

Mauro Marchetti, Barbara Sechi,  
Sezione di Sassari dell'Istituto di Chimica  
Biomolecolare - CNR  
mauro@ss.cnr.it  
Marianna Usai, Dipartimento di  
Scienze del Farmaco - Università di Sassari  
dsfusai@uniss.it

# IDROFORMILAZIONE DI OLI ESSENZIALI

## Un metodo di valorizzazione di essenze agrumarie di scarto

**Gli oli essenziali sono fonti naturali di substrati insaturi.**

La funzionalizzazione di olefine terpeniche presenti in questi materiali porta a derivati terpenici più complessi che sono importanti intermedi e prodotti finiti per l'industria dei profumi e degli aromi e per l'industria farmaceutica. Nel presente lavoro abbiamo iniziato uno studio sull'idroformilazione di oli essenziali di agrumi con lo scopo di valutare la possibilità di valorizzare essenze agrumarie di scarto e produrre nuove fragranze.

**G**li idrocarburi terpenici sono i costituenti principali di molti oli essenziali. Essi hanno un valore marginale nell'industria delle fragranze a causa della loro lipofilia e del loro odore poco gradevole. Per questo motivo devono essere rimossi dagli oli essenziali di agrumi da destinare all'industria dei profumi. D'altra parte la loro abbondanza ed il basso costo rende tali prodotti adatti alla preparazione di profumi semisintetici (1).

La fonte naturale più importante per l'approvvigionamento dei mono-terpeni insaturi è la resina di conifere, la cui produzione annuale si aggira intorno all'1,5 milioni di tonnellate (2). I terpeni volatili sono separati per distillazione in corrente di vapore della resina e forniscono una resa del 20-25% di olio essenziale (trentina). L'attuale produzione mondiale di questo olio essenziale è di circa 260.000 t/anno e costituisce l'80% di tutta la produzione mondiale di oli essenziali (2).

Esistono altre importanti fonti di approvvigionamento per i principali mono- e sesquiterpeni. Le più significative sono: (+)-limonene (olio di arancia; max. 97%); (-)-limonene (essenza di abete bianco; max. 90%); (-)- $\alpha$ -fellandrene (olio di eucalipto; max. 80%); (+)- $\beta$ -fellandrene (olio di

finocchio acquatico; max. 80%); (+)- $\alpha$ -pinene (olio di trentina greco; max. 90%); (-)- $\alpha$ -pinene (olio di trentina francese; max. 75%); (-)- $\beta$ -pinene (olio del *Pinus ponderosa Douglas ex C. Laws*; max. 75%); (+)-3-carene (olio di trentina di *Pinus sylvestris L.*; max. 40%); (-)-canfene (resina di *Hardwickia Pinnata Roxb*; max. 80%); (-)-cariofillene (essenza di garofano, ottenuto come sottoprodotto dalla produzione di eugenolo; max. 12%); (+)-longifolene (olio di trentina indiano; max. 10%).

Gli oli essenziali di agrumi hanno rilievo economico in quelle regioni italiane dove vaste aree sono coltivate ad arance, mandarini, limoni e pompelmi. La Sicilia e la Calabria sono le regioni italiane dove è presente una vera e propria produzione industriale delle essenze agrumarie, anche se spesso la produzione primaria è affidata a piccole imprese familiari. L'olio essenziale di agrumi possiede un buon valore commerciale solo se ottenuto per spremitura a freddo delle sacche olearie. Questa tecnica, comunemente detta della spugnatura o della sfumatura, fornisce basse rese ed il costo dell'olio così ottenuto è elevato. Il valore cresce ulteriormente se l'essenza viene privata dei terpeni. Durante il processo di estrazione per spremitura a freddo si

genera quindi una grande quantità di scarti che ha ancora una buona potenzialità di produzione, il recupero di questi scarti industriali viene effettuato solamente nelle grandi imprese che dispongono di buona tecnologia, così che l'olio di "recupero" continua ad essere di qualità accettabile e viene aggiunto all'essenza primaria. Al contrario nelle piccole imprese artigianali gli scarti non vengono recuperati, con spreco di materiale ancora commercialmente utile, o al più, la parte dell'olio essenziale che finisce nell'acqua di lavaggio viene recuperato per distillazione in corrente di vapore effettuata con impianti a bassa tecnologia. Il prodotto così ottenuto ha un valore commerciale molto basso in quanto non ha alcun profumo perché i componenti odorosi vengono perduti durante il procedimento estrattivo; il suo principale utilizzo è solo quello di essere utilizzato come solvente organico naturale "ecocompatibile". Il recupero tramite l'utilizzo della distillazione in corrente di vapore per l'estrazione dell'olio essenziale di agrumi non viene quindi considerato di interesse, nonostante la possibilità di questo metodo di consentire la lavorazione di grandi quantitativi di flavedo e l'ottenimento di alte rese anche da agrumi di scarto della produzione agricola. La composizione idrocarburica media di questi oli essenziali è riportata in Tabella 1.

