



Ваниль — это орхидея-лиана *Vanilla planifolia*, паразитирующая на деревьях какао и достигающая 30 метров в длину. Пряностью служат **СТРУЧКИ ВАНИЛИ**. Латинское родовое название **Vanilla** происходит от исп. *vainilla* — «стручок». Однако с ботанической точки зрения плод ванили называется «коробочка»; в отличие от настоящего стручка, он не имеет перегородки.

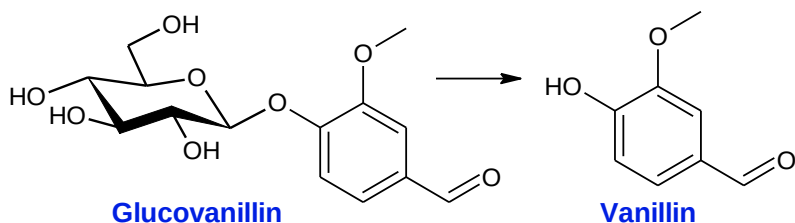
Родина ванили — Мексика и тропические леса Южной Америки. **Ацтеки** ванилью **ароматизировали шоколад**, а стручки использовали вместо денег; во время правления императора Монтесумы стручками ванили собирали налоги. В Испанию ваниль попала из Мексики в 16 веке, а широкое распространение в Европе получила лишь в начале 19 века.



Долгое время **ваниль** в Европу привозили только из Мексики, и ее стоимость была ~~реально~~ конской нереально высокой. Выращивать ваниль за пределами Мексики не удавалось: растение приживалось, но стручки не завязывались. Проблема была в том, что на родине ваниль опыляли **безжальные пчёлы-мелипоны** (*Melipona*), которые не водились в других странах. Лишь в 1841 году 12-летний чернокожий раб Эдмонд Альбиус с острова Реюньон, наблюдая за пчелами, придумал **способ ручного опыления ванили**. После этого ваниль стали выращивать везде, где позволяет климат. Кстати, безжальная мексиканская пчелка выглядит как-то так:



Основное вещество, придающее **стручкам ванили** характерный сладкий аромат — это ароматический альдегид **ванилин** (его ~ 2% от массы сухих стручков). Свежесобранные зеленые стручки ванили не пахнут, потому что **ванилин** в них содержится в виде не имеющих запаха глюкозидов (в основном в виде **β-D-глюкозида ванилина**; он же **glucovanillin** или **vanilloside**). При **ферментации** в процессе созревания и сушки в стручках постепенно высвобождается **ванилин** (под действием фермента β-глюкозидазы) и другие душистые вещества. Стручки приобретают темно-коричневый цвет и становятся пряностью:



Ванилин в небольших количествах содержится и в других растениях. Натуральный ванилин – это изолят, выделенный из стручков ванили, гвоздики-пряности или куркумы. У каждого такого материала **свой набор примесей** и, соответственно, **свой уникальный аромат**. Кстати, выдержка в дубовых бочках вин и коньяков может придавать им аромат ванили. Ванилин может получаться также при термической обработке – например, делая ароматными кофе и овсянку.

