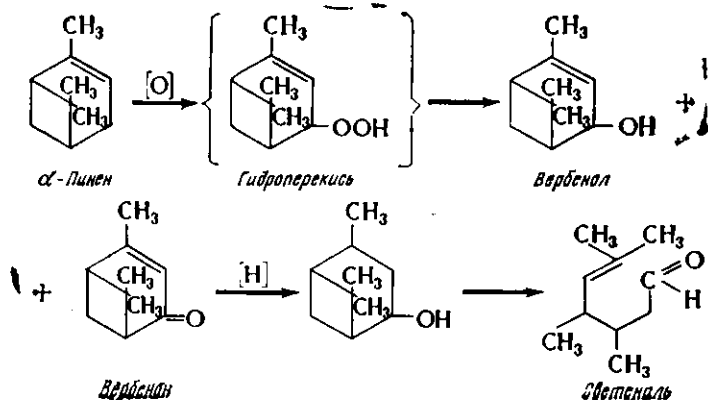
Светеналь (3, 4, 6-триметилгептен-5-аль-1), $C_{10}H_{18}O$, м. м. 154,25,



представляет собой прозрачную жидкость с сильным запахом лимона, $t_{\text{кип}}$ 48—49° С при 0,0004 МПа, n_D^{20} 1,447—1,448, $(\alpha_D^{20}) +11,2^\circ$.

Выпускаемый промышленностью продукт содержит около 85% альдегидов, n_D^{20} 1,450—1,452, применяется для составления парфюмерных композиций.

Светеналь получают из α -пинена; вначале окислением его синтезируют гидроперекиси, разложение которых ведет к образованию смеси вербенола и вербенона.



Гидрирование смеси и последующий пиролиз образовавшегося бициклического терпенового спирта ведет к получению светенала. Технический продукт подвергают очистке вакуум-перегонкой.

АРОМАТИЧЕСКИЕ И ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ

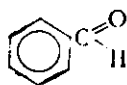
Ароматические альдегиды характеризуются наличием карбонильной группы, связанной с углеродом бензольного кольца. Жирноароматические альдегиды содержат карбонильную группу в боковой цепи.

Ароматические и жирноароматические альдегиды широко применяются не только в качестве душистых веществ, но также как сырье для их синтеза.

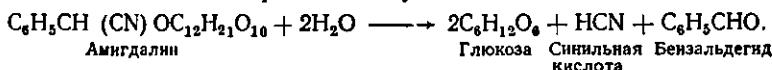
Из ароматических альдегидов наиболее широко применяются ванилин, гелиотропин, обепин, бензальдегид и др., из жирноароматических — коричный альдегид, жасминальдегид, цикламенальдегид, фенилацетальдегид и др.

Бензальдегид

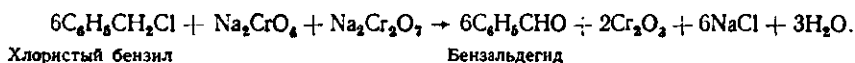
Бензальдегид, C_7H_6O , м. м. 106,12, представляет собой бесцвет-



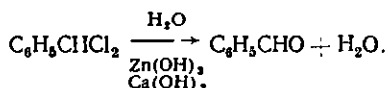
ную жидкость с сильным запахом горького миндаля, $t_{кип}$ $179^\circ C$, n_D^{20} 1,545. Бензальдегид содержится в виде глюкозида (амигдалина) в масле горького миндаля, в косточках вишни, абрикоса, персика, а также в неролиевом, пачулиевом и других эфирных маслах. Бензальдегид впервые получен в 1837 г. из амигдалина



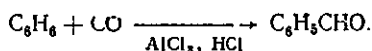
Бензальдегид, используемый в качестве сырья в синтезе душистых веществ, содержит около 92% альдегидов, а продукт, применяемый при изготовлении пищевых эссенций и приготовлении парфюмерных композиций, содержит 98—99% основного вещества. Бензальдегид нестойк и на воздухе быстро окисляется в бензойную кислоту. Его можно получить из хлористого бензила действием хромата или бихромата натрия



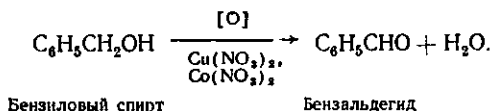
Важным методом получения бензальдегида является гидролиз хлористого бензилидена, осуществляемый различными способами, например в присутствии гидрата окиси кальция или цинка



Бензальдегид получают также из бензола и окиси углерода в присутствии хлористого алюминия и хлористого водорода



В этом случае конечный продукт содержит примеси хлорсодержащих соединений, отрицательно влияющих на парфюмерные качества бензальдегида и продуктов его переработки. Поэтому для получения бензальдегида, применяемого в промышленности душистых веществ, предпочтительны методы, основанные на применении сырья, не содержащего хлора. Наиболее удобны для этой цели толуол и бензиловый спирт. Бензальдегид получают окислением бензилового спирта с применением в качестве окислителей гипохлорита натрия, окиси свинца, перманганата калия, но наиболее интересным является способ окисления бензилового спирта кислородом воздуха над катализатором, состоящим из нитратов меди и кобальта, нанесенных на пемзу



Так как толуол более доступен, чем бензиловый спирт, он является более перспективным сырьем для промышленного производства бензальдегида. При окислении толуола кислородом воздуха в присутствии окислов хрома, ванадия, вольфрама, молибдена и других получают смесь бензилового спирта и бензальдегида в соотношении 1 : 3, спирт и альдегид разделяют ректификацией. За рубежом действует установка для получения этих веществ в количестве 2,5 тыс. т в год данным способом.

В отечественной промышленности осуществлен процесс окисления толуола в паровой фазе кислородом воздуха в присутствии окислов молибдена и тория, нанесенных на феррохром.

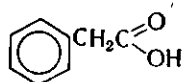
Для приготовления катализатора феррохром обрабатывают раствором кальцинированной соды, затем раствором аммиака, сушат, после чего добавляют смесь растворов молибденовокислого аммония и азотнокислого тория и прокалывают полученный катализатор при помешивании.

Смесь паров толуола и воздуха, взятых во взрывобезопасном соотношении, пропускают при 530—600° С через трубки, заполненные катализатором, тщательно регулируя обогрев в заданных пределах, так как реакция окисления толуола экзотермична.

В результате окисления образуется смесь, содержащая кроме бензальдегида и непрореагировавшего толуола пары воды, окись и двуокись углерода. После конденсации паров органическую часть отделяют от воды, отгоняют толуол, а бензальдегид очищают через бисульфитное соединение, разложение которого после удаления органических примесей ведут одновременно с отгонкой бензальдегида с водяным паром. Бензальдегид во избежание доступа кислорода воздуха хранят под слоем воды.

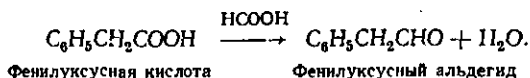
Фенилуксусный альдегид

Фенилуксусный альдегид (фенилацетальдегид), C_8H_8O , м. м. 120,14 — бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах

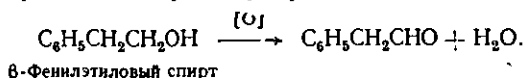


глицерина, $t_{\text{кип}}$ 193—191° С, n_D^{20} 1,5335—1,5337, найден в природных продуктах, неустойчив и легко окисляется на воздухе, полимеризуется с образованием стеклообразного полимера, не обладающего запахом. Выпускаемый промышленностью продукт содержит не менее 91% альдегидов, n_D^{20} 1,5280—1,5330, применяется для составления парфюмерных композиций и мыльных отдушек.

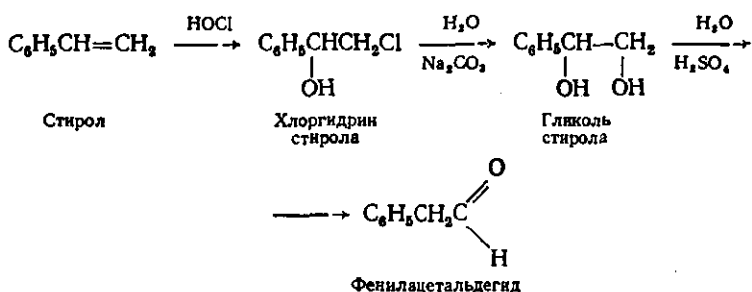
Фенилуксусный альдегид получают каталитическим восстановлением фенилуксусной кислоты, пропуская смесь паров фенилуксусной и муравьиной кислот над окисью титана или марганца при температуре 300—400° С,



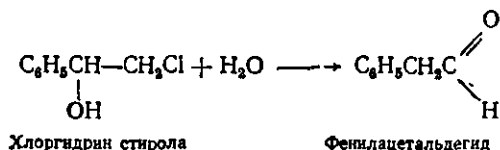
Окисление β-фенилэтилового спирта над медью или серебром приводит к образованию фенилуксусного альдегида.



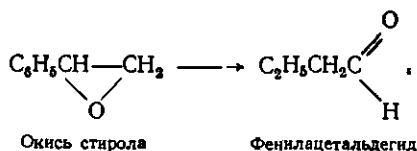
Сырьем для получения фенилацетальдегида может служить стирол, из которого альдегид получают через стадии образования хлоргидрина стирола, окиси стирола или гликоля стирола. Получение хлоргидрина стирола и окиси стирола приведено выше. Гликоль стирола получают омылением хлоргидрина стирола карбонатом натрия, дегидратация гликоля стирола в присутствии серной или ортофосфорной кислоты дает фенилацетальдегид



При пропускании паров хлоргидрина стирола и воды над двуокисью кремния или карбонатом кальция на силикагеле при температуре 300—500° С также получается фенилацетальдегид

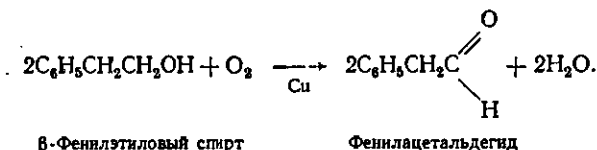


Интересным способом является получение фенилацетальдегида из окиси стирола, осуществляемое в различных вариантах: нагреванием в присутствии окислов алюминия и окиси железа в токе азота, углекислоты или водяного пара при 150° С; нагреванием над силикатом магния при 200—400° С или в отсутствии катализатора при 250—375° С.

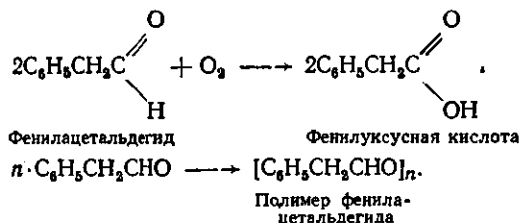


Для предотвращения полимеризации фенилацетальдегида служат такие соединения, как гидрохинон, дифениламин, лимонная, малеиновая или фумаровая кислоты. Эти вещества называются стабилизирующими веществами, или стабилизаторами. Лучшие результаты достигаются при хранении фенилацетальдегида в растворе бензилэтилового, бензилового или этилового спирта в виде полуацеталей.

В промышленности фенилацетальдегид получают окислением β-фенилэтилового спирта кислородом воздуха в присутствии меди при нагревании



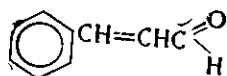
Одновременно происходит окисление фенилацетальдегида до фенилуксусной кислоты, а также полимеризация альдегида.



Окисление β-фенилэтилового спирта осуществляют на катализаторе из металлической меди в виде спиралей. Процесс ведут при разрежении 0,07—0,08 МПа и температуре от 250 до 550° С в зависимости от участка каталитической печи. Реакция экзотермична, в продуктах окисления содержание альдегида составляет около 50%. После отделения от воды фенилацетальдегид-сырец перегоняют в вакууме, добавляя борную кислоту, которая связывает непрореагировавший спирт. Из образующегося борного эфира, который остается в кубовом остатке, при нагревании с водой регенерируется спирт.

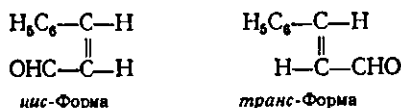
Коричный альдегид

Коричный альдегид (β-фенилпропен-2-аль-1, β-фенилакролеин), $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$, м. м. 132,1 — бесцветная или бледно-желтая жидкость,



обладающая сильным запахом корицы и жгучим вкусом, $t_{\text{кип}} 252^\circ\text{C}$ (с частичным разложением), $t_{\text{кип}} 128—130^\circ\text{C}$ при 0,0027 МПа, n_D^{20} 1,6195, перегоняется с водяным паром.

Коричный альдегид существует в двух формах: *цис*- и *транс*-:



$t_{\text{кип}}$ 69° С при 0,00005 МПа,

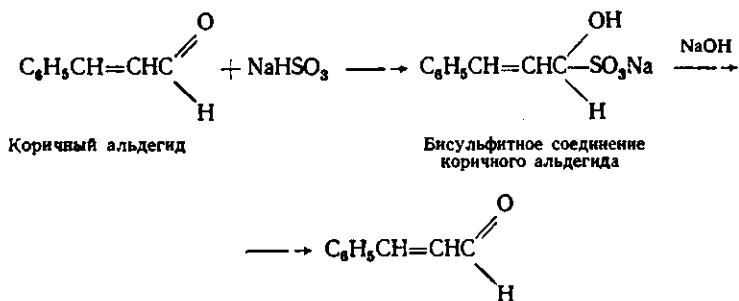
n_D^{20} 1,5937

$t_{\text{пл}}$ 80° С при 0,00005 МПа

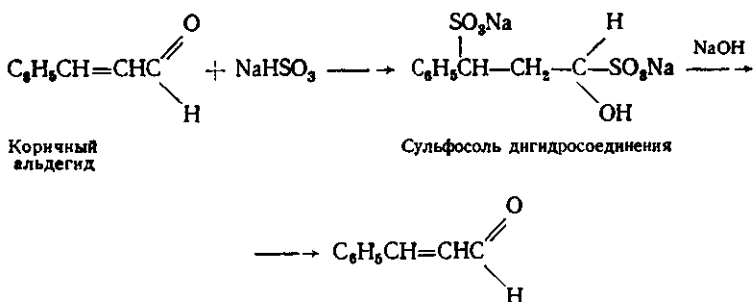
n_D^{20} 1,6195

Выпускаемый промышленностью коричный альдегид представляет собой прозрачную жидкость желтого цвета с запахом корицы, содержащую 98—99% альдегида (n_D^{20} 1,618—1,622); применяется для составления парфюмерных композиций, изготовления пищевых эссенций, а также в качестве исходного сырья для синтеза душистых веществ.

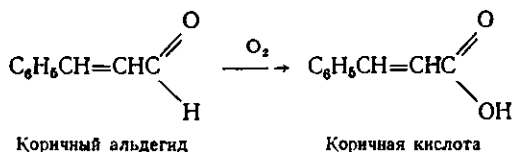
Коричный альдегид содержится в цейлонском коричном масле (до 90%), кассиевом масле (до 75%), масле пачули, гиацинта; он может быть выделен из них через бисульфитное соединение.



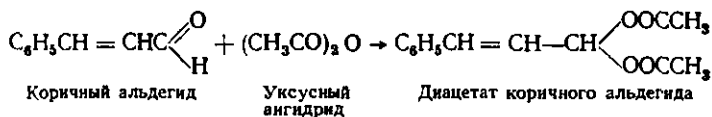
В случае присоединения молекулы бисульфита по двойной связи образуется сульфосоль дигидросоединения, которая при действии слабой щелочи регенерирует коричный альдегид.



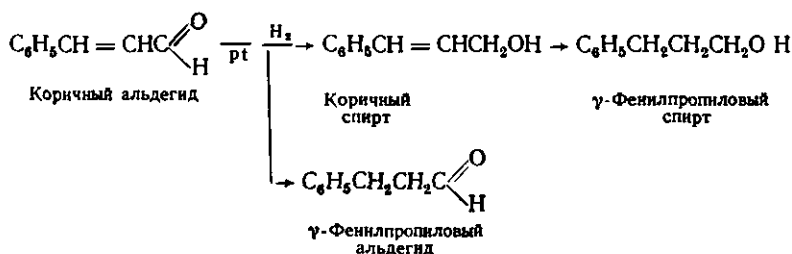
Коричный альдегид неустоек к кислороду воздуха, под действием которого окисляется в коричную кислоту.



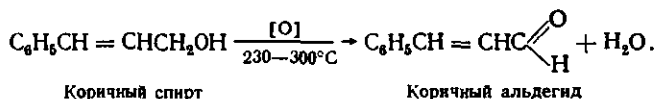
С уксусным ангидридом коричный альдегид образует диацетат.



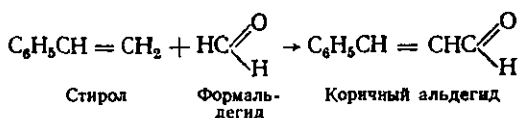
При гидрировании коричный альдегид образует коричный спирт, γ -фенилпропиловый альдегид, γ -фенилпропиловый спирт.



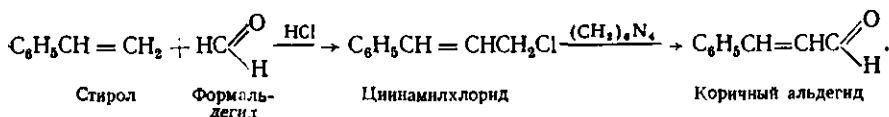
Коричный альдегид получают дистилляцией кальциевых солей коричной и муравьиной кислот, а также окислением коричневого спирта, пропуская его пары в смеси с кислородом над катализаторами.



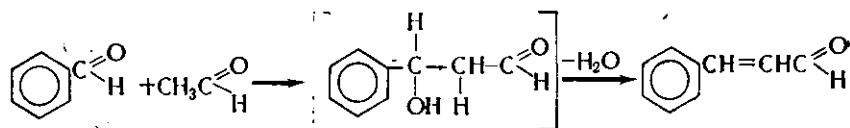
Коричный альдегид получают также формилированием сти-
рола



Другим способом при нагревании стирола с формальдегидом и соляной кислотой получают циннамилхлорид, при нагревании которого с уротропином в спиртовой среде получают коричный альдегид.



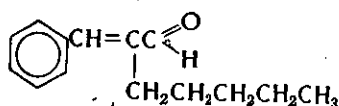
В производственных условиях коричный альдегид получают взаимодействием бензальдегида с уксусным альдегидом в присутствии разбавленного раствора едкого натра.



Эта кротоновая конденсация проходит через стадию образования альдоля с последующим отщеплением молекулы воды и получением непредельного альдегида. Технический коричный альдегид очищают перегонкой в вакууме.

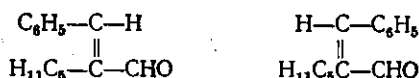
Жасминальдегид

Жасминальдегид (α -амилкоричный альдегид), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$, м.м 202,28,



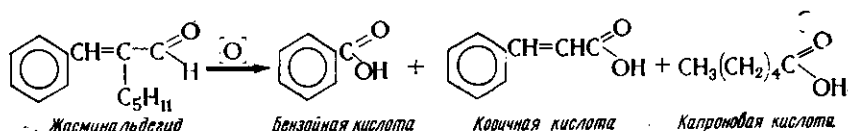
представляет собой жидкость бледно-желтого цвета, обладающую запахом, напоминающим запах цветов жасмина, более характерным при разбавлении, $t_{\text{кип}}$ 153—154° С при 0,0011 МПа, n_D^{20} 1,5552.

Жасминальдегид известен в виде двух стереоизомерных форм: *цис*- и *транс*-, одна из этих форм обладает менее приятным запахом.



Жасминальдегид не найден в природных продуктах, выпускается промышленностью в основном в виде *транс*-изомера, который представляет собой прозрачную зеленовато-желтую жидкость с содержанием 95,5—97% альдегида (n_D^{20} 1,552—1,555); применяется для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла.

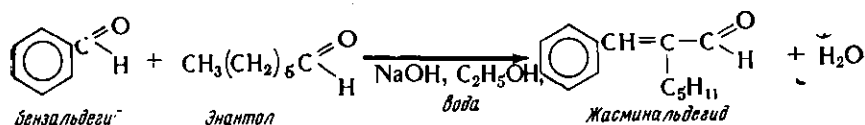
При стоянии на воздухе жасминальдегид легко окисляется с образованием бензойной, капроновой и коричной кислот.



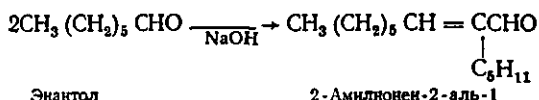
Жасминальдегид на воздухе способен к самовоспламенению, особенно, если он смачивает бумагу, стружку и пр., поэтому рекомендуется хранить его в надежной, хорошо укупоренной темной таре; иногда для стабилизации к нему добавляют 0,5% дифениламина.

Жасминальдегид трудно реагирует с бисульфитом натрия, но количественно образует оксим с солянокислым гидроксиламином.

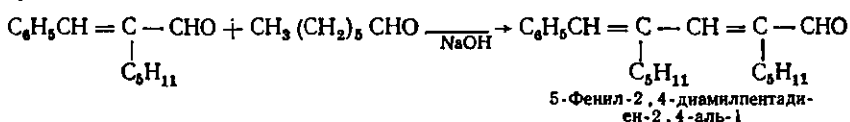
Основным методом получения жасминальдегида является конденсация бензальдегида с энантолом в водно-спиртовом растворе.



В результате побочной реакции конденсации двух молекул энантола образуется 2-амилнонен-2-аль-1



При конденсации жасминальдегида с энантолом образуется 5-фенил-2,4-диамилпентадиен-2,4-аль-1

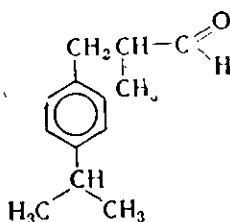


Эти побочные продукты отрицательно влияют на парфюмерные качества жасминальдегида.

В производственных условиях для получения жасминальдегида к водному раствору щелочи с метанолом добавляют бензальдегид и при температуре около 32° С постепенно добавляют энантол. Процесс ведут до тех пор, пока отмытая проба не будет иметь n_D^{20} 1,545. После этого к продукту конденсации добавляют воду, отделяют щелочно-метанольные воды, из которых регенерируют метанол. Технический жасминальдегид после промывки раствором поваренной соли перегоняют в вакууме.

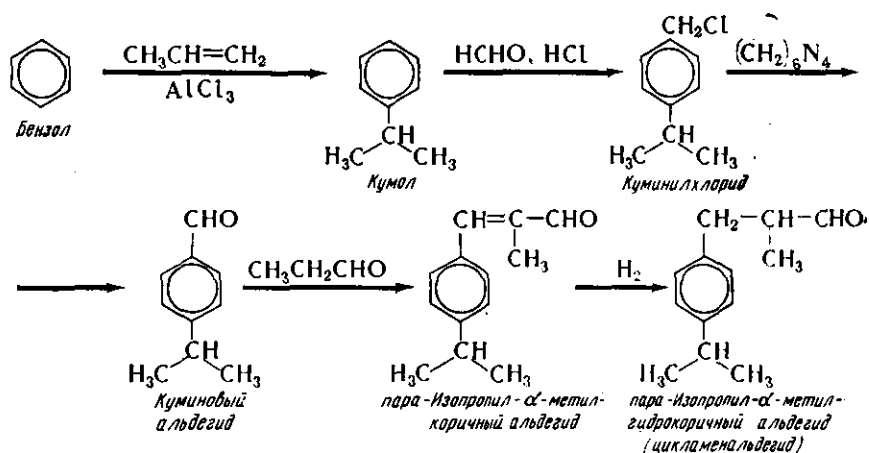
Цикламенальдегид

Цикламенальдегид [пара-изопропил-α-метилгидрокориичный альдегид; α-(пара-изопропилбензил)-пропионовый альдегид], $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$, м. м. 190,27,



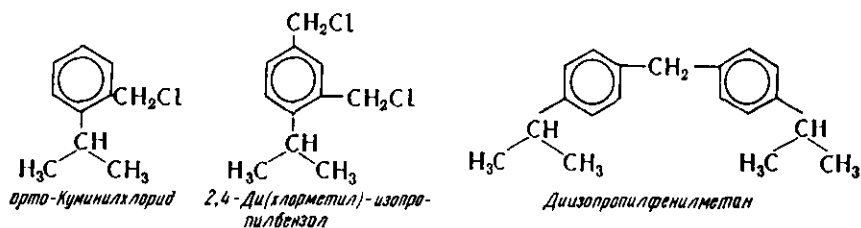
бесцветная жидкость (иногда с желтоватым оттенком) с сильным цветочным запахом, напоминающим запах цикламена, $t_{\text{кип}} 90\text{—}102^\circ\text{C}$ при $0,00013\text{ МПа}$, $n_D^{20} 1,5090$. Продукт, выпускаемый промышленностью, — прозрачная жидкость лимонно-желтоватого цвета с содержанием $85\text{—}91\%$ альдегида ($n_D^{20} 1,509\text{—}1,515$).

Цикламенальдегид впервые упоминается в литературе в 1929 г. Первый, наиболее удобный для осуществления в производстве, метод получения цикламенальдегида был разработан С. С. Наметкиным с сотрудниками. По этому методу из бензола алкилированием пропиленом получали кумол, далее взаимодействием с формальдегидом и соляной кислотой был синтезирован куминилхлорид, его реакция с уротропином вела к образованию куминового альдегида, конденсацией последнего с пропионовым альдегидом получали *пара*-изопропил- α -метилкоричный альдегид, гидрирование которого вело к получению цикламенальдегида

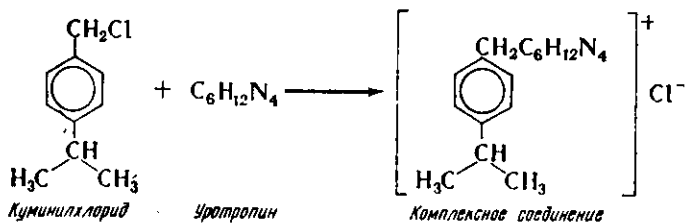


С рядом усовершенствований эта схема осуществлена в производстве.

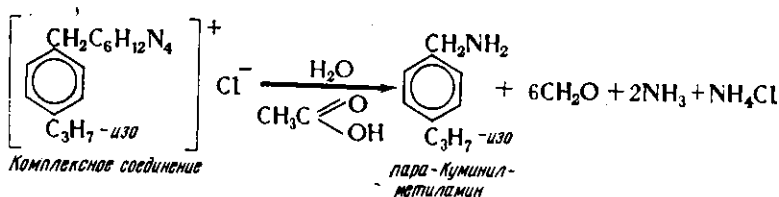
Цикламенальдегид получают из кумола, при взаимодействии которого с формальдегидом и соляной кислотой в присутствии серной кислоты при температуре 60°C получают *пара*-куминилхлорид. Одновременно в качестве побочных продуктов образуются *орто*-куминилхлорид, 2,4-ди-(хлорметил)-изопропилбензол и ди-(изопропилфенил)-метан.



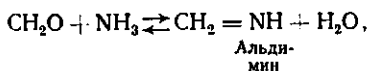
Из куминилхлорида действием уротропина в разбавленной уксусной кислоте куминовый альдегид получают следующим образом. Вначале куминилхлорид и уротропин образуют комплексное соединение



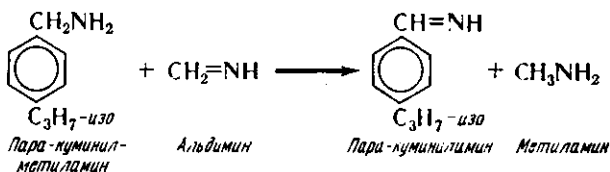
Гидролиз комплексного соединения ведет к получению *пара*-куминилметиламина



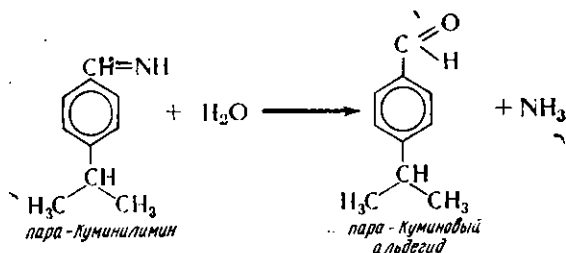
Из формальдегида и аммиака, образующегося при реакции, получается альдмин



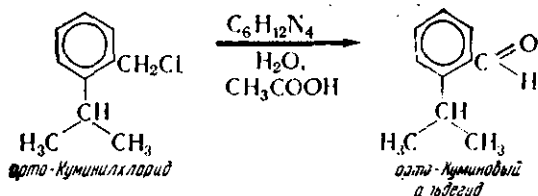
пара-Куминилметиламин, взаимодействуя с альдмином, образует *пара*-куминилимин



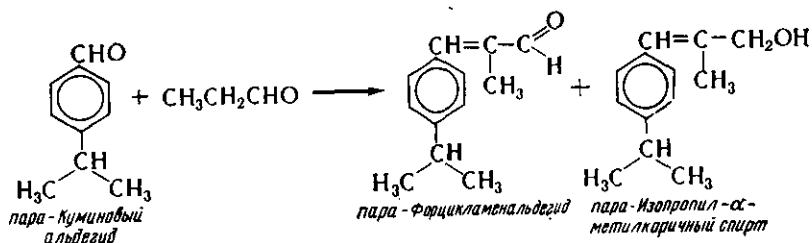
Гидролиз *пара*-куминилимина ведет к образованию *пара*-куминового альдегида



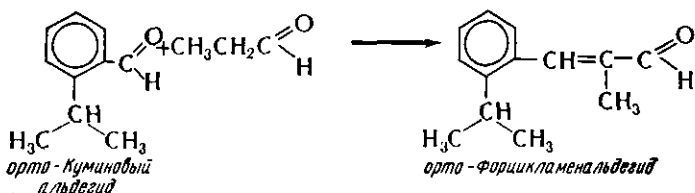
Одновременно из орто-куминилхлорида аналогичным образом получается орто-куминовый альдегид



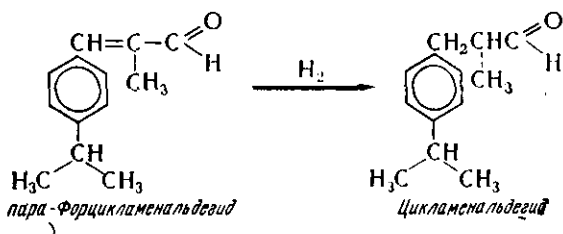
пара-Форцикламенальдегид получают конденсацией *пара*-куминового альдегида и пропионового альдегида в этиловом спирте при 17—22° С в присутствии едкого кали, в качестве побочного продукта образуется *пара*-изопропил- α -метилкоричный спирт

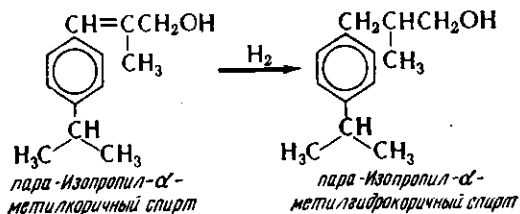


Одновременно из орто-куминового альдегида образуется орто-форцикламенальдегид

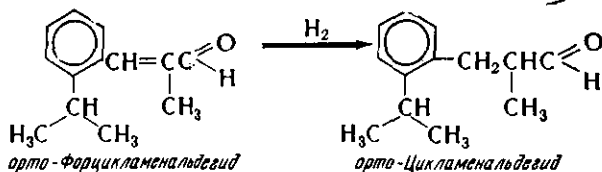


Гидрированием *пара*-форцикламенальдегида в присутствии скелетного никеля получают цикламенальдегид, а также *пара*-изопропил- α -метилгидрокоричный спирт, образующийся при гидрировании *пара*-изопропил- α -метилкоричного спирта.