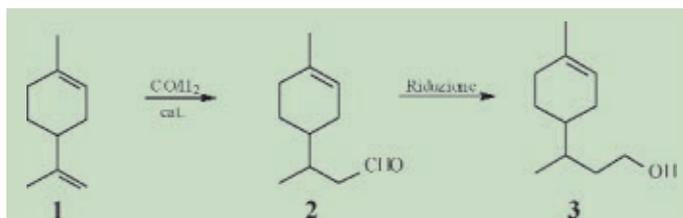
La funzionalizzazione delle olefine terpeniche, contenute in grande quantità negli oli essenziali (sono i componenti principali della miscela), con utilizzo di reazioni in presenza di catalizzatori (3), può portare a composti più complessi di valore per l'industria dei profumi e degli aromi e per l'intermediaristica farmaceutica. Nell'ambito delle varie tecniche catalitiche utilizzabili la reazione di idroformilazione riveste un ruolo rilevante in quanto permette l'ottenimento di un grande numero di prodotti aldeidici, di interesse come fragranze. Recenti sviluppi



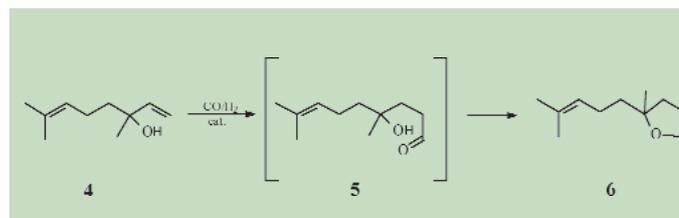
della reazione di idroformilazione hanno permesso di aumentarne l'efficienza e la selettività (4-6). Per quanto concerne il costo del processo è necessario fare alcune considerazioni in quanto il valore industriale delle essenze non è particolarmente elevato, quindi l'uso di metalli nobili come palladio, rodio e rutenio, spesso accompagnato dalla necessità di impiegare sofisticati leganti, può essere giustificato solo da un elevato numero di turnover del catalizzatore (>10.000) e da una buona valutazione economica del prodotto finale (3).

**Tabella 1 - Composizione idrocarburica media degli oli essenziali di alcuni agrumi**

Componente	Arancia	Arancia amara	Mandarino	Limone	Pompelmo
Limonene	88-97	75-86	80-94	60-80	86-95
$\alpha$ -Pinene	0,2-0,6		1-2,5	1,5-5	0,4
$\beta$ -Pinene		1-5,5	1-2	6-14	0,05
Canfene		0,4-0,9	0,02	0,2-0,5	0,01-0,4
Sabinene	0,2-0,6		1-2	0,8-1,9	1,08
$\alpha$ -Fellandrene			0,05-0,3	0,2	
$\beta$ -Fellandrene	0,1		0,5	0,8	
$\alpha$ -Terpinene			0,1-0,4	0,7	
$\beta$ -Terpinene					
$\gamma$ -Terpinene	0,1		3-17	6-12	0,1-0,8
Terpinolene	0,1			0,6-0,9	
p-Cimene	0,2		0,2-8	0,6-1	0,4
Mircene	1-2		2-7	1-12	2-3,7
Farnesene	0,07		0,1		0,1
Cariofillene	0,1		0,03	0,3	0,02-0,1
$\alpha$ -bergamottene	0,06			0,4	
$\beta$ -Bisabolene				0,2-0,8	
Valencene	0,2				0,4



Schema 1 - Preparazione del ciclometilencitronellolo **3** per idroformilazione regioselettiva del limonene