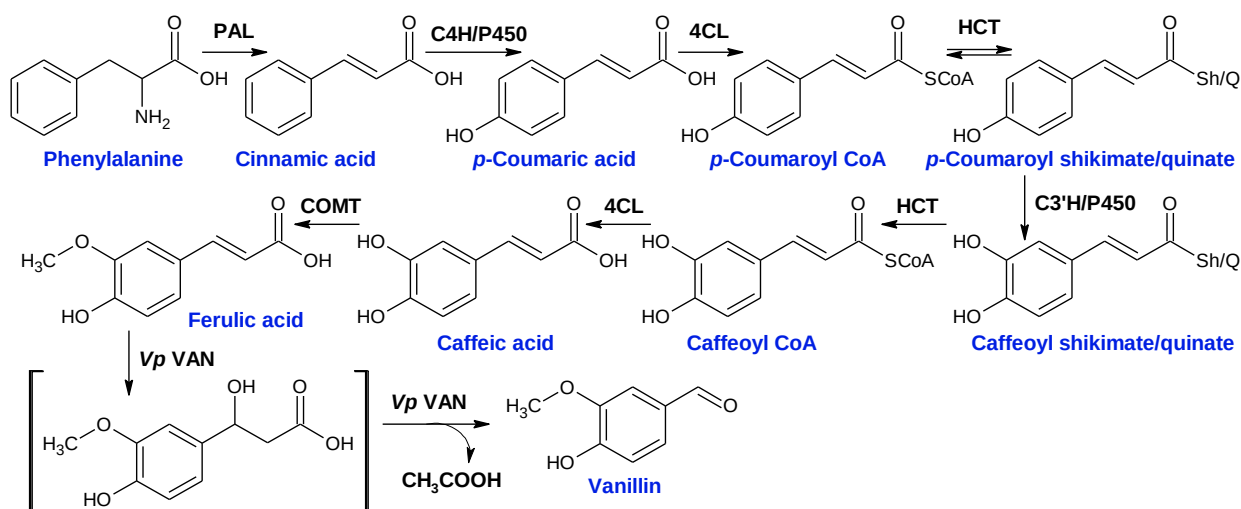
Ваниль и чистый ванилин, конечно, пахнут по-разному: в ванили, помимо ванилина, содержатся еще несколько сотен душистых веществ. Ванильные стручки имеют глубокий и многогранный запах: там и сухофрукты, и дымные нюансы, и что-то нестерпимо липко-сладкое, и наоборот – сухое и древесное. Но, как ни странно, **в выпечке чистый ванилин работает лучше натуральной ванили**.

Впервые относительно чистый ванилин выделил французский химик Теодор-Николя Гобле. Он просто выпарил ванильный экстракт и перекристаллизовал его. Такой **ванилин по стоимости был сопоставим с золотом**; неудивительно, что **его хранили в сейфах**.

Предполагаемый путь биосинтеза ванилина в растениях

Путь биосинтеза ванилина в орхидее *V. planifolia* точно не известен. Однако есть несколько гипотез. Биосинтез ванилина, вероятно, является частью фенилпропаноидного пути, начинающегося с аминокислоты **L-фенилаланина**.

Фенилаланин дезаминируется ферментом **phenylalanine ammonia lyase (PAL)**, превращаясь в **транс-коричную кислоту**. Затем *пара*-положение в бензольном кольце кислоты гидроксيليруется ферментом **cytochrome P450 enzyme cinnamate 4-hydroxylase (C4H/P450)** с образованием **пара-кумаровой кислоты**. После чего, в соответствии с предложенным «**Ferulate pathway**», **4-hydroxycinnamoyl-CoA ligase (4CL)** привязывает кумаровую кислоту к коэнзиму **A (CoA)** с образованием **p-coumaroyl CoA**, который действием фермента **hydroxycinnamoyl transferase (HCT)** конвертируется в **4-coumaroyl shikimate/quinic acid**. Последний гидроксيليруется ферментом **P450 enzyme coumaroyl ester 3'-hydroxylase (C3'H/P450)** с образованием **caffeoyl shikimate/quinic acid**. Затем **HCT** обменивает **shikimate/quinic acid** на **CoA**, образуя **caffeoyl CoA**, а **4CL** удаляет **CoA**, что приводит к **кофейной кислоте (caffeic acid)**. **Кофейная кислота** метилируется ферментом **caffeic acid O-methyltransferase (COMT)**, превращаясь в **феруловую кислоту (ferulic acid)**. Наконец, **vanillin synthase hydratase/lyase (Vp/VAN)** катализирует гидратацию C=C связи в **феруловой кислоте** с последующим ретроальдольным расщеплением с образованием **ванилина**:

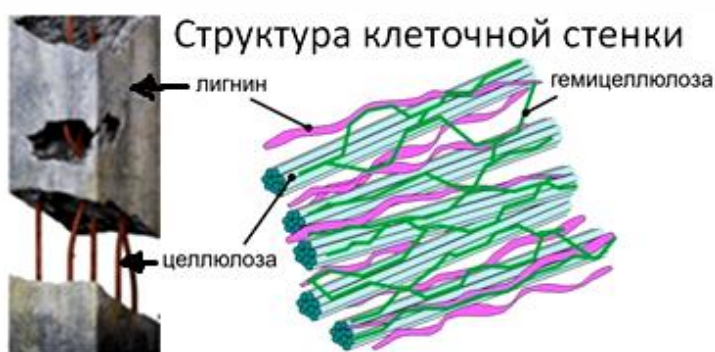
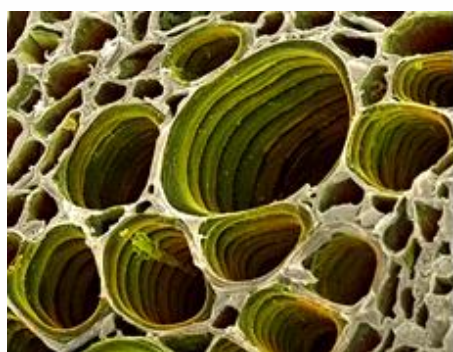


Раньше считалось, что предшественником ванилина в биосинтезе является **пара-гидроксibenзальдегид**. Однако исследование 2014 года с использованием прекурсора с радиоактивной меткой показало, что в орхидеях *V. planifolia* в синтезе ванилина или глюкозида ванилина **пара-гидроксibenзальдегид** не используется.

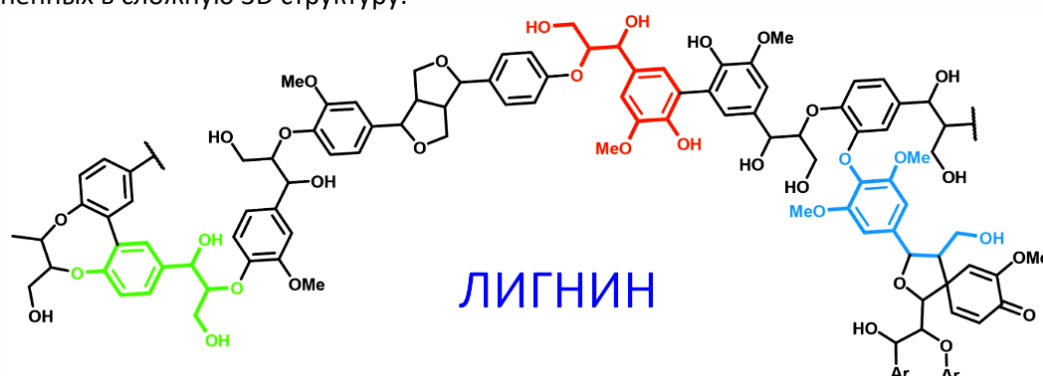
Лигнин – еще один источник ванилина

Остатки (фрагменты) **ванилина** входят в состав природного полимера **лигнина**. Лигнин – это второй после целлюлозы компонент древесины. Содержание **лигнина** максимально в хвойных деревьях – 23–38%, в лиственных деревьях его 14–25%.

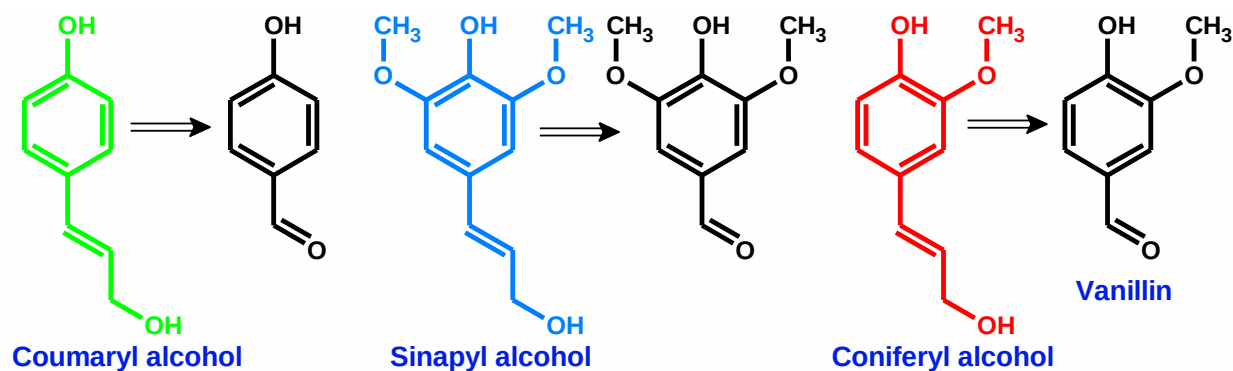
Одеревеневшие стенки клеток высших растений напоминают по структуре **железобетон**. Основным материалом служит **целлюлоза** – **линейный полимер из остатков глюкозы**; она играет роль «железа» (отдельных звеньев арматуры). **Лигнин** (от лат. *lignum* – дерево, древесина) выполняет роль «бетона» – пластичной основы, удерживающей нити целлюлозы вместе; этот **полимер сложного строения** обладает высокой прочностью на сжатие. В результате образуется прочная конструкция, работающая под нагрузкой как единая система:



В отличие от **целлюлозы** (полимера, состоящего только из звеньев **глюкозы**), **лигнин** – это не индивидуальное вещество, а **смесь ароматических полимеров** родственного строения, объединенных в сложную 3D структуру:



В составе лигнина есть фрагменты **трех фенольных спиртов: кумарового, синапового и кониферилового** (с преобладанием последнего). Спирты имеют аналогичное строение, а отличаются лишь наличием и количеством метокси-групп (OCH_3) в бензольном кольце. Название **конифериловый** идет от хвойных растений (*Coniferales*), **синаповый** – от горчичного масла (лат. «горчица» – *sinapis*), **кумаровый** – от фр. *coumarou* (бобы тонка).

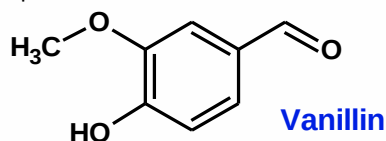


При окислительном расщеплении из кумарового спирта образуется 4-гидроксibenзальдегид, из синапового спирта – сиреневый альдегид (Syringaldehyde), а из кониферилового спирта – ванилин.

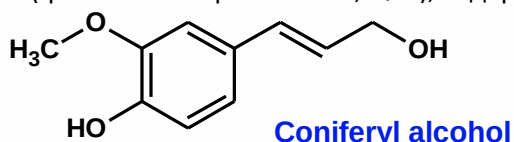
Лигнин разных растений различается главным образом содержанием метоксигрупп. Содержание OCH_3 групп в лигнине минимальное у злаков (поскольку там много фрагментов кумарового спирта), а максимальное – у лиственных деревьев (там много фрагментов синапового спирта). Хвойный лигнин занимает промежуточное положение, поскольку содержит почти исключительно фрагменты **кониферилового спирта**, из которого и образуется **ванилин**.

Ванилин и конифериловый спирт как феромоны насекомых

Жук-долгоносик заболонник струйчатый (*Scolytus multistriatus*), один из переносчиков голландской болезни вязов, использует **ванилин** в качестве сигнала для поиска дерева-хозяина во время откладывания яиц.



Конифериловый спирт служит феромоном **медоносных пчел** – а именно феромоном свиты королевы (queen retinue pheromone, QRP), содержащимся в мандибулах.



Запах старых книг. Почему старые книги сладко пахнут?

Если вам кажется, что **старые книги** источают **сладко-ванильный** аромат, то вам не кажется. Именно такой запах книги приобретают со временем.



За ванильный аромат старых книг отвечает **лигнин**: разлагаясь со временем, он окисляется и выделяет ванилин, который и придаёт старым книгам приятный запах.

