

čak vrlo ograničenim količinama. Tako, od ukupne svjetske proizvodnje ~ 270 000 t, glavninu (oko 250 000 t) čine terpeninska ulja, koja se, zbog toga što se sastoje skoro isključivo od terpena, jedva i mogu smatrati eteričnim uljima, bar dok se pod time razumijevaju tvari kojima je miris za upotrebu najvažnije svojstvo. Ostatak od 20 000 t jesu tzv. prava eterična ulja.

Sva terpeninska ulja proizvodi se gimnosperma, a angiosperme proizvode prava eterična ulja. Za razliku od ulja gimnosperma, ulja angiosperma vrlo su raznolikog sastava. Naročito su to ulja gramineja, labijata, umbelifera, mirtacea, lauracea i kompozita. Oko 44% mirisnih biljaka raste u tropskom, 9% u tropskom i umjerenom, 19% u umjerenom, a 28% u svim klimatskim područjima.

Proizvodnja eteričnih ulja u Jugoslaviji. Od svih eteričnih ulja najprije se u Jugoslaviji počelo proizvoditi ružmarinovo ulje na otoku Hvaru. Iza drugog svjetskog rata širom zemlje izgrađen je veći broj destilerija koje su preradivale samoniklo ili kultivirano mirisno bilje. Proizvodnja i asortiman jugoslavenskih eteričnih ulja vrlo su varijabilni i to u zavisnosti od potražnje, ekonomičnosti prerade sirovina, redovitosti kultivacije, raspoloživoj radnoj snazi. Veći dio proizvodnje izvozi se.

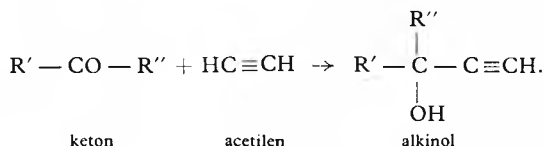
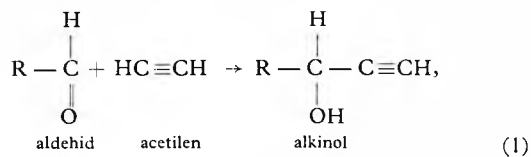
Redovita jugoslavenska proizvodnja obuhvaća crnogorično, kaduljino, lavandulino, lovorovo, metvično, ružmarinovo i smiljevo ulje. Crnogorična ulja proizvode se u količini od 10...20 t/god. To su ulja od borovice (*Juniperus communis* L.), šumskog bora (*Pinus silvestris* L.), planinskog bora (*Pinus mugo* var. *pumilio* Koch), jele (*Abies alba* L.) i jelino česera, munike (*Pinus leucodermis* L.) i smreke (*Picea excelsa* L.). Kaduljino ulje proizvodi se od obične kadulje (*Salvia officinalis* L.) u količini od 2...5 t/god., lavandulina ulja od vrsta lavandule *Lavandula latifolia* i *Lavandula Budrovička* u količini ~ 60 t/god. i *Lavandula vera* DC., u količini ~ 2 t/god., lovorovo ulje od vrste lovora *Laurus nobilis* L., u količini od 500...1000 kg/god., metvično ulje od paprene metvice (*Mentha piperita* L.), u količini od 1...3 t/god., ružmarinovo ulje od ružmarina *Rosmarinum officinalis* L., u količini od 500...1000 kg/god., i smiljevo ulje od biljke *Helichrysum angustifolium* DC, u količini ~ 200 kg/god.

Neredovito ili povremeno u Jugoslaviji se proizvode eterična ulja od anisa (*Pimpinella anisum*), crvene borovice (*Juniperus oxycedrus* L.), žute borovice (*Juniperus sabina* L.), idirota (*Acorus calamus* L.), izopa (*Hyssopus officinalis* L.), kamilice (*Matricaria chamomilla* L.), komorača (*Foeniculum vulgare* Mill.), korijandra (*Coriandrum sativum* L.), ljupčaca (*Levisticum officinale* Koch.), drugih vrsta metvice (*Mentha pulegium* L., *Mentha calamintha* i *Mentha aquatica*), mirte (*Mirtha communis* L.), mravinca (*Origanum vulgare* L.), odoljena (*Valeriana officinalis* L.), pelina (*Artemisia absinthium* L.), timijana (*Thymus vulgaris* L.) i vrijeska (*Satureia montana* L.).