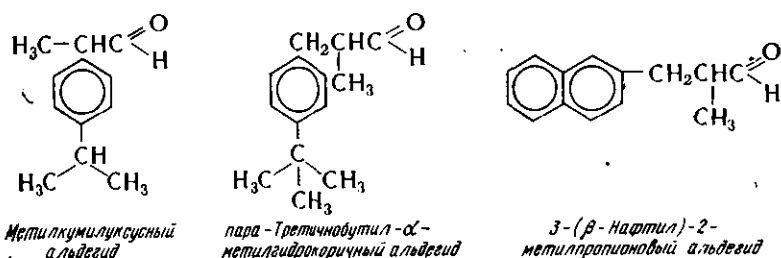


При гидрировании орто-форцикламенальдегида получается орто-изомер



В связи с тем что примеси ухудшают парфюмерные качества цикламенальдегида, технический продукт подвергают тщательному фракционированию в вакууме.

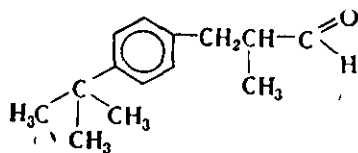
Л. Я. Брюсовой синтезирован гомолог цикламенальдегида — метилкумилуксусный альдегид, обладающий цветочным запахом, а В. М. Родионовым было показано, что замена в цикламенальдегиде изопропильной группы на трет-бутильную делает запах более нежным. Им же был синтезирован 3-(β-нафтил)-2-метилпропионовый альдегид, обладающий запахом, похожим на запах цикламенальдегида, но с более тонким оттенком



Интересен новый метод получения цикламенальдегида в одну стадию из кумола и α-метилакролеина в присутствии катализатора — хлористого титана.

Лилиальальдегид

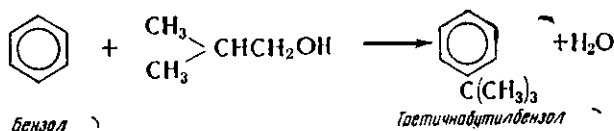
Лилиальальдегид (пара-трет-бутил-α-метилгидрокоричный альдегид), C₁₄H₂₀O, м. м. 204,30, прозрачная, бесцветная жидкость.



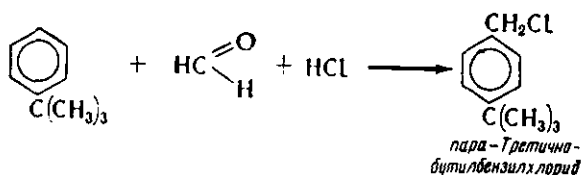
с запахом, напоминающим запах цикламенальдегида, $t_{\text{кип}} 108^\circ \text{C}$ при 0,0005 МПа, $n_D^{20} 1,5049$.

Выпускаемый промышленностью продукт представляет собой прозрачную, бесцветную жидкость с запахом, напоминающим запах нарциссов и жасмина; он содержит до 85% альдегида ($n_D^{20} 1,5080 - 1,5100$).

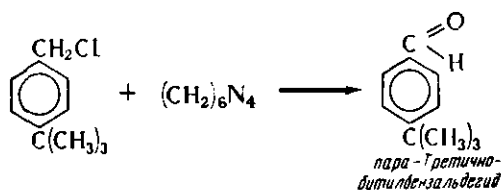
В промышленности лилияльдегид синтезируют из бензола, алкилированием которого изобутиловым спиртом получают *трет*-бутилбензол



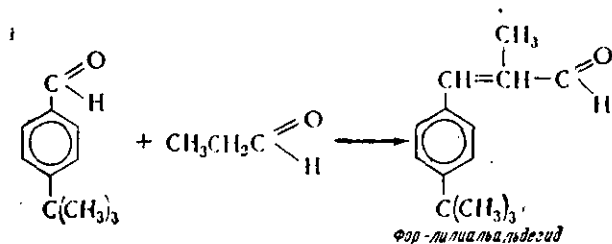
Взаимодействием *трет*-бутилбензола с формальдегидом и соляной кислотой получают *пара*-*трет*-бутилбензилхлорид



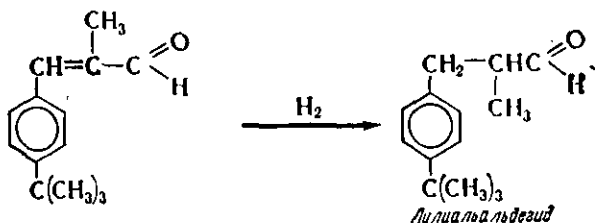
пара-*трет*-Бутилбензилхлорид, реагируя с уротропином, образует *пара*-*трет*-бутилбензальдегид



Конденсацией этого альдегида с пропионовым альдегидом получают фор-лилияльдегид



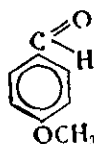
Селективным гидрированием фор-лилиальальдегида получают ли-лиальальдегид



После отделения катализатора от продуктов гидрирования и перегонки в вакууме получают парфюмерный лилиальальдегид.

Обепин

Обепин (*пара*-метоксибензальдегид, анисовый альдегид),

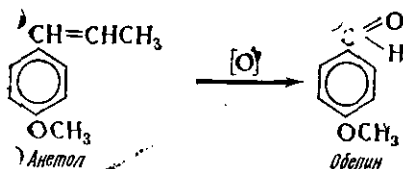


$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, м. м. 136,14, бесцветная жидкость, обладающая запахом цветов боярышника, $t_{\text{пл}}$ $2,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}$ 248°C , n_D^{20} 1,5712. Обепин содержится в эфирном масле анисовом и фенхельном, укропа, цветов акации, экстракте стручков ванили и др. Обепин был синтезирован раньше, чем выделен из эфирных масел.

Продукт, выпускаемый промышленностью, представляет собой прозрачную, бесцветную жидкость, слегка желтоватого, зеленоватого или светло-зеленого цвета, содержит 98—100% альдегида (n_D^{20} 1,570—1,573); применяется для составления парфюмерных композиций, отдушек для косметических изделий, а также в качестве полупродукта в фармацевтической промышленности.

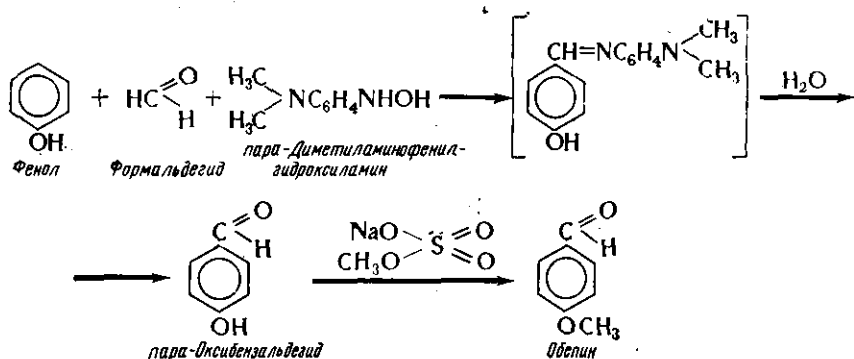
Из природного сырья обепин получают окислением выделенного из эфирного масла анетолы (или масел, его содержащих) озо-

ном, азотной кислотой, марганцовокислым калием или хромовой смесью в присутствии сульфаниловой кислоты

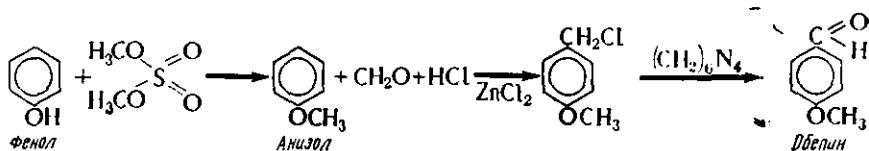


Известен ряд способов получения обепина из химического сырья: фенола, анизола, метилового эфира *пара*-крезола, *пара*-оксибензальдегида и др.

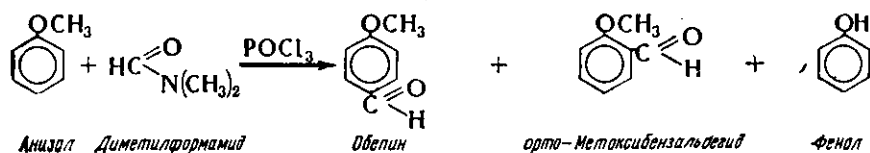
Из фенола обепин получают так называемым нитрозным методом по разработанной В. М. Родионовым с сотрудниками схеме: введение альдегидной группы в молекулу фенола осуществлено взаимодействием его с формалином и *пара*-диметиламинофенил-гидроксиламином с последующим гидролизом шиффового основания, а метилирование фенольного гидроксила полученного *пара*-оксибензальдегида ведут взаимодействием с натриевой солью метилсерной кислоты



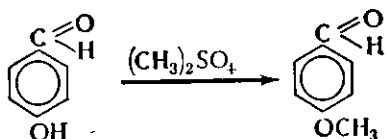
По другому методу метилирование фенола проводят с применением диметилсульфата, а введение альдегидной группы в молекулу полученного анизола осуществлено хлорметилированием с превращением хлорметильной группы в альдегидную взаимодействием с уротропином (по Соммле)



Из анизолу обепин можно получить реакцией с диметилформамидом в присутствии хлорокиси фосфора

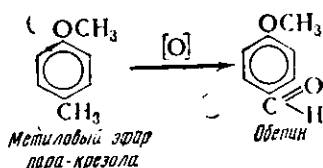


Обепин получен метилированием *пара*-оксибензальдегида действием диметилсульфата или иодистого метила в присутствии щелочи

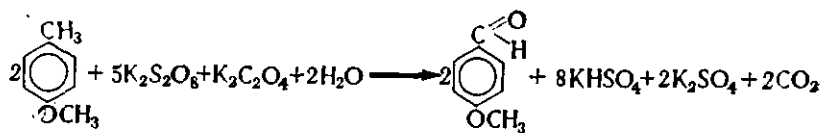


пара-Оксибензальдегид образуется в качестве побочного продукта при получении салицилового альдегида по Тиману — Реймеру.

Метилловый эфир *пара*-крезола, применяемый в синтезе обепина, получают метилированием *пара*-крезола с помощью соли метилсерной кислоты, диметилсульфата или метилового эфира *пара*-толуолсульфокислоты. Из метилового эфира *пара*-крезола обепин получают окислением с применением марганцовокислого калия, пирилизита и др. Эти методы связаны с образованием большого количества отходов производства, загрязненных солями марганца



Л. А. Хейфицем с сотрудниками разработан промышленный метод получения обепина окислением метилового эфира *пара*-крезола персульфатом калия. Персульфаты (соли диангидросерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) являются очень сильными окислителями, они имеют окислительный потенциал, превосходящий аналогичные показатели всех окислителей, кроме озона и элементарного фтора. В качестве катализатора при окислении метилового эфира *пара*-крезола персульфатами применяется азотнокислое серебро или смесь оксалатов или формиатов щелочных металлов и солей металлов переменной валентности, например, Cu^{+1} , Cu^{+2} .

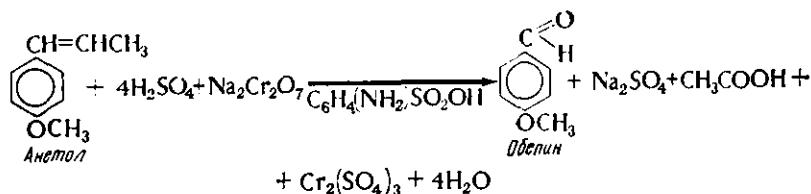


Процесс окисления метилового эфира *пара*-крезола протекает по радикально-цепному механизму с участием анион-радикала SO_4^- , который образуется при разрыве связи между двумя атомами кислорода в анионе $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Этот метод является наиболее перспективным для производства обепина из химического сырья.

За рубежом обепин в настоящее время получают окислением метилового эфира *пара*-крезола с использованием в качестве окислителей бихромата калия, марганцовокислого калия или двуокиси марганца в серной кислоте.

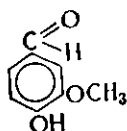
В отечественной промышленности обепин производят из анетол, содержащегося в анисовом и фенхельном маслах. Фенхельное масло предварительно перегоняют для выделения высокопроцентного анетол, который окисляют хромовой смесью в присутствии сульфаниловой кислоты



Обепин из органической части продуктов окисления анетол выделяют через бисульфитное соединение, которое получают в кристаллическом виде и промывают на фильтре от примесей толуолом. Разложение бисульфитного соединения проводят раствором щелочи, обепин экстрагируют толуолом и после промывки толуольного экстракта и отгонки толуола технический обепин перегоняют в вакууме в присутствии бикарбоната натрия. В связи с тем что обепин неустоек при хранении на свету, его расфасовывают в темную тару и хранят в прохладном темном помещении.

Ванилин

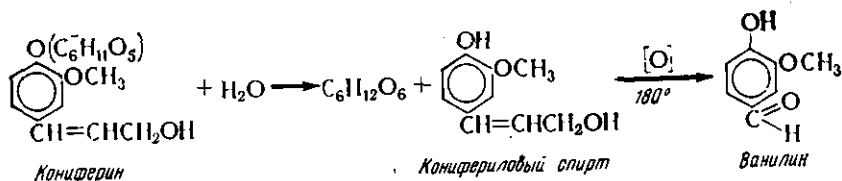
Ванилин (4-окси-3-метоксибензальдегид, метиловый эфир прокатехового альдегида), $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, м.м. 152,14 — бесцветное кри-



сталлическое вещество, обладающее запахом, подобным запаху природной ванили.

Кристаллы ванилина бывают в двух формах: игольчатой ($t_{пл} 77-79^{\circ}\text{C}$) и тетрагональной ($t_{пл} 81-83^{\circ}\text{C}$). Его $t_{кип} 284-285^{\circ}\text{C}$ (в токе CO_2), 162°C при 0,0011 МПа.

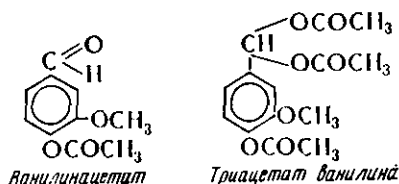
Ванилин способен возгоняться без разложения, легко растворим в спирте, эфире. Он содержится в плодах ванили в количестве 1,5—3%¹ в свободном состоянии и в виде глюкозида, который способен расщепляться на ванилин и глюкозу под действием воды в присутствии минеральных кислот или ферментов. Впервые сообщение о ванилине было сделано в 1816 г., а синтезирован он был в 1874 г. гидролизом глюкозида кониферина и окислением выделенного из продуктов гидролиза кониферилового спирта. Этот метод некоторое время имел промышленное значение



В 1875 г. ванилин был синтезирован из эвгенола (см. ниже).

Ванилин, выпускаемый промышленностью, представляет собой кристаллы, имеющие цвет от белого до светло-желтого, с содержанием ванилина не менее 99% ($t_{пл} 80,5-82^{\circ}\text{C}$). Он применяется в парфюмерной, медицинской и пищевой промышленности.

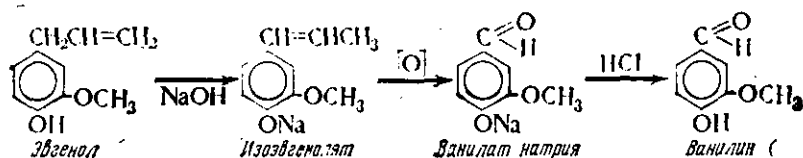
Ванилин представляет собой моноалкиловый эфир протокатехового альдегида с метоксигруппой в *мета*-положении и гидроксильной группой в *пара*-положении к альдегидной группе; обладает свойствами как ароматических альдегидов, так и фенолов. На воздухе он медленно окисляется в ванилиновую кислоту, при ацетилировании образует ванилинацетат и триацетат ванилина



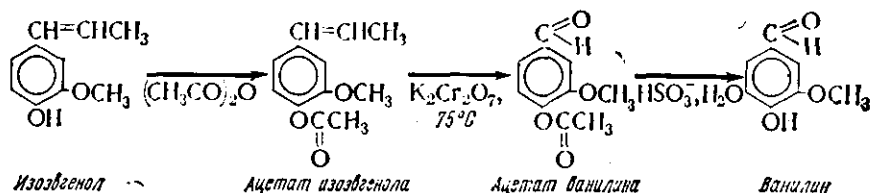
Природным сырьем для получения ванилина служит эвгенол, содержание которого в гвоздичном масле составляет 85—90%, а также сафрол, в значительных количествах содержащийся в сассафрасовом масле. Однако самое широкое применение в качестве природного сырья для производства ванилина находят лигнинсодержащие вещества.

Для получения ванилина эвгенол вначале изомеризуют в присутствии щелочи в изоевгенол, при этом аллильная группа эвге-

нола преобразуется в пропенильную. Полученный изоэвгенол подвергают окислению с применением в качестве окислителей перекиси водорода, озона, хромовой смеси, а также кислорода при одновременном действии γ -излучения.



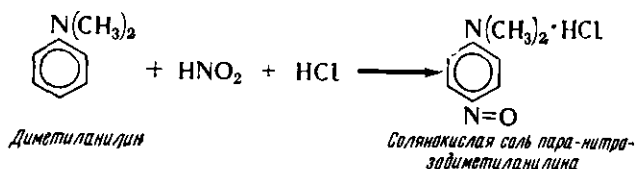
По другому методу изозвенол взаимодействием с уксусным ангидридом преобразуют в ацетат изозвенола, который окисляют хромовой смесью до ацетата ванилина, который гидролизуют в кислой среде, и выделяют ванилин.

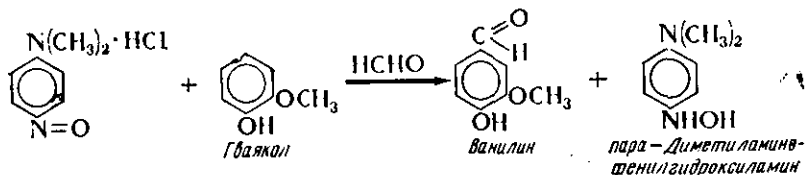


В СССР основное количество ванилина выпускают на основе химического сырья, в качестве которого служит гваякол.

Методы получения ванилина из гваякола, представляющие наибольший практический интерес, по наименованию исходных веществ и полупродуктов синтеза носят названия: «нитрозный», «хлоральный» и «глиоксиловый».

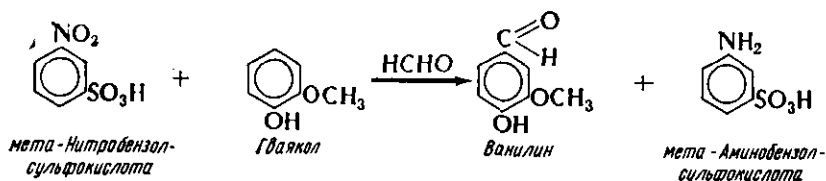
Нитрозный метод получения ванилина был впервые предложен в 1920 г. По этому методу гваякол подвергают конденсации с формальдегидом и арилгидроксиламином с образованием шиффового основания, при гидролизе которого получается ванилин. Одним из основных веществ, применяемых для синтеза арилгидроксиламина, является *пара*-нитрозодиметиланилин, из-за применения которого метод и получил название «нитрозный».





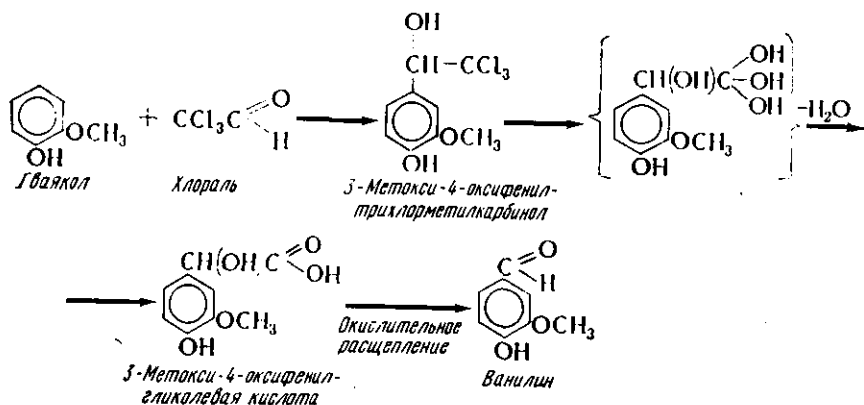
В качестве катализаторов на стадии конденсации при получении ванилина нитрозным методом используют алюминий, хлорную и металлическую медь, хлористый марганец, магний, соли двухвалентных металлов первой — седьмой групп периодической системы Менделеева или смеси этих солей.

При использовании *мета*-нитробензолсульфонокислоты вместо *пара*-нитрозодиметиланилина метод носит название по фамилии предложившего его автора Зандмейера.



В качестве отходов производства ванилина по этим методам в значительных количествах получают *пара*-диметиламинофенилгидроксиламин или *мета*-аминобензолсульфонокислоту, что является большим недостатком обоих методов.

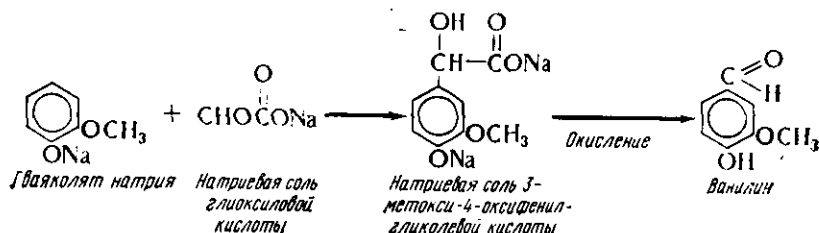
Получение ванилина хлоральным методом впервые осуществлено в 1923 г. После ряда усовершенствований, внесенных в метод на протяжении прошедших лет, процесс выражается следующей схемой:



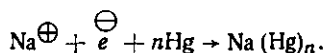
Конденсацию гваякола с хлоралем или хлоральгидратом ведут в присутствии раствора поташа или соды при температуре 27° С, не вступивший в реакцию гваякол отгоняют с паром, а продукт конденсации — 3-метокси-4-оксифенилтрихлорметилкарбинол подвергают окислению в щелочной среде. В качестве окислителя используют медный купорос, гидрат окиси меди, уксуснокислую медь, мета-нитробензолсульфокислоту, окисление ведут при температуре 90—95° С.

В качестве катализатора при получении ванилина нагреванием при температуре 150° С 3-метокси-4-оксифенилтрихлорметилкарбинола в присутствии соды и едкого натра служит нитробензол. В случае применения в качестве катализатора гидрата окиси меди образующуюся при окислении закись меди отфильтровывают, щелочной раствор ванилина подкисляют серной кислотой и выделившийся ванилин экстрагируют бензолом. После перегонки в вакууме и перекристаллизации получают ванилин.

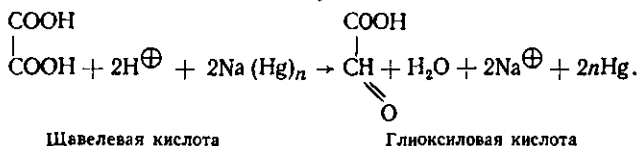
Глиоксиловый метод получения ванилина заключается во взаимодействии гваяколята натрия с натриевой солью глиоксиловой кислоты, при этом образуется натриевая соль 3-метокси-4-оксифенилгликолевой кислоты, которая подвергается окислительному расщеплению с образованием ванилина.



Во ВНИИСНДВ разработан способ получения ванилина взаимодействием гваякола с глиоксиловой кислотой. Глиоксиловую кислоту по методу, разработанному С. А. Войткевичем с сотрудниками, получали электровосстановлением щавелевой кислоты жидкой амальгамой натрия, образующейся при электролизе раствора едкого натра в электролизере непрерывного действия. В начале на ртутном катоде имеет место образование амальгамы натрия



Затем происходит электровосстановление сернокислого раствора щавелевой кислоты в глиоксиловую



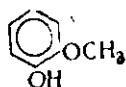
Глиоксиловую кислоту получают также восстановлением щавелевой кислоты на твердом катоде. В качестве материала катода используют свинец, кадмий, таллий, различные амальгамы; анод выполняют из свинца, графита, платины или платинированного титана. Процесс ведут при температуре не выше 20° С, что достигается циркуляцией воды внутри катода. Наиболее часто применяемое сочетание — свинцовый катод и графитовый анод.

После добавления соды к щелочному раствору глиоксиловой кислоты приливают раствор едкого натра и гваякол. Конденсацию ведут при температуре 30—33° С, после выдержки при стоянии продукт конденсации подкисляют и экстрагируют растворителем непрореагировавший гваякол.

Для окисления получившейся при конденсации натриевой соли 3-метокси-4-оксифенилгликолевой кислоты водный раствор ее нагревают с добавлением раствора едкого натра в присутствии Ca(OH)_2 и *мета*-нитробензолсульфокислоты при температуре 100° С. В качестве окислителей продукта конденсации также используют окись меди, хлористую медь; процесс удавалось осуществить и при нагревании с серной кислотой. После нейтрализации продукта окисления ванилин экстрагировали дихлорэтаном. Технический продукт очищали перегонкой в вакууме и перекристаллизацией. Таким же способом с применением вместо гваякола гуэтола получают ванилаль.

Основным исходным сырьем в производстве синтетического ванилина служит гваякол, а ванилалей — гуэтол. Синтезы этих моноалкиловых эфиров пирокатехина аналогичны и приводятся на примере гваякола.

Гваякол (1-окси-2-метоксибензол, *орто*-метоксифенол, монометиловый эфир пирокатехина), $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$, м. м. 124,13, представляет



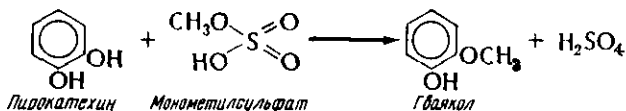
собой бесцветные или светло-желтые призматические кристаллы с фенольным запахом, $t_{\text{пл}}$ 28,4° С, $t_{\text{кип}}$ 205° С, в природе найден в буковом дегте.

Гваякол, выпускаемый промышленностью, представляет собой при температуре 28° С прозрачную жидкость, от светло-коричневого до темно-коричневого цвета, при более низкой температуре — кристаллический продукт, содержит не менее 95% основного вещества, применяется для производства ванилина, изоэвгенола, санталидола и лекарственных препаратов.

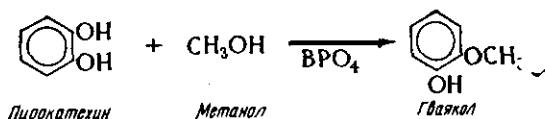
Основными видами сырья для производства гваякола являются *орто*-анизидин и пирокатехин. Из *орто*-анизидина гваякол получают через стадии образования diaзосоединения и его последующего разложения. Этот метод осуществлен в производстве (см. ниже).

Пирокатехин получают из продуктов термической переработки древесины хвойных пород, а также бурых углей; в последнем случае источником пирокатехина служит фенольное масло, получаемое из газовой среды низкотемпературных генераторов. Для синтеза гваякола применяют очищенный пирокатехин, технический продукт лесохимической промышленности, а также пирокатехинсодержащие смеси.

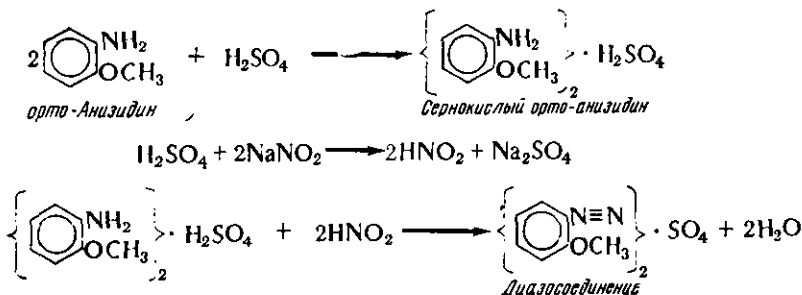
Из пирокатехина гваякол получают несколькими способами. Один из них заключается в метилировании пирокатехина монометилсульфатом в присутствии Na_2CO_3 и NaOH в среде толуола



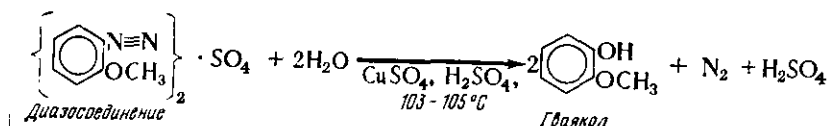
Гваякол синтезируют также метилированием пирокатехина метанолом при температуре 300°C с применением в качестве катализаторов фосфата бора, окиси алюминия и др.



Промышленный метод получения гваякола основан на использовании *орто*-анизида и включает стадию образования диазосоединения. К раствору серной кислоты при температуре 16°C приливают *орто*-анизидин, затем при $17\text{--}20^\circ\text{C}$ — раствор нитрита натрия, проверяя избыток свободной кислоты в реакционной массе. При этом протекает реакция диазотирования, которая считается законченной, когда проба реакционной массы вызывает посинение цинк — иодокрахмальной жидкости в результате наличия избыточной азотистой кислоты

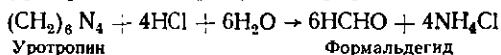


Раствор диазосоединения разбавляют водой и ведут его разложение с образованием гваякола в присутствии раствора медного купороса и серной кислоты, содержащего 25—30% CuSO_4 и до 1% H_2SO_4 . При кипении к этому раствору добавляют диазосоединение и гваяколовую воду (от предыдущих операций) с такой скоростью, чтобы образующийся гваякол с водяным паром отгонялся, а в реакционной смеси не изменялась концентрация и соотношение сульфата меди и серной кислоты



По истечении некоторого времени катализатор «освежают», для чего после его охлаждения сливают жидкую часть, а к осадку добавляют раствор медного купороса. После нескольких освежений, когда содержание медного купороса составляет около 10%, катализатор больше не используют. Гваякол отделяют от воды, а растворенный в водах гваякол экстрагируют дихлорэтаном, после отгонки растворителя гваякол перегоняют в вакууме, отбирая товарную фракцию при температуре 110—130°С и остаточном давлении 0,004—0,005 МПа.

Из гваякола ванилин в производстве получают нитрозным методом. К диметиланилину в растворе соляной кислоты при температуре около 4°С добавляют раствор нитрита натрия, от образовавшегося солянокислого нитрозодиметиланилина отделяют маточный раствор. К оставшейся пасте желтого или слегка оранжевого цвета добавляют соляную кислоту, медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), являющийся катализатором, и при температуре около 42—45°С приливают раствор гваякола и уротропина в дихлорэтано. Из уротропина образуется формальдегид.



Химизм процесса получения ванилина нитрозным методом приведен выше. По окончании процесса в водной части должно быть 5—6% альдегида, в дихлорэтановом экстракте — 15—18%.