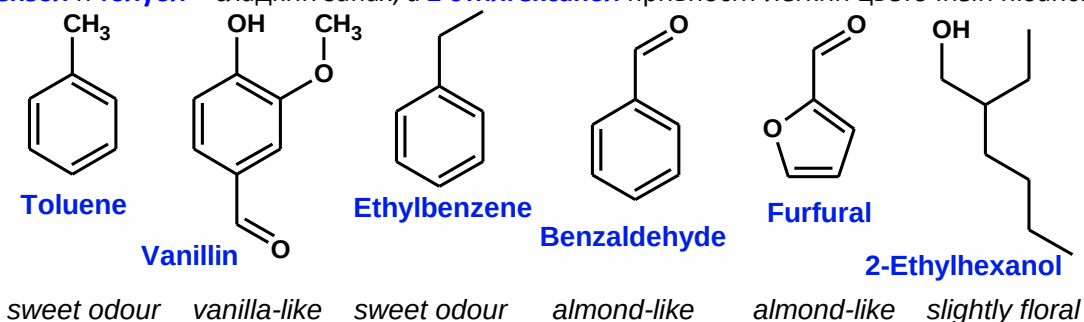


Состав запаха старых книг хорошо известен, поскольку он был тщательно изучен при поиске **методов для оценки состояния старых книг**. К возникновению «запаха старой книги» обычно приводит именно окислительное расщепление соединений внутри **бумаги**.

Бумага содержит в основном **целлюлозу**, и только немного **лигнина**. Высокое содержание лигнина делает бумагу рыхлой и грубой, и она быстро желтеет; поэтому в бумажном производстве от избытков лигнина избавляются как умеют. В современных книгах лигнина гораздо меньше, чем в книгах 100-летней давности (и более ранних).

Чистая целлюлоза бесцветна и хорошо отражает свет. А вот лигнин придаёт и древесине, и бумаге желтовато-бурый оттенок – в результате окислительной деструкции лигнина образуются окрашенные полифенольные соединения. Лигнин легко окисляется просто кислородом воздуха. Но реакция идет быстрее, если бумага лежит на свету – свет придает процессу энергию. Чтобы книги не желтели, их в идеале надо хранить в темноте, прохладе и в инертной атмосфере.

При окислительной деструкции лигнина образуются **кислоты**, которые помогают расщеплять целлюлозу. И такие вот реакции «кислотного гидролиза» **целлюлозы**, и окислительная деструкция **лигнина** и приводят к выбросу множества летучих соединений, придающих запах старым книгам. Вклад некоторых душистых веществ установлен точно: **бензальдегид** и **фурфурол** придают книгам запах миндаля; **ванилин** – ванильный аромат; **этилбензол** и **толуол** – сладкий запах, а **2-этилгексанол** привносит легкий цветочный нюанс:



Возраст, состав и степень деградации старых книг можно определять по выделению ими **фурфурола (furfural)**. Книги, изданные после 1850-х, выделяют больше фурфурола, причем его выброс растет вместе с годом публикации по сравнению с более старыми книгами. Почему так странно происходит? Потому что более старые книги сделаны не из бумаги, а из хлопка или льна.

Разработка промышленных методов синтеза ванилина – увлекательнейшая глава в истории химии

Ваниль и по сей день является одной из самых дорогих пряностей. Конская цена ванили объясняется сложным и долгим процессом её получения из стручков, а также сложностью выращивания лиан ванили и искусственным опылением – только половина цветов дает плоды. Огромный спрос на ваниль и ее дороговизна стали жесткими стимулами для химиков наладить промышленный синтез главного компонента ванили – **ванилина**.

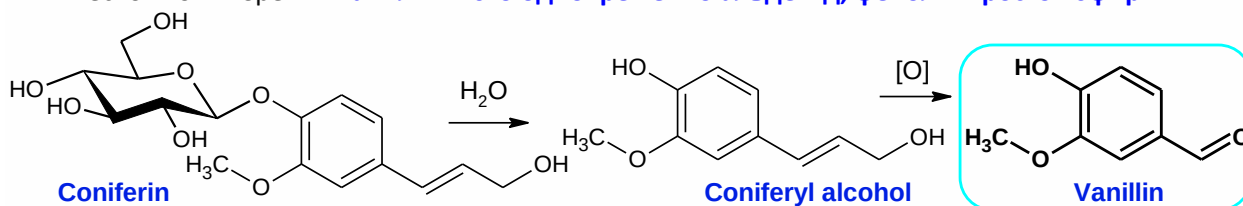
Во второй половине 19 века передовой страной в области органического синтеза (и синтеза душистых веществ в частности) была Германия. В 1870-х в Гольцминдене (где сочиняли свои сказки братья Гримм) знаменитые немецкие химики **Фердинанд Тиман** и **Вильгельм Хаарман** стали изучать терпены. Благо в окрестностях города было полно источников терпенов – хвойных деревьев; собственно, само название Holzminden означает что-то типа «холм с древесиной» или «место с лесопилкой».