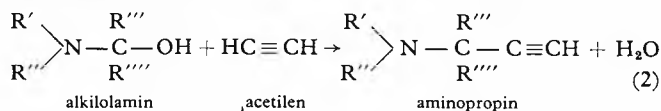
LIT.: E. Gildemeister, Die ätherischen Öle, Leipzig 1931. — A. Müller, Die physiologischen und pharmakologischen Wirkungen der ätherischen Öle, Riechstoffe und verwandten Produkte, Heidelberg 1936. — R. Guenther, The essential oils, New York 1949—1953. — A. Müller, Internationaler Kodex der ätherischen Öle, Heidelberg 1952—1959. — J. L. Simonsen, The terpenes, Cambridge 1953—1961. — F. Kušan, Ljekovito i drugo korisno bilje, Zagreb 1956. — H. Janitsyn, Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe, Heidelberg 1969—1973.

S. Glavaš

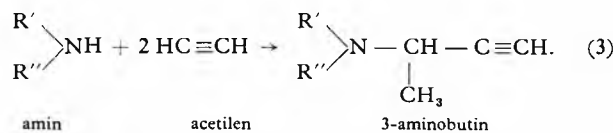
ETINILIRANJE, adicija acetilena (etina) ili njegovih monosupstituiranih derivata na aldehide, ketone, alkilolamine ili amine, uz održanje trostruke veze i ostvarenje neposredne veze C—C između acetilena i drugog reaktanta. Pri etiniliranju aldehida ili ketona metinski vodik acetilena prelazi na kisikov atom karbonilne grupe i dobiva se alkinol:



Pri etiniliranju alkilolamina metinski se vodik otcjepljuje zajedno s pokretljivom OH-grupom kao voda, pa se dobiva aminoalokin, npr.



Kemizam etiniliranja amina složeniji je i kao produkti nastaju derivati 3-aminobutina:



Produkti navedenih reakcija etiniliranja acetilenom, napose reakcija tipa (1) i (2), mogu se (kao monosupstituirani derivati acetilena) upotrijebiti za dalje etiniliranje aldehida i ketona, te se na taj način mogu dobiti i različiti mješovito supstituirani spojevi. U tabl. I navedeni su primjera radi neki od mnogobrojnih spojeva koji su dobiveni etiniliranjem, uz polazne tvari i postupak priređivanja. Etiniliranje monosupstituiranim derivatima acetilena izvodi se prema reakcijama tipa (1). To su uglavnom reakcije etiniliranja s pomoću četiri homologa acetilena: vinilacetilena, metilacetilena, fenilacetilena i diacetilena.

Svim spomenutim reakcijama etiniliranja uvodi se u organske spojeve ostatak acetilena, tj. radikal etinil $\text{CH} \equiv \text{C}-$ ili supstituirani etinil $\text{RC} \equiv \text{C}-$; odatle ime tome procesu.

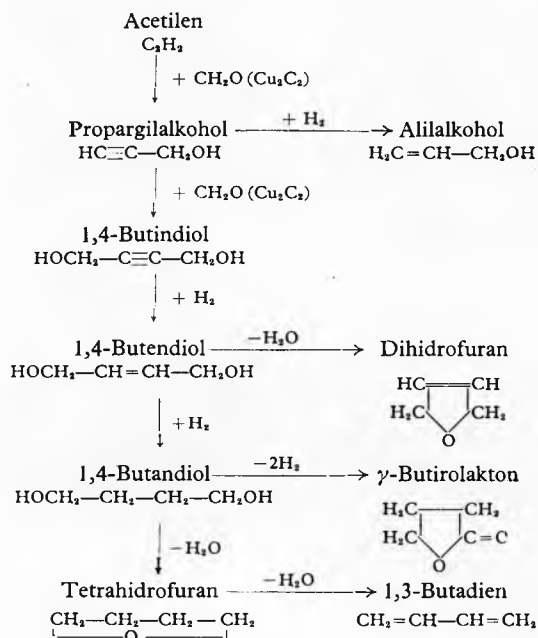
Reakcije etiniliranja s acetilenom kao reaktantom izvode se pod pretlakom između 3 i 20 at i na temperaturama do 120 °C. Zbog toga što su točke ključanja homologa acetilena više, reakcije etiniliranja u kojima oni sudjeluju najčešće se odvijaju već i pod običnim tlakom. Kao katalizatori za etiniliranje služe acetilidi teških metala: bakra, srebra, zlata i žive. Namjesto tih spojeva za katalizu etiniliranja mogu se upotrijebiti i čisti metali ili njihovi spojevi, ukoliko pod reakcijskim uvjetima i oni reagiraju s acetilenom tako da s njime daju acetilide. U industrijskoj praksi se kao katalizator najčešće upotrebljava bakar.

Što je kemija etiniliranja teorijski i praktički istražena i što je razvijena tehnika ovladavanja reakcijama acetilena pod tlakom, prvenstveno je zasluga W. Reppea (BASF, Ludwigshafen). Najvažniji su radovi s ovog područja izvršeni u godinama između 1936 i 1945.