В продуктах реакции при получении ванилина нитрозным методом найдены: орто-ванилин (2-окси-3-метоксибензальдегид), изованилин (3-окси-4-метоксибензальдегид), вератровый альдегид (3,4-диметоксибензальдегид), диальдегид (3-метокси-4-оксибенз-1,5-диальдегид), сиреневый альдегид (4-окси-3,5-диметоксибензальдегид), гомованилин (4-окси-3-метоксифенилацетальдегид), гомоизованилин (3-окси-4-метоксифенилацетальдегид) и др.

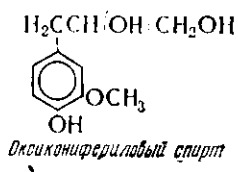
Из продуктов реакции ванилин экстрагируют дихлорэтаном или бензолом, пока содержание альдегида в водном слое будет не более 0,15%. Пары дихлорэтана (или бензола), непрерывно

отгоняемого от экстракта, поступающую в реакционную массу и экстрагируют новые количества ванилина. От экстракта ванилина отгоняют растворитель, и от остатка отдувают примеси с острым паром. Полученный ванилин-сырец отделяют от части примесей и смол перегонкой в вакууме и перекристаллизовывают из толуола, при этом его удается освободить от *орто*-ванилина, *изо*-ванилина и диальдегида. Ванилин снова перегоняют в вакууме и перекристаллизовывают из воды с добавлением ортофосфорной кислоты. После сушки получают парфюмерный ванилин.

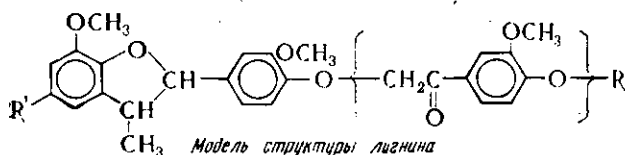
Известны и другие способы освобождения ванилина от примесей. При получении из лигносульфонатов ванилин очищают через бисульфитное производное, получаемое взаимодействием ванилина с бисульфитом натрия; после растворения бисульфитного соединения в воде и экстракции примесей ванилин выделяют разложением бисульфитного соединения раствором кислоты. При очистке ванилина перегонкой с паром пары поступают в колонну, и чистый ванилин отделяется фракционной конденсацией при 92—140° С.

Ванилин освобождается от примесей также перегонкой в вакууме с полиоксиспиртами, с которыми он образует азеотропную смесь, или с жидкими алифатическими соединениями, в пределах температур кипения которых дистилляция ванилина происходит без разложения. Разработан способ очистки ванилина перекристаллизацией из 40—60%-ного водного раствора метанола.

Значительное количество ванилина производят из лигнинсодержащих материалов. Древесина хвойных пород в качестве вещества, соединяющего волокна целлюлозы, содержит лигниновый полимер, имеющий гваяциловую структуру. Основой полимера являются мономеры типа оксикониферилового спирта, в котором установлено наличие ароматических ядер, карбонильных, гидроксильных и метоксильных групп



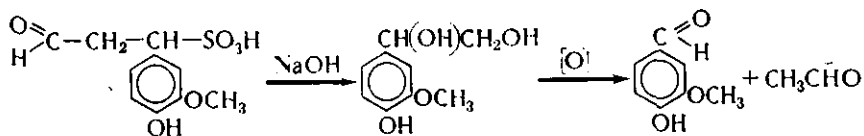
Кроме того, в лигнине предполагается наличие ароматических кето- и оксиполиэфиров



Для получения бумажной массы древесину нагревают в растворе бисульфита кальция и серной кислоты, при этом связывающий волокна целлюлозы лигнин растворяется и превращается в лигносульфонат кальция (сульфитный щелок), являющийся отходом производства.

Лигнин содержится во всех древесных отходах, а также в соломе, торфе и др. К лигнинсодержащим материалам относятся бардяные концентраты, получаемые при упаривании барды при производстве гидролизного (древесного) спирта или дрожжей.

Окисление лигносульфоната до ванилина протекает по следующей схеме:



Этот процесс осуществляется в щелочной среде при нагревании.

Впервые из сульфитного щелока путем его нагревания со щелочью, т. е. путем его варки, ванилин был получен в 1904 г. П. П. Шорыгин осуществил гидролиз лигносульфонатов кипячением в щелочной среде без давления; впоследствии процесс был усовершенствован, но его чаще ведут под давлением с продуванием воздуха или кислорода с применением в качестве катализаторов окислов кобальта, меди, марганца, гидроокиси меди, ароматических нитросоединений и др. Из лигносульфонатов и сульфитной барды выход ванилина не превышает 10% в пересчете на лигнин; из древесных опилок при окислении нитробензолом в щелочной среде и с окисью меди выход ванилина вдвое больше.

Производство ванилина из сульфитных щелоков было осуществлено в США в 1937 г. Промышленный способ заключается в варке упаренного щелока с едким натром при температуре около 160°С с продувкой через массу кислорода или воздуха. Из раствора бензолом экстрагируют ванилин. К остатку после удаления бензола добавляют бисульфит натрия, образовавшееся бисульфитное соединение отделяют от примесей и разлагают серной кислотой. Ванилин-сырец перегоняют при уменьшенном давлении в атмосфере инертного газа.

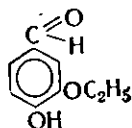
В СССР производство ванилина из бардяных концентратов было осуществлено в 1951 г. путем их варки в щелочной среде при температуре 180°С с продувкой воздуха. После подкисления серной кислотой и экстракции бензолом бензольный экстракт ванилина обрабатывают бисульфитом натрия, отделяют органическую часть, подкисляют бисульфитное соединение ванилина и очищают ванилин перегонкой и перекристаллизацией.

За рубежом основное количество ванилина, выпускаемого США и Канадой, приходится на лигносульфонатное сырье.

В отечественной промышленности ванилин выпускается главным образом из гваякола. Из сравнения технико-экономических показателей методов получения ванилина из указанных видов сырья следует, что по количеству затраченного сырья и выходу конечного продукта пока лучшие показатели в отечественной промышленности принадлежат нитрозному методу. Но лигносульфонаты являются почти неиспользуемыми отходами производства, поэтому, а также с точки зрения охраны окружающей среды, наиболее перспективен метод получения ванилина из отходов лесохимической промышленности.

Ванилаль

Ванилаль (этилванилин, 4-окси-3-этоксibenзальдегид), $C_9H_{10}O_3$, м. м. 166,34 — бесцветные кристаллы с запахом, похожим на запах ванилина, но более сильным, имеющим цветочный оттенок.



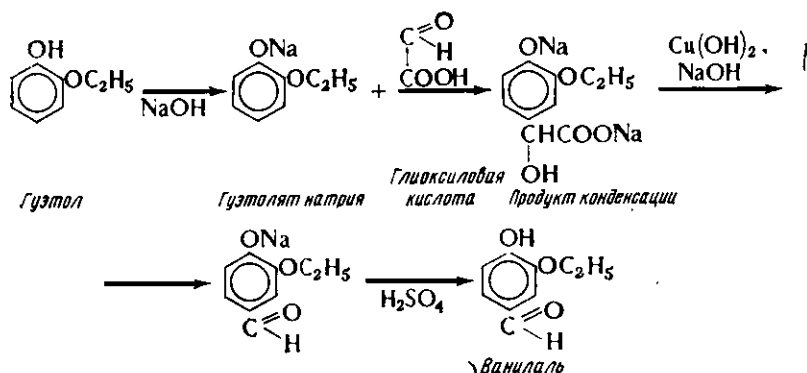
Считают, что запах ванилаля в 3—4 раза интенсивнее запаха ванилина.

Ванилаль существует в четырех кристаллических модификациях с различными температурами плавления (в °C): 76, 74, 65, 60; в природных продуктах не обнаружен.

Продукт, выпускаемый промышленностью, $t_{пл}$ 77—78° C, применяется в пищевых эссенциях, а также входит в состав парфюмерных композиций и отдушек для мыла, отличается устойчивостью в последних.

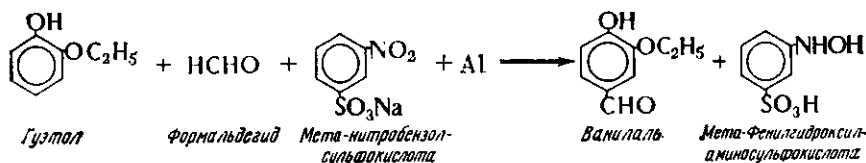
Ванилаль получают из химического и природного сырья, в первом случае схемы синтеза аналогичны схемам получения ванилина. Основным природным продуктом для получения ванилаля является сафрол, из которого ванилаль получают довольно сложным и многостадийным методом. Химическим сырьем для получения ванилаля служит в основном гуэтол, из которого ванилаль получают взаимодействием с глиоксиловой кислотой, либо хлоральгидратом, а также нитрозным методом.

При получении ванилаля из гуэтола с использованием глиоксиловой кислоты вначале получают гуэтолят натрия, который при конденсации с глиоксиловой кислотой образует продукт конденсации, последний подвергают окислению в присутствии гидрата окиси меди в растворе щелочи



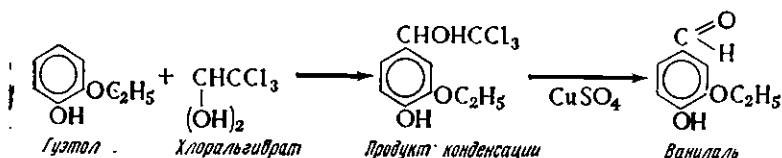
Этот метод был осуществлен Г. В. Челинцевым в 1935 г. Для окисления продукта конденсации впоследствии использовалась натриевая соль *мета*-нитробензолсульфокислоты, которая позволяла сделать процесс более технологичным, исключив фильтрацию окиси меди, образующейся из гидрата окиси меди.

По другому способу, широко используемому в настоящее время в ряде европейских стран, ванилаль получается взаимодействием гуэтола, формальдегида и *мета*-нитробензолсульфокислоты, которая в присутствии Fe, Al или Zn восстанавливается и вступает в реакцию в виде *мета*-фенилгидроксиламиносульфокислоты.



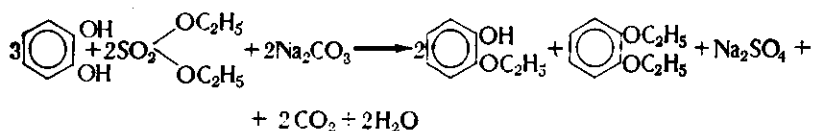
Реакцию ведут при температуре 7°С в больших разведениях, что позволяет снизить количество образующихся побочных продуктов и смол, поэтому выделение и очистка парфюмерного продукта по этому методу проще, чем, например, при получении нитрозным методом. По окончании процесса реакционную массу нейтрализуют раствором щелочи до pH 3—4, в результате последовательно проведенных операций фильтрации, гидролиза, экстракции и удаления растворителя получают технический продукт, который перегоняют в вакууме и перекристаллизовывают из спирта.

Из гуэтола ванилаль получают хлоральным и нитрозным методами аналогично синтезу ванилина.

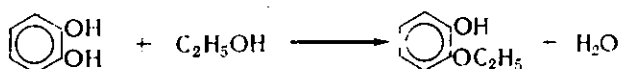


Для получения исходного гуэтола известен ряд способов, главный из них аналогичен методу получения гваякола из *орто*-анизида, но исходным веществом в данном случае является *орто*-фенетидин.

Гуэтол также получают этилированием пирокатехина диэтилсульфатом,

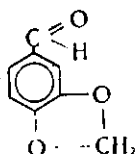


а также этиловым спиртом на борфосфатном катализаторе при температуре 250—300° С.



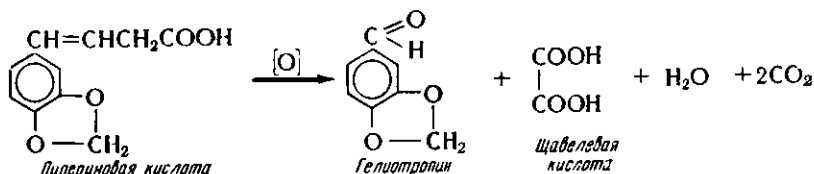
Гелиотропин

Гелиотропин (пиперональ, метиленовый эфир протокатехового альдегида, метилен-3,4-диоксибензальдегид), $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$, м.м. 150, 13 — бесцветное кристаллическое вещество, обладающее запахом, напоминающим запах цветов гелиотропа, $t_{\text{пл}} 36,7\text{—}37,1^\circ \text{C}$, $t_{\text{кип}} 263\text{—}264^\circ \text{C}$.



При продолжительном действии света, воздуха, воды, а также при нагревании гелиотропин разлагается.

Гелиотропин содержится в эфирном масле цветов гелиотропа, сирени, стручках ванили, некоторых эфирных маслах. Синтетическим путем он впервые был получен в 1869 г. из пипериновой кислоты.

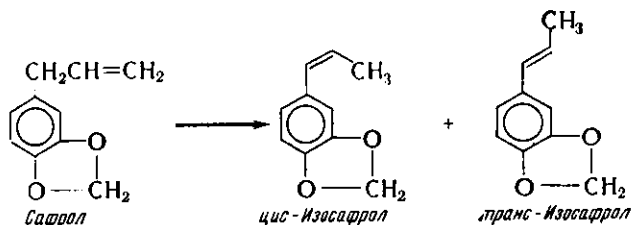


Продукт, выпускаемый промышленностью, представляет собой бесцветные кристаллы с содержанием альдегида около 100% ($t_{пл}$ 36—36,5° С), применяется для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла, а также для изготовления пищевых эссенций.

Основным природным сырьем для получения гелиотропина является сафрол, содержащийся в сассафрасовом масле, масле камфорного и ложнокамфорного лавра, звездчатого аниса; из масел сафрол выделяют вакуум-ректификацией.

Сафрол (3,4-метилendioксиаллилбензол), $C_{10}H_{10}O_2$, м. м. 162,58 — бесцветная или желтоватая жидкость с ароматным запахом, $t_{пл}$ 11° С, $t_{кип}$ 235,9° С, n_D^{20} 1,5365.

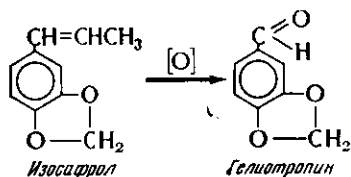
Для получения гелиотропина сафрол в присутствии щелочей изомеризуют в изосафрол, при этом аллильная группа сафрола преобразуется в пропенильную. В продукте изомеризации содержится изосафрол, существующий в виде двух геометрических изомеров: *цис*-изосафрола и *транс*-изосафрола.



Температура плавления *транс*-изосафрола равна 8,2° С, температура кипения 85—86° С при 0,0004 МПа, n_D^{20} 1,57818, *цис*-изосафрола — соответственно 21,5° С и 77—79° С при 0,0004 МПа; n_D^{20} 1,56910.

Изосафрол, используемый при получении гелиотропина, представляет собой смесь изомеров, $t_{кип}$ 254—254,5° С, n_D^{20} 1,580.

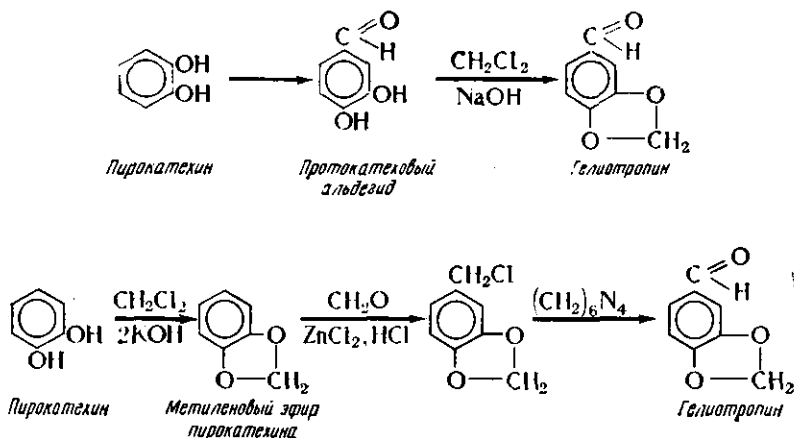
Гелиотропин получают окислением изосафрола хромовой смесью, марганцовокислым калием, кислородом в уксусной кислоте, а также радиоактивным облучением изосафрола в присутствии кислорода. В промышленном масштабе за рубежом применяют окисление изосафрола озоном.



В качестве исходного сырья для синтеза гелиотропина используют пирокатехин, а также протокатеховый альдегид, (3,4-диокси-

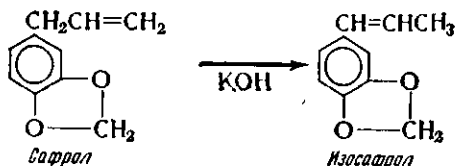
бензальдегид), последний также применяется в синтезе ванилина и ваниляля, получается нагреванием пирокатехина с хлороформом в щелочном растворе. Другим способом получения протокатехового альдегида является взаимодействие пирокатехина и водного раствора формалина в присутствии нитробензолсульфоновокислого натрия или нитрозодиметиланилина в соляной кислоте с метанолом.

Синтез гелиотропина из пирокатехина проводится по схемам, представленным ниже, оба пути отличаются последовательностью проведения стадий введения альдегидной и метиленовой групп.



Введение альдегидной группы в молекулу пирокатехина осуществлялось также нитрозным методом и взаимодействием пирокатехина с формальдегидом в ледяной уксусной кислоте.

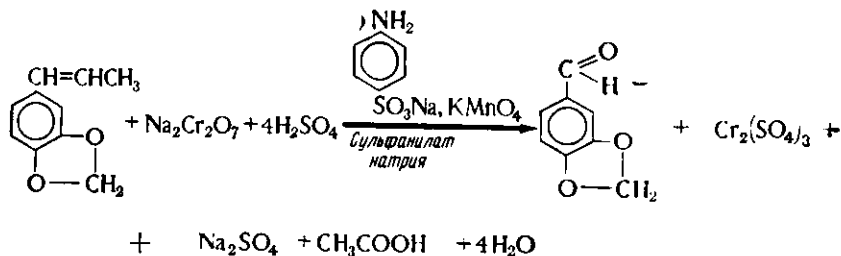
В отечественной промышленности гелиотропин получают из сафрола или сафролсодержащих масел. Вначале сафрол подвергают изомеризации в изосафрол при нагревании с твердым едким кали до температуры 195° С, пока показатель преломления полученного изосафрола не достигнет n_D^{20} 1,575—1,578. После отделения раствора щелочи изосафрол пригоден для окисления.



Для окисления к изосафролу добавляют раствор хромпика, перманганат калия, сульфат натрия. При пропускании воздуха через реакционную массу к ней приливают серную кислоту,

количество которой в первый час приливания составляет 60%, во второй — 30% и в третий — 10% от общего количества.

При отсутствии в реакционной массе шестивалентного хрома полученный гелиотропин экстрагируют толуолом, промывают экстракт, отгоняют толуол.

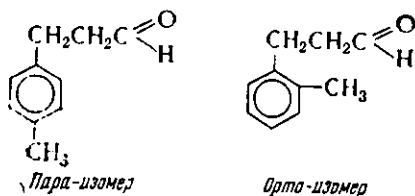


Технический гелиотропин перегоняют в вакууме, и перегнанный гелиотропин перекристаллизовывают из этилового или изопропилового спирта, охлаждая расплавленный со спиртом продукт до -2°C .

После отделения от маточного раствора гелиотропин сушат при температуре $25-27^\circ\text{C}$.

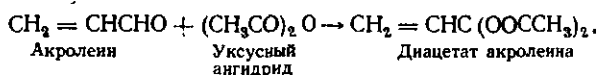
Френаль

Френалем называют смесь двух изомерных альдегидов общей формулы $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, м. м. 148,20. Первый из них — β -(*пара*-толил)-пропионовый или *пара*-метилгидрокоричный альдегид; второй — β -(*орто*-толил)-пропионовый или *орто*-метилгидрокоричный альдегид

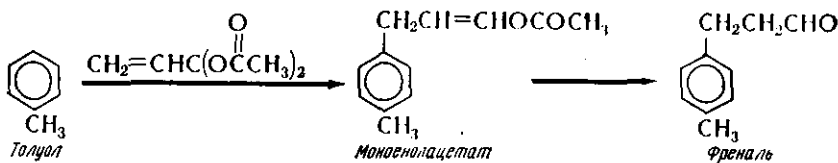


Содержание *пара*-изомера в парфюмерном продукте составляет около 60%, *орто*-изомера — около 40%. Выпускаемый промышленностью френаль — прозрачная бесцветная жидкость со свежим запахом, несколько напоминающим запах арбуза, $t_{\text{кип}} 80-81^\circ\text{C}$ при 0,0002 МПа, $n_D^{20} 1,5180-1,5200$, содержит не менее 85% альдегидов, применяется для составления парфюмерных композиций.

Френаль получают из толуола и акролеина. Вначале взаимодействием акролеина и уксусного ангидрида получают диацетат акролеина

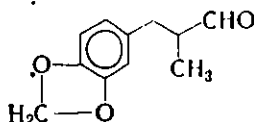


Конденсацией диацетата акролеина с толуолом получают моноенолацетат, гидролиз которого ведет к образованию френалья по схеме



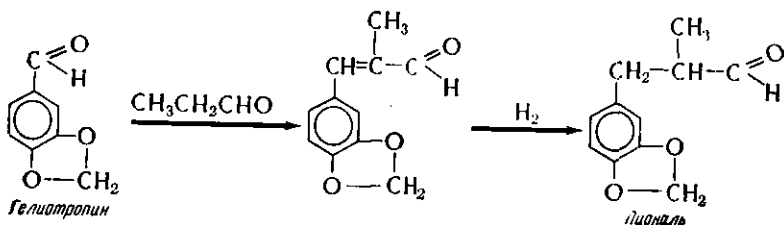
Пиональ

Пиональ [2-(3,4-метилendioксибензил)-пропаналь-1,2-пиперонилпропаналь], $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$, м. м. 192,21 — жидкость с запахом цветов, напоминающим запах гелиотропина



Выпускаемый промышленностью продукт представляет собой жидкость желтого цвета с содержанием около 80% альдегида, n_D^{20} 1,5405—1,5430, применяется для составления парфюмерных композиций.

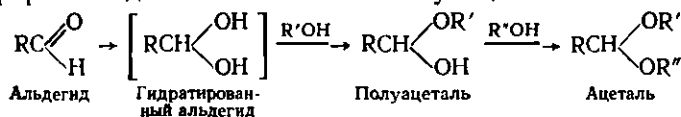
Пиональ получают кротоновой конденсацией гелиотропина с пропионовым альдегидом с последующим гидрированием двойной связи в боковой цепи продукта конденсации.



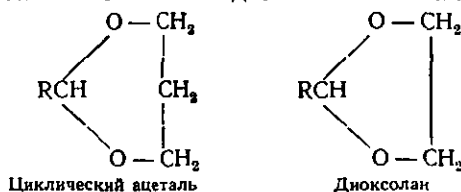
Парфюмерный продукт получается в результате дистилляции технического пионаля при уменьшенном давлении.

АЦЕТАЛИ И КЕТАЛИ

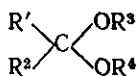
Ацеталами называют 1,1-диалкоксиалканы—простые эфиры *гем*-диолов, или α -гликолей, или гидратированных альдегидов, которые не устойчивы в свободном состоянии. Неполные простые эфиры *гем*-диолов называют полуацеталами.



Ацетали могут быть симметричными и несимметричными, или смешанными. Циклические ацетали альдегидов и 1,2-гликолей называются диоксоланами.

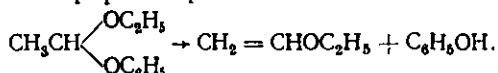


Кеталами называют соединения, аналогичные ацеталам, образуемые кетонами

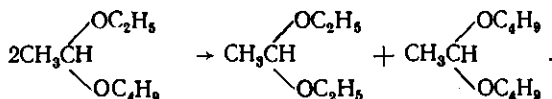


В щелочных средах ацетали и кетали являются более устойчивыми соединениями, чем соответствующие альдегиды и кетоны.

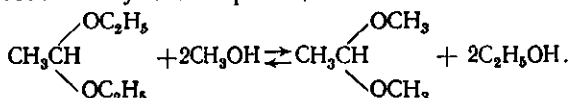
В отличие от простых эфиров, которые расщепляются только под действием сильных галоидоводородных кислот, ацетали и кетали быстро гидролизуются разбавленными кислотами до соответствующих альдегидов и кетонов при обычной температуре. Нагревание алкиларилацеталей ведет к их расщеплению с образованием виниловых эфиров и фенолов



Смешанные ацетали при нагревании способны к диспропорционированию



Алкилацетали вступают в реакцию алкоголиза



* Гем — от слова «геминальный», что означает наличие двух одинаковых функциональных групп у одного атома углерода.

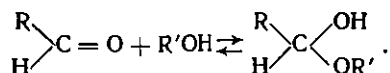
Реакция образования ацеталей применяется в синтезах для защиты альдегидной группы, чтобы сохранить ее неизменной при других преобразованиях молекулы; после реакций из ацетала регенерируется альдегид.

Ацетали — бесцветные жидкости, кетали — жидкости или кристаллические вещества; они обладают приятными запахами, хорошо растворимы в органических растворителях, не растворимы в воде. Ацетали и кетали в небольших количествах содержатся в виноградных винах. Запах ацеталей в основном повторяет запах исходных альдегидов, но иногда он имеет другой оттенок. Ацетали устойчивы к действию кислорода, они в отличие от альдегидов не склонны к полимеризации.

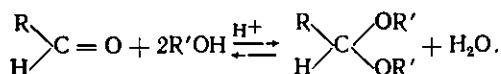
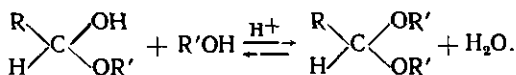
С увеличением числа атомов углерода в цепи стойкость ацеталей уменьшается, соответственно ослабевает и запах. Ацетали способны фиксировать запах, введение их в парфюмерные композиции способствует увеличению стойкости духов и одеколонов. Ацетали гликолей обладают приятными запахами. В парфюмерных композициях, содержащих спирты, альдегиды находятся в виде полуацеталей.

Ацетали и кетали широко применяются при составлении парфюмерных композиций, средств для ароматизации мыла и косметических продуктов, а также находят применение в химической промышленности в качестве полупродуктов ряда синтезов и как растворители.

Спирты при смешивании с альдегидами образуют полуацетали. Реакция легко обратима



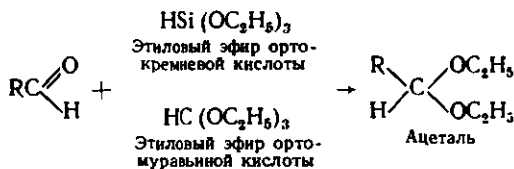
Альдегиды и полуацетали со спиртами в кислой среде образуют ацетали



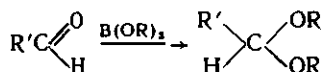
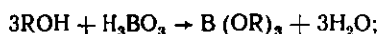
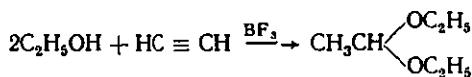
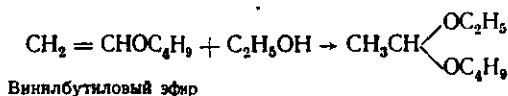
Механизм образования ацеталей аналогичен механизму получения простых эфиров в условиях кислотного катализа.

В качестве кислотных катализаторов применяют хлористый водород, минеральные кислоты, ароматические сульфокислоты, некоторые соли, например соединения хлора и кальция, железа, олова, алюминия и др.

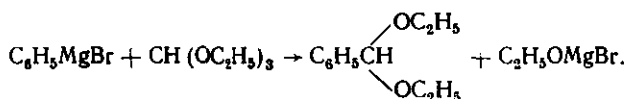
Реакции получения ацеталей и полуацеталей обратимы. В случае, если ацетали не удастся получить взаимодействием альдегидов со спиртами, их получают взаимодействием альдегидов с *орто*эфирами муравьиной или кремневой кислоты.



Ацетали получают присоединением спиртов к виниловым эфирам, а также взаимодействием спиртов с ацетиленом, или из альдегидов и триалкилборатов, которые образуются при взаимодействии спиртов с борной кислотой

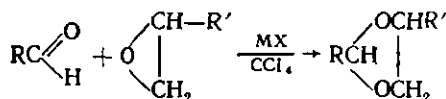
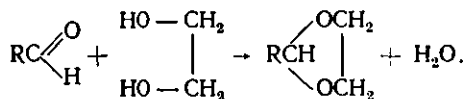


Ацетали получают реакцией Гриньяра



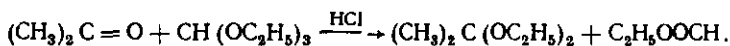
Получение ацеталей ведут периодическими и непрерывными способами.

Диоксоланы синтезируют взаимодействием альдегидов с 1,2-диолами или окисями, в последнем случае в присутствии M X , где $\text{M} - \text{Sn, Al, Fe, Sb}$; $\text{X} - \text{Cl, Br, F, J}$.

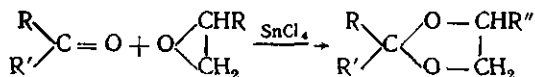


Кетали получают более сложными методами, нежели ацетали. Непосредственное взаимодействие кетона со спиртом ведет к кеталам только в случае применения метанола и некоторых гликолей. Так, этиленкеталь циклододеканона получается взаимодействием циклододеканона и этиленгликоля в присутствии ионообменных смол. Чаще всего кетали получают взаимодействием кето-

нов с ортомуравьиными эфирами, или эфирами ортокремневой кислоты

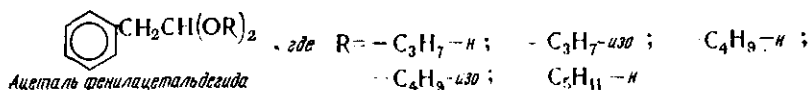


Для получения циклических кеталей вместо гликолей можно использовать соответствующие окиси

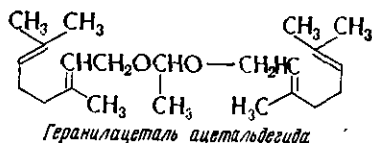


Известен ряд ацеталей и кеталей, которые являются ценными душистыми веществами. К ним прежде всего следует отнести диметил- и глицеринацетали фенилуксусного альдегида, диметилацеталь гидроксцитронеллала и др.

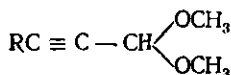
Ацетали фенилацетальдегида и пропилового, а также изопропилового спиртов обладают запахом розы, бутилового и изобутилового спиртов запахом гиацинта и розы, амилового спирта — запахом гиацинта.



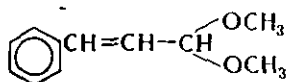
Цветочным запахом обладает геранилацеталь ацетальдегида, получаемый из гераниола и ацетальдегида.



