



SardiniaChem 2006

GIORNATA DI STUDIO DEDICATA ALLA CHIMICA ORGANICA
DELLE MOLECOLE BIOLOGICAMENTE ATTIVE

5 Giugno 2006, Complesso Universitario di Monserrato, Cagliari



COMITATO ORGANIZZATORE:

Salvatore Cabiddu - Università di Cagliari, Giovanna Delogu - CNR Sassari,
Pier Paolo Piras - Università di Cagliari, Giampaolo Giacomelli - Università di Sassari

HANNO CONTRIBUITO ALLA REALIZZAZIONE DEL CONVEGNO:

UNIVERSITÀ DI CAGLIARI; UNIVERSITÀ DI SASSARI-Dipartimento di Chimica; CNR-Istituto di
Chimica Biomolecolare, Sezione di Sassari; SIGMA-ALDRICH Srl; EXACTA+OPTTECH Sardegna S.r.l.,
CARLO ERBA REAGENTI; VWR INTERNATIONAL s.r.l.

LA REAZIONE DI IDROFORMILAZIONE NELLA SINTESI DI FRAGRANZE

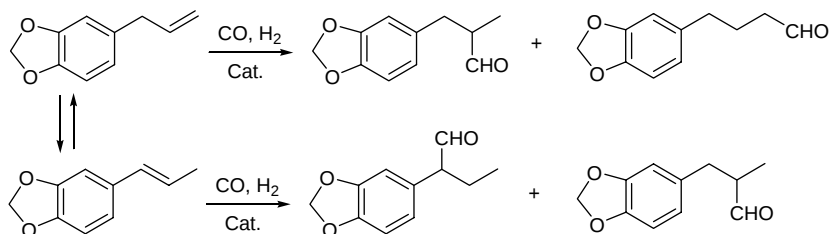
M. Marchetti,¹ S. Paganelli,² B. Sechi¹

¹Sezione di Sassari dell'Istituto Biomolecolare, traversa La Crucca 3 - Regione Balduina, 07040 Li Punti - Sassari; Fax: 079-3961036; e mail: M.Marchetti@iatcapa.ss.cnr.it.

²Dipartimento di Chimica, Università Ca' Foscari di Venezia, Calle Larga S. Marta 2137, 30123 Venezia; Fax: 041-2348517; e mail: spag@unive.it.

La sintesi dei principi odorosi è da qualche tempo un settore di interesse per l'industria della chimica fine, in quanto l'elevato costo e la limitata disponibilità dei prodotti naturali ha fatto sì che sia sempre maggiore il ricorso a fragranze di sintesi per sostituire i prodotti naturali [1]. Il nostro gruppo di ricerca si occupa già da alcuni anni della preparazione per via catalitica di alcuni prodotti da destinare all'industria delle essenze e dei profumi [2-4], in particolare sono stati preparati sia composti puri, partendo da semplici substrati insaturi, sia miscele di prodotti partendo da estratti naturali [5].

Il primo composto su cui è stata realizzata con successo la sintesi è stato l'Helional[®] preparato attraverso uno studio approfondito sulla reazione di idroformilazione del safrolo e dell'isosafrolo finalizzato alla individuazione delle migliori condizioni per ottenere miscele di fragranze, di potenziale interesse applicativo, con un alto contenuto di Helional[®].

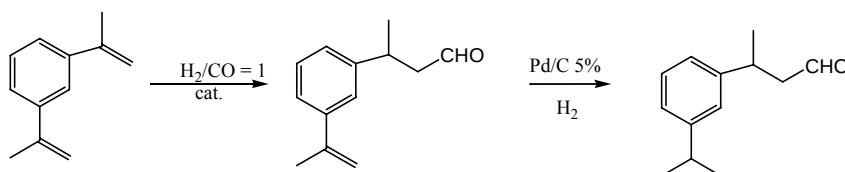


La reazione che ha come prodotto di partenza un composto naturale a basso costo (il safrolo è il maggior componente dell'olio di sassafrasso) ha condotto, nelle migliori condizioni ad una resa in Helional[®] del 75%, fornendo miscele di aldeidi profumate, utilizzabili per la preparazione di fragranze [2].