Rad s acetilenom pod višim tlakom i na višim temperaturama povezan je sa znatnim opasnostima. Već iznad 1,5 at pretlaka, pogotovo na višim temperaturama, aceten se može eksplozivno raspasti, pri čemu tlak može porasti i desetorostruko. Ove eksplozije naročito su opasne u duljim cijevima, jer se tu one mogu razviti u detonaciju; detonacijski tlak može biti i stotup veći od početnog. Dok se eksplozijama acetilena može vladati s pomoću prikladnih mjera, detonacije se moraju bezuvjetno spriječiti zbog njihovih razornih posljedica.

Pri izvođenju reakcija acetilena pod tlakom u tehničkim aparatima poduzimaju se, među ostalim, mjere sigurnosti navedene u nastavku. Da bi se smanjio tlačni udar u slučaju eksplozije i povisio granični tlak paljenja, aceten se razrjeđuje inertnim plinovima (najčešće dušikom). Aparati moraju biti postojani prema tlaku (do 300 at) i ugrađeni u sigurnosne komore; veći reakcijski prostori moraju biti ispunjeni svežnjevima cijevi (5...10 mm Ø), ili Raschigovim prstenima. Cijevni vodovi moraju biti kratki, uski i postojani prema tlaku; kad im je promjer veći, treba u njih ugraditi svežnjeve cijevi. Za komprimiranje upotrebljavaju se pumpe s vodenim prstenom (do 5 at pretlaka), ili sporohodni klipni kompresori (60...90 o/min) s malim stupnjem kompresije (1 : 2...3). Na prikladnim mjestima aparature moraju se ugraditi, protupovratni ventili koji sprečavaju širenje eksplozijskih valova. Treba izbjegavati veće prazne prostore u kojima bi se mogao zadržati zrak ili kisik.

Broj spojeva od kojih se može doći etiniliranjem vrlo je velik, pogotovo ako se uzme u obzir i dalja prerada proizvoda primarnih reakcija. Međutim, veće praktično značenje dobila je samo sinteza alkinola iz formaldehida i acetilena, pri čemu se mogu zamisliti ovi slijedovi reakcija:



Pod utjecajem Cu(I)-soli, dvije molekule propargilalkohola reagiraju s kisikom ili zrakom dajući 2,4-heksadiin-1,6-diol, koji se može hidrogenirati u 1,6-heksandiol, važan kao komponenta za esterifikaciju. Oksidacija propargilalkohola mangan-dioksidom i sumpornom kiselinom daje propargilaldehid, koji služi u farmaceutskoj industriji za sintezu 2-aminopirimidina.

Alilalkohol, koji se danas povoljnije dobiva iz petrokemijskih sirovina, dobiva sve veće značenje u sintezi visokih polimera (preko esterâ etilenglikola i ftalne kiseline).

1,4-Butindiol bio je za vrijeme rata u Njemačkoj važan ishodni materijal u proizvodnji butadiena za sintezu kaučuka. (Proizvodnja je iznosila ~ 30 kt godišnje.) Hidrogeniranjem butindiola (Cu-Ni-katalizator, 300 at, 70-140 °C) dobivao se butandiol, koji je otjecpljivanjem vode (H₃PO₄, 100 at, 280-300 °C) davao unutrašnji eter tetrahidrofuran; taj se dehidracijom prevodi u butadien.

Tetrahidrofuran s amonijakom daje važni pirolidin. S druge strane, s klorovodičnom kiselinom nastaje iz njega diklorbutan, koji s kalijum-cijanidom daje dinitril adipinske kiseline (preproizvod heksametilendiamina).

1,4-Butandiol može se dehidrogenirati u butirolakton. Tim se putem može doći i do γ-butirolaktama (ili α-pirolidona): CH₂CH₂CH₂C=NH koji se od

nedavna, kako se čuje, upotrebljava za proizvodnju Nylona-4. Ovaj put prerade mogao bi ponovo oživjeti postupke etiniliranja, koji su nakon završetka rata potisnuti u pozadinu.

Sa 2-3 mola amonijaka na 200 °C pod tlakom, γ-butirolakton daje α-pirolidon, koji se na 180 °C i pod 10-20 at može vinilirati acetilenom u N-vinilpirolidon, spoj važan za praksu jer se polimerizira u tvrdnu smolu, topljivu u vodi, koja je značajna kao nadomjestak za krv, kao zaštitni koloid, kao ljeplivo i kao komponenta umjetnih masa.

