

KATARZYNA MITKA*, JUSTYNA STARYŃSKA**

SYNTEZA SUBSTANCJI ZAPACHOWYCH – POCHODNYCH ALDEHYDÓW

SYNTHESIS OF FRAGRANCES – DERIVATIVES OF ALDEHYDES

Streszczenie

W artykule przedstawiono krótką historię substancji zapachowych oraz scharakteryzowano aldehydy najczęściej stosowane w kompozycjach zapachowych. Opisano także syntezę odpowiednich aldehydów aromatycznych z chlorowodorkiem hydroksyloaminy, w wyniku których otrzymano nitryle.

Słowa kluczowe: substancje zapachowe, przemysł kosmetyczny, aryloaldehydy, nitryle

Abstract

In this paper a short history of fragrances is described and the aldehydes most often used in perfumes are presented. The reactions of various aromatic aldehydes with hydroxylamine hydrochloride are also discussed.

Keywords: fragrance substances, cosmetic industry, arylaldehydes, nitriles

* Dr inż. Katarzyna Mitka, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

** Mgr inż. Justyna Staryńska, absolwentka Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Stosowanie zapachów przybranych, czyli zmienianie zapachu własnego ciała przy pomocy pachnących substancji, jest znane prawdopodobnie od kiedy istnieje człowiek. Badania etnograficzne prymitywnych plemion z Borneo czy dżungli amazońskiej wykazują, że chęć zmiany zapachu własnego ciała, czy to w celu upodobnienia się do otoczenia, czy też wyróżnienia się w grupie jest powszechna, a najczęściej stosowanymi substancjami zapachowymi są surowce roślinne, na bazie których powstała współczesna perfumeria.

Rodzaje zapachu określamy, najczęściej mówiąc, że coś pachnie ładnie, coś brzydko, coś ma zapach mocny lub słaby. Brak sprecyzowanych kryteriów i ocen sprawia, że często trudno jest znaleźć jednoznaczne określenie zapachu. Przy określaniu zapachu najczęściej posługujemy się analogią. Często sięgamy po podobieństwo do dziedziny innych zmysłów. Na przykład zapach rozartego listka bzu nazywamy zapachem „zieleniny”, czyli „zielonym”. Mówimy, że wanilia pachnie „słodko”, bo jemy ją w słodkich ciastkach, kompotach. Nazywamy „ciepłym” zapach egzotycznej żywicy, jak gdybyśmy wyczuwali z niej upał tropikalnego słońca itp. Tymczasem wykwalifikowani perfumiarze odróżniają nie tylko setki, ale i tysiące zapachów, mało tego – potrafią tworzyć nowe [1, 2].

Głównym odbiorcą surowców zapachowych, zarówno tych naturalnych, jak i syntetycznych, jest przemysł perfumeryjny. Oprócz perfum, wód toaletowych i podobnych produktów służących jedynie do nadania skórze przyjemnego zapachu, preparaty zapachowe wchodzi w skład niemal wszystkich kosmetyków. Wiele z tych swoistych substancji znalazło także zastosowanie w farmacji, chemii gospodarczej oraz w przemyśle spożywczym. Nie jest przy tym obojętne, jaki olejek zapachowy zastosujemy do danego wyrobu. Zależy to od formy wyrobu, jego przeznaczenia i znajdujących się w nim składników. Na przykład aromaty spożywcze dodaje się do wyrobu w bardzo małej ilości, ponieważ do wycucia doustnego zapachu jest potrzebna mniejsza ilość substancji zapachowych niż przy wyczuwaniu powonieniem [3, 4].

Historia substancji zapachowych jest równie stara, jak historia ludzkiej cywilizacji. Już w czasach starożytnych znana była niezwykła i tajemnicza moc zapachów. Produkcja perfum, a raczej wonności (jako że perfumy we współczesnym tego słowa znaczeniu, czyli alkoholowy roztwór substancji zapachowych, to dopiero XIV w. n.e.), była w starożytnym Egipcie bardzo cenioną sztuką i opierała się na doskonałej technologii i międzynarodowej wymianie handlowej. Egipcjanie znali i stosowali olejki pochodzące z Indii, Chin, Afryki i całego basenu Morza Śródziemnego. O znaczeniu i wartości pachnidła w starożytnym Egipcie świadczą także niezwykle kunsztowne i cenne pojemniki, w jakich je przechowywano [5].