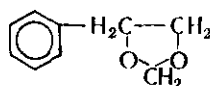
Некоторые диметилацетали α , β -ацетиленовых альдегидов обладают интенсивным запахом зелени



Диметилацеталь коричневого альдегида имеет коричнево-кассневый запах, ацеталь формальдегида и фенилэтиленгликоля — запах натурального масла жасмина

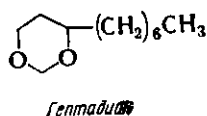
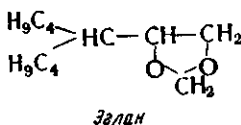
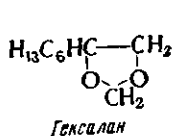


Диметилацеталь коричневого альдегида



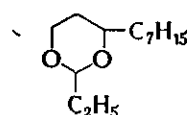
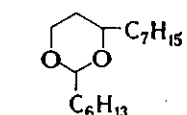
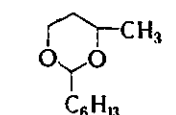
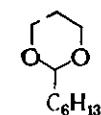
Фенилэтиленгликольацеталь формальдегида

Цветочным запахом с оттенком зелени обладает 2-гексил-1,3-диоксолан (гексалан), интенсивным запахом древесных почек — 2-(1-этилпентил)-1,3-диоксолан (эглан).

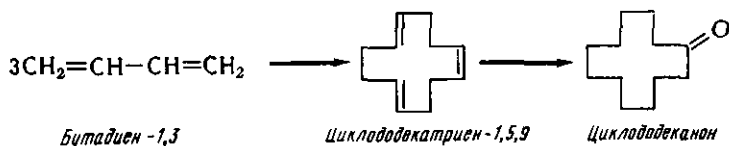


Некоторые циклические ацетали и кетали, производные 1,3-диоксана, обладают ценными запахами. К ним относится 4-гептил-1,3-диоксан (гептадиан), обладающий цветочным запахом с жасминным оттенком. Гептадиан получают при очистке фракций от производства жасмина-9. Гептадиан, выпускаемый промышленностью, применяется для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла.

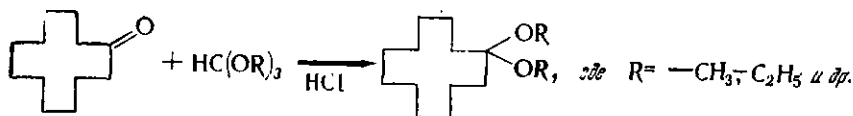
Из других 1,3-диоксанов сильным запахом зелени с оттенком жасмина обладают 2-гексил-; 2-гексил-4-метил-; 2-гексил-4-гептил-; 2-этил-4-гептил-производные:



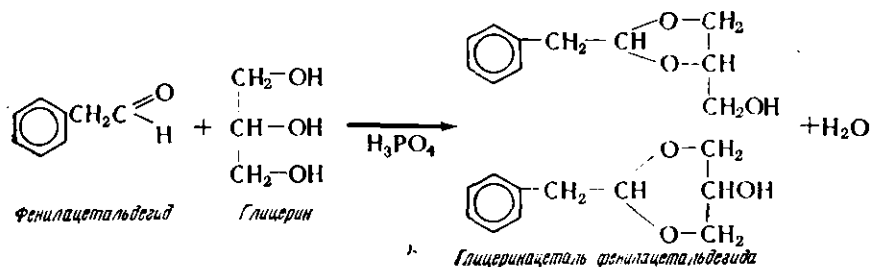
Среди известных в качестве душистых веществ кеталей интересными запахами обладают кетали циклододеканона, получаемого в промышленном масштабе из циклододекатриена-1,5,9 — продукта тримеризации бутадиена-1,3.



Нециклические кетали циклододеканона получают взаимодействием его с эфирами ортокислот.



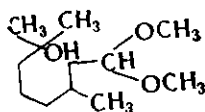
Диметилкеталь обладает древесным запахом с амбровым оттенком, диэтилкеталь — мускусно-древесным запахом.



Глицерин нагревают с ортофосфорной кислотой и приливают фенилацетальдегид при температуре около 123°C , затем отгоняют воду, примеси и непрореагировавший фенилацетальдегид, температура при этом повышается до 160°C . После охлаждения и отделения кислого слоя, технический продукт, промытый соевым раствором, подвергают отдувке с паром для удаления примеси и затем — перегонке в вакууме.

Диметилацеталь гидроксицитронеллала

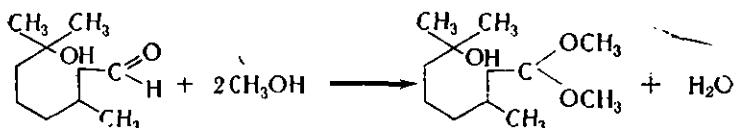
Диметилацеталь гидроксицитронеллала $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_3$, м. м. 218,33,



прозрачная бесцветная жидкость, $t_{\text{кип}} 134^\circ\text{C}$ при 0,0007 МПа, $n_D^{20} 1,4429$, обладает запахом ландыша, напоминающим запах гидроксицитронеллала, но более слабым.

Продукт, выпускаемый промышленностью, содержит не менее 94 % диметилацетала ($n_D^{20} 1,4410-1,4450$), применяется для составления парфюмерных композиций и мыльных отдушек.

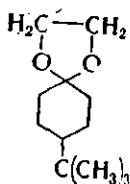
В производственных условиях диметилацеталь получается взаимодействием гидроксицитронеллала с метанолом в присутствии серной кислоты



Процесс ведут при температуре около 40°C . Полученный продукт нейтрализуют раствором едкого натра. Технический ацеталь перегоняют в вакууме.

Кипреналь

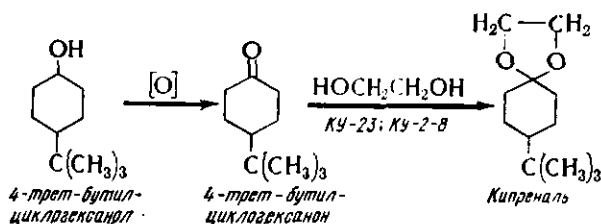
Кипреналь (этиленкеталь 4-*трет*-бутилциклогексанола), $C_{12}H_{22}O_2$,



м. м. 198,30.

Выпускаемый промышленностью кипреналь — бесцветная или светло-желтая прозрачная жидкость, обладающая мускусно-древесным запахом, содержит около 80% кетала (n_D^{20} 1,4640—1,4653), применяется для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла.

В промышленности кипреналь получают из 4-*трет*-бутилциклогексанола, окислением которого хромовой смесью (или каталитическим дегидрированием в присутствии катализатора ГИПХ-105) синтезируют 4-*трет*-бутилциклогексанон



Затем 4-*трет*-бутилциклогексанон взаимодействием с этиленгликолем в присутствии катионообменных смол образуют кипреналь.

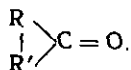
Из технического продукта парфюмерный кипреналь выделяют вакуум-перегонкой.

Глава 8

КЕТОНЫ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КЕТОНОВ

К кетонам относятся соединения, в молекулах которых имеется группа >C=O , связанная с двумя углеводородными радикалами. Насыщенные кетоны имеют структурную формулу



Группа >C=O называется карбонильной или кето-(оксо)-группой; в молекуле кетона может содержаться одна или несколько таких групп. Изомерия кетонов зависит от строения радикалов и положения карбонильной группы в углеродной цепи.

Кетоны, у которых углерод карбонильной группы входит в кольцо, называются циклическими.

Различают кетоны с одинаковыми радикалами — симметричные и разными радикалами — несимметричные или смешанные.

Двойная связь углерод — кислород в кетонах поляризована.

Химические свойства кетонов согласуются с высоким дипольным моментом карбонильной группы, наличием на ее углеродном атоме положительного заряда, а также со значительной способностью двойной связи между кислородом и углеродом к дальнейшей поляризуемости. Поэтому кетоны легко вступают в реакции присоединения, атомы водорода в соседней с карбонильной группой метиленовой группе — CH_2 — способны к протонизации — удалению из молекулы в виде протона при атаке их основными реагентами. Кетоны подобно альдегидам образуют оксимы, гидразоны, семикарбазоны; вступают в реакции конденсации с альдегидами, кетонами, ацетиленом, ароматическими углеводородами.

Кетоны способны образовывать кетали, которые можно рассматривать как простые эфиры несуществующих 1,1-диолов. Кетали в кислой среде гидролизуются с образованием исходного кетона и спирта. Отдельные кетали являются душистыми веществами.

Кетали получают действием на кетоны ортоэфиров муравьиной кислоты или эфиров ортокремневой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты. Циклические кетали получают действием на кетоны диолов в присутствии катализаторов.

Целый ряд весьма ценных и широко применяемых синтетических и натуральных душистых веществ относится к классу кетонов.

По сравнению с альдегидами кетоны более устойчивы к действию света, воздуха и щелочей.

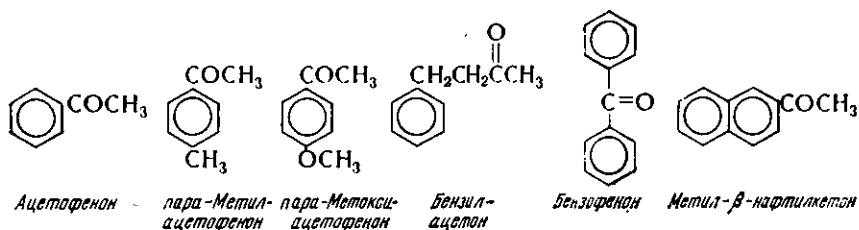
Наиболее интересными и стойкими запахами обладают кетоны циклического строения.

К ним относятся замещенные циклопентеноны и циклопентаноны, производные циклогексана и циклогексена, кетоны ароматического и жирноароматического ряда, а также макроциклические кетоны.

Ряд кетонов жирного ряда с 8—12 атомами углерода обладает сильным и приятным запахом, но широкое применение из этих кетонов нашел в качестве душистого вещества лишь метил-

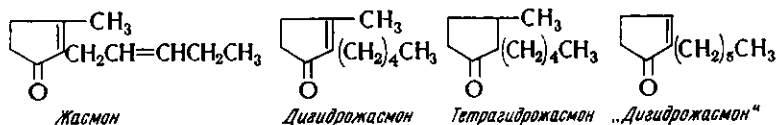
нонилкетон. Запах алифатических кетонов усиливается, если карбонильная группа находится рядом с метильной группой.

Из числа жирноароматических кетонов в качестве душистых веществ применяются ацетофенон, *пара*-метилацетофенон, *пара*-метоксиацетофенон, бензофенон, метил- β -нафтилкетон и др.



Стойкость этих и некоторых других кетонов к щелочам позволяет использовать их в отдушках для туалетного мыла.

Ценными запахами цветочного направления, в частности сильным и приятным запахом цветов жасмина, обладают замещенные циклопентаноны и циклопентеноны, среди которых наиболее широко используются жасмон, дигидрожасмон, тетрагидрожасмон и некоторые др.



Синтез жасмона и дигидрожасмона довольно сложен, поэтому в поисках соединений с ценным запахом цветов жасмина были синтезированы другие циклопентеноны, в частности 2-гексилциклопентен-2-он, являющийся гомологом дигидрожасмона. Его также называют «дигидрожасмоном», но он вместо двух боковых цепей содержит одну углеродную цепь с тем же количеством атомов углерода, что и у продукта гидрирования природного жасмона (собственно дигидрожасмона).

Ряд производных циклогексена, содержащих кетонную группу в боковой цепи, обладает ценнейшими запахами фиалки и кедра, среди этих кетонов важное место занимают кетоны группы ионона: ионон, метилионон, ирاليا, ирон и некоторые др. Ионон, впервые полученный в промышленном масштабе более 80 лет назад, вместе с метилинонами до настоящего времени является очень важной и непременной составляющей ценных парфюмерных изделий

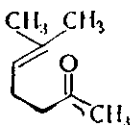
зависит от количества членов —CH₂— в кольце, наличия и положения двойных связей и заместителей.

Макроциклические кетоны с 11—13 углеродными атомами имеют запах камфоры, 14 — кедра, 15—18 — тонкий, нежный запах натурального мускуса.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ. МЕТИЛГЕПТЕНОН

Среди алифатических кетонов встречаются кетоны, применяемые в качестве душистых веществ, но они не представляют особой ценности. Главный интерес алифатические кетоны приобрели как исходное сырье и полупродукты в синтезах весьма ценных душистых веществ. К таким кетонам следует отнести ацетон, метилэтилкетон, а также 6-метилгептен-5-он-2, который чаще называют метилгептеноном.

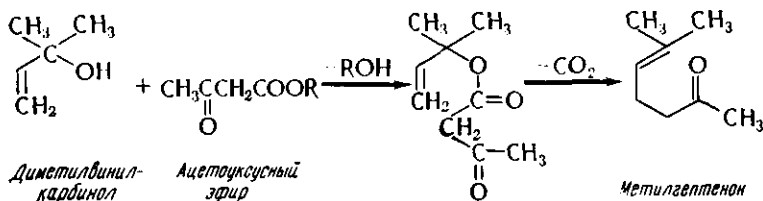
Метилгептенон (6-метилгептен-5-он-2), C₈H₁₄O, м. м. 126,19,



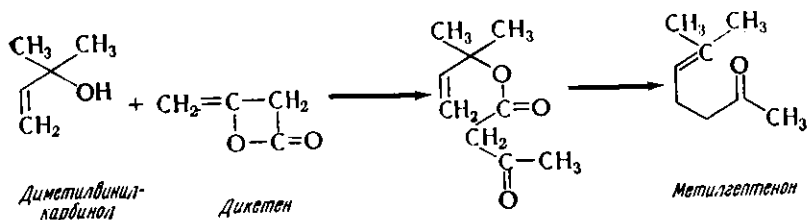
жидкость, обладающая фруктовым запахом со свежей нотой зелени, $t_{\text{кип}}$ 173—174° С, n_D^{20} 1,4404, сопутствует цитралю почти во всех эфирных маслах, впервые синтезирован в 1896 г.

Метилгептенон, который почти не находит применения в качестве душистого вещества, является исходным соединением для синтеза таких важнейших продуктов, как цитраль и псевдоионон, поэтому разработан ряд методов его синтеза, осуществленных в промышленности.

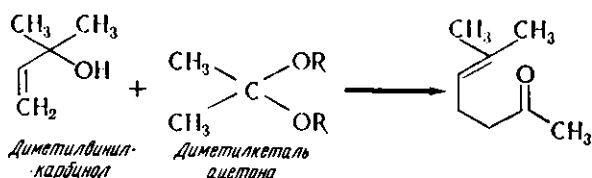
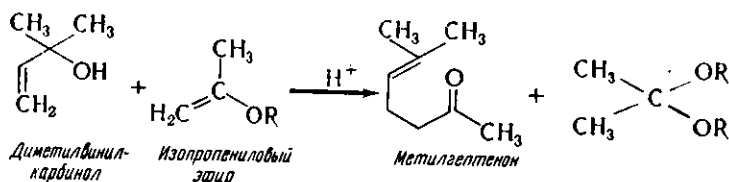
Метилгептенон получают взаимодействием 2-метилбутен-3-ола-2 (диметилвинилкарбинола) с ацетоуксусным эфиром с образованием ацетата неопредельного спирта, пиролиз которого ведет к целевому продукту



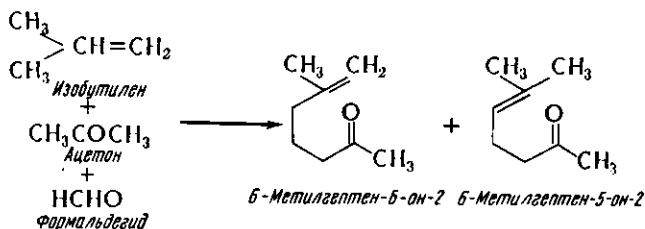
Из диметилвинилкарбинола и дикетена метилгептенон получают через стадию образования ацетата того же неопредельного спирта



Для этой же цели также используют изопропениловый эфир и кетали ацетона



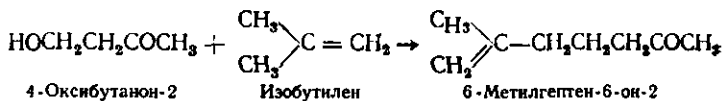
Метилгептенон получают взаимодействием изобутилена, формальдегида и ацетона при температуре около 250°С и давлении около 29—30 МПа



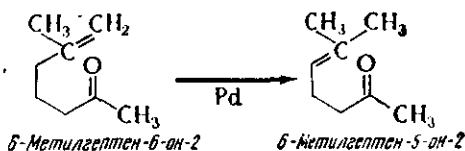
При этом целевому продукту 6-метилгептен-5-ону-2 сопутствует изомерный ему 6-метилгептен-6-он-2.

Этот способ осуществлен в промышленном масштабе за рубежом, на основе получаемого метилгептенона выпускают цитраль, β-ионон, линалоол и другие продукты.

Вариантом этого способа является синтез 6-метилгептен-6-она-2 при взаимодействии 4-оксипентанона-2 с изобутиленом



В связи с тем что для синтеза ряда душистых веществ предпочтителен 6-метилгептен-5-он-2, разработан метод его получения изомеризацией 6-метилгептен-6-она-2 в присутствии палладиевых катализаторов

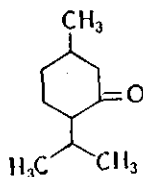


Интересен для промышленного осуществления метод получения метилгептенона взаимодействием продуктов гидрохлорирования изопрена с ацетоном в присутствии щелочи, изложенный при описании синтеза цитраля.

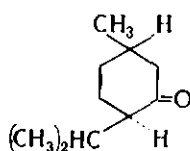
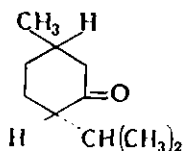
КЕТОНЫ ТЕРПЕНОВОГО РЯДА

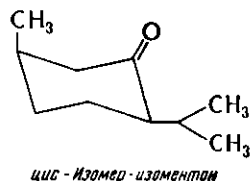
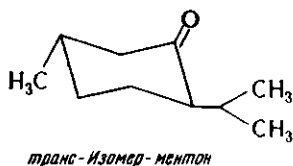
Ментон

Ментон (1-метил-4-изопропилциклогексанон-3), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, м. м. 150,24,



существует в виде *цис*- и *транс*-изомеров, каждый изомер имеет (+)-, (-)- и (±)-формы. *транс*-Изомер называют ментоном, *цис*-изомер — изоментоном. Оба изомера представляют собой бесцветную маслянистую жидкость с запахом мяты, рацемический изоментон имеет оттенок запаха с фруктовой нотой.



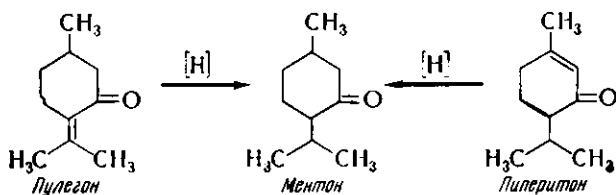


(±)-Метон имеет температуру кипения 206—207° С, показатель преломления $n_D^{20} 1,4521$; (±)-изоментон — соответственно 210° С и 1,4496.

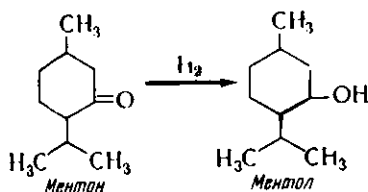
Ментон содержится в масле перечной и полевой мяты, гераниевом, буковом и др.; изоментон содержится в масле перечной мяты.

Ментон и изоментон выделяют из масел перегонкой в вакууме, отбирая фракцию с температурой кипения 204—212° С; для разделения изомеров переводят их в оксимы или семикарбазоны, в результате перекристаллизации и разложения этих производных выделяют чистый ментон или изоментон.

Ментон может быть получен восстановлением пулегона или пиперитона

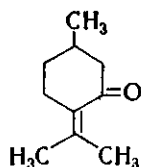


При каталитическом гидрировании ментона получается ментол

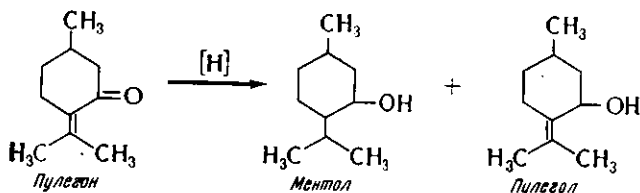


Пулегон, карвон, фенхон, камфора

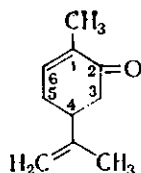
Суммарная формула $C_{10}H_{16}O$, м. м. 152,23, относится к пулегону, изопулегону, дигидрокарвону, пинокамфону, туйону, фенхону, камфоре, пиперитону.



Пулегон (1-метил-4-изопропилиденциклогексанон-3) — бесцветная жидкость с запахом мяты, существует в виде (+)-, (—)- и (±)-форм. Синтетический (±)-пулегон имеет $t_{\text{кип}} 220\text{—}222^\circ \text{C}$, $n_D^{20} 1,4846$. (+)-Пулегон встречается в эфирном масле мяты, эвкалипта, майорановом; (—)-пулегон в эфирных маслах не найден. Пулегон быстро окисляется на воздухе, при восстановлении образует ментол, иногда с примесью пулегона [пара-ментен-4-(8)-ола-3].



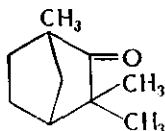
Карвон (1-метил-4-изопропенил- Δ^6 -циклогексенон-2), $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, м. м. 150,21 — бесцветная жидкость с характерным тминным запахом.



Карвон существует в виде (+)-, (—)- и (±)-форм; последняя имеет $t_{\text{кип}} 230\text{—}231^\circ \text{C}$, $n_D^{20} 1,5003$, входит в состав мятного, укропного, тминного и других эфирных масел, применяется вместо тминного масла в производстве пищевых эссенций, для ароматизации фармацевтических продуктов и жевательной резинки. Карвон выделяют из эфирных масел через соединения, образуемые взаимодействием с сульфитом натрия.

Карвон получается из лимонена при окислении его специальными методами.

Фенхон (1,3,3-триметилбицикло-[2,2,1]-гептанон-2), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, м. м. 152,23 — маслянистая жидкость с камфорным запахом

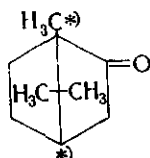


и горьким вкусом, терпким, характерным для укропа. Фенхон встречается в ряде эфирных масел: анисовом, укропном, фенхельном, хвой, туевом и др. в виде двух оптических изомеров, свойства которых приведены ниже.

Изомерная форма	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$t, ^\circ\text{C}$
(+)-Фенхон	6,1	193,53	1,26271	+69,9	16
(-)-Фенхон	5,2	192—194	1,4628	-66,9	23

Фенхон синтезируют окислением α - и β -фенхолов. Фенхон может быть выделен из отходов при извлечении анетолы из фенхельного масла, его очищают перегонкой и вымораживанием. Фенхон применяется в качестве заменителя камфоры и как сильный антисептик.

Камфора (1,7,7-триметилбисцикло [2,2,1]-гептанон-2), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, м. м. 152,23 — полупрозрачные кристаллы белого цвета со свое-



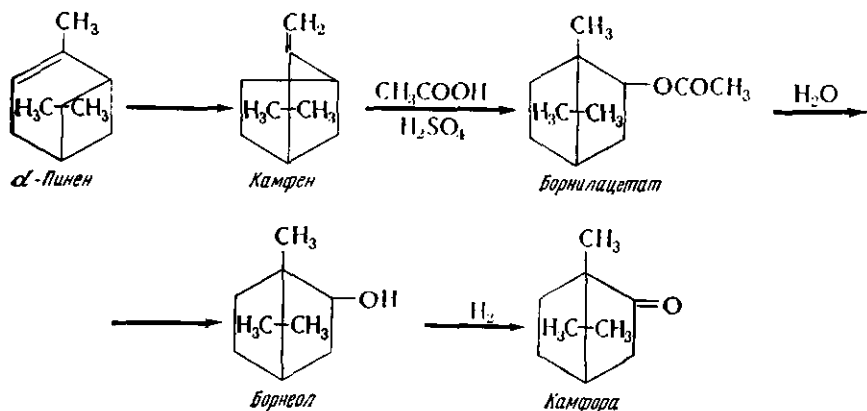
образным характерным запахом. Камфора широко распространена в природе, входит в состав ряда эфирных масел: базиликового, камфорного шалфея, камфорного лавра, скипидаров из хвойных пород деревьев, придавая запаху эфирных масел приятную свежесть. Камфора применяется в качестве пластификатора при получении целлулоида, флегматизатора, придающего бездымному порошку устойчивость при хранении; она широко применяется в медицине как антисептическое, жаропонижающее и успокаивающее сердечную деятельность средство.

В молекуле камфоры имеются два асимметрических атома углерода (отмечены звездочкой), поэтому у нее должно было бы существовать 4 оптических изомера, но известны лишь два оптических антипода — (+)-, (—)-, а также рацемическая ($\pm$)-форма.

Угол вращения плоскости поляризации $[\alpha]_D^{20}$ камфоры меняется в зависимости от природы растворителя и концентрации раствора. Природная камфора имеет правое вращение, $t_{пл}$ (+)-формы равна $178,5^\circ\text{C}$; ($\pm$)-формы — $178—178,5^\circ\text{C}$, $t_{кип}$ $209,1^\circ\text{C}$ при 0,1013 МПа.

В промышленности камфору получают дегидрированием борнеола, извлекаемого из эфирного масла сибирской пихты, содержащего до 40% борнеола, борниацетата, 20% камфена и 10% α -пинена.

Камфору получают также из α -пинена: при пропускании его паров над окислами титана происходит перегруппировка его в камфен; взаимодействием последнего с уксусной кислотой получают борниацетат, который омылением переводят в борнеол; окислением или дегидрированием спирта получают камфору.



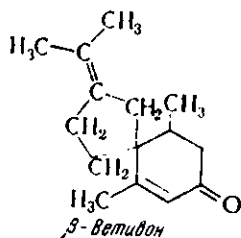
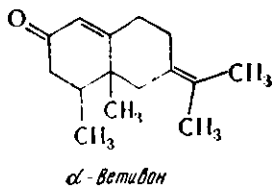
АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

К алициклическим кетонам, широко применяемым в качестве душистых веществ, относятся ветиверкетон, иононы, дигидрожасмон; несколько меньшее применение находит виолон, изовиолон, неролион, ветинон и другие кетоны.

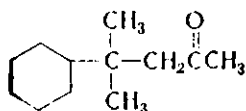
Ветиверкетон

Из корней ветиверовой травы получают эфирное масло, называемое ветиверовым. Благодаря своеобразному, интенсивному запаху ветиверовое масло высоко ценится в парфюмерии, но оно является дефицитным, так как его источник произрастает лишь в тропических странах.

Основными носителями запаха, присущего этому маслу, являются кетоны: α -ветивон и β -ветивон, ценные компоненты многих парфюмерных композиций с запахами дерева, амбры, шипра, мускусов, кроме того, эти кетоны применяются в качестве фиксаторов.



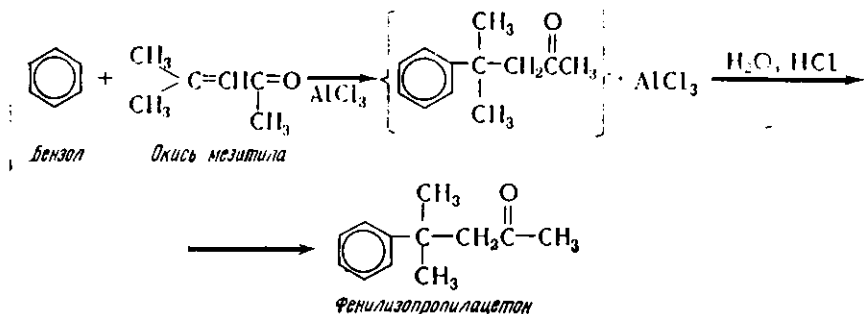
Молекулы ветивонов содержат 15 атомов углерода, имеют двойную связь в циклогексановом кольце, сопряженную с кето-группой, а также изопропенильную группу. Синтетический аналог, запах которого приближается к запаху ветиверового масла, также содержит циклогексановое кольцо, но без двойной связи в нем и углеродной цепи; в отличие от ветивонов у него карбонильная группа находится в боковой цепи. Этот кетон, называемый ветиверкетон (4-метил-4-циклогексилпентанон-2), $C_{12}H_{22}O$. м. м. 182,30,



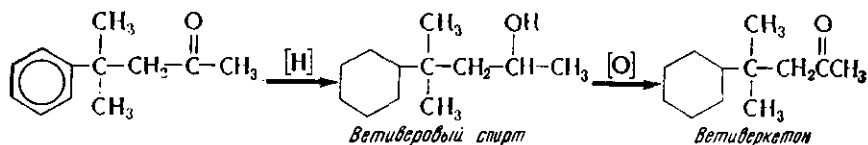
представляет собой прозрачную бесцветную жидкость ($t_{\text{кип}}$ 239—240° С при 0,1013 МПа).

Продукт, выпускаемый промышленностью, содержит около 97% кетона (n_D^{20} 1,469—1,486). Ветиверкетон применяется для составления парфюмерных композиций.

В промышленности ветиверкетон получают из бензола и окиси мезитила — отхода производства аскорбиновой кислоты. Конденсацией бензола с окисью мезитила в присутствии катализатора (хлористого алюминия) получают комплексное соединение, которое разлагают в кислой среде и выделяют фенилпропилацетон.



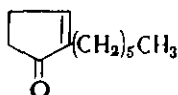
При гидрировании фенилизопропилацетона в присутствии скелетного никеля при температуре 170—180°С и давлении водорода 7,85 МПа получают ветиверовый спирт, который очищают вакуум-перегонкой и подвергают дегидрированию в присутствии медно-хромового окисного катализатора или окислению хромовой смесью с образованием ветиверкетона, который очищают перегонкой в вакууме.



Ветиверовый спирт так же, как и ветиверкетон, имеет название до некоторой степени условное, так как собственно ветиверовые спирты выделяют из ветиверового масла в виде смеси с содержанием спиртов около 80% (n_D^{20} 1,5400—1,5117). Основные компоненты в масле составляют первичный и третичный бициклические сесквитерпеновые спирты общей формулы $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$. Продукт ацетилирования спиртов ветиверового масла называют ветиверилацетатом ($\text{CH}_3\text{COO C}_{15}\text{H}_{23}$), он обладает тонким запахом цветов табака и розы. Ветиверовые спирты и ветиверилацетат широко используют в парфюмерных композициях.

Дигидрожасмон

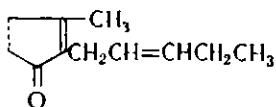
Дигидрожасмон (2-гексилциклопентен-2-он-1), $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$, м. м. 166,25, представляет собой прозрачную, слегка окрашенную



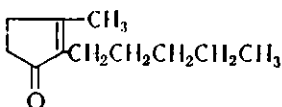
жидкость с цветочным запахом, с оттенком зелени ($t_{\text{кип}}$ 101—102°С при 0,0007 МПа, n_D^{20} 1,478).

Продукт, выпускаемый промышленностью, имеет n_D^{20} 1,467—1,471; он применяется для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметики.

Дигидрожасмон — произвольное, но широко применяемое название 2-гексилциклопентен-2-она-1, изомерного 3-метил-2-пентилциклопентен-2-ону-1; последний и является собственно дигидрожасмоном — продуктом неполного гидрирования жасмона — 3-метил-2-(пентен-2-ил)-циклопентен-2-она-1, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$, м. м. 164,24, $t_{\text{кип}}$ 134—135°С при 0,0016 МПа.