Schema 2 - Dihidrofurano derivante dall'idroformilazione del linalolo

## Risultati e discussione

Alcuni monoterpeni puri sono stati idroformilati da altri autori ed è stato dimostrato che tale reazione conduce ad aldeidi di importanza commerciale (7, 8), tuttavia non esistono fino ad oggi in letteratura lavori che riportano l'idroformilazione di campioni di olio essenziale grezzo. Presso i nostri laboratori abbiamo iniziato uno studio su questo argomento, utilizzando come substrati oli essenziali di agrumi ottenuti per distillazione in corrente di vapore e come catalizzatori tre diversi complessi di rodio. La reazione di idroformilazione è stata condotta sia in fase omogenea sia in ambiente bifasico, utilizzando acqua come solvente. I risultati preliminari sono riportati in Tabella 2. Nella reazione in fase omogenea il prodotto principale è costituito dal 3-(4-metilciclo-3-esenil)butanale **2** derivante dalla monoidroformilazione regioselettiva del limonene **1**. Quest'aldeide è l'intermedio ideale per la preparazione del ciclometilencitronellolo **3**, di interesse commerciale (Schema 1).

Nelle condizioni di reazione impiegate anche gli altri monoterpeni insaturi vengono trasformati nelle rispettive aldeidi o in prodotti derivanti dalle aldeidi stesse e si ottiene una complessa miscela di prodotti ossigenati.

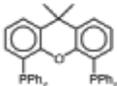
La reazione condotta con  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})/\text{PPh}_3$  si è dimostrata molto efficiente dal punto di vista della conversione in quanto quasi tutte le olefine sono state trasformate nelle corrispondenti oxo-aldeidi. In tutti i casi, si è osservata la completa conversione del limonene nell'aldeide **2**. Questo fatto ha migliorato sostanzialmente il profumo dell'olio essenziale, che da maleodorante che era ha assunto un aroma gradevole, anche se diverso da quello classico di agrume. L'uso della Xantphos come legante ha diminuito l'efficienza del processo. Il limonene si è convertito in misura minore, mentre le altre olefine terpeniche sono state idroformilate nella stessa misura della reazione precedente. Nel corso della reazione in fase omogenea anche gli alcoli insaturi presenti nell'olio essenziale vengono idroformilati, in particolare è stato osservato che il linalolo **4** fornisce l'aldeide terminale **5**, che successivamente cicizza a diidrofurano **6** secondo quanto riportato nello Schema 2.

Nel caso dell'idroformilazione dell'olio essenziale in sistema bifasico è stato utilizzato un catalizzatore a base di  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  e sieralbumina umana. Questa proteina, che è deputata al trasporto di ioni metallici e piccole molecole organiche nel plasma umano, complessa il carbonile di rodio rendendolo solubile in acqua. Questo

**Tabella 2 - Differenza di conversione del limonene rispetto alle altre olefine terpeniche nell'idroformilazione dell'olio essenziale di agrumi con vari sistemi catalitici**

Olio essenziale distillato in corrente di vapore	Sistema catalitico omogeneo <sup>a</sup>				Sistema catalitico bifasico <sup>b</sup>	
	$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})/\text{PPh}_3$		$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})/\text{Xantphos}$		$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})/\text{HSA}$	
	Limonene, conv., %	Olefine terpeniche, conv., %	Limonene, conv., %	Olefine terpeniche, conv., %	Limonene, conv., %	Olefine terpeniche, conv., %
Arancia	>99	70	70	70	0	60
Arancia amara	>99	70	75	70	0	60
Pompelmo	>99	60	78	70	0	50
Mandarino	>99	65	60	45	0	50
Limone	>99	70	70	58	0	60

<sup>a</sup>Condizioni di reazione: temperatura 80 °C, pressione ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ ) 80 atm., rapporto Rh/P = 1:2, rapporto substrato/catalizzatore circa 300:1, tempo di reazione 24 ore; <sup>b</sup>Condizioni di reazione: temperatura 60 °C, pressione ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ ) 80 atm, rapporto Rh/HSA = 30:1; rapporto substrato/catalizzatore 6.000:1, tempo di reazione 24 ore

$\text{PPh}_3$  = trifenilfosfina; Xantphos = ; HSA = sieralbumina umana

complesso presenta un rapporto Rh/HSA (HSA = Human Serum Albumine) di circa 22:1 e si è dimostrato particolarmente attivo nell'idroformilazione di vari substrati olefinici (5, 6); inoltre possiede una particolare selettività rispetto alla struttura molecolare dei substrati. Proprio quest'ultima caratteristica è risultata particolarmente interessante ai fini dell'idroformilazione degli oli essenziali di agrumi. Infatti, con questo sistema catalitico, il limonene non subisce la reazione di idroformilazione, mentre le altre olefine monoterpene non ingombrate, come il mircene, il farnesene ed il valencene, reagiscono fornendo le rispettive monoaldeidi. Anche il linalolo subisce la reazione di idroformilazione fornendo il diidrofuran corrispondente (Schema 2). La formazione di queste aldeidi e la presenza di limonene conferisce all'olio essenziale, originariamente inodore o maleodorante, un gradevole profumo, che ricorda molto da vicino il profumo dell'essenza ottenuta per spremitura a freddo.