Butandiol se etiniliranjem industrijski dobiva u reakcijskim tornjevima od visokolegiranih Cr-Ni-čelika, visine ~ 13 m, promjera 1,5 m, pod tlakom 100 at. Svaki toranj sadrži ~ 25 m³ katalizatora koji se sastoji od Cu- i Bi-nitrata (4 : 1) taloženih na silika-gel do sadržaja bakra od 12%. Aktivna komponenta je bakar koji se jednim pripremnim postupkom najprije na 400 °C pretvara u oksid a onda strujom razrijeđenog acetilena u acetilid. Dodatak bizmuta sprečava nastajanje kuprena u reakcijskim prostorima. Unatoč tome mora se aparatura periodički čistiti od kuprena.

Reakcija etiniliranja izvodi se na 90-95 °C s najmanje 80%tnim acetilenom (5 at pretlaka), koji struji odozdo gore kroz reakcijski toranj ususret formaldehidu (8%tnom) koji odozgo pada kroz toranj. Acetilen cirkulira i koncentracija mu se održava na 80-85% dovođenjem svježeg plina. 8%tna otopina formaldehida dobiva se razrjeđivanjem 30%tne trgovačke robe sirovom otopinom butindiola (iz reaktora) ili destilatom propargilalkohola dobivenog pri rektifikaciji butindiola. Propargilalkohol je međuproizvod pri nastajanju butindiola; on se zbog nedostatka druge primjene najbolje iskorištava vraćanjem u reakciju nakon izdvajanja butindiola. Koncentracija propargilalkohola na izlasku iz tornja iznosi ~ 1,5%, a butindiola 35%.

Proizvodnja u jednom tornju iznosi 20-25 t/dan. Učinak katalizatora iznosi 1 kg butindiola po litri i danu. Njegov vijek trajanja iznosi ~ 12 tjedana, a kupren koji je za to vrijeme nastao može se ukloniti spaljivanjem; time se može regenerirati ~ 3/4 metalnog katalizatora.

Iako je etiniliranje izvanredno zanimljivo u znanstvenom i tehničkom pogledu, na privredno značajnim područjima primjene (sintetski kaučuk, otapala, umjetne mase) nije se moglo održati u konkurenciji s petrokemijskim postupcima. Istina, izgleda

Tablica 1
NEKE REAKCIJE ETINILIRANJA

Tip reakcije	Reagira s acetilenom	Produkt reakcije	
		jednostrane	dvostrane
1	Formaldehid	HOCH ₂ C≡CH propargilalkohol (propin-3-ol)	HOCH ₂ C≡CCH ₂ OH 2-butin-1,4-diol
1	Acetaldehid	CH ₃ CH(OH)C≡CH 1-butin-3-ol	CH ₃ CH(OH)C≡CCH(OH)CH ₃ 3-heksin-2,5-diol
1	Butiraldehid	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH(OH)C≡CH 1-heksin-3-ol	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(OH)C≡CCH(OH)(CH ₂) ₂ CH ₃ 5-decin-4,7-diol
1	Aceton	CH ₃ > C(OH)C≡CH 3-metil-1-butin-3-ol	CH ₃ > C(OH)C≡CC(OH) < CH ₃ 2,5-dimetil-3-heksin-2,5-diol
1	Cikloheksanon	C ₆ H ₁₀ (OH)C≡CH 1-etinil-1-cikloheksanol	C ₆ H ₁₀ (OH)C≡C(OH)C ₆ H ₁₀ di-(1-hidroksi-1-cikloheksil)-acetilen
2	Dimetilaminometanol (iz dimetilamina i formaldehida)	(CH ₃) ₂ NCH ₂ C≡CH 3-dimetilamino-1-propin	(CH ₃) ₂ NCH ₂ C≡CCH ₂ N(CH ₃) ₂ 1,4-di-(dimetilamino)-2-butin
2	Dimetilaminoetanol (iz dimetilamina i acetaldehida)	(CH ₃) ₂ NCH(CH ₂)C≡CH 3-dimetilamino-1-butin	
3	Dimetilamin	(CH ₃) ₂ NCH(CH ₂)C≡CH 3-dimetilamino-1-butin	
3	Anilin	C ₆ H ₅ NHCH(CH ₂)C≡CH 3-fenilamino-1-butin	

da u posljednje vrijeme značaj stanovitih specifičnih reakcijskih postupaka i proizvoda ovog osnovnog procesa ponovo raste.

LIT.: J. A. Newland, R. Vogt, The Chemistry of acetylene, New York 1943. — W. Reppe, Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und des Kohlenoxyds, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949. — W. Reppe, Chemie und Technik der Acetylen-Druckreaktionen, Weinheim 1951. — H. — G. Trietschmann, Äthinylierung, u djelu: W. Foerst (Herausg.), Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Bd., München - Berlin 1953. — R. A. Raphael, Acetylenic compounds in organic synthesis, New York 1955.

P. Gustavson