Жасмон



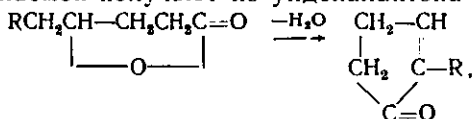
Дигидрожасмон

Жасмон является одним из очень ценных душистых веществ, он входит в состав эфирных масел жасмина, жонкиля, неролиевого и др. Запах жасмона напоминает запах цветов жасмина.

Строение жасмона, впервые выделенного из цветов жасмина в 1899 г., было установлено только в 1933 г.

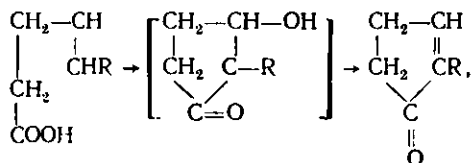
Дигидрожасмон (2-гексилциклопентен-2-он-1), запах которого близок к запаху натурального жасмина, а синтез гораздо проще, является доступным заменителем жасмона.

Дигидрожасмон получают из ундекаלקтона



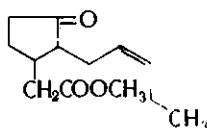
где $\text{R} - \text{C}_6\text{H}_{13}$.

В качестве катализаторов применяют серную, ортофосфорную, полифосфорную кислоты; исходными соединениями служат непредельные кислоты, оксикислоты, эфиры. Таким путем дигидрожасмон получен из ундециленовой кислоты с применением в качестве катализаторов указанных выше кислот, а также катионообменных смол

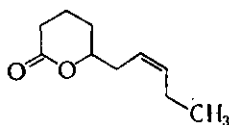


где $\text{R} - \text{C}_6\text{H}_{13}$.

В качестве душистых веществ с запахом жасмина применяются также метилжасмонат, жасминлактон и некоторые алкилциклопентаноны и алкилциклогексаноны.



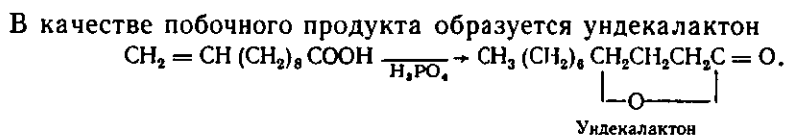
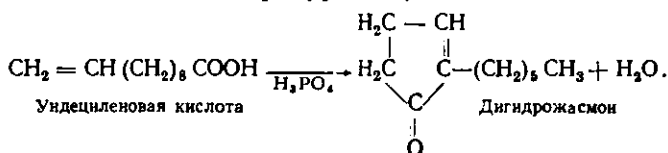
Метилжасмонат



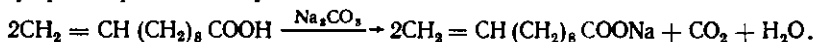
Жасминлактон

В производственных условиях дигидрожасмон получают циклизацией ундециленовой кислоты в присутствии ортофосфорной

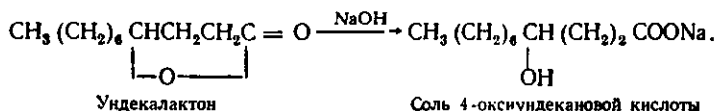
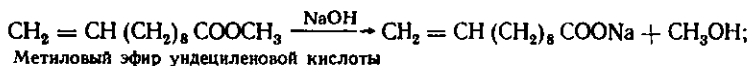
кислоты при температуре 80° С и остаточном давлении 0,007—0,011 МПа с одновременной отгонкой образующейся воды при постепенном повышении температуры в кубе до 250° С



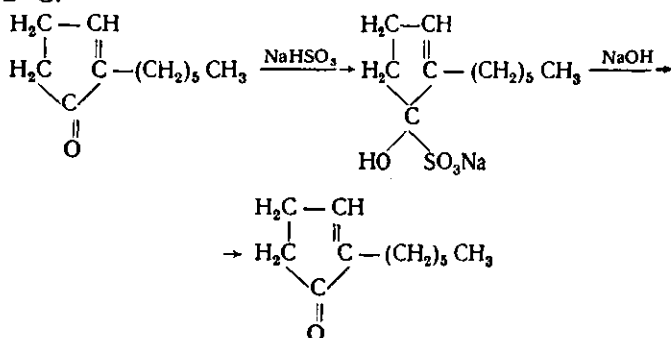
Продукты реакции обрабатывают раствором соды для связывания непрореагировавшей ундециленовой кислоты



После отделения водного раствора соли ундециленовой кислоты реакционную смесь нагревают со щелочью для омыления следов метилового эфира ундециленовой кислоты и ундекалактона

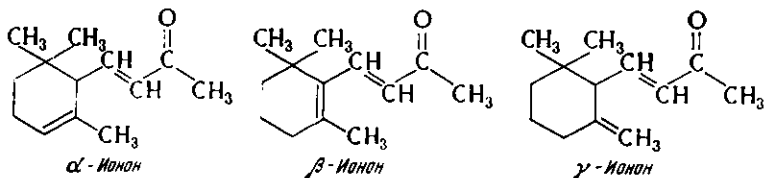


Дегидрожасмон очищают от примесей бисульфитной обработкой, нагревая его с раствором бисульфита натрия при температуре 102° С.



Затем удаляют органические примеси экстракций и разлагают бисульфитное соединение при нагревании до температуры 70° С с раствором едкого натра; выделившийся дигидрожасмон очищают перегонкой в вакууме.

Ионон, $C_{13}H_{20}O$, м. м. 192,29 существует в виде трех изомеров: α -иона, β -иона и γ -иона, различающихся положением одной из двойных связей



Иононы — жидкости, при разбавлении обладающие запахом, напоминающим запах фиалки с различными оттенками.

α -Ионон [1-(2,2,6-триметилциклогексен-5-ил-1)-бутен-1-он-3], $t_{кип}$ 211° С, n_D^{20} 1,49818, обладает сильным цветочным запахом, при разбавлении напоминающим запах фиалки; *цис*-($\pm$)- α -ионон имеет запах кедра; *транс*-($\pm$)- α -ионон имеет запах фиалки.

β -Ионон [1-(2,2,6-триметилциклогексен-1-ил-1)-бутен-1-он-3], $t_{кип}$ 127—128° С при 0,0013 МПа, n_D^{20} 1,5183, имеет запах фиалки, но с более резкой нотой кедра, чем у α -иона.

γ -Ионон [1-(2,2-диметил-6-метиленилциклогексил-1)-бутен-1-он-3], по запаху похож на α -ионон, но тяжелее и острее по характеру. α - и β -Иононы найдены в эфирных маслах.

Выделение отдельных ионов связано с большими трудностями, так как изомеризации подвержены даже чистые производные, и проблема осложнена еще и потому, что иононы существуют в *цис*- и *транс*-формах; кроме того, α - и γ -иононы имеют асимметрический атом углерода и существуют в (+)-, (—)-, а также ($\pm$)-формах.

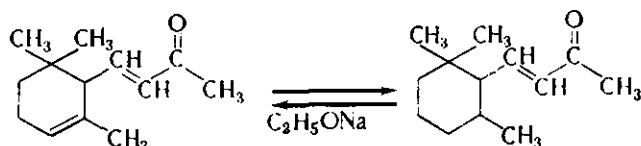
Выпускаемый промышленностью ионон представляет собой смесь α - и β -изомеров с преобладанием α -изомера и содержит около 90% кетона (n_D^{20} 1,4990—1,5040).

Ионон применяется для составления парфюмерных композиций, мыльных отдушек, изготовления пищевых эссенций. β -Ионон применяется в качестве полупродукта в синтезе витамина А.

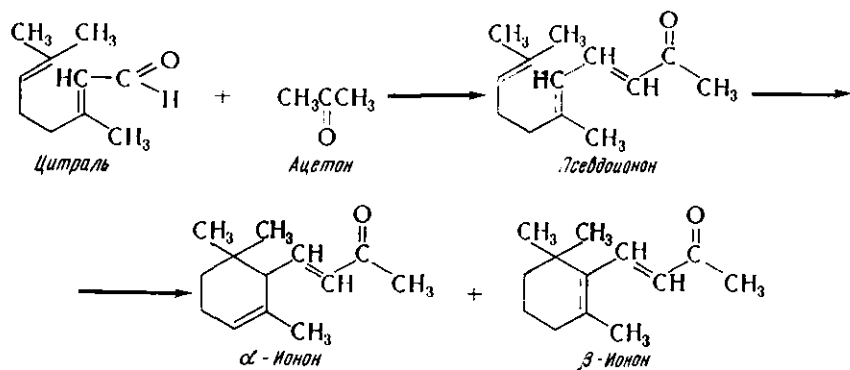
Ионон имеет свойства, характерные для α -, β -непредельных кетонов: при восстановлении его карбонильной группы образуется спирт; гидрирование двойных связей можно осуществить ступенчато. С бисульфитом натрия иононы образуют гидросульфоновые соединения. Эти соединения представляют собой кристаллические вещества, которые могут быть разложены с регенерацией исходных ионов. Гидросульфоновое соединение β -иона, как менее устойчивое, разлагается при обработке острым водяным паром, чаще всего при этом ионон удаляется из реакционной массы отгонкой с паром. Гидросульфоновое соединение α -иона более

устойчиво, и для его разложения необходимы более жесткие условия, например нагревание с раствором карбоната натрия или едкого натра. Растворимость гидросульфоновых соединений α - и β -ионона в растворе поваренной соли различна: соединение α -ионона растворяется хуже. Благодаря этим особенностям возможно довольно полное разделение изомерных α - и β -ионов.

При нагревании α -ионона с этилатом натрия образуется β -ионон и устанавливается равновесие, так как β -ионон в этих же условиях способен превращаться в α -ионон.



Ионон впервые получен в 1893 г. Тиманом конденсацией цитраля с ацетоном с образованием псевдоионона, который подвергался циклизации.



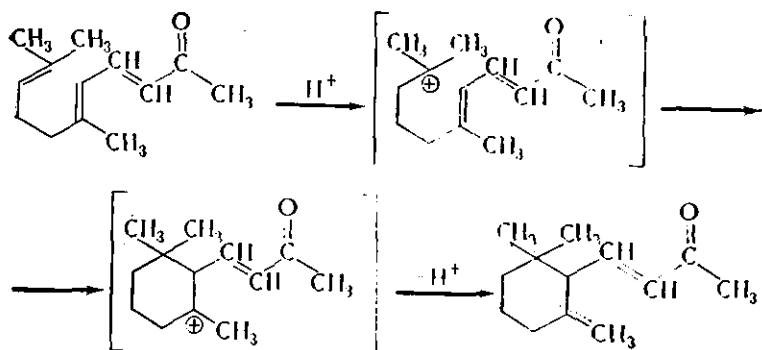
Конденсацию цитраля с ацетоном осуществляют обычно в присутствии водного или водно-спиртового раствора едкого натра; возможно применение твердого едкого натра, фенолята натрия в бензоле и других щелочных агентов. Циклизацию псевдоионона осуществляют в присутствии серной, ортофосфорной и муравьиной кислот, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3 и др.

Применение 60—65%-ной серной кислоты или концентрированной ортофосфорной кислоты приводит к циклизации псевдоионона с преимущественным образованием α -ионона, наиболее ценного для парфюмерии. Большое разбавление серной кислоты замедляет процесс циклизации, в этом случае остается много неизменившегося псевдоионона, получается меньше α - и больше β -ионона. При увеличении концентрации серной кислоты в продуктах циклизации наряду с увеличением содержания α -ионона

наблюдается также значительное количество осмоленных продуктов.

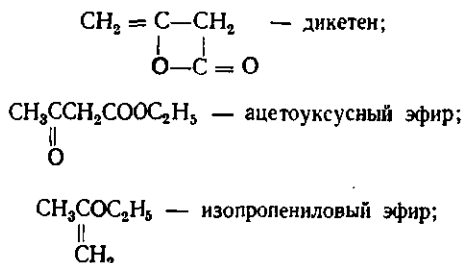
При циклизации псевдоионона в бензоле в присутствии газообразного BF_3 при температуре от 0 до -15°C получается до 96% α -ионона. Преимущественное образование β -ионона имеет место при циклизации псевдоионона в присутствии серной кислоты и полярных растворителей. Структурная направленность реакции циклизации псевдоионона не зависит от его геометрической изомерии. Ионы были получены и при циклизации енольных ацетатов псевдоионов.

Схему циклизации псевдоионона можно представить следующим образом:

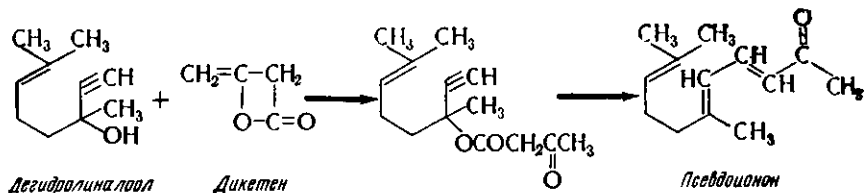


Основными исходными веществами для получения ионона являются цитраль, дегидролиналоол, а также некоторые полупродукты синтеза цитрала из химического сырья (аллен- и диацетаты цитрала и др.).

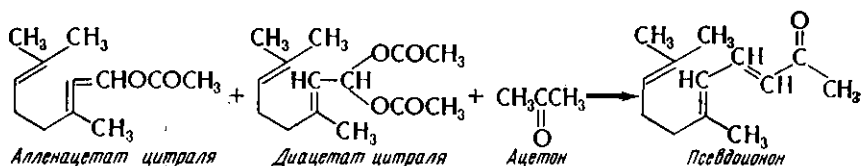
Из цитрала ионон получают конденсацией с ацетоном по приведенной выше схеме. При использовании дегидролиналоола вторым реагентом служит ацетоуксусный эфир, изопропениловый эфир, а также дикетен:



В случае применения дикетена процесс может быть представлен схемой

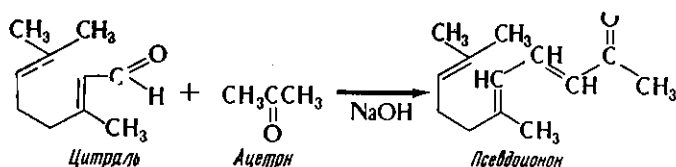


Так как цитраль синтезируют через стадию образования его аллен- и диацетатов, одним из источников сырья для получения псевдоионона служит смесь этих соединений, в результате конденсации которой с ацетоном получают псевдоионон.

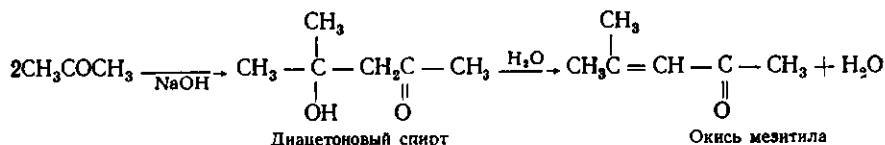


В промышленности ионон получают из цитралья, выделенного из эфирных масел, синтезированного на основе химического сырья или полученного окислением линалоола, содержащегося в кориандровом масле.

При конденсации цитралья и ацетона образуется псевдоионон (6,10-диметилундекатриен-3,5,9-он-2).

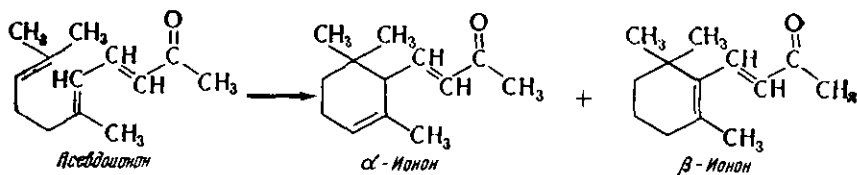


Процесс ведут вначале при температуре около 50° С добавлением к водному раствору едкого натра и ацетона окисленного кориандрового масла, затем температуру постепенно поднимают до 58—60° С. В качестве побочных продуктов образуются диацетоновый спирт и окись мезитила



Процесс заканчивают при содержании остаточного альдегида в продуктах реакции не более 9%. После отделения ацетоново-щелочных вод псевдоионон нейтрализуют уксусной кислотой до

слабокислой реакции, отгоняют ацетон, после чего псевдоионон обогащают, отгоняя воду и так называемые скипидарные фракции. Обогащенный псевдоионон содержит около 70% кетона (n_D^{20} 1,525—1,530). При нагревании псевдоионона в присутствии серной кислоты происходит его циклизация с одновременной изомеризацией с образованием α - и β -ионов по схеме



Изомеризацию и циклизацию псевдоионона в ионон ведут в присутствии 60%-ного раствора серной кислоты при температуре до 38° С. По окончании циклизации толуольный экстракт ионона, промытый от кислоты, после отгонки толуола перегоняют, получая технический ионон — темно-коричневую жидкость с характерным запахом (n_D^{20} 1,509—1,512).

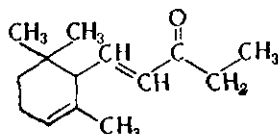
При вакуум-ректификации технического ионона отбирают товарную фракцию (n_D^{20} 1,500—1,504). Из скипидарной фракции, выделенной при вакуум-дистилляции псевдоионона, полученного из окисленного кориандрового масла, выделяют линалоол, который добавляют к кориандровому маслу, идущему на окисление.

Метилионон (Иралия)

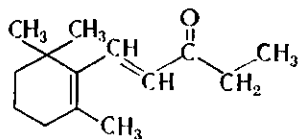
Метилионон, $C_{14}H_{22}O$, м. м. 206,2, существует в виде четырех изомеров: α -метилионона, β -метилионона, *изо*- α -метилионона, *изо*- β -метилионона. Наиболее ценным из всех изомеров является *изо*- α -метилионон, называемый иралией; этот кетон обладает нежным и тонким запахом фиалки, более приятным, чем запах других метилионов, хотя их запах также подобен запаху фиалки. Метилиононы не обнаружены в эфирных маслах.

Ниже приведены структурные формулы и свойства метилионов.

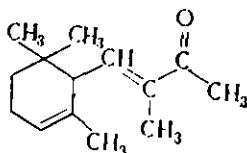
α -Метилионон, $t_{кип}$ 125—126° С при 0,0011 МПа, n_D^{20} 1,5009, запах древесно-фиалковый.



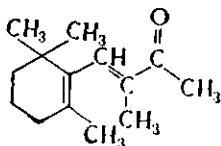
β -Метилинон, $t_{\text{кип}} 133^\circ \text{C}$ при 0,0011 МПа, $n_D^{20} 1,5097$. Запах его напоминает запах кожи и малины.



изо- α -Метилинон, $t_{\text{кип}} 121\text{—}122^\circ \text{C}$, при 0,0011 МПа $n_D^{20} 1,5008$, запах самый тонкий и близкий к фиалке, самый интенсивный из всех метилинонов.



изо- β -Метилинон, $t_{\text{кип}} 124^\circ \text{C}$ при 0,0011 МПа, $n_D^{20} 1,5073$. Запах древесный и ветиверовый,



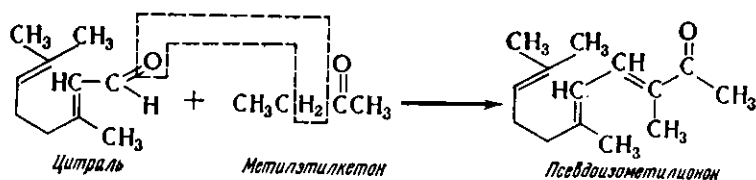
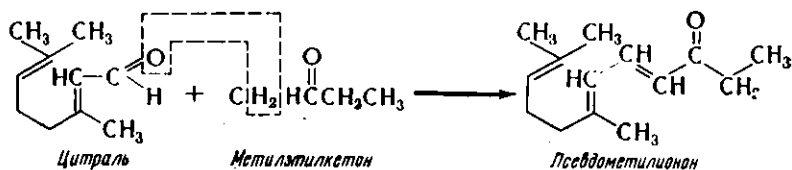
Все метилиноны могут существовать в *цис*- и *транс*-формах, α - и γ -метилиноны имеют асимметрический атом углерода и существуют в (+)-, (—)- и ($\pm$)-формах. Теоретически у метилинонов могут быть 20 различных изомеров, включая оптические, и 8 оптических неактивных ($\pm$)-форм. Все изомеры метилинона различаются по запаху. Так, кроме упоминавшегося выше, отмечается, что запах γ -метилинона похож на запах α -метилинона; ($\pm$)-*цис- α -изо-метилинон* имеет запах фиалкового корня; ($\pm$)-*цис- β -изо-метилинон* — фиалковый, древесный; ($\pm$)-*цис- α -метилинон* — фиалковый, а ($\pm$)-*цис- β -метилинон* — кедровый с оттенком фиалки.

Выпускаемый промышленностью метилинон — прозрачная, бесцветная или светло-желтая жидкость, содержащая смесь α - и β -изомеров ($n_D^{20} 1,5000\text{—}1,5030$), применяется для составления парфюмерных композиций. Иралия, выпускаемая промышленностью, — прозрачная жидкость, содержащая смесь изомеров с преобладанием *изо- α -метилинона* (не менее 55%), $t_{\text{кип}} 121\text{—}123^\circ \text{C}$ при 0,0011 МПа, $n_D^{20} 1,5020\text{—}1,5040$, применяется для составления

парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических изделий. Кроме *изо-α*-метилионона ирاليا содержит *изо-β*-метилионон, *α*-метилионон, *β*-метилионон. Лучшим запахом обладает фракция, выделяемая ректификацией промышленного продукта с относительно более высоким содержанием *изо-α*-метилионона и суммы *α*-изомеров.

Метилиононы так же, как и иононы, получают из цитраля или содержащих его смесей при конденсации с метилэтилкетонем с образованием псевдоизометилиононов с последующей их циклизацией с одновременной изомеризацией.

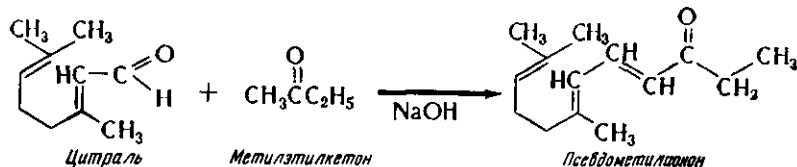
При конденсации цитраля с метилэтилкетонем в зависимости от условий проведения процесса получается либо псевдометилионон, если в реакцию вступает метильная группа, соседняя с карбонильной группой кетона, либо псевдоизометилионон, если в реакцию вступает метиленовая группа кетона.



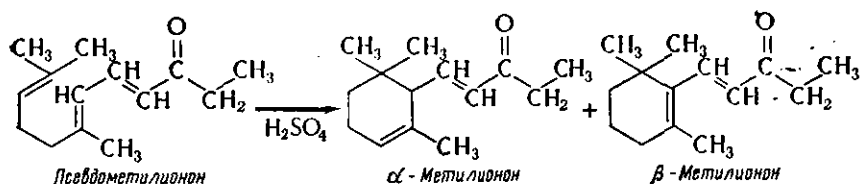
В первом случае в качестве катализатора применяют едкий натр, а во втором — сульфит натрия, а также четвертичные аммониевые основания в среде низших алифатических спиртов.

Метилиононы и ирاليا получают при циклизации соответствующих псевдометилиононов в кислой среде; наиболее высокое содержание *изо-α*-метилионона в иралии получают с применением 75%-ной ортофосфорной или 60%-ной серной кислоты, выход повышается при проведении циклизации в среде толуола. Тщательное освобождение от следов кислот позволяет исключить побочные процессы при вакуум-перегонке метилиононов.

В производственных условиях метилионон получают из «окисленного кориандрового масла» или цитраля. При взаимодействии цитраля с метилэтилкетонем в присутствии щелочи получают псевдометилионон (в условиях аналогичных синтезу псевдоионона).

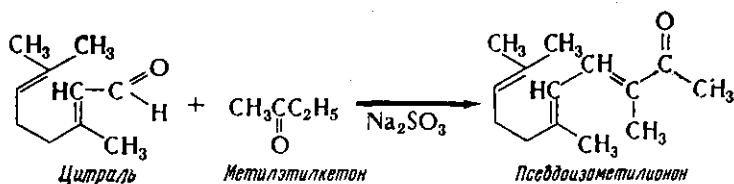


После промывки псевдометилионона отгоняют в вакууме легкокипящие фракции и обогащенный псевдометилионон подвергают циклизации с изомеризацией в присутствии серной кислоты при температуре 28—38° С.

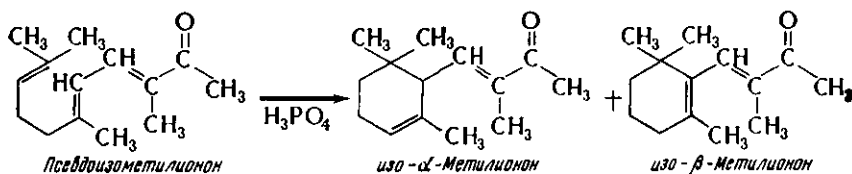


Циклизация псевдометилионона протекает аналогично циклизации псевдоионона. Продукт циклизации промывают раствором поваренной соли, а затем раствором соды, толуол отгоняют с паром и остаток подвергают последовательно двум ректификациям в вакууме.

В производственных условиях иранию получают конденсацией цитраля с метилэтилкетон в водном растворе сульфита натрия



Наряду с основным продуктом — псевдоизометилиононом — образуется в качестве побочного продукта псевдометилионон. Полученный псевдоизометилионон очищают вакуум-перегонкой и ведут в присутствии ортофосфорной кислоты циклизацию, при которой наряду с изо-α-метилиононом и изо-β-метилиононом образуется метилионон

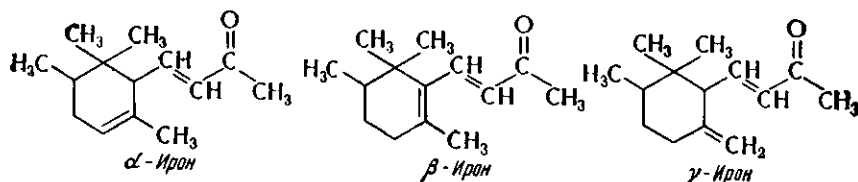


Механизм циклизации псевдометил- и псевдоизометилиононов подобен упомянутому механизму циклизации псевдоионона.

При вакуум-перегонке технического изометилионона получают фракцию иралии, которую после отдувки с паром для удаления примесей снова перегоняют в вакууме, затем промывают раствором щелочи, соевым раствором и после фильтрации получают парфюмерный продукт.

Ирон

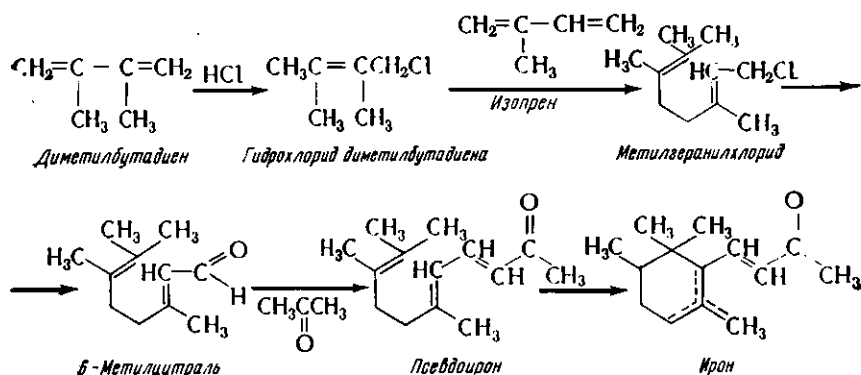
Ирон, $C_{14}H_{22}O$, м. м. 206, 32, существует в виде трех изомеров: α -, β -, γ -иранов.



Изомерные ироны, аналогично иононам, различаются положением одной из двойных связей. β -Ирон имеет две геометрические (цис- и транс-) формы, α - и γ -ироны — по 4 формы.

Ирон — бесцветная жидкость, в разбавленном виде обладает запахом фиалки. В природе ирон найден в получаемом из корней ириса эфирном масле, в котором содержится около 75% γ -ирана, 25% α -ирана и следы β -ирана. Смесь иронов имеет $t_{\text{кип}}$ 144° С при 0,0021 МПа, n_D^{20} 1,5011. Парфюмерный ирон, выпускаемый промышленностью, представляет собой смесь 6-метил- α -ионона и 6-метил- β -ионона, содержит 95—98% кетонов, имеет n_D^{20} 1,5010—1,5030, применяется для приготовления искусственного ирисового масла.

В производственных условиях ирон получают из диметилбутадиена и изопрена. Диметилбутадиен гидрохлорируют с образованием гидрохлорида диметилбутадиена.

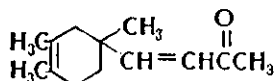


Теломеризацией гидрохлорида диметилбутадиена с изопреном получают метилгеранилхлорид, который взаимодействием с уротропином преобразуют в 6-метилцитраль. Из 6-метилцитралья конденсацией его с ацетоном в щелочной среде получают псевдоиرون, циклизацией которого получают ирон. После нейтрализации и промывки толуольного экстракта ирона отгоняют толуол и технический ирон очищают перегонкой в вакууме.

6-Метилцитраль, необходимый для синтеза ирона, можно также получать из диметилбутадиена ацетона и ацетилена по схеме, аналогичной схеме синтеза цитралья.

Виолон

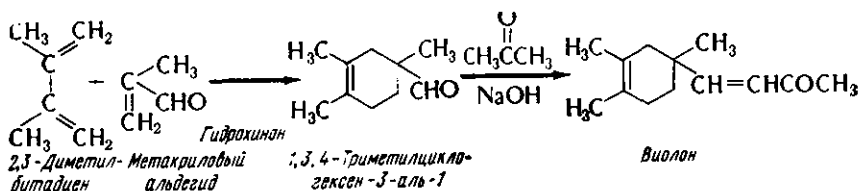
Виолон [1,3,4-триметил-1-(3'-оксобутен-1'-ил)-циклогексен-3], $C_{13}H_{20}O$, м. м. 193,29, представляет собой бесцветную жидкость с



сильным цветочным запахом, имеющим оттенок ионона, $t_{кип}$ 102—107° С при 0,0003 МПа.

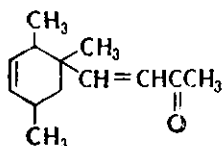
Выпускаемый промышленностью продукт содержит не менее 98% кетона, n_D^{20} 1,4970 — 1,4985, применяется при составлении парфюмерных композиций и отдушек для мыла.

Виолон получают конденсацией метакрилового альдегида с 2,3-диметилбутадиеном с образованием 1,3,4-триметилциклогексен-3-аль-1, конденсация последнего с ацетоном ведет к образованию целевого продукта.

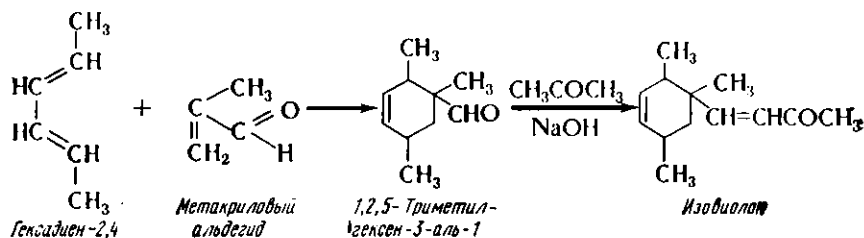


Изовиолон

Изовиолон [1,2,5-триметил-1-(3'-оксобутен-1'-ил)-циклогексен-3], $C_{13}H_{20}O$, м. м. 192,29, представляет собой бесцветную или желтоватую жидкость, $t_{кип}$ 95—104° С при 0,00013 МПа. Выпускаемый промышленностью продукт содержит кетона около 95%,



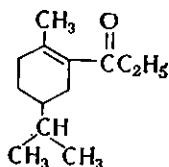
n_D^{20} 1,4960—1,4982, обладает древесно-ирисовым запахом, получается конденсацией метакрилового альдегида с гексадиеном-2,4 с последующей конденсацией продукта реакции с ацетоном



Изовиолон применяется для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла.

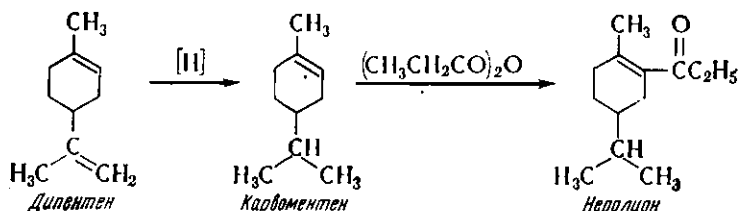
Неролион

Неролион [1-(пара-ментен-6-ил)-пропанон-1], «нерон».



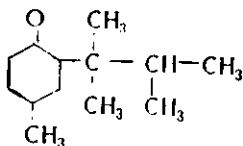
$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$, м. м. 194,31, жидкость, n_D^{20} 1,472—1,475, обладает цветочным запахом, напоминающим запах неролиевого масла, применяется для составления парфюмерных композиций и отдушек для туалетного мыла и косметических изделий.

Неролион получают из дипентена, который гидрируют до карвоментена, последний ацилируют пропионовым ангидридом, после нейтрализации технический продукт очищают перегонкой в вакууме



Ветинон

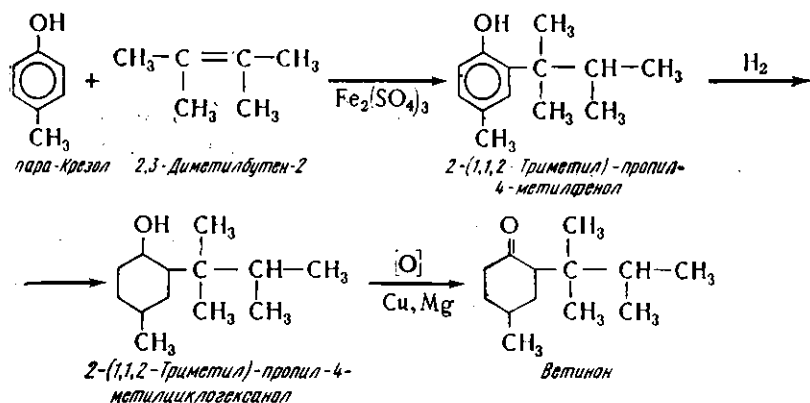
Ветинон [2-(1,1,2-триметилпропил)-4-метилциклогексанон, 2-изогексил-4-метилциклогексанон], $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$, м. м. 196,32, бесцветная жидкость с древесно-ирисовым, ветиверо-нонанным запахом.



$t_{\text{кип}}$ 102—103° С при 0,0007 МПа, содержит не менее 93% кетона, n_D^{20} 1,4686—1,4690, применяется для составления парфюмерных композиций.

Ветинон получают взаимодействием *пара*-крезола с 2,3-диметилбутеном-2 (тетраметилэтиленом) в присутствии сульфата трехвалентного железа или крезолата алюминия, хлористого цинка, трехфтористого бора в уксусной кислоте, катализатора ЕВ-1-Ц, катионита КУ-23 и др. При этом вначале образуется 2-(1,1,2-триметилпропил)-4-метилфенол, гидрированием которого в присутствии скелетного никеля при 170—190° С и давлении 10,8—11,8 МПа получают 2-(1,1,2-триметилпропил)-4-метилциклогексанол — ветинол.

Окислением последнего хромовой смесью или каталитическим дегидрированием в присутствии медно-магниевого катализатора получают ветинон



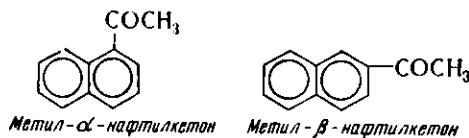
Кроме ветинона интересными парфюмерными запахами обладают некоторые другие циклогексаноны, например «ирилон», 4-(1,1,2-триметилпропил)-2-метилциклогексанон, запах его напоминает запах ветинона.

АРОМАТИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

К ароматическим кетонам, применяемым в качестве душистых веществ, относятся метилнафтилкетон, ацетиланизол и другие.

Метилнафтилкетон

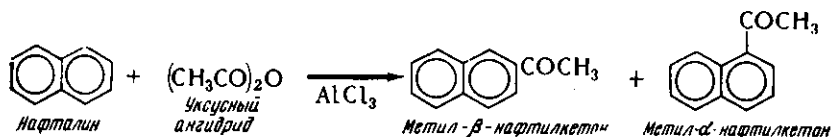
Метилнафтилкетон, $C_{12}H_{10}O$, м. м. 170,20, известен в виде двух изомерных кетонов: метил- α -нафтилкетона и метил- β -нафтилкетона.



Метил- α -нафтилкетон — кристаллический продукт ($t_{пл}$ $34^{\circ}C$) со слабым запахом цветов апельсинового дерева; метил- β -нафтилкетон — кристаллы ($t_{пл}$ $56^{\circ}C$), которые обладают аналогичным запахом.

Метил- β -нафтилкетон, выпускаемый промышленностью, — кристаллическое вещество белого цвета ($t_{пл}$ $53—57^{\circ}C$), обладает в разбавленном состоянии запахом цветов апельсинового дерева, применяется для составления парфюмерных композиций и мыльных отдушек.

Метил- β -нафтилкетон получают ацелированием нафталина уксусным ангидридом в присутствии хлористого алюминия

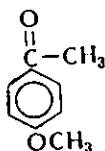


Одновременно образуется метил- α -нафтилкетон. Из смеси кетонов метил- β -нафтилкетон выделяют вакуум-перегонкой и последующей перекристаллизацией.

Метилнафтилкетон получают также действием на нафталин хлористого ацетила или другого ацелирующего средства.

Ацетиланизол

Ацетиланизол (*пара*-метоксиацетофенон, *пара*-ацетиланизол),



$C_9H_{10}O_2$, м. м. 150,17, — кристаллическое вещество с запахом, напоминающим запах цветов гелиотропа и боярышника, $t_{пл}$ 36—37°С, $t_{кип}$ 263°С, n_D^{20} 1,5546.

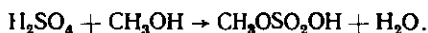
Продукт, выпускаемый промышленностью, имеет температуру плавления 34—36°С, применяется для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла. Он имеет ряд торговых названий: «обепинон», «мимозал», «кратаэгон» и др. Продукт отличается значительной устойчивостью в мыле.

В промышленности ацетиланизол получают исходя из фенола через стадию образования анизола.

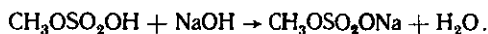
Анизол (метоксибензол), C_7H_8O , м. м. 108,3 — бесцветная жидкость с приятным ароматическим запахом, $t_{кип}$ 155°С, n_D^{20} 1,5170.

Продукт, выпускаемый промышленностью, представляет собой прозрачную желтоватую жидкость, он не должен содержать фенола; при 150°С должно перегоняться не менее 96% вещества.

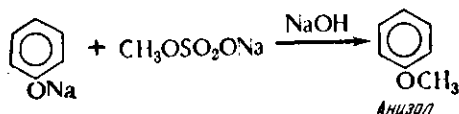
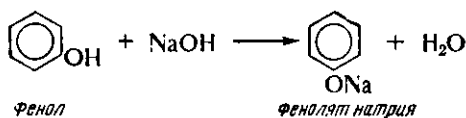
В производственных условиях анизол получают взаимодействием фенолята натрия с натриевой солью метилсерной кислоты



Метилсерная
кислота

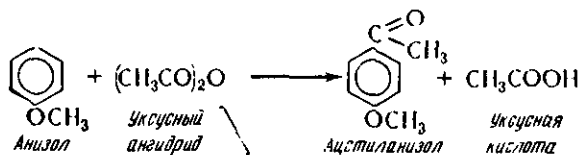


Натриевая соль
метилсерной
кислоты



Метилсерную кислоту получают взаимодействием метанола с олеумом или серной кислотой при температуре не выше 30°С, затем полученную метилсерную кислоту приливают к раствору едкого натра, добавляют фенол и отгоняют метанол до температуры 92°С, после чего отгоняют анизол. Перегнанный анизол промывают от фенола раствором едкого натра и от щелочи — раствором поваренной соли, отсушивают от влаги добавлением кальцинированной соды.

Ацетилирование анизола ведут уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств хлорного железа (возможно применение в качестве катализаторов процесса хлористого алюминия или асканита) при температуре 102—104°С

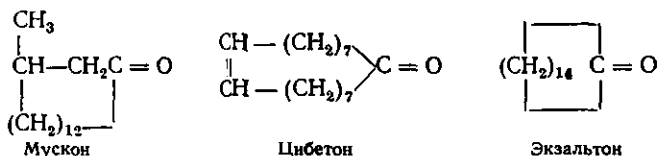


По окончании процесса разлагают горячей водой избыточный уксусный ангидрид, обогащают технический ацетиланизол, отгоняя фракцию анизола, затем перегоняют остаток в вакууме, отбирая фракцию с температурой застывания 28—36° С. Перегонанный ацетиланизол промывают раствором щелочи при 20—22° С и после отделения раствора сушат при температуре 25—27° С.

МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

К природным продуктам, обладающим запахом мускуса, относится цивет, извлекаемый из желез внутренней секреции африканской циветовой кошки, а также мускус, содержащийся в железах самца мускусной кабарги, вида, обитающего в горах Центральной Азии. Из желез луизианской ондатры, обитающей в Северной Америке, также выделяются натуральные продукты с запахом мускуса. Эти продукты благодаря присущему им ценному запаху мускуса, начиная с давних времен и до настоящего времени, ценились очень высоко.

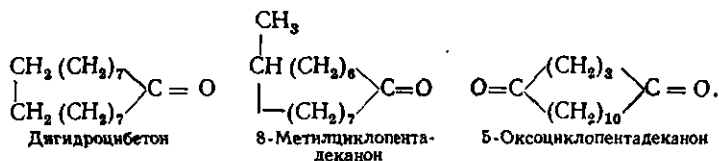
В 1906 г. Вальбаум выделил из натурального мускуса кетон, получивший название «мускон», а в 1912 г. Зак выделил из цивета кетон, названный «цибетом». В 1926 г. Ружичкой было установлено строение этих кетонов, являющихся основными носителями запаха мускуса и цивета. Позднее эти кетоны были синтезированы наряду с кетоном (циклопентадеканом), названным экзальтоном. Этот кетон, не найденный в природных продуктах, обладает самым сильным мускусным запахом из всех известных макроциклических кетонов



Особенностью строения соединений этого вида является наличие макроциклической структуры, образованной из замкнутого кольца метиленовых групп в сочетании с функциональной (карбонильной) группой.

Мускусным запахом обладают макроциклические кетоны, имеющие в цикле 14—18 атомов углерода, при дальнейшем увеличении их числа наблюдается ослабление и исчезновение запаха. Особенно тонким запахом мускуса обладают макроциклические кетоны

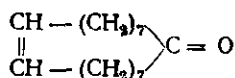
с 15—17 атомами углерода. Продукт гидрирования цибетона (дигидроцибетон, циклогептадеканон) почти не отличается по запаху от исходного цибетона



Запах метилзамещенных кетонов мало отличается от запаха соответствующих кетонов, не содержащих метильных групп, это было отмечено при сравнении запаха цикlopентадеканона и 8-метилциклопентадеканона. Введение второй карбонильной группы приводит к ослаблению запаха или его исчезновению; исключение составляет 5-оксоциклопентадеканон, который по запаху равен мускону.

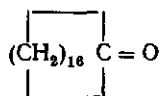
В парфюмерных изделиях применяются цикlopентадеканон, ($\pm$)-мускон, цибетон, а также мускус «цвет-кетон», получаемый окислением макроциклических карбинолов, выделенных из секретов желез луизианской ондатры. Кроме того, находят применение ненасыщенные циклические кетоны, получаемые из соответствующих циклополиметилена — 1,2-кеталей.

Цибетон (циклопентадецен-9-он), $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}$, м. м. 250,41, бесцветное



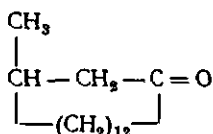
кристаллическое вещество с тонким, приятным запахом мускуса, $t_{\text{пл}} 32,5^\circ \text{C}$, $t_{\text{кип}} 158\text{—}160^\circ \text{C}$ при 0,0003 МПа, $n_D^{33} 1,4830$.

При гидрировании цибетон образует дигидроцибетон. Дигидроцибетон (циклопентадеканон), $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}$, м. м. 252,41,



кристаллическое вещество с запахом мускуса с приятным оттенком, $t_{\text{пл}} 56^\circ \text{C}$.

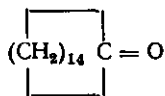
Мускон (3-метилциклопентадеканон), $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$, м. м. 238,40,



бесцветная густая жидкость, $t_{\text{кип}} 130^\circ\text{C}$ при 0,0003 МПа, $n_D^{17} 1,4802$, обладает мягким, приятным сильным запахом мускуса; мускон оптически активен, $[\alpha]_D^{17} - 13,01^\circ$.

Мускон выделяют из желез самца мускусной кабарги отгонкой с водяным паром.

Экзальтон (циклопентадеканон), $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$, м. м. 224,37 — бесцвет-



ные кристаллы ($t_{\text{пл}} 63^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 120^\circ\text{C}$ при 0,00004 МПа) с сильным запахом мускуса.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Получение ионона

Синтез псевдоионона и его изомеризация. Для проведения процесса используют колбу, снабженную мешалкой, термометром, водяной баней, холодильником, паровиком, алонжем, вакуумными приемниками.

К 1,55 массовой части ацетона и 0,12 массовой части 45%-ного раствора едкого натра при перемешивании и температуре 50°C постепенно приливают 1 массовую часть «окисленного кориандрового масла» или 0,5 массовой части цитраля, затем органический слой нейтрализуют 0,02 массовыми частями 50%-ного раствора уксусной кислоты до pH 5, отгоняют избыточный ацетон, промывают продукт 1,0 массовой частью 10%-ного раствора поваренной соли. От органической части отгоняют с водяным паром при 80°C и остаточном давлении 0,013 МПа легкокипящие примеси до $n_D^{20} 1,500$. Отделенный от водной части псевдоионон приливают к 0,61 массовой части 55%-ного раствора серной кислоты и 0,61 массовой части толуола, поддерживая температуру $25-28^\circ\text{C}$; добавляют воду, перемешивают, отделяют органический слой и нейтрализуют его 0,2 массовой части 15%-ного раствора кальцинированной соды, промывают 1 массовой частью 10%-ного раствора поваренной соли и отгоняют толуол.

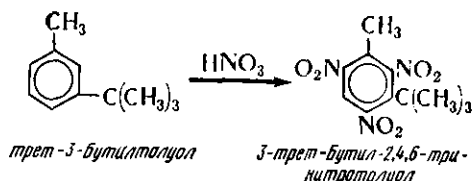
Вакуум-ректификация. Для проведения процесса используют колбу, снабженную термометром, капилляром, ректификационной колонной 4—5 Т. Т., дефлегматором, холодильником, алонжем и вакуумными приемниками.

Технический ионон ректифицируют с флегмовым числом 3—4, отбирая начальные фракции без флегмы, отбирают основную фракцию при $120-125^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 0,0017—0,0020 МПа, эту фракцию подвергают повторной ректификации, отбирая фракцию с $n_D^{20} 1,499-1,504$ при $t_{\text{кип}} 125-135^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 0,002 МПа.

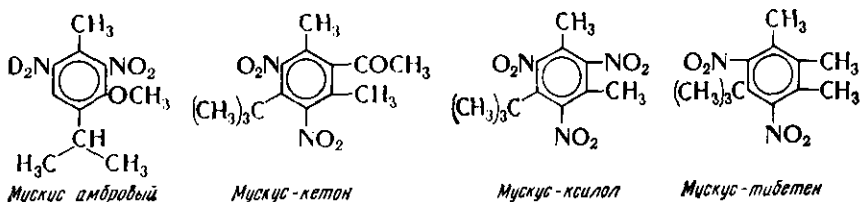
АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ЗАПАХОМ МУСКУСА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В 1891 г. Бауром было впервые синтезировано соединение ароматического ряда — 3-*трет*-бутил-2,4,6-тринитротолуол. Это вещество обладало мускусным запахом. Под названием «мускус Баура» оно некоторое время выпускалось промышленностью методом, имеющим в основе нитрование третичного 3-бутилтолуола азотной кислотой



Несколько позднее были синтезированы 1-метил-4-третично-бутил-3-метокси-2,6-динитробензол, получивший название «мускус амбровый»; 1,3-диметил-5-третично-бутил-2-ацетил-4,6-динитробензол — «мускус-кетон»; 2,4,6-тринитро-1,3-диметил-5-*трет*-бутилбензол — «мускус-ксилол»; 2,6-динитро-3,4,5-триметил-1-*трет*-бутилбензол — «мускус тибетен» и другие ароматические соединения, содержащие в ароматическом ядре нитрогруппы. Эти и подобные соединения, обладающие запахом мускуса, обычно называют нитромускусами. Следует отметить, что ни один из них не найден в природных продуктах. Мускус амбровый, мускус-кетон, мускус-ксилол, «мускус тибетен» выпускаются промышленностью в количествах, значительно превышающих выпуск других соединений, обладающих мускусным запахом.

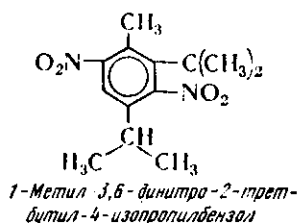
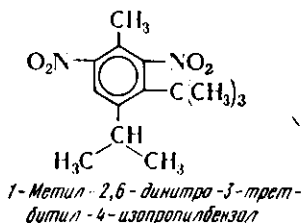


Среди нитромускусов известны соединения, содержащие три, две и одну нитрогруппы, кроме которых в состав молекулы входят метильные группы, *трет*-бутильная группа, метокси-, алкокси-, ацетоксигруппы.

В зависимости от взаимного расположения этих групп, а также от наличия в молекуле алкильных и алкоксигрупп с различным

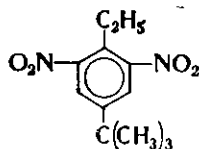
числом и расположением атомов углерода изменяется сила и направление запаха нитромускусов. Наиболее интересным и сильным запахом обладают ароматические соединения, содержащие две нитрогруппы.

К динитромускусам относятся мускус амбровый, мускус-кетон, «мускус-тибетен», мускус-цимол, представляющий собой смесь 1-метил-2,6-динитро-3-*трет*-бутил-4-изопропилбензола и 1-метил-3,6-динитро-2-*трет*-бутил-4-изопропилбензола, кристаллическое вещество ($t_{пл} = 132^{\circ} \text{C}$).



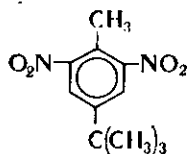
Мускус-цимол получен в 1932 г. Барбье бутилированием *пара*-цимола и последующим нитрованием продукта алкилирования.

Запахом мускуса обладает такое динитропроизводное, как 1-этил-2,6-динитро-4-*трет*-бутилбензол.

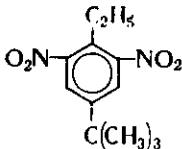


1-Этил-2,6-динитро-4-*трет*-бутилбензол

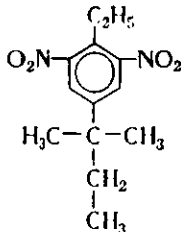
У нитромускусов замена метильной группы, связанной с ароматическим ядром, на атом водорода не ведет к изменению характера запаха. Замена группы CH_3 на C_2H_5 не меняет характер мускусного запаха, только несколько его усиливает; при введении радикала с большим числом атомов углерода сила запаха уменьшается. Наиболее сильным запахом мускуса обладают динитропроизводные бензола, в молекуле которого имеются и другие полярные группы. Запах мускуса свойствен соединениям, у которых алкоксигруппа находится в *орто*-положении по отношению к третичной алкильной группе. При замене третичной бутильной группы на вторичную бутильную группу, *трет*-гексильную, гептильную группы запах мускуса исчезает, а при замене на вторичную амильную группу не меняется. Сила запаха уменьшается, если ацетильная и *трет*-бутильная группы расположены в *орто*-положении, как это имеет место у 1,3-динитро-5-ацетил-6-*трет*-бутил-2,4-диметилбензола



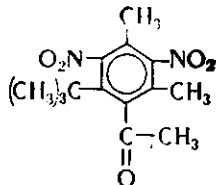
Средний запах



Сильный запах



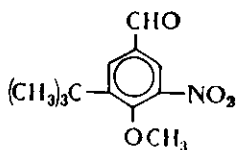
Средний запах



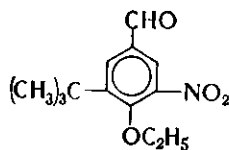
1,3-Динитро-5-ацетил-6-трет-бутил-2,4-диметилбензол

К тринитромускусам относится мускус Баура, мускус-кислол. Как уже отмечалось выше, в сравнении с динитромускусами тринитромускусы имеют менее интересные парфюмерные качества, а выпуск их в промышленности в настоящее время осуществляется в небольших масштабах.

Мононитросоединения также могут обладать запахами мускусного направления. К таким веществам относятся 3-нитро-4-метокси-5-трет-бутилбензальдегид, а также 3-нитро-4-этокси-5-трет-бутилбензальдегид.

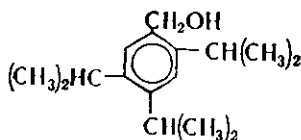


3-Нитро-4-метокси-5-трет-бутилбензальдегид



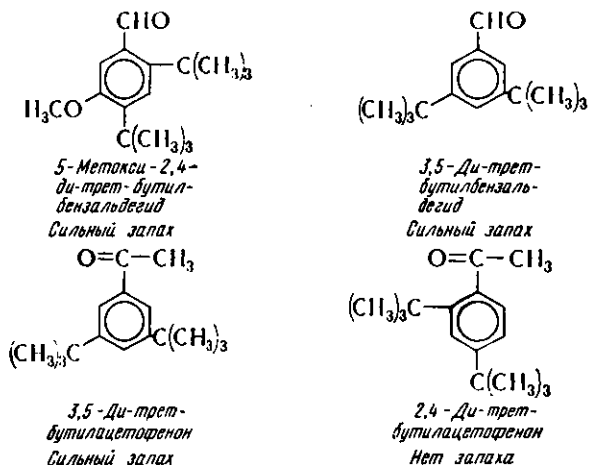
3-Нитро-4-этокси-5-трет-бутилбензальдегид

Кроме ароматических соединений, содержащих нитрогруппы, известны соединения, не имеющие ни одной нитрогруппы, но обладающие запахом мускуса. Подобные соединения содержат одну или несколько третично-бутильных групп или изопропильных групп, а также полярную группу ($-\text{CHO}$ и др.) при атоме углерода, соседнем с углеродом, связанным с трет-бутильной группой. Примером таких соединений могут служить синтезированные В. М. Родионовым с сотрудниками триизопропиловые спирты, обладающие запахом мускуса; один из них (2,4,5-триизопропилбензиловый спирт) выпускается промышленностью в качестве душистого вещества



2,4,5-Триизопропилбензиловый спирт

Тринизопропилбензальдегид, выпускаемый под названием «амбриол», имеет запах мускуса и также не содержит нитрогрупп. 5-Метокси-2,4-ди-*трет*-бутилбензальдегид, 3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегид, 3,5-ди-*трет*-бутилацетофенон имеют мускусный запах. У кетонов при перемещении карбонильной группы в ядре или в боковую цепь запах исчезает, как это имеет место у 2,4-ди-*трет*-бутилацетофенона.

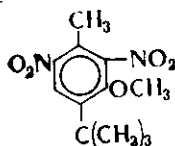


Нитромускусы имеют большое значение для парфюмерной промышленности, как многотоннажные, недорогие и доступные вещества с мускусным запахом, широко применяемые при составлении парфюмерных композиций, а также средств для ароматизации мыла и косметических изделий.

Применение и синтез нитромускусов является ярким примером замены натуральных душистых веществ с ценным запахом мускуса на синтетические душистые вещества, отсутствующие в природных продуктах. Кроме создания мускусной ноты в изделиях нитромускусы способствуют увеличению стойкости запаха парфюмерных композиций, что обуславливается фиксирующей способностью, свойственной этим ценным душистым веществам.

Мускус амбровый

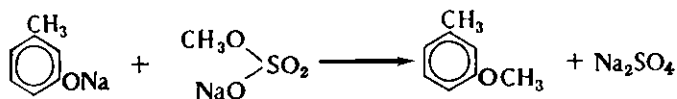
Мускус амбровый (мускус амбретт, 1-метил-4-*трет*-бутил-3-



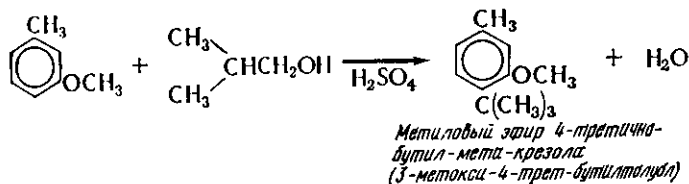
Мочевину регенерируют, отгоняя воду и проводя кристаллизацию при охлаждении остатка; после отделения от маточного раствора фильтрацией мочевины вновь используют для выделения *мета*-крезола.

Получение метилового эфира *мета*-крезола может быть осуществлено действием метиловых эфиров ароматических сульфокислот, а также метилсерной кислоты на крезолат натрия. Применение метилсерной кислоты в данном синтезе наиболее удобно. Метилсерная кислота получается при взаимодействии метанола с олеумом (см. синтез анизол).

мета-Крезол в избытке натриевой щелочи вначале образует крезолат натрия, взаимодействием которого с метилсернокислым натрием получают метиловый эфир *мета*-крезола, представляющий собой бесцветную жидкость ($t_{\text{кип}} 177^\circ \text{C}$; $n_D^{20} 1,5128$)

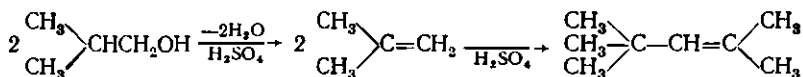


Введение третичной бутильной группы в молекулу метилового эфира *мета*-крезола осуществляют взаимодействием эфира с изобутиловым спиртом в присутствии серной кислоты при температуре около 100°C по схеме

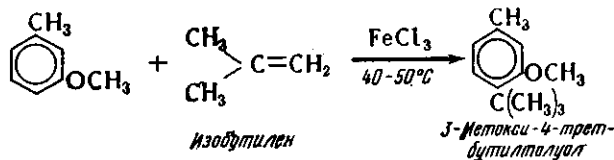


Реакция алкилирования протекает одновременно с реакцией изомеризации, так что в бензольное ядро вступает не исходный изобутильный, а *трет*-бутильный радикал, причем положение, в которое этот радикал вступает, определяется заместителями, уже имеющимися в ядре, характером радикала и, в некоторой степени, применяемым катализатором.

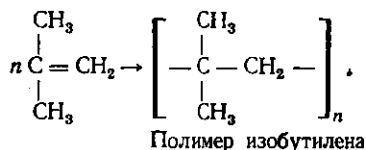
В качестве побочного продукта образуется диизобутилен



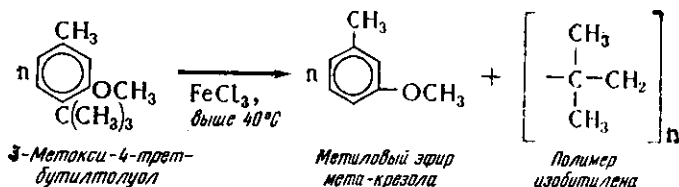
Более экономичным и технологичным способом является осуществленный в производстве процесс алкилирования метилового эфира *мета*-крезола изобутиленом в присутствии хлорного железа.



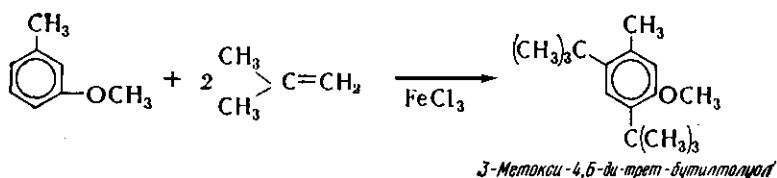
В этом случае увеличивается выход и сокращается количество отходов производства. В качестве побочного продукта образуется полимер изобутилена.



Такой полимер получается и в результате частичного термического разложения метилового эфира 3-метокси-4-трет-бутилтолуола



Другим побочным продуктом является 3-метокси-4,6-ди-трет-бутилтолуол, который получается при взаимодействии метилового эфира *мета-крезола* с двумя молекулами изобутилена.



Алкилирование метилового эфира *мета-крезола* изобутиленом или изобутиловым спиртом является типичной реакцией электрофильного замещения: в подобных реакциях бензольное кольцо служит источником электронов для электрофильных реагентов. Реакционная способность при электрофильном замещении в ароматическом ряду зависит от тенденции заместителя, уже имеющегося в ядре, отдавать или оттягивать электроны. Группа, отдающая электроны, активирует кольцо, а группа, оттягивающая электроны, дезактивирует кольцо. Первая группа направляет замещение

в *орто*- или *пара*-положение, так как она активирует эти положения больше, чем *мета*-положение кольца.

Вторая, дезактивирующая, группа, оттягивая электроны, дезактивирует все положения в кольце и направляет замещение в *мета*-положение потому, что она дезактивирует *орто*- и *пара*-положения в большей степени, чем *мета*-положение. Таким образом, любая группа, связанная с бензольным кольцом, влияет на реакционную способность, определяя ориентацию вступающего заместителя. Активирующие группы называют ориентантами: в зависимости от того, в какое положение они ориентируют вступающий заместитель, их называют *орто*-, *пара*- и *мета*-ориентантами.

Как уже указывалось, *орто*- и *пара*-ориентанты, отдавая электроны, активируют бензольное кольцо. К ним относятся $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NR}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_3$ и др.

мета-Ориентанты, оттягивая электроны, дезактивируют бензольное кольцо. К ним относятся $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$ и др.

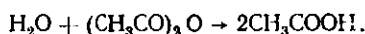
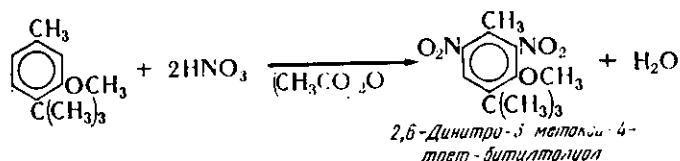
При алкилировании метилового эфира *мета*-крезола, содержащего метильную и метоксигруппы, оттягивающие электроны, активируются *орто*- и *пара*-положения, в которых и происходит замещение.

Метилловый эфир 4-*трет*-бутил-*мета*-крезола представляет собой кристаллическое вещество, $t_{\text{заст}} 23-24^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 226,9^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,5064$.

Введение нитрогруппы в молекулу метилового эфира 4-*трет*-бутил-*мета*-крезола осуществляется действием смеси азотной кислоты и уксусного ангидрида при температуре $-10 \div +2^\circ\text{C}$. К охлажденному до -5°C уксусному ангидриду приливают азотную кислоту и к этой смеси, называемой в производстве «нитрующей смесью», постепенно добавляют смесь метилового эфира 4-*трет*-бутил-*мета*-крезола с уксусным ангидридом.

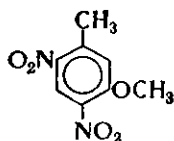
Процесс нитрования осуществляют в определенных температурных пределах во избежание образования побочных продуктов и обеспечения безопасного проведения процесса.

Нитрование происходит по следующей схеме:

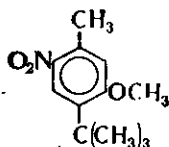


Уксусный ангидрид вступает в реакцию с образующейся при нитровании водой, при этом получается уксусная кислота. Процесс нитрования при увеличении температуры или изменении соотношения реагентов может сопровождаться сильным выделением окис-

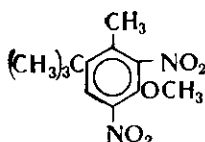
лов азота. В качестве побочных продуктов при нитровании образуется ряд соединений.



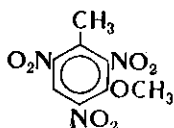
4,6-Динитро-3-метакситолуол, т.пл. 101°C ,
называемый в производстве „иголками“



Метилловый эфир 6-нитро-3-tert-бутил-4-метакрезола



Изомер мускуса амбрового 2,4-динитро-3-метокси-6-tert-бутилтолуол

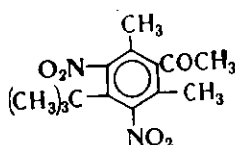


2,4,6-Тринитро-3-метакситолуол, так
называемый мускол

Эти примеси ухудшают качество мускуса амбрового, поэтому требуется его тщательная очистка. По окончании процесса нитрования продукты реакции сливают в холодную воду, после отделения водного слоя нитропродукт обрабатывают дибутиловым эфиром при температуре около 28°C и отделяют кристаллические «иголки», затем расплавляют с дибутиловым эфиром и переводят в раствор «мусколы». После кристаллизации из изопропилового и затем этилового спирта и сушки получают парфюмерный мускус амбровый.

Мускус-кетон

Мускус-кетон (1,3-диметил-5-третично-бутил-2-ацетил-4,6-динит-

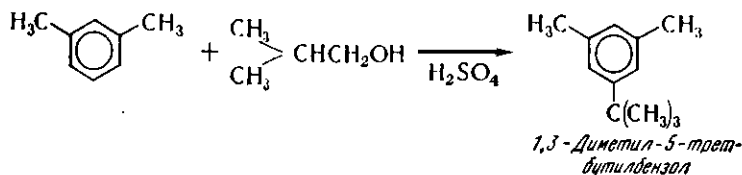


ро-бензол; 3,5-динитро-2,6-диметил-4-третично-бутилацетофенон), $C_{14}H_{18}O_3N_2$, м. м. 294,3, представляет собой кристаллическое вещество светло-желтого цвета с запахом, напоминающим запах натурального мускуса ($t_{пл}$ 137°С). Формула мускуса-кетона была установлена А. Е. Чичибабиным в 1932 г.

Мускус-кетон, выпускаемый промышленностью, представляет собой светло-желтые кристаллы ($t_{пл}$ 131—131,5°С), применяется для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла.

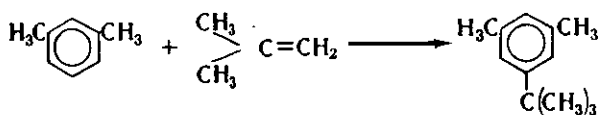
Исходным сырьем для производства мускуса-кетона служит *мета*-ксилол — жидкость ($t_{кип}$ 139,1°С). *мета*-Ксилол из смеси с *орто*-ксилолом ($t_{кип}$ 144,4°С) и *пара*-ксилолом ($t_{кип}$ 138,3°С) может быть выделен методом, предложенным Н. М. Кижнером и основанным на различной устойчивости сульфокислот изомерных ксилолов к нагреванию с водой.

Бутирование *мета*-ксилола изобутиловым спиртом в присутствии серной кислоты ведет к получению 1,3-диметил-5-*трет*-бутилбензола.



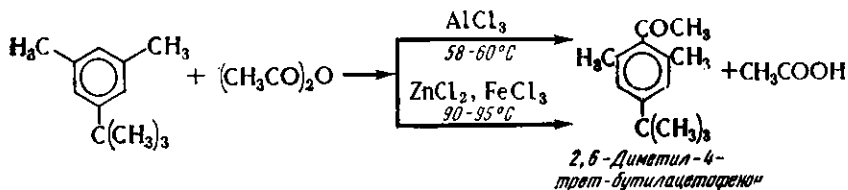
Процесс ведут при температуре 50—54°С, по окончании алкилирования отделяют серную кислоту и полученный 1,3-диметил-5-*трет*-бутилбензол очищают перегонкой в вакууме.

Более технологичен метод алкилирования *мета*-ксилола изобутиленом, в этом случае в качестве катализатора применяют продукт взаимодействия *мета*-ксилола и хлористого алюминия, который после отделения от продуктов алкилирования используют повторно



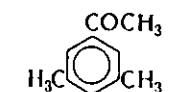
Очищенный перегонкой в вакууме 1,3-диметил-5-*трет*-бутилбензол имеет $t_{кип}$ 85—90°С при 0,0016—0,0019 МПа.

Получение 2,6-диметил-4-*трет*-бутилацетофенона ведут взаимодействием 1,3-диметил-5-*трет*-бутилбензола с уксусным ангидридом в присутствии AlCl_3 , FeCl_3 или ZnCl_2

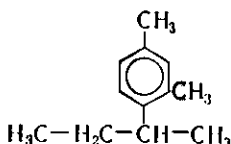


Температура реакции с применением хлористого алюминия равна 58—60°С, хлорного железа или хлористого цинка 90—95°С.

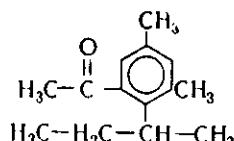
В качестве побочных продуктов при ацилировании образуются *мета*-ксилол, 3,5-диметилацетофенон, 1,3-диметил-4-втор-бутилбензол, 2-втор-бутил-3,5-диметилацетофенон



3,5-Диметилацетофенон



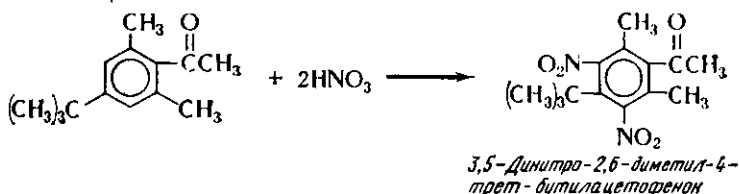
1,3-Диметил-4-втор-бутилбензол



2-втор-бутил-3,5-диметилацетофенон

По окончании ацилирования разлагают катализатор водой и продукт ацилирования, промытый водой, перегоняют в вакууме. Полученный 2,6-диметил-4-трет-бутилацетофенон имеет $t_{\text{пл}}$ 42—43°С, для удобства дальнейшей работы его измельчают.

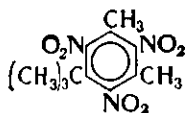
Получение 3,5-динитро-2,6-диметил-4-трет-бутилацетофенона ведут нитрованием 2,6-диметил-4-трет-бутилацетофенона азотной кислотой



Для проведения нитрования к азотной кислоте, охлажденной до —8÷—10°С добавляют 2,6-диметил-4-трет-бутилацетофенон при температуре —5÷—8°С, по окончании нитрования промывают нитропродукт водой и очищают мускус-кетон последовательно перекристаллизацией из изопропилового и этилового спиртов. После сушки получают парфюмерный продукт.

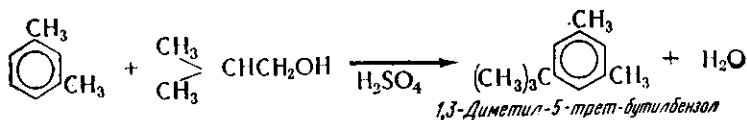
Мускус-ксилол

Мускус-ксилол (2,4,6-тринитро-1,3-диметил-5-трет-бутилбензол), $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$, м. м. 297,26, кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}}$ 112—114,5°С), обладает характерным мускусным запахом, но

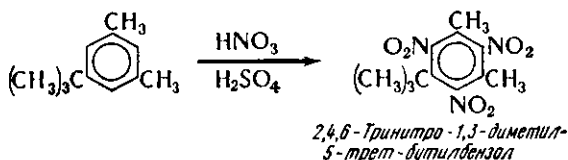


не имеет приятного оттенка, свойственного запаху мускуса амбрового, поэтому он ценится несколько ниже и реже используется при составлении парфюмерных композиций, а в основном находит применение в составе отдушек для туалетного мыла.

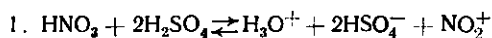
Мускус-ксилол получается из *мета*-ксилола, который вначале алкилируют изобутиловым спиртом в присутствии серной кислоты аналогично тому, как этот процесс ведут при получении 1,3-диметил-5-*трет*-бутилбензола в синтезе мускуса-кетона.



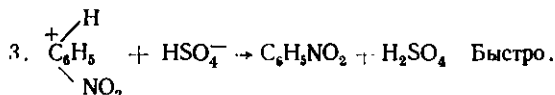
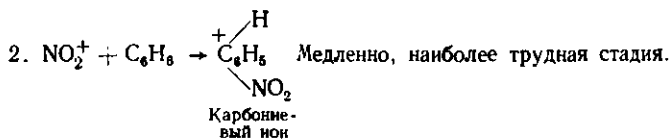
Затем 1,3-диметил-5-*трет*-бутилбензол нитруют с применением нитрующей смеси, состоящей из азотной и серной кислот.



Механизм нитрования включает последовательно идущие реакции:



Нитроний-ион



При взаимодействии азотной и серной кислот образуется нитроний-ион NO_2^+ — электрофильная частица, атакующая затем бензольное кольцо. В результате этой атаки образуется ковалент-

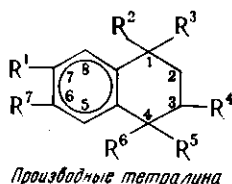
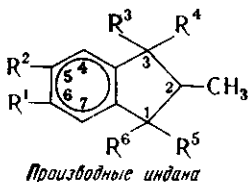
ная связь между одним из атомов углерода бензольного кольца и атомом азота нитроний-иона. При этом имеет место образование карбониевого иона, который, взаимодействуя с HSO_4^- , образует продукт нитрования.

Следует отметить, что процесс нитрования сопровождается выделением окислов азота. Последние в особенно большом количестве выделяются в связи с интенсивным протеканием побочных процессов, из которых наиболее характерны процессы окисления; именно они сопровождаются выделением большого количества окислов азота, имеющих красно-бурю, коричневатую окраску.

Полученный нитропродукт промывают, перекристаллизовывают сначала из органических растворителей и затем из этилового спирта.

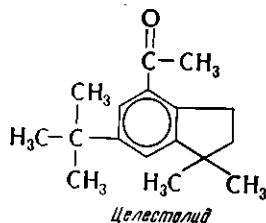
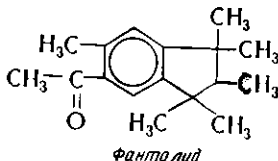
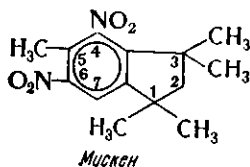
Производные индана и тетралина

Запахом мускуса обладают некоторые производные индана и тетралина

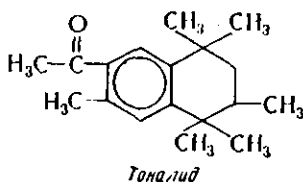
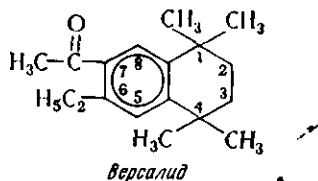


Эти вещества устойчивы к действию света и щелочей, поэтому они применяются не только при составлении парфюмерных композиций, но также отдушек для мыла.

Производные индана, имеющие запах мускуса, называют индановыми мускусными душистыми веществами. К ним относятся выпускаемые за рубежом «мускен» (4,6-динитро-1,1,3,3,5-пентаметилян) «фантолид» (1,1,2,3,3,5-гексаметил-6-ацетилиндан), а также «целестолид» (1,1-диметил-4-ацетил-6-трет-бутилиндан).



Из производных тетралина, обладающих мускусным запахом, за рубежом нашли применение и выпускаются промышленностью «версалид» (7-ацетил-1,1,4,4-тетраметил-6-этил-1,2,3,4-тетрагидронафталин) и «тоналид» (7-ацетил-1,1,3,4,4,6-гексаметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин).



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Получение мускуса амбрового

Бутирование метилового эфира мета-крезола. Для проведения процесса используют колбу с мешалкой, термометром, обратным холодильником, масляной баней.

К 5,0 массовым частям 60%-ного раствора серной кислоты добавляют 0,56 массовой части изобутилового спирта и 1 массовую часть метилового эфира *мета*-крезола, нагревают при перемешивании и температуре 100° С, после охлаждения и отстаивания отделяют кислый слой. Полученный эфир промывают 0,3 массовыми частями 10%-ного содового раствора, затем 0,5 массовой частью 10%-ного солевого раствора, ректифицируют в вакууме, отбирая товарную фракцию метилового эфира *трет*-бутил-*мета*-крезола при 130–140° С и остаточном давлении 0,0027 МПа.

Нитрование метилового эфира трет-бутил-мета-крезола. Для проведения процесса используют колбу с термометром, мешалкой, обратным холодильником, баней для охлаждения до минусовой температуры, водяной баней, системой для выведения окислов азота после обратного холодильника в вентиляционное устройство вытяжного шкафа.

Предварительно готовят смесь из 1 массовой части метилового эфира *трет*-бутил-*мета*-крезола с уксусным ангидридом по массе (4:1), затем готовят нитрующую смесь из 1,51 массовой части уксусного ангидрида, охлажденного до –5° С, приливая к нему 1,36 массовой части концентрированной азотной кислоты, нитрующую смесь охлаждают до –8° С и в течение 3–5 ч приливают к ней смесь метилового эфира *трет*-бутил-*мета*-крезола и уксусного ангидрида, после чего нагревают массу до 20° С (60 мин), 40° С (50 мин) и 50° С, выдерживают 1 ч и спускают массу в колбу с охлажденной водой при температуре не выше 30° С. Нитропродукт в кристаллическом, а затем в расплавленном состоянии промывают водой.

Выделение технического мускуса амбрового из промытого нитропродукта и получение парфюмерного продукта. Для проведения процесса используют колбу с мешалкой, обратным холодильником, термометром, водяной баней для нагревания и охлаждения, воронку Бюхнера, склянку Бунзена, сушильный шкаф.

1 массовую часть нитропродукта нагревают в колбе с 2,0 массовыми частями дибутилового эфира до 28° С и на воронке Бюхнера отфильтровывают кристаллические «иголки». Затем охлаждают, отделяют маточник, содержащий «мускол», перекристаллизовывают из дибутилового эфира в соотношении 1:2 по массе и получают технический мускус.

1 массовую часть технического мускуса перекристаллизовывают из 1 массовой части изопропилового спирта с добавлением 0,01 массовой части активированного угля, для чего нагревают мускус со спиртом при 73—75° С до растворения мускуса, охлаждают до 40° С и отфильтровывают мускус после первой кристаллизации на воронке Бюхнера, промывая его 1 массовой частью спирта. В таких же условиях перекристаллизовывают мускус, полученный при первой кристаллизации, из этилового спирта. Полученный после второй кристаллизации мускус сушат в сушильном шкафу при температуре 70—80° С.

Глава 10

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА ГРУППЫ ИНДОЛА

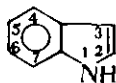
К душистым веществам относятся такие гетероциклические соединения азота, как индол и скатол. В неразбавленном состоянии они имеют весьма неприятный запах и лишь в очень сильном разведении приобретают цветочный запах.

Индол обнаружен в ряде эфирных масел, но содержание его в них невелико. Скатол обнаружен в небольшом количестве в цветке — секреторных выделениях цветовой кошки. Индол и скатол образуются в процессе пищеварения в кишечнике человека. Наиболее доступным из этих соединений является индол. Он представляет собой бициклическое соединение, включающее два конденсированных цикла — бензольный и пиррольный, последний состоит из пяти звеньев, одним из которых является азот. Скатол отличается от индола наличием метильной группы. В парфюмерных композициях индол и скатол применяются в очень малых дозах, сотых и даже тысячных долях процента от общей массы композиции, в связи с тем что при увеличении содержания этих веществ наблюдается не только изменение запаха в худшую сторону, но также имеет место изменение цвета парфюмерных изделий, содержащих альдегиды, которые при взаимодействии с индолом быстро темнеют.

Тем не менее добавление индола и скатола в парфюмерные композиции делает запах духов и одеколонов более интересным, а, кроме того, оба эти соединения обладают фиксирующими свойствами.

Индол

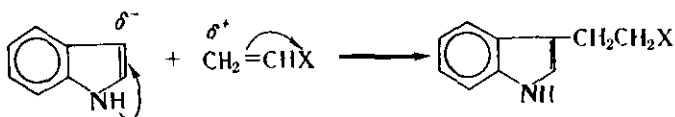
Индол (2,3-бензопиррол), C_8H_7N , м. м. 117,14, представляет собой бесцветные кристаллы ($t_{пл}$ 52—53° С и $t_{кип}$ 253—254° С),



при хранении индола наблюдается усиление неприятного запаха.

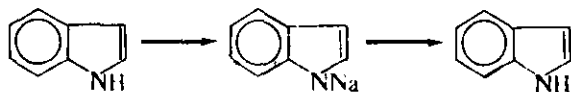
Индол, выпускаемый промышленностью, представляет собой бесцветные кристаллы ($t_{пл}$ 51—52° С), в сильном разбавлении обладающие запахом, напоминающим запах жасмина; применяется для составления парфюмерных композиций.

Индол имеет химические свойства, близкие к свойствам ароматических соединений; так как свободная пара электронов у атома азота сопряжена с π -электронами бензольного кольца, а также пиррольного ядра, индол не обладает основными свойствами. Проявление слабых кислотных свойств индола подтверждается образованием индолилнатрия при взаимодействии индола с натрием в жидком аммиаке. Индол склонен к реакциям электрофильного замещения, причем заместитель вступает преимущественно в положение 3. Такая ориентация соответствует распределению электронной плотности в молекуле

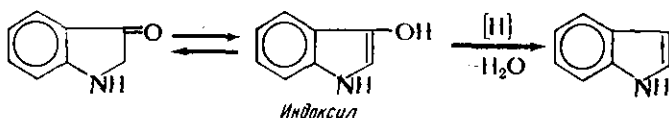


Индол содержится в каменноугольной смоле, откуда его выделяют через индолнатрий или индолкалий, он также содержится в масле цветов жасмина (до 3%), эфирном масле цветов апельсина, неролиевом масле.

В промышленности индол выделяют из каменноугольной смолы, где его содержится 2—3%, через кристаллическое натриевое производное, которое легко разлагается с выделением индола



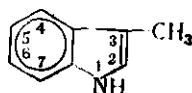
Другим способом получения индола в промышленности служит восстановление индоксила — промежуточного продукта в синтезе индиго; индоксил существует в виде двух таутомерных форм



В промышленности душистых веществ индол получают вакуум-перегонкой и перекристаллизацией технического индола.

Скатол

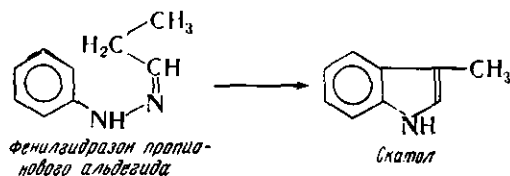
Скатол (3-метилиндол, β -метилиндол), C_9H_9N , м.м. 131,17, представляет собой бесцветные кристаллы ($t_{пл} 95^\circ C$, $t_{крип} 265^\circ C$), растворим в воде и ряде органических растворителей



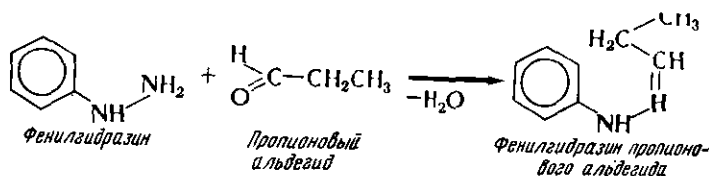
Скатол проявляет как слабоосновные, так и слабокислые свойства.

Так же, как и индол, скатол содержится в каменноугольной смоле, но в меньших количествах. В парфюмерных композициях скатол применяется в очень больших разведениях, главным образом играя роль фиксатора.

Скатол может быть получен по реакции Фишера, заключающейся в нагревании фенолгидразонов альдегидов или кетонов с хлористым цинком или серной кислотой. А. Е. Арбузовым в качестве катализатора этой реакции предложена хлорная медь. При нагревании фенолгидразона пропионового альдегида отщепляется молекула аммиака и образуется скатол



В свою очередь фенолгидразон пропионового альдегида может быть получен взаимодействием фенолгидразона и пропионового альдегида с отщеплением молекулы воды



В связи со сложностью промышленных методов получения скатол применяется в качестве душистого вещества в сравнительно небольших количествах.

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА ИЗ ТЕРПЕНОФЕНОЛОВ

Терпеноциклогексано́лы и терпеноциклогексано́ны — трициклические соединения, представляющие собой кислородсодержащие производные циклогексана и бициклических терпенов. Некоторые из них обладают ценными запахами, напоминающими запах натурального мускуса, кедрового и санталового дерева, свежей зелени и др.

Наиболее интересные из этих душистых веществ были синтезированы В. Н. Беловым и Л. А. Хейфицем с сотрудниками. Благодаря ценным парфюмерным качествам выпуск этих соединений был очень быстро освоен отечественной промышленностью, и они нашли широкое применение в качестве душистых веществ.

К наиболее важным терпеноциклогексано́лам относятся санталидол, кедрол, норинол; к терпеноциклогексано́нам — мустерон, вератон и др.

Эти душистые вещества, введенные в композиции, успешно заменяют ряд натуральных продуктов, таких, как дорогостоящие мускусы, санталовое и другие эфирные масла.

Терпеноциклогексано́лы получают из терпенов и фенолов через стадию образования терпенофенолов. Терпеноциклогексано́ны получают из терпеноциклогексано́лов.

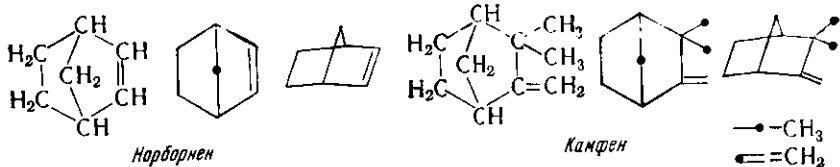
Терпенофено́лы не обладают интересными запахами, они представляют собой смеси изомеров и используются для синтеза терпенофенолов без разделения на отдельные вещества.

Синтезы душистых веществ из терпенофенолов получили широкое распространение в промышленности благодаря доступности исходного сырья, простоте и удобству методов. К настоящему времени синтезировано довольно большое количество терпенофенолов и на их основе терпеноциклогексано́лов и терпеноциклогексано́нов, многие из которых обладают интересными парфюмерными свойствами.

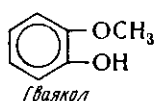
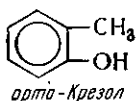
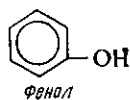
Для получения терпенофенолов фенолы алкилируют терпенами в присутствии катализаторов кислотного характера, таких, как трехфтористый бор, минеральные кислоты, ионообменные смолы, феноляты алюминия, галогениды металлов, арилсульфокислоты, активированные алюмосиликаты.

Чаще всего одним из компонентов служит камфен, выпускаемый лесохимической промышленностью при переработке скипидара (изомеризацией пинена в присутствии некоторых катализаторов), а также норборнен*, получаемый конденсацией дициклопентадиена с этиленом.

* Норборнен является структурным аналогом камфена, борнена и подобных бициклических терпенов, о чем говорит и его тривиальное название: нор-борнен, т. е. борнен без трех метильных групп.

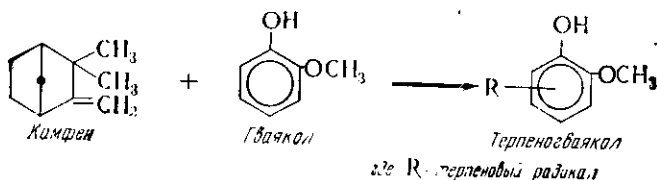
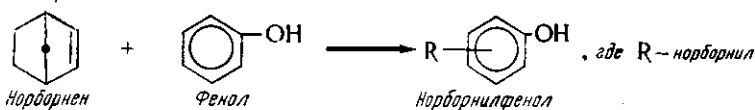


Вторым компонентом при построении молекулы терпенофенолов служат фенол, орто-крезол, гваякол и др.

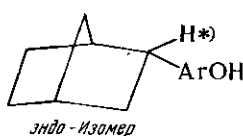
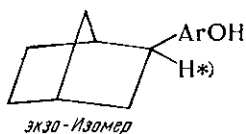


Из норборнена и фенола в промышленности получают норинол, из норборнена и орто-крезола — вератон, из камфена и орто-крезола — мустерон и кедрол, а из камфена и гваякола — санталидол.

Алкилирование фенолов идет в орто- мета- и пара-положения по отношению к гидроксилу, поэтому в схемах синтеза положение введенного радикала чаще всего не указывается, например:



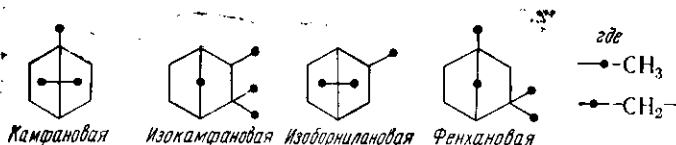
Независимо от положения терпенового заместителя в фенольном ядре (орто-, мета- или пара-) образующиеся терпенофенолы являются экзо-изомерами, т. е. оксигерильный радикал в них расположен по одну сторону со средним звеном (мостиком) бициклического терпенового радикала. Эндо-Терпенофенолы в продуктах алкилирования не обнаружены (приставка «экзо-» означает наружу, «эндо-» внутрь).



В результате алкилирования фенолов терпенами образуются вязкие жидкости сложного состава, они медленно кристаллизуются при хранении.

На основании различной способности терпенофенолов образовывать феноляты при взаимодействии со щелочами разработан способ разделения изомерных терпенофенолов. При обработке терпенофенолов раствором щелочи в органических растворителях *орто*-терпенофенолы, не образовавшие фенолятов, остаются в растворителе, а образовавшиеся феноляты *мета*- и *пара*-изомеров могут либо выпасть в виде осадка, либо раствориться в щелочи.

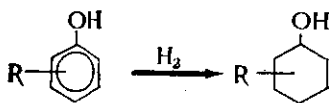
Посредством деструктивного озонлиза или окислительным расщеплением раствором перманганата калия удалось доказать не только расположение терпеновых заместителей, но и установить их строение. Оказалось, что в связи с возможностью скелетных перегруппировок камфена может образоваться несколько терпенофенолов с различной структурой терпенового заместителя: камфановой, изокамфановой, изоборнилановой и фенхановой.



В каждом случае фенольный остаток может быть связан с третичным или вторичным атомом углерода терпенового радикала. У норборнилфенолов возможна единственная структура заместителя



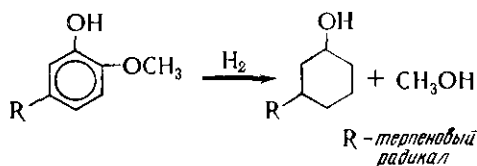
Полученные терпенофенолы в присутствии катализаторов, удобных для гидрирования бензольного кольца в циклогексановое, например скелетного никеля, гидрируются до терпеноциклогексанолов



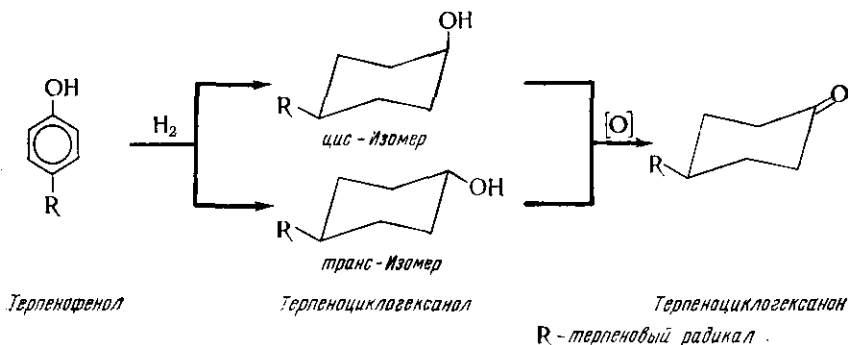
В сравнении с исходными терпенофенолами продукты их гидрирования — терпеноциклогексанолы — отличаются большей сложностью состава. Дополнительно к различиям в строении терпенового радикала и в его положении относительно функциональной группы наличие циклогексанового кольца вызывает появление изомеров, отличающихся аксиальным или экваториальным положени-

ем заместителей (см. выше). Гидроксильная и метильная группы могут быть в обоих этих положениях, а более крупный терпеновый радикал — только в экваториальном положении.

При каталитическом гидрировании продукта конденсации камфена и гваякола одновременно с гидрогенизацией бензольного кольца происходит гидрогенолиз метоксигруппы, поэтому главным продуктом реакции является терпеноциклогексанол, а не метокси-терпеноциклогексанол.



При окислении терпеноциклогексанолов, например, хромовой смесью получают терпеноциклогексаноны. Так как карбонильная группа кетонов в этом случае приобретает однозначное пространственное положение, число возможных изомеров в сравнении с исходными терпеноциклогексанолами уменьшается вдвое.



У кетонов в сравнении с терпеноциклогексанолами наблюдается усиление запаха, зачастую с изменением его направления. Строение терпеноциклогексанонов влияет на силу их запаха, которая зависит от числа углеродных атомов в молекуле и расположения заместителей. Наиболее интересный запах свойствен терпеноциклогексанонам с числом атомов углерода от 13 до 18.

Изменение величины кетонного кольца оказывает существенное влияние не только на направление, но и на силу запаха. Соединениям этого класса с шестичленным циклом свойствен слабый запах свежей зелени; при переходе к пятичленному циклу запах усиливается и становится ментольно-камфорным.

Влияние на запах терпеноциклогексанонов оказывает также терпеновый радикал. Замена изоборнильного радикала на норбор-

нильный приводит к изменению запаха от мускусно-древесного к более легкому и свежему.

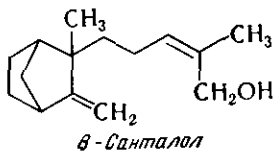
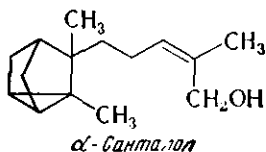
У норборнилциклогексанонов положение норборнильного радикала по отношению к функциональной группе в первую очередь влияет не на силу, а на характер запаха. Норборнилциклогексаноны с заместителем в положении 2 по отношению к карбонильной группе обладают запахом свежей зелени. Изменение положения остатка на 3 или 4 вызывает появление запаха мускуса, в случае введения в кольцо еще одной метильной группы запах, свойственный каждому из этих соединений, усиливается, а введение второй метильной группы снижает силу запаха, и он становится более тонким. Если в молекулу 2-норборнилциклогексанола ввести *гем*-диметильную группу в положение 4, запах свежей зелени заменяется фруктовым запахом с ананасным оттенком.

Терпеноциклогексаноны имеют ряд общих особенностей, свойственных соединениям, обладающим так же, как и они, мускусным запахом.

Они имеют циклическую структуру с общим числом атомов углерода 13—18; в состав их молекулы входит полярная группа, а также алкильный заместитель, иногда разветвленный. При нагревании запах этих соединений усиливается.

Санталидол

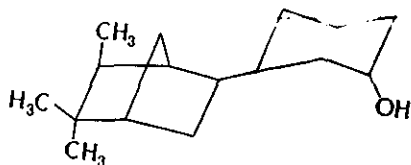
Одним из интересных и своеобразных запахов, издавна привлекающим внимание парфюмеров, обладает масло санталового дерева, содержащее α - и β -санталолы, являющиеся основными носителями его ценного аромата



Синтез санталолов довольно сложен и неприемлем для промышленного производства, поэтому был предпринят ряд попыток синтеза веществ, обладающих запахом санталового дерева, но имеющих другое строение молекулы, которое позволяет получить их более простыми методами.

В 1956 г. В. Н. Беловым, Л. А. Хейфицем с сотрудниками осуществлен и внедрен в отечественной промышленности способ получения душистого вещества, обладающего санталовым запахом. Это вещество, представляющее собой смесь терпеноциклогексанонов, получило название «сантилидол».

Санталидол, $C_{16}H_{26}O_2$, м. м. 252,38,

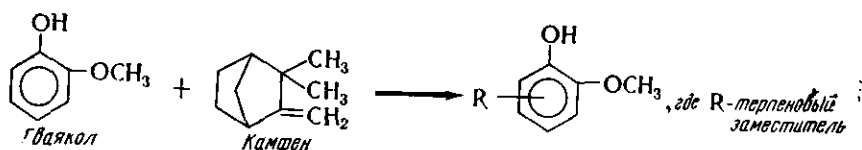


очень вязкая, слегка желтоватая жидкость, обладающая стойким запахом санталового направления n_D^{20} 1,5060 — 1,5070.

Основным носителем запаха санталидола является 3-цис-экзо-изокамфилциклогексанол. Санталидол хорошо сочетается с запахами компонентов цветочного и фантазийного направления, благодаря чему он применяется в значительных количествах для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла.

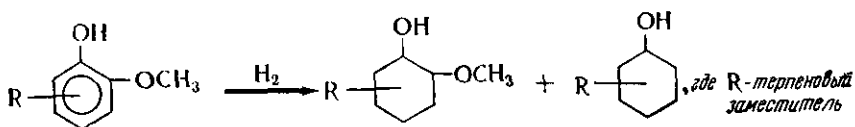
Санталидол является основным компонентом искусственного санталового масла, летучесть которого близка к летучести натурального санталового масла. Обладая значительной химической устойчивостью и малой летучестью, санталидол является хорошим фиксатором и увеличивает стойкость парфюмерных композиций.

Санталидол синтезирован алкилированием гваякола камфеном в присутствии эфира трехфтористого бора, асканита, *пара*-толуолсульфокислоты, катионообменной смолы КУ-2, хлорной кислоты, хлорного железа, хлорокиси фосфора и других катализаторов по схеме



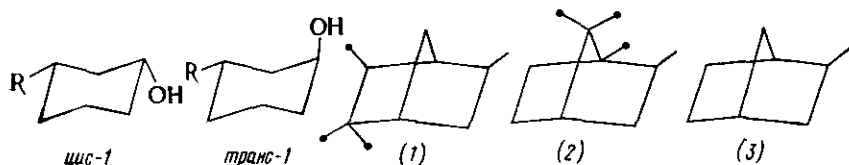
Лучшие результаты достигнуты с применением асканита.

Продукт алкилирования представляет собой сложную смесь изомерных терпеногваяколов. При последующем каталитическом гидрировании бензольного кольца продукта алкилирования в присутствии скелетного никеля одновременно происходит гидрогенилиз метоксигруппы гваякола, протекающий почти на 90%. В результате гидрирования образуется смесь изомерных 2-, 3-, и 4-терпеноциклогексанолов, а не терпенометоксициклогексанолов, как было принято ранее

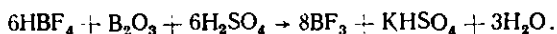


Было установлено, что запах санталидола обусловлен наличием 3-терпеноциклогексанолов; это было подтверждено синтезом ин-

дивидуальных *цис*- и *транс*-3-терпеноциклогексанолов (*цис*-1 и *транс*-1) с изокамфильным (1), изоборнильным (2) и норборнильным (3) заместителем. Все эти соединения обладают сильным запахом в отличие от 2- и 4-терпеноциклогексанолов, имеющих лишь слабый кедровый запах, либо вообще лишенных запаха



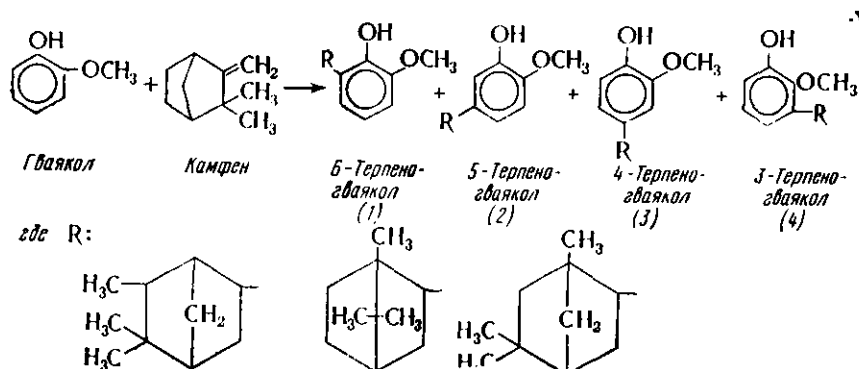
В производственных условиях в качестве катализатора алкилирования гваякола камфеном вначале применяли раствор трехфтористого бора в ледяной уксусной кислоте, который получали из тетрафторбората калия нагреванием при 150°С с борным ангидридом и серной кислотой по схеме



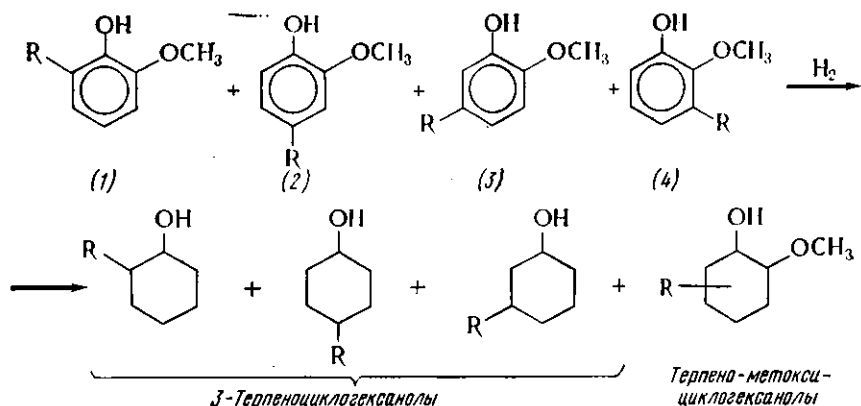
Впоследствии эфират трехфтористого бора был заменен асканитом, который после активации представляет собой белый порошок, легко поглощающий из воздуха воду с потерей активности. Активацию асканита проводят при действии раствора серной кислоты. Асканит после активации содержит около 73% окиси кремния, 7% воды, остальное приходится на долю окислов железа, магния, натрия, алюминия, калия и кальция.

При производстве санталидола расплавленный камфен, гваякол и асканит нагревают до 125°С, после окончания процесса отделяют продукт алкилирования — технический «гваяфен» — от асканита и перегоняют в вакууме.

При конденсации получается смесь изомеров, причем каждый из них также является смесью изомерных соединений, отличающихся по структуре заместителя из-за склонности камфена к скелетным перегруппировкам.



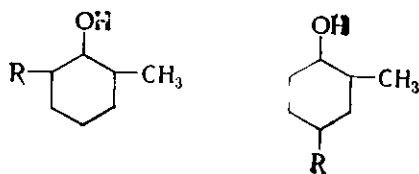
Гидрирование гваяфена ведут в присутствии катализатора скелетного никеля — при температуре не выше 185°С и давлении 9,81—12,75 МПа. Гидрирование бензольного кольца происходит одновременно с гидрогенолизом группы —ОСН₃ и приводит к смеси изомерных терпеноциклогексанолов. Как уже упоминалось, носителем запаха санталола являются 3-терпеноциклогексанола, образующиеся из 3- и 5-терпеногваяколов [соединений (4) и (2)], остальные продукты гидрирования запаха практически не имеют.



Процесс гидрирования заканчивают при температуре 195°С, катализатор отделяют фильтрацией, а технический санталоид очищают перегонкой под вакуумом.

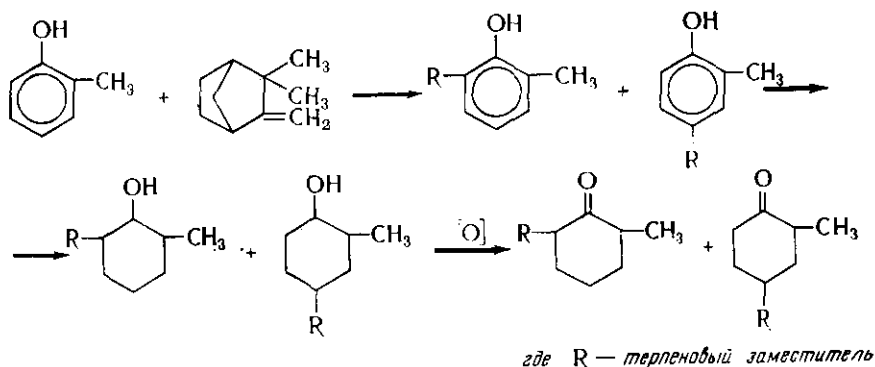
Кедрол, мустерон

Кедрол представляет собой смесь терпеноциклогексанолов, он содержит около 70% 2-метил-6-терпеноциклогексанола и около 30% 2-метил-4-терпеноциклогексанола, C₁₇H₃₀O₂, м. м. 250,41,



Кедрол, выпускаемый промышленностью, представляет собой вязкую прозрачную, бесцветную или слегка желтоватую жидкость, обладающую кедровым запахом, содержание спиртов в ней составляет не менее 80% (n_D^{20} 1,5020—1,5060), применяется для составления парфюмерных композиций и мыльных отдушек, а также для синтеза мустерона.

В производственных условиях кедрол получают конденсацией камфена с *орто*-крезолом при нагревании до 125°С в присутствии катализатора — асканита

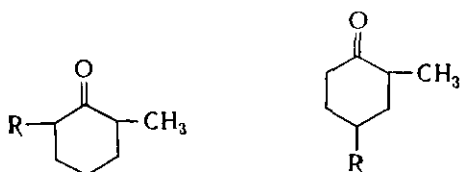


В результате получают смесь 2-метил-4-терпенофенола и 2-метил-6-терпенофенола, называемую формустеролом. По окончании конденсации асканит отделяют фильтрацией и формустерол перегоняют в вакууме.

Кедрол получают гидрированием перегнанного формустерола в присутствии скелетного никеля при температуре 160—185°С, увеличивая ее в конце до 195°С и давлении 10,8—11,8 МПа. Реакция гидрирования экзотермична. По окончании гидрирования отделяют катализатор и очищают полученный кедрол перегонкой в вакууме.

Парфюмерный кедрол представляет собой смесь *пара*-мустерола и *орто*-мустерола.

Мустерон представляет собой смесь изомерных метилтерпеноциклогексанонов: 2-метил-4-терпеноциклогексанона и 2-метил-6-терпеноциклогексанона, C₁₇H₂₈O, м. м. 248,39,



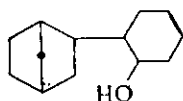
Выпускаемый промышленностью мустерон — прозрачная бесцветная или желтовато-зеленоватая жидкость с запахом, близким запаху натурального мускуса, содержит около 70% 2-метил-6-терпеноциклогексанона и около 30% 2-метил-4-терпеноциклогексанона, общее содержание кетонов составляет не менее 80% (n_D^{20} 1,4955 — 1,4970), применяется для составления парфюмерных композиций и средств для ароматизации мыла.

Мустерон отличается большой химической устойчивостью и малой летучестью, благодаря чему он значительно увеличивает стойкость парфюмерных композиций. При использовании в отдушках он устойчив и не изменяет окраску мыла.

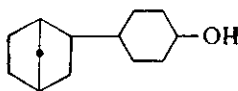
Мустерон получают окислением кедролы хромовой смесью в уксусной кислоте при 22—25°С и в конце процесса — при 60—70°С. Схема синтеза мустерона приведена при описании получения кедролы. Технический продукт, отмытый от кислоты и хромовых квасцов, очищают перегонкой в вакууме.

Норинол

Норинолом называют продукт, представляющий собой смесь изомерных спиртов: 2-норборнилциклогексанола и 4-норборнилциклогексанола, каждый из которых имеет *цис*- и *транс*-изомеры, $C_{13}H_{22}O_2$, м. м. 194,31



2-Норборнилциклогексанола



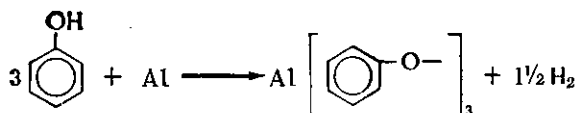
4-Норборнилциклогексанола

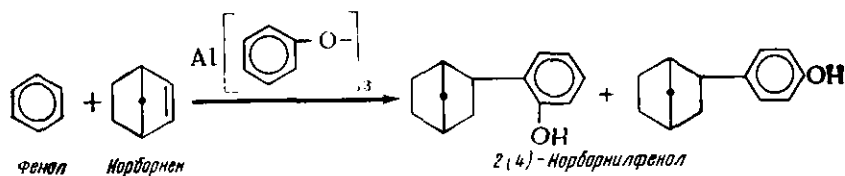
Продукт, выпускаемый промышленностью, содержит 85—90% 2-норборнилциклогексанола и 10—15% второго изомера. Это — бесцветная, или слегка желтоватая вязкая, иногда застывающая жидкость с содержанием спиртов не менее 95% ($n_D^{20} 1,5120 — 1,5150$), обладает древесно-хвойным запахом с мускусным оттенком, применяется для составления парфюмерных композиций, а также отдушек для мыла и косметических изделий.

Сырьем для производства норинола служит фенол и норборнен, который получают нагреванием дициклопентадиена и этилена до 170°С и при давлении до 13,7 МПа

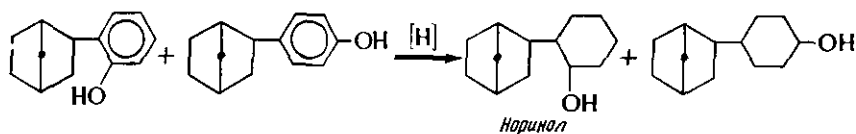


В качестве катализатора реакции конденсации норборнена с фенолом используют фенолят алюминия, который готовят из фенола и алюминия, предварительно активированного нагреванием с йодом.





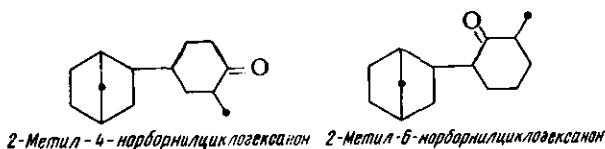
Затем смесь 2- и 4-норборнилфенолов гидрируют над скелетным никелевым катализатором при 170—180° С и 10,3 МПа, при этом образуется норинол — смесь 2- и 4-норборнилциклогексанолов



Технический продукт очищают вакуум-дистилляцией.

Вератон

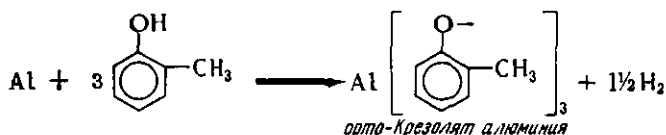
Под названием «вератон» известна смесь двух изомерных кетонов ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$, м. м. 206,32): 2-метил-4-норборнилциклогексанона и 2-метил-6-норборнилциклогексанона.



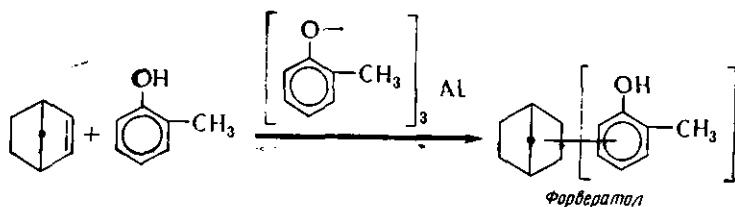
Последний из кетонов является носителем присущего вератону запаха, который напоминает запах свежей зелени.

Выпускаемый промышленностью продукт — прозрачная жидкость светло-желтого цвета, содержит не менее 98% кетонов ($n_D^{20} 1,4985$), применяется для составления парфюмерных композиций, косметических и мыльных отдушек.

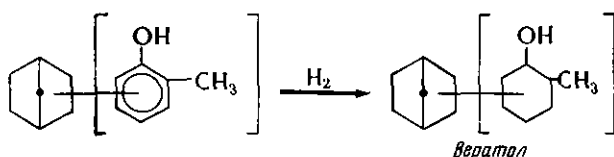
Взаимодействием орто-крезола с алюминием, предварительно нагретым с йодом, при температуре до 180° С получают орто-крезолят алюминия



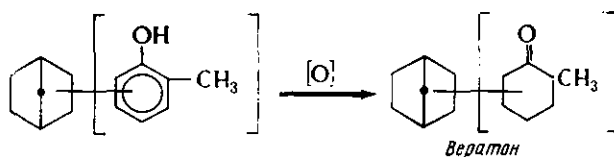
Далее орто-крезол и норборнен при конденсации в присутствии орто-крезолята алюминия образуют форвератол



Гидрированием форвератола в присутствии скелетного никеля при температуре 170—180° С и давлении 10,3 МПа получают вератол

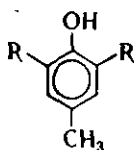


Окислением вератола хромовой смесью в присутствии уксусной кислоты при температуре до 40° С получают технический вератон, который очищают перегонкой в вакууме



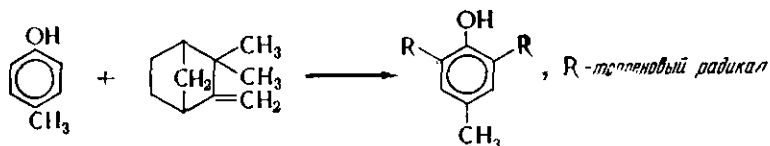
* * *

Большое значение для стабилизации ценных душистых веществ, таких, как цитраль, цитронеллаль, гидроксцитронеллаль и др., имеет весьма эффективный антиоксидант — 2,6-диизоборнил-4-метилфенол, называемый также «алкофен-ДИП», который представляет собой смесь изомерных 2,6-дитерпено-4-метилфенолов, C₂₇H₄₀O, м. м. 380,59.



Выпускаемый промышленностью продукт представляет собой стекловидную массу от желтого до темно-желтого цвета с содержанием основного вещества не менее 94%.

Алкофен-ДИП получают алкилированием *пара*-крезола камфеном по схеме



КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 2*

Вариант 1

1. Общая характеристика альдегидов как душистых веществ, их химические свойства.
2. Ионон, его свойства и применение.
3. Кратко охарактеризовать химическую схему получения санталидола.
4. Указать масла, содержащие цитраль.
5. Рассчитать количество 25%-ного раствора едкого натра, необходимого для освобождения 500 кг реакционной смеси от фенола, если содержание в ней фенола составляет 10%.

Вариант 2

1. Зависимость запаха кетонов от их строения.
2. Указать методы получения ванилина.
3. Кратко охарактеризовать химическую схему получения жасминальдегида из касторового масла.
4. Свойства и применение индола.
5. Рассчитать количество воды для разложения 51 кг уксусного ангидрида, если ее берут избыток (500%). Какое количество уксусной кислоты образуется и какова процентная концентрация полученного раствора уксусной кислоты?

Вариант 3

1. Общая характеристика ароматических соединений с запахом мускуса.
2. Химические свойства кетонов.
3. Кратко охарактеризовать химическую схему получения ванилина из гваякола.
4. Применение гидроксцитронеллаля.
5. Рассчитать загрузку 96%-ного этилового спирта и 100%-ной бензойной кислоты для производства 300 кг этилбензоата с выходом от теории 90%, если избыток C_2H_5OH составляет 200%.

* Контрольные работы № 1 и № 2 приведены из «Программы для средних специальных учебных заведений по специальности 0812 «Парфюмерно-синтетическое производство», М., 1974, с. 11, 16.

- Программа Коммунистической партии Советского Союза. — М.: Политиздат, 1973. — 144 с.
- Материалы XXV съезда КПСС. Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 гг. — М.: Политиздат, 1976. — 256 с.
- Братусь И. И. Получение синтетического кумарина. — Журнал ВХО им. Менделеева, 1960, т. V, № 4, с. 410—412.
- Вацура К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции органической химии. Справочник. — М.: Химия, 1976. — 528 с.
- Войткевич С. А. Связь между структурой душистых веществ и их запахом. — Журнал ВХО им. Менделеева, 1969, т. XIV, № 2, с. 196—204.
- Исагулянц В. И. Синтетические душистые вещества. — Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1947. — 832 с.
- Костандов Л. А. Химическая промышленность СССР к XXV съезду КПСС. — М.: Химия, 1976. — 36 с.
- Краткая химическая энциклопедия; под ред. И. Л. Кнунянца. — Т. 1—5. — М.: Советская энциклопедия, 1961—1967.
- Карер П. Курс органической химии. Л.: Госхимиздат, 1962. — 1216 с.
- Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. — М.: Мир, 1974. — 1132 с.
- Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. — М.: Химия, книга 1, 1969. — 644 с.; книга 2, 1970. — 778 с.
- Петров А. А., Бальян Х. В., Трощенко А. Т. Органическая химия. — М.: Высшая школа, 1973. — 622 с.
- Петрова Л. Н., Зеленецкая А. А., Скворцова А. Б. Анализ синтетических душистых веществ и эфирных масел. — М.: Пищевая промышленность, 1972. — 334 с.
- Потапов В. М., Татаринчик С. Н. Органическая химия. — М.: Химия, 1976. — 512 с.
- Химия и технология душистых веществ [В. Н. Белов, Т. А. Дильман, Н. Г. Крохин, Л. Н. Петрова, Н. И. Скворцова] — М.: Гизлегпищепром, 1953. — 300 с.
- Химия и технология душистых веществ и эфирных масел. — Труды ВНИИСНДВ, 1968, т. VIII.
- Химия и технология душистых веществ и эфирных масел. — Труды ВНИИСНДВ, 1971, т. IX.
- Шулов Л. М., Лещинер А. С. Справочник по душистым веществам и другим синтетическим продуктам парфюмерно-косметической промышленности. — М.: Пищевая промышленность, 1972. — 152 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Общее понятие о душистых веществах	8
Глава 2. Углеводороды	12
Углеводороды как сырье для синтеза душистых веществ и растворители	12
Общее понятие о терпенах	13
Ациклические терпеновые углеводороды: мирцен и оцимен.	14
Моноциклические терпены	14
пара-Цимол 16 Ментан 16 Лимонен 17 Дипентен 19 Терпинены 19	
Фелландрены 20	
Биициклические терпены	21
Пинены 21 Камфен 22 Карен 23	
Глава 3. Спирты	24
Общая характеристика спиртов	24
Методы получения спиртов	26

Методы очистки спиртов	29
Алифатические спирты	30
Метилловый и этиловый спирты 30 Пропиловый, изобутиловый и изо- милловый спирты 32 Гексиловый, гептиловый, октиловый, нониловый, дециловый спирты 34	
Терпеновые алифатические и моноциклические спирты	36
Виды изомерии терпеновых алифатических спиртов 36 Линалоол 40 Гераниол и нерол 44 Цитронеллол 49 Терпинеол 52 Ментол 56	
Спирты ароматического ряда	61
Бензиловый спирт 62 β -Фенилэтиловый спирт 64 Коричный спирт 68 Триизопропилбензиловый спирт 70	
Лабораторная работа № 1	71
Получение терпинеола 71 Получение бензинового спирта 72 Получе- ние коричневого спирта 72	
 Глава 4. Простые эфиры	73
Общая характеристика простых эфиров	73
Методы получения простых эфиров	74
Химические свойства простых эфиров	75
Дибутиловый эфир 76 Дифенилоксид 76 Эвгенол 78 Изоевгенол 81 Бензиламинооксид 83 Метилловый и этиловый эфиры β -нафтола 84 Анетол 85 Жасмин-9 и другие циклические простые эфиры 87	
Лабораторная работа № 2	89
Получение изоевгенола 89	
 Глава 5. Сложные эфиры карбоновых кислот. Карбоновые кислоты	89
Карбоновые кислоты как сырье для синтеза душистых веществ. Фенил- уксусная кислота	89
Общая характеристика сложных эфиров	93
Методы получения сложных эфиров	93
Эфиры муравьиной кислоты. Цитронеллилоформат	97
Эфиры уксусной кислоты	98
Этилацетат и изоамилацетат 98 Линалилацетат 99 β -Декалилаце- тат 101 Изоборнилацетат, пихтасин 103 <i>пара</i> -Толуилацетат 104 Вальтериалацетат, бергамилат 105 Стириалацетат 106 Терпинилаце- тат 107 Ветивериалацетат 108 Бензилацетат 109 Эленилацетат и эле- нол 110 Циклоацетат 113	
Эфиры карбоновых кислот жирного ряда	114
Этилвалерианат 114 Бутилпропионат 114 Нонилизобутират 115 Этил- лауринат 115 Этилвалериановокапроновый эфир 116 Изоамилвалериа- новокапроновый эфир 117 Неофолон 118 Метилловый эфир абетино- вой кислоты. Метилацетат 119	
Эфиры карбоновых кислот ацетиленового ряда. Метилловый эфир гепти- карбоновой кислоты	120
Эфиры бензойной кислоты	121
Метилбензоат 122 Этилбензоат 122 Изобутилбензоат 123 Бутилбензоат 124 Изоамилбензоат 124 Бензилбензоат 125	
Эфиры салициловой кислоты	127
Метилсалицилат 127 Изоамилсалицилат 128 Бензилсалицилат 129	
Эфиры фенилуксусной кислоты. Этилфенилацетат	130
Коричная кислота и ее эфиры	131
Коричная кислота 131 Метилциннамат 133 Этилциннамат 133 Бензил- циннамат 134 Циннамилциннамат 134	
Эфиры антралиновой кислоты. Метилантралилат	135
Эфиры фталевой кислоты. Диэтилфталат	137
Лабораторная работа № 3	138
Получение терпинилацетата 138 Получение линалилацетата 139 Полу- чение бензилацетата 139	

Глава 6. Лактоны	140
Общая характеристика лактонов	140
Получение, химические свойства и запах лактонов	140
Лактоны алифатических оксикислот. Ундекалактон	144
Лактоны ароматических оксикислот. Кумарин	145
Макроциклические лактоны и оксалактоны	151
Пентадеканолид, тридеканолид, оксалактоны 154	
Получение пентадеканолида, тридеканолида и макроциклических оксалактонов из тетрагидрохлоралканов	159
Лабораторная работа № 4	162
Получение кумарина 162	
Получение ундекалактона 163	
Контрольная работа № 1.	163
Глава 7. Альдегиды и ацетали	164
Общая характеристика альдегидов	164
Химические свойства и методы получения альдегидов	165
Алифатические альдегиды	170
Пропионовый альдегид 170 Энантиовый альдегид 171	
Октиловый альдегид 172 Нонилловый альдегид 173	
Дециловый альдегид 173 Ундециловый альдегид 174	
Лауриновый альдегид 175 Эженаль, ирисаль 176	
Терпеновые алифатические альдегиды	178
Цитраль 178 Цитронеллаль 187	
Гидроксцитронеллаль 190 Мирценаль, мирцелид 194	
Альдегиды на основе склареола и α -пинена	196
Амбриаль и амброксид 196 Светеналь 198	
Ароматические и жирноароматические альдегиды	199
Бензальдегид 199 Фенилуксусный альдегид 201	
Коричный альдегид	203
Жасминовый альдегид 206 Цикламенальдегид 207	
Лилиальальдегид 211 Обепин 213	
Ванилин 216 Ваниль 226 Гелиотропин 228	
Френаль 231 Пиональ 232	
Ацетали и кетали	233
Ацетали фенилуксусного альдегида 238	
Диметилацеталь гидроксцитронеллала 239	
Кипреналь 240	
Глава 8. Кетоны	240
Общая характеристика кетонов	240
Алифатические кетоны. Метилгептенон	244
Кетоны терпенового ряда	246
Ментон 246 Пулегон, карвон, фенхон, камфора 247	
Алициклические кетоны	250
Ветиверкетон 250 Дигидрожасмон 252	
Ионон 255 Метилионон (Иралия) 259	
Ирон 263 Виолон 264 Изовиолон 264	
Неролион 265 Ветинон 265	
Ароматические кетоны	266
Метилнафтилкетон 267	
Ацетиланизол 267	
Макроциклические кетоны	269
Лабораторная работа № 5	271
Получение ионона 271	
Глава 9. Ароматические соединения с запахом мускуса	272
Общая характеристика	272
Мускус амбровый 275 Мускус-кетон 280	
Мускус-кислота 282 Производные индана и тетралина 284	
Лабораторная работа № 6	285
Получение мускуса амбрового	285
Глава 10. Душистые вещества группы индола	286
Индол 287 Скатола 288	
Глава 11. Душистые вещества из терпенофенолов	289
Сангалидол 293 Кедрол, мустерон 296	
Норинол 298 Вератон 299	
Контрольная работа № 2	301
Список рекомендуемой литературы	302