Visti i risultati promettenti si è proceduto a idroformilare anche un olio essenziale industriale di scarto di limone proveniente da una manifattura siciliana; le olefine terpeniche principali ivi presenti sono indicate nella Tabella 3.

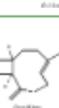
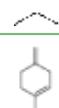
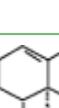
Nella Tabella 4 sono riportate le percentuali dei vari componenti prima e dopo l'idroformilazione condotta sia in fase omogenea sia in sistema bifasico acquoso.

Dalla Tabella 4 si può chiaramente osservare come nell'idroformilazione condotta ad 80 °C e 80 atm di CO/H<sub>2</sub> = 1:1 in condizioni di catalisi omogenea, utilizzando come precursore catalitico Rh(CO)<sub>2</sub>(acac) (substrato/catalizzatore = 300:1) si ottiene dopo 72 ore una conversione pressoché completa di tutte le principali olefine terpeniche presenti nell'olio essenziale, senza variazioni degli altri componenti principali. È interessante notare che il limonene viene idroformilato completamente in maniera regioselectiva e fornisce unicamente il ciclometilencitronellale. Al contrario nell'idroformilazione condotta in sistema bifasico acquoso le olefine terpeniche che subiscono una significativa conversione sono solamente due, il mircene e l' $\alpha$ -farnesene, altre olefine, come l' $\alpha$ - ed il  $\beta$ -pinene, reagiscono solo parzialmente, mentre il limonene rimane praticamente inalterato: la miscela così ottenuta presenta un gradevole ed intenso profumo agrumato. Infine il nuovo olio essenziale ottenuto dall'idroformilazione in fase omogenea è stato sottoposto a reazione di riduzione in presenza di sodio boro idruro; la successiva conversione degli alcoli ivi presenti nei corrispondenti acetati produce una miscela dotata di un gradevole aroma.

## Conclusioni

Il presente studio preliminare ha evidenziato quanto segue:

- l'idroformilazione di oli essenziali di agrumi ottenuti per distillazione in corrente di vapore consente di ottenere miscele odorose da un prodotto industriale inodore o di odore sgradevole e a basso costo;
- l'idroformilazione con sistemi catalitici classici Rh/leganti fosforati idrofobici conduce ad una miscela di reazione contenente alte percentuali di 3-(4-metilciclo-3-esenil)butanale; questa aldeide può essere ridotta al corrispondente alcool (ciclometilencitronello),

Tabella 3 - Principali olefine terpeniche presenti nell'olio di limone preso in esame			
limonene		terpinolene	
$\alpha$ -pinene		$\alpha$ -thujene	
$\beta$ -pinene		mircene	
canfene		farnesene	
sabinene		cariofillene	
$\alpha$ -fellandrene		$\alpha$ -bergamottene	
$\beta$ -fellandrene		$\beta$ -bisabolene	
$\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -terpinene		valencene	

### Hydroformylation of Essential Oils. A Chemical Route to Valorise Waste Citrus Essential Oils

ABSTRACT 

Essential oils are natural sources of unsaturated compounds. The functionalization of unsaturated terpenes widely diffused in natural essential oils afford more complex terpenic compounds valuable intermediates for the industry of fragrances and perfumes and for the pharmaceutical manufacturing. In the present paper we describe preliminary data on essential oils hydroformylation which we carried out with the aim to value the possibility to increase the commercial value of waste essential oils from citrus and to produce new essences.