Слева-направо: Фердинанд Тиман (Ferdinand Tiemann, 1848-1899), Карл Раймер (Karl Reimer, 1845-1883) и долгожитель Вильгельм Хаарман (Wilhelm Haarmann, 1847-1931)

Сначала Тиман выделил из хвойного лигнина невнятно пахнущее вещество **кониферин** (глюкозид **кониферилового спирта**). Однако вскоре обнаружилось, что при хранении с кониферином происходит волшебная метаморфоза – он приобретает приятный сладкий аромат.

В 1874 году Тиман и Хаарман окислили кониферин хромовой кислотой и получили **ванилин** (гидролиз **кониферина** приводит к **конифериловому спирту**, а окисление C=C связи в нем дает **ванилин**). Тиман и Хаарман также первыми определили структуру ванилина: с химической точки зрения **ванилин – это одновременно альдегид, фенол и простой эфир**:

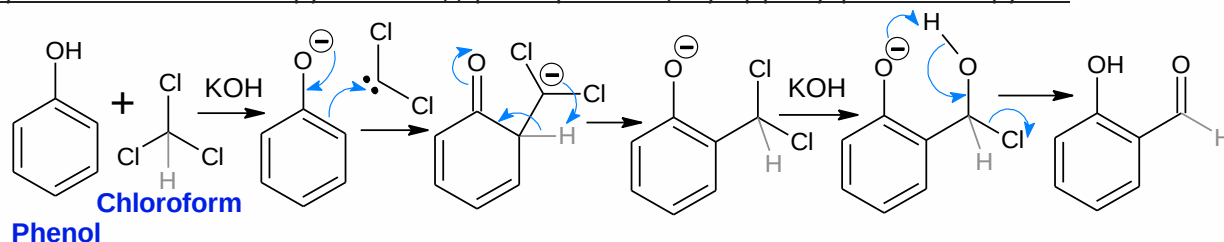


В 1875 году у предприимчивых немцев уже пылела фабрика *Haarmann Vanillinfabrik*, вырабатывающая **ванилин из лигнина**. Поскольку Тиман всегда был больше химиком, чем бизнесменом, его фамилии в названии компании нет (его устраивал статус консультанта).

С этого времени ванилин упал в цене и его перестали хранить в сейфах. Однако жажда наживы не давала почивать на лаврах. Химики быстренько придумали еще **два способа синтеза ванилина**, уже из другого сырья.

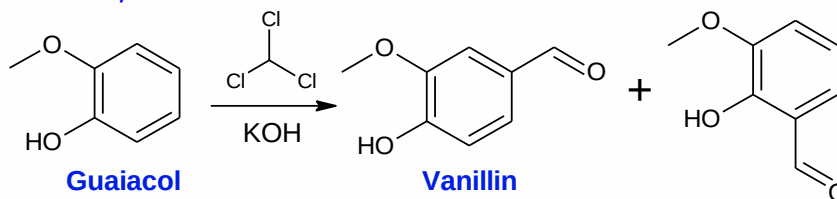
Параллельно с изучением структуры ванилина **Фердинанд Тиман** вместе с ещё одним знаменитым химиком **Карлом Людвигом Раймером** открыли реакцию фенола с хлороформом, позволяющую вводить в фенолы формильную группу (да-да, та самая **реакция Раймера-Тимана**).