Z tradycji i doświadczeń Bliskiego Wschodu i Egiptu wywodzi się także perfumeria starożytnej Europy – Grecji i Rzymu. Zarówno w Grecji, jak i w Cesarstwie Rzymskim wonności były elementem codziennego życia i kultury. W Grecji stosowanie pachnidła było tak rozpowszechnione, że zarówno Solon, jak i Sokrates potępiali je publicznie.

W czasach Cesarstwa Rzymskiego sztuka perfumarii doszła do jeszcze większego rozkwitu. Zaczęto stosować olejki do rozpylania oraz zapoczątkowano przyrządzanie olejków przez macerację kwiatów za pomocą tłuszczów.

Stosowanie substancji zapachowych wprowadzono również do wielu rytuałów niemal wszystkich religii Wschodu.

W europejskim średniowieczu stosowanie substancji zapachowych do celów świeckich zostało zabronione. Surowe zasady życia nie pozwalały na obnażanie, mycie i upiększanie ciała. Rozwija się alchemia, szarlataneria i czarownictwo. Jedynie w Bizancjum ostaje się centrum dawnego, świetnego przemysłu perfumeryjnego. Bliskość stosunków handlowych z Dalekim Wschodem stwarza dogodną drogę przenikania orientalnych pachnideł. Cynamon, piżmo, drewno sandałowate wędrowały nadal w kierunku Europy tą ówczesną „bramą narodów” [3, 4].

Później Arabowie, którzy opanowali południowe brzegi Morza Śródziemnego, przywracają stosowanie wonności wschodnich. Imbir, gałka muszkatołowa, żywice – mirra, galbanum i oliibanum, czyli kadzidło, ekstrakt olejowy z korzeni nardu, czyli wetiweru coraz częściej przenikają do krain południowej Europy. Następuje epoka odrodzenia, pojawia się pierwsza literatura na tematy perfumeryjne. Zwyczaj używania pachnideł pojawia się przede wszystkim we Włoszech, a następnie przedostaje się do Francji [1].

Pierwszymi substancjami zapachowymi były produkty naturalne pochodzenia roślinnego (olejki, żywice, balsamy drzew) i zwierzęcego (ambra, cywet, piżmo).

Z początkiem wieku XIX rozpoczynają się badania składu chemicznego pachnących olejków. Z surowców naturalnych zaczęto wyodrębniać związki zapachowe w czystej postaci, a następnie określać ich budowę.

Poznanie budowy naturalnych substancji zapachowych pozwoliło z kolei opracować metody ich syntezy. Współczesna chemia pozwoliła zarówno na odtwarzanie związków chemicznych istniejących w naturze jako składniki olejków eterycznych czy produkty zwierzęce, jak i odkrywanie pachnących związków nieistniejących w naturze (piżma nitrowe, aldehyd α -amylcynamonowy) i wielu innych [6].

Związki zapachowe należą do różnych układów chemicznych i przede wszystkim są reprezentowane przez związki alifatyczne, acykliczne i aromatyczne.

Zapach związku zależy od budowy łańcucha węglowego lub pierścienia oraz obecności wiązań nienasyconych. Największy jednak wpływ na zapach ma obecność i rodzaj grup funkcyjnych zwanych osmoforowymi. W połączeniach o przyjemnej woni grupami osmoforowymi są: grupa hydroksylowa, eterowa, aldehydowa, estrowa i ketonowa. Osmofory wywołujące wrażenie zapachów nieprzyjemnych to grupy: tiolowa (merkaptanowa), tioeterowa, tioformylowa, tiokarbonylowa i aminowa [6].

W ciągu ostatnich lat sytuacja w przemyśle perfumeryjnym na świecie uległa ogromnym przeobrażeniom. Zarówno pod względem produkcji substancji i kompozycji zapachowych, jak i wyrobów perfumeryjnych. Zmieniły się możliwości i techniki pracy twórców – perfumiarzy. O ile jeszcze kilkadziesiąt lat temu prawdziwie nowe dzieła perfumeryjne powstawały latami i wiązały się często z wprowadzeniem nowych składników, o tyle dziś niektóre kompozycje powstają w kilka tygodni, po czym masowo wypuszczane są na rynek, aby równie szybko z niego zniknąć.