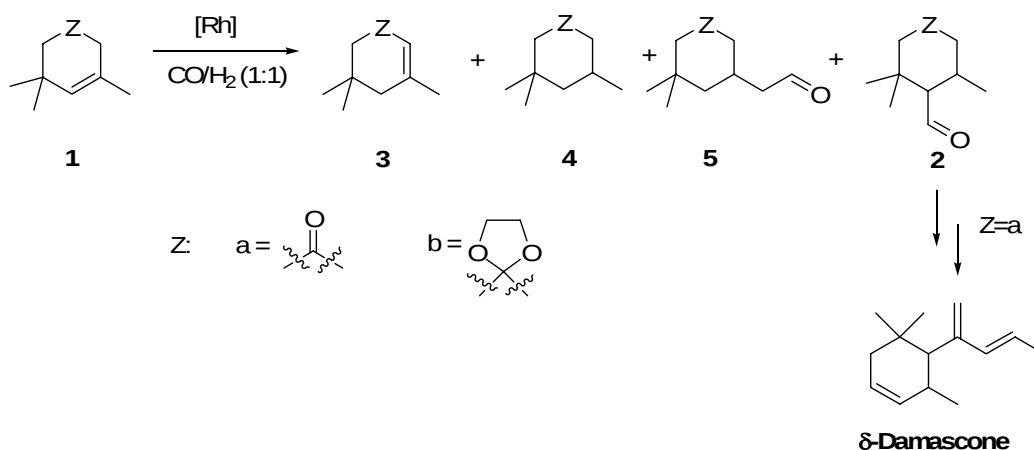
Il secondo prodotto preparato con buona resa attraverso l'idroformilazione è stato il Florhydral[®], 3-(3'-isopropenilfenil)butanale, che riveste una notevole importanza per la preparazione di basi profumate per cosmetici, saponi, detergenti e prodotti per l'igiene personale [6].

Questo principio odoroso è commercializzato dalla *Givaudan Corporation* e la sua sintesi, a partire dal *m*-diisopropenilbenzene **I**, viene condotta attraverso l'idroformilazione

di questa diolefina catalizzata da complessi di rodio [6]. L'oxosintesi, anche se altamente chemioselettiva, presenta però una regioselettività piuttosto bassa verso la desiderata monoaldeide, precursore del Florhydral[®], fornendo anche il prodotto dialdeidico; il nostro metodo è invece altamente selettivo ed ha consentito la preparazione del Florhydral[®] in alta resa [4].



Per quanto riguarda il terzo prodotto odoroso, abbiamo idroformilato il β -isoforone (3,5,5-trimetilcicloesen-3-one), che rappresenta un substrato importante per la preparazione del 4-formil-3,5,5-trimetilcicloesan-1-one, un intermedio fondamentale nella sintesi del δ -Damascone, una fragranza floreale prodotta dall'IFF ed usata per prodotti da bagno [7, 8].



Purtroppo la selettività non è ancora soddisfacente [3] e studi sono in corso per migliorare il processo.

Bibliografia

1. G. Fräter, J.A. Bajgrowicz, P. Kraft, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 7633.
2. S. Paganelli, L. Spano, M. Marchetti, O. Piccolo, *Chimica e Industria*, **2005**, 87, 94-98.
3. S. Paganelli, F. Battois, M. Marchetti, R. Lazzaroni, R. Settambolo, S. Rocchiccioli, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2006**, 246, 195-199.
4. S. Paganelli, A. Ciappa, M. Marchetti, A. Scrivanti, U. Matteoli, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2006**, 247, 138-144.
5. M. Marchetti, B. Sechi, M. Usai, *Chimica e Industria*, **2004**, 86, 52-56.
6. 2. A.J. Chalk, US 4910346 (**1990**).
7. E. Langguth, M. Röper, E. Zeller (BASF), EP 792,864 (**1997**).
8. G. Frater, J.A. Bajgrowicz, P. Kraft, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 7633.