В щелочной среде **фенол** превращается в активный **фенолят-анион**. Из **хлороформа** (CHCl₃) под действием KOH генерируется **дихлоркарбен** (:CCl₂), который присоединяется по **орто**-положению фенолят-иона. Промежуточный **2-дихлорметилфенол** гидролизуется и превращается в **орто-формилфенол**. Следует отметить, что в реакции Раймера–Тимана формилирование идёт в орто-положение к OH группе благодаря направляющему эффекту фенольной группы:

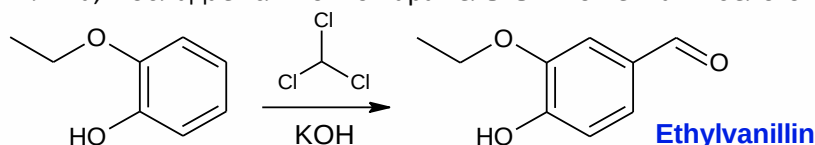


В 1876 году с помощью нового метода Раймер и Тиман смогли синтезировать **ванилин** из **гваякола (2-метоксифенола)**; последний тогда получали сухой перегонкой древесины. В результате реакции образуется смесь продуктов формилирования гваякола по **орто**- и **пара**-

положениям к OH группе (побочный *орто*-продукт легко удаляется перегонкой с водяным паром). Так появился **способ получения ванилина из гваякола**:



Аналогичным способом из **2-этоксифенола** можно синтезировать аналог ванилина – **этилванилин** (с OEt группой вместо OMe). Запах **этилванилина** в 2-4 раза интенсивнее, чем у ванилина, и обладает сливочно-карамельными оттенками белого шоколада:



В итоге Карл Раймер присоединился к ванилиновой компании Хаармана *Haarmann Vanillinfabrik*, которую переименовали в **Haarmann & Reimer**.



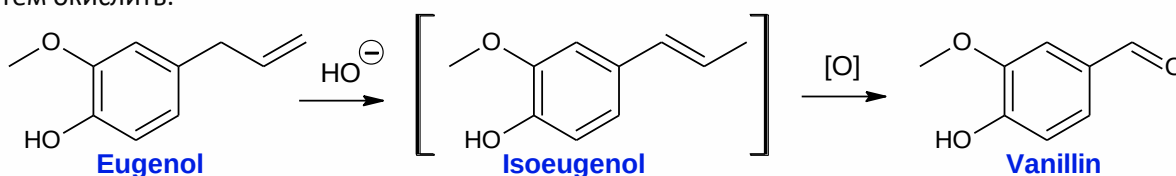
Карл Раймер и Вильгельм Хаарман (1878) и фабрика **Haarmann & Reimer** (H&R)

Компания **Haarmann & Reimer** просуществовала аж до 2003 года, после чего объединилась с компанией *Dragoco AG* (тоже расположенной в Гольцминдене) в **концерн-монстр SYMRISE**.



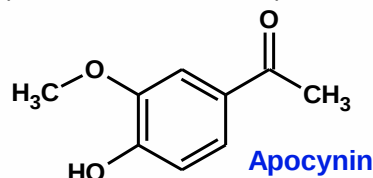
Но и это ещё не всё. **Вильгельм Хаарман** не захотел отставать от Раймера с Тиманом и придумал свой способ получения ванилина – на этот раз **получения ванилина из эвгенола**. **Эвгенол** легко извлечь из **эфирного масла гвоздики** (пряности), поэтому данный способ оказался очень бюджетным, а производство ванилина по нему – ещё более прибыльным. Именно **эвгенольный метод получения ванилина** стал основным вплоть до 1920-30-х.

Эвгенол можно окислить непосредственно до ванилина, однако более эффективным оказалось сначала провести изомеризацию **эвгенола** в **изоэвгенол** (в присутствии щелочи), а уже затем окислить:

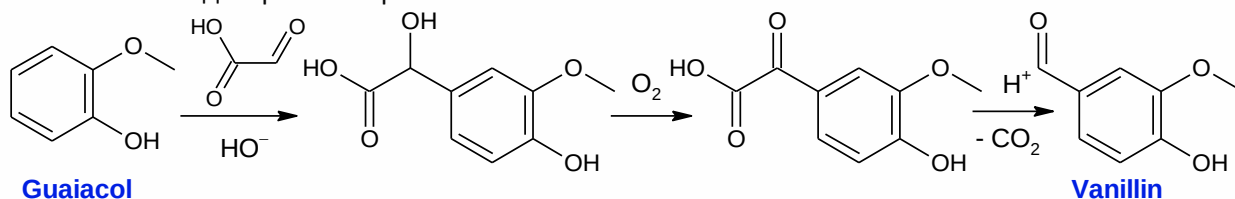


А вот в 1930-х все возвратилось на круги своя – метод производства **ванилина из гвоздичного масла** (эвгенольный метод) был вытеснен старым-новым **способом получения ванилина из лигнина**, только **усовершенствованным**. Ванилин стали получать из отходов бумажного производства – лигносульфонатов сульфитного щёлока, образующихся в процессе «варки» целлюлозы.

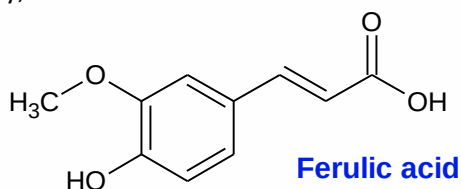
Считается, что **ванильный ароматизатор на основе лигнина** обладает более насыщенным вкусом и ароматом, чем **ароматизатор на основе гваякола**. Разница обусловлена наличием в **лигниновом ванилине** примеси **ацетованилона (апоцинина)**, который обладает собственным запахом и придает ванилину интересный оттенок, который многим нравится:



Под влиянием секты «зеленых» от метода получения ванилина из лигнина стали отказываться из-за его «неэкологичности». Сейчас **ванилин** в основном производят конденсацией **гваякола** (который является продуктом нефтехимии) и **глиоксиловой кислоты** с последующим окислительным декарбоксилированием:



В 2000 году французская компания *Rhodia* наладила производство биосинтетического ванилина под торговой маркой **Rhovanil Natural**: полученную из рисовых отрубей **феруловую кислоту** скормливают микроорганизмам (ХЗ каким именно, возможно это вид бактерий *Amycolatopsis*). Бюрократические законы позволяют продавать такой продукт как «натуральный» просто потому, что по стоимости он несопоставим с синтетическим.



Получение ванилина из коровьего навоза. Да, есть и такой метод

Неважно кто ты.

Всегда найдется тот,



В 2005 году японские химики во главе с Маю Ямамото из Международного медицинского центра разработали суперэкологичный способ **получения ванилина из коровьего навоза**. За это достижение они были удостоены Шнобелевской премии по химии в 2007 году.

Экскременты травоядных животных богаты **лигнином**, который с трудом разлагается. Японцы предложили способ извлечения ванилина путем **прессования и нагревания коровьего навоза в течение 1 часа**. Метод Ямамото дает двойной профит – утилизацию экскрементов животных на фермах и производство ванилина одновременно.

В связи с вышесказанным возникают смутные подозрения. Может быть, **мухи не так просты и летят вовсе не на г..., а на ВАНИЛИН в нем?**

Еще одним результатом исследования Ямамото стало появление в лучшем магазине Кембриджа (Шнобелевскую премию вручают в Гарвардском университете в Кембридже, США) **нового сорта ванильного мороженого «Super Yum-A-Moto Vanilla Twist»** для эрудированных и небрезгливых:



**Super
Yum-A-Moto
Vanilla
Twist**



Ванилин в парфюмерии

Культовые духи **Guerlain Shalimar** (1925) популярны до сих пор. Их ориентальный (восточный) характер в значительной степени создается ванильной нотой.

Известный парфюмерный критик Лука Турин рассказывал об анекдотическом случае, связанном с **Шалимар** (появившимся на рынке аж в 1925 году): «Первый ванилин, который покупал Герлен, был желтым, загрязнённым всякой дрянью, он пах гваяколом и всем таким. Затем был усовершенствован метод экстракции, и внезапно стали производить хороший чистый ванилин. А Герлену он был не нужен. Он действительно платил огромные деньги за грязный ванилин, за примеси. Он пах интереснее, и поэтому специально продолжали делать грязный ванилин в течение многих лет».

А лучше всего грохот ванили можно услышать в потрясающем винтажном аромате **Ив Роше «Венис» (Венеция)** (1986). Жаль, что такую красоту забанили (флакон справа):



Guerlain Shalimar (с Натальей Водяновой) и **Ives Rocher «Venice»**