Bardzo często substancje zapachowe są klasyfikowane w zależności od zawartego w ich strukturze osmoforu, czyli grupy funkcyjnej, która powoduje, że dana substancja jest nośnikiem zapachu.

Do najczęściej wymienianych układów należą: węglowodory terpenowe, alkohole, aldehydy, ketony, estry i laktony, fenole i ich etery.

Pojawiające się w szkielecie strukturalnym grupy: estrowa, eterowa, ketonowa i aldehydowa z reguły powodują, że woń zawierających je związków odczuwana jest przez człowieka jako przyjemna. Natomiast układy posiadające w cząsteczce grupę aminową czy grupy, w których pojawia się atom siarki są zwykle nośnikami nieprzyjemnych dla nas zapachów [6].

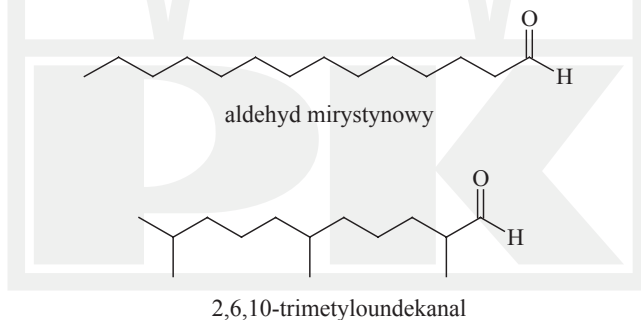
Znaczącą grupę kosmetycznych związków nadających zapach tworzą połączenia z funkcją aldehydową w roli osmoforu. Wyróżnia się tu aldehydy monoterpeneowe, alifatyczne, aryloalifatyczne i aromatyczne, z czego aldehydy terpenowe stanowią ważną grupę substancji zapachowych, stosowanych niemal we wszystkich kompozycjach przemysłu perfumeryjnego.

Niższe aldehydy alifatyczne posiadają silny, drażniący, wręcz nieprzyjemny zapach, który w miarę wzrostu długości łańcucha węglowego znacznie łagodnieje, a w związkach zawierających od 8 do 12 atomów węgla w cząsteczce ma już przyjemną nutę tłuszczowo-kwiatową. Natomiast wyższe aldehydy mają słaby zapach albo w ogóle go już nie posiadają, ponieważ zanika w miarę wzrostu długości łańcucha cząsteczki.

Ogólny wzór prostych aldehydów alifatycznych ma postać $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$, a przykładowe aldehydy to:

- dla $n = 6$ – aldehyd kaprylowy (oktanal) o zapachu owocowym,
- dla $n = 7$ – aldehyd pelargonowy (nonanal) o zapachu różanym,
- dla $n = 10$ – aldehyd laurynowy (dodekanal) – składnik kompozycji o zapachu fiołka, tuberozy i gardenii.

Aldehydy o łańcuchach węglowych rozgałęzionych wykazują znacznie silniejszy i przyjemniejszy zapach, niż odpowiadające im aldehydy o łańcuchach prostych. Widać tu wyraźną zależność zapachu związku od izomerii łańcucha węglowego. Dobrym przykładem tej różnicy są dwa aldehydy o 14 atomach węgla – aldehyd mirystynowy o słabym zapachu tłuszczowym i jego izomer 2,6,10-trimetylundekanal, który posiada silny i przyjemny zapach.



Rys. 1. Aldehydy C14 – przykłady

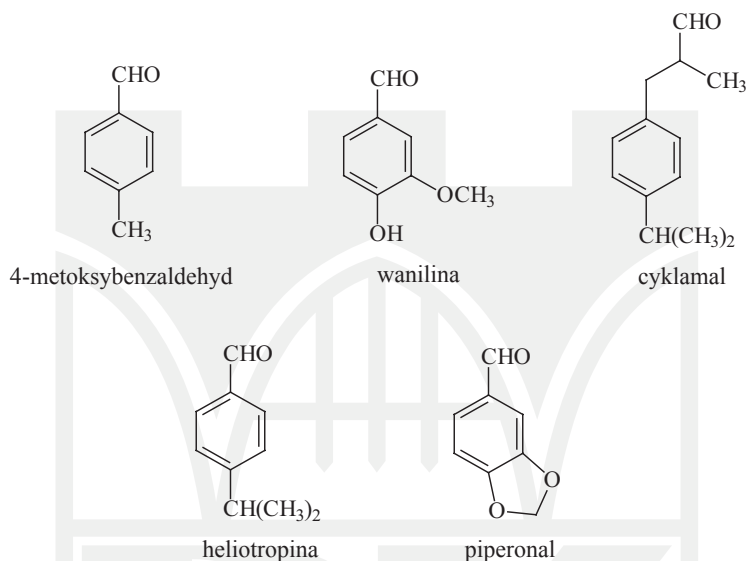
Fig. 1. Aldehydes C14 – examples

Duży wpływ na zapach ma także stopień nienasylenia aldehydu alifatycznego. Wprowadzenie do cząsteczki wiązania podwójnego powoduje zwykle zmianę zapachu na bardziej intensywny i niekiedy bardziej kwiatowy.

Kolejną grupę substancji z osmoforem aldehydowym tworzą aldehydy aryloalifatyczne oraz niektóre aldehydy aromatyczne.

Najprostszym przedstawicielem aldehydów aromatycznych jest aldehyd benzoesowy, charakteryzujący się zapachem migdałowym. Ma zastosowanie głównie w aromatach spożywczych. Inne aldehydy z tej grupy to 4-metylobenzoesowy o zapachu kwiatowym; 4-hy-

droksy-3-metoksybenzaldehyd, inaczej wanilina – cenny składnik perfum, nadaje przyjemny, słodki bukiet, stosowany również w preparatach do pielęgnacji jamy ustnej jako środek smakowy; aldehyd cyklamenowy inaczej cyklamal – bardzo cenny, syntetyczny związek zapachowy, stosowany w wielu kompozycjach perfumeryjnych (cyklamen, bez, konwalia, fiołek) i do wyrobu mydeł; aldehyd 4-izopropylbenzoesowy (zwany kuminowym lub heliotropiną) o silnym zapachu kwiatowo-ziółowym oraz piperonal. Ostatnie dwa związki stosowane są do wytwarzania kompozycji kwiatowo-ziółowych.



Rys. 2. Aldehydy aromatyczne stosowane w perfumerii – przykłady

Fig. 2. Aromatic aldehydes used in perfumery – examples

Najkorzystniej jednak na zapach aldehydu wpływa jednoczesna obecność grupy hydroksylowej i metoksylowej, czego charakterystycznym przykładem jest wanilina.

Wadą aldehydowych związków zapachowych jest mała trwałość chemiczna. Wysoka reaktywność sprawia, że ulegają one szeregowi reakcji, np. kondensacji aldolowej, utlenianiu, tworzeniu zasad Schiffa lub polimeryzacji, a produkty tych reakcji zazwyczaj zmieniają i obniżają wartość zapachową produktu, jak również są przyczyną zmiany barwy kompozycji perfumeryjnej. Stwierdzono również, iż niektóre aldehydy oraz produkty ich degradacji są przyczyną uczuleń lub reakcji alergicznych. Z tego też powodu kompozycje zapachowe, zawierające aldehydy, wykazują ograniczoną trwałość i kompatybilność ze składnikami wielu receptur kosmetyków, mydeł, produktów chemii gospodarczej oraz detergentów. Powyższe problemy z zastosowaniem substancji zapachowych aldehydowych spowodowały konieczność modyfikacji ich cząsteczek w celu podwyższenia trwałości struktury (tym samym zmniejszenia reaktywności), zachowując równocześnie ich niezmienny lub korzystniejszy profil zapachowy. Obecnie wykorzystuje się dwie modyfikacje aldehydów, które obejmują tworzenie acetalu i nitylu [4, 7–9].

1.1. Aldehydy najczęściej stosowane w perfumerii – wybrane przykłady

Podane niżej zestawienie prezentuje przykłady aldehydów, wybrane ze względu na ich znaczenie w perfumerii. Zestawienie obejmuje nazwę potoczną, nazwę według INCI (ang. **I**nternational **N**omenclature of **C**osmetic **I**ngredients), podstawowe informacje o syntezie, wybrane przykłady występowania danej substancji w surowcach naturalnych, krótki opis zapachu i zastosowań oraz informację o wskazówkach IFRA (ang. **I**nternational **F**ragrance **A**ssociation).

ALDEHYD C-12 LAURYNOWY (dodekanal)

Nazwa według INCI: Lauraldehyde

Otrzymywany najczęściej z kwasu laurynowego lub przez utlenienie odpowiedniego alkoholu.

Występowanie w naturze: w oleju cytrynowym, limetkowym, sosnowym, piniowym i innych.

Zapach i zastosowanie w kompozycjach zapachowych: wzorzec zapachu tłusto-aldehydowego. Bogaty zapach kwiatowo-owocowy z nutami tłustymi, woskowymi i słodko-balsamicznymi. Uniwersalny składnik kompozycji kwiatowych – jaśmin, bez, tuberoza, hiacynt.

Zalecenia IFRA: nie ma ograniczeń w stosowaniu tego produktu.

ALDEHYD C-12 METYLO-*n*-NONYLOOCTOWY (aldehyd MNA)

Nazwa według INCI: Methylundecanal

Otrzymywany metodą Darzensa z ketonu metylo-*n*-nonylowego.

Występowanie w naturze: nie znaleziono.

Zapach i zastosowanie w kompozycjach zapachowych: zapach zielono-ziółowy z nutami tłusto-ambrowymi. Nośnik nuty aldehydowej, cenny składnik kompozycji zielonych, kwiatowych.

Zalecenia IFRA: nie ma ograniczeń w stosowaniu tego produktu [1, 10, 11].

ALDEHYD BENZOESOWY (benzaldehyd)

Nazwa według INCI: Benzaldehyde

Otrzymywany z chlorku benzylidenu lub przez katalityczne utlenienie toluenu, a także w kondensacji benzenu z tlenkiem węgla. Praktycznie cały aldehyd benzoesowy używany w perfumerii pochodzi z syntezy.

Występowanie w naturze: olejek z gorzkich migdałów i innych pestek, ylangowy, cynamonowy.

Zapach i zastosowanie w kompozycjach zapachowych: charakterystyczny zapach gorzkich migdałów z nutą korzenną i słodką. Tani składnik kompozycji mydlarskich i chemii gospodarczej.

Zalecenia IFRA: nie ma ograniczeń w stosowaniu tego produktu.

ALDEHYD CYNAMONOWY

Nazwa według INCI: Cinnamal

Otrzymywany wieloma opatentowanymi metodami. Najpopularniejsza to kondensacja aldehydu benzoesowego z aldehydem octowym.

Występowanie w naturze: olejek cynamonowy, kasjowy, paczuli.

Zapach i zastosowanie w kompozycjach zapachowych: charakterystyczny zapach cynamonu, słodki, korzenno-balsamiczny. Nadaje kompozycjom ciepłą nutę orientalną. Stosowany do nadawania słodkich, orientalnych tonów kompozycjom kwiatowym.

Zalecenia IFRA: zawartość tego składnika w wyrobach przeznaczonych do kontaktu ze skórą nie może przekraczać 0,05%. Według 7 poprawki do dyrektywy kosmetycznej UE [12] aldehyd cynamonowy należy do potencjalnych alergenów i jego obecność w wyrobie w stężeniach przekraczających ustalone dyrektywą ograniczenia musi być podana na etykiecie.

ALDEHYD α -*n*-AMYLOCYNAMONOWY (2-benzylidenoheptanal)

Nazwa według INCI: Amyl Cinnamal

Otrzymywany przez kondensację aldehydu benzoowego z enantolem (aldehydem enantowym).

Występowanie w naturze: nie znaleziono.

Zapach i zastosowanie w kompozycjach zapachowych: zwany aldehydem jaśminowym ze względu na charakterystyczny zapach kwiatu jaśminu. Używany powszechnie w kompozycjach kwiatowych.

Zalecenia IFRA: w zależności od klasy wyrobu zawartość tego składnika nie może przekraczać 0,7–5,0%. Według 7 poprawki do dyrektywy kosmetycznej UE [12] aldehyd α -amylocynamonowy należy do potencjalnych alergenów i jego obecność w wyrobie w stężeniach przekraczających ustalone dyrektywą ograniczenia musi być podana na etykiecie [13–15].

WANILINA (aldehyd 4-hydroksy-3-metoksybenzoowy)

Nazwa według INCI: Vanilin

Otrzymywana przede wszystkim przez utlenianie ligniny – odpadu z przerobu celulozy. Można ją również syntezować z safrolu i gwajakolu.

Występowanie w naturze: ekstrakt wanilii, rezinoidy Benzoe, Styraks, Peru, Tolu.

Zapach i zastosowanie w kompozycjach zapachowych: charakterystyczny zapach wanilii stanowi wzorec słodczy w kompozycjach zapachowych. Powszechnie stosowana w niewielkich ilościach do „słodzenia” kompozycji kwiatowych, orientalnych. Jako jeden z niewielu składników syntetycznych w większości krajów dopuszczona do stosowania w artykułach spożywczych.

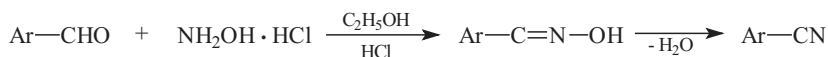
Zalecenia IFRA: nie ma ograniczeń w stosowaniu tego produktu.

2. Badania własne

Celem prowadzonych przez nas badań była synteza nitryli, będących zapachowymi pochodnymi odpowiednich aldehydów.

2.1. Synteza

Reakcje otrzymywania nitryli, będących pochodnymi wyjściowych aldehydów **1a–i** wykonano według procedury opisanej w literaturze [16], co przedstawiono na rysunku 3. W pierwszym etapie w wyniku reakcji odpowiedniego aryloaldehydu **1a–i** z chlorowodorkiem hydroksyloaminy (**2**) powstaje oksym, którego nie izoluje się z mieszaniny reakcyjnej, tylko poddaje dehydratacji, otrzymując nitryle **3a–i**.



1a: Ar = C₆H₅ **2**
b: Ar = 4-CH₃C₆H₄
c: Ar = 2-CH₃OC₆H₄
d: Ar = 4-CH₃OC₆H₄
e: Ar = 2-HOC₆H₄
f: Ar = 4-HOC₆H₄
g: Ar = 3-ClC₆H₄
h: Ar = C₆H₅CH₂
i: Ar = C₆H₅CH=CH

3a: Ar = C₆H₅
b: Ar = 4-CH₃C₆H₄
c: Ar = 2-CH₃OC₆H₄
d: Ar = 4-CH₃OC₆H₄
e: Ar = 2-HOC₆H₄
f: Ar = 4-HOC₆H₄
g: Ar = 3-ClC₆H₄
h: Ar = C₆H₅CH₂
i: Ar = C₆H₅CH=CH

Rys. 3. Synteza nitryli **3a-i**

Fig. 3. Synthesis of nitriles **3a-i**

Odpowiedni aldehyd **1a-i** oraz chlorowoderek hydroksyloaminy (**2**) ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej w roztworze etanolowym w obecności katalitycznych ilości stężonego HCl. Mieszaninę poreakcyjną poddawano następnie ekstrakcji za pomocą dichlorometanu, odsączając uprzednio nierozpuszczalną pozostałość. Po osuszeniu roztworu nitryli **3a-i** za pomocą bezwodnego siarczanu(VI) magnezu i usunięciu rozpuszczalnika surowe produkty reakcji krystalizowano z metanolu. Po wysuszeniu oznaczono temperatury topnienia otrzymanych produktów.

Część nitryli otrzymano w postaci krystalicznych ciał stałych (**3a, 3b, 3f, 3i**), a pozostałe w postaci oleistych cieczy (**3c-e, 3g, 3h**).

Wydajności reakcji wahały się od 15% dla 2-fenylacetonytrylu (**3h**) do 73% dla 2-hydroksybenzonytrylu (**3e**). Temperatury topnienia i wydajności produktów poszczególnych reakcji przedstawiono w tabeli 1.

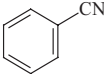
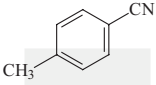
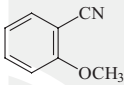
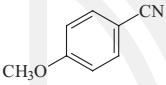
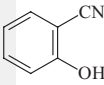
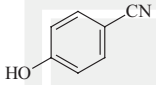
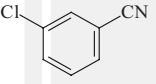