**Tabella 4 - Variazione dei componenti principali dell'olio di limone industriale sottoposto ad idroformilazione con complessi di Rh in condizioni di catalisi omogenea e di catalisi bifasica acquosa**

Composti principali nell'olio essenziale di limone	Composizione substrato (olio essenziale di limone industriale); %	Composizione media olio industriale di limone	Composizione dopo idroformilazione in fase omogenea 24 h; %	Composizione dopo idroformilazione in fase omogenea 72 h; %	Composizione dopo idroformilazione bifasica Rh/HSA 24 h; %
$\alpha$ -Thujene	0,04	0,37-0,54	0,07	-	-
$\alpha$ -Pinene	2,35	0,37-0,54	2,19	-	1,93
Sabinene	0,61	0,37-0,54	0,24	-	0,40
$\beta$ -Pinene	13,84	9,45-17,79	8,98	8,98	7,35
Mircene	1,70	1,05-1,86	0,06	-	-
Limonene	56,32	59,57-71,06	30,78	-	56,01
$\beta$ -o-Cimene	0,31	0,03-0,20	0,34	0,30	0,32
$\gamma$ -Terpinene	14,43	6,58-11,27	10,6	-	14,01
Terpinolene	0,67	0,20-0,44	3,16	-	0,80
Nonanale	0,19	0,04-0,28	0,19	0,20	0,20
$\alpha$ -Terpineolo	0,25	0,06-0,28	0,06	-	0,20
Nerale	1,02	0,45-1,33	1,00	0,93	0,99
Geraniale	0,60	0,60-2,25	0,56	0,50	0,60
Geraniolo	1,66	0,004-0,06	1,60	1,51	1,60
trans Cariofillene	0,40	0,11-0,33	0,36	0,25	0,30
$\alpha$ -Farnesene	0,69	0,21-0,58	0,10	-	-
$\beta$ -Bisabolene	0,99	0,29-0,92	0,43	0,35	0,40

che possiede un buon valore commerciale ed è un ingrediente per l'industria dei profumi; l'alcool può essere a sua volta trasformato con processi chimici semplici nel corrispondente acetato, anch'esso componente odoroso utilizzabile nell'industria delle essenze;

c) l'idroformilazione in ambiente bifasico con il sistema catalitico Rh/HSA mostra una selettività di substrato tale per cui vengono trasformate in aldeidi solo le olefine terpeniche poco ingombrate stericamente; il prodotto che si ottiene possiede un aroma simile a quello ottenuto dalla spremitura a freddo delle sacche olearie degli agrumi; la miscela risultante è quindi un nuovo olio essenziale che presenta un intenso profumo, per alcuni versi più gradevole del prodotto di partenza; inoltre l'analisi all'ICP plasma dell'olio essenziale ottenuto per idroformilazione non ha rilevato alcuna traccia di rodio, dando una valenza di ecosostenibilità al metodo utilizzato; infine l'olio così ottenuto non contiene nessun tipo di prodotto estraneo (solventi, leganti ecc.) e questo fattore può rivelarsi di importanza fondamentale, qualora si dovesse utilizzare tale fragranza anche in prodotti per la detergenza;

d) il procedimento, anche se suscettibile di ulteriori miglioramenti, si presenta come potenzialmente estendibile su larga scala.

Ringraziamenti: Lavoro parzialmente finanziato dal programma comunitario PIC Interreg III; si ringrazia il dott. Giuseppe Ruberto per aver fornito l'olio essenziale di limone.

## Bibliografia

- (1) a) *Perfumer & Flavorist*, 2000, **25**(2) e loc. cit.; b) G. Fräter *et al.*, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 7633.
- (2) G. Ohloff, W. Pickenhagen, *Scent and Fragrances: The Fascination of Odours and Their Chemical Perspectives*, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K.G. Hardcover, 1994, Chapter 5, pp. 75-105 e loc. cit.
- (3) C. Chapuis, D. Jacoby, *Applied Catal A: General*, 2001, **221**, 93.
- (4) *New Opportunities in Hydroformylation: Selected Syntheses of Intermediates and Fine Chemicals*, C. Botteghi *et al.*, in *Transition Metal for Fine Chemicals and Organic Synthesis*, C. Bolm, M. Beller (Eds.), VCH, Weinheim, Germany, 1998, vol. 1, pp. 25-48 e loc. cit.
- (5) M. Marchetti *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 3717.
- (6) C. Bertucci *et al.*, *Advanced Synth. And Catal.*, 2002, **344**, 556.
- (7) L. Kollar *et al.*, *J. Organometal. Chem.*, 1990, **385**, 147.
- (8) E.V. Gusevskaya *et al.*, *J. Mol. Catal A: Chemical*, 2000, **152**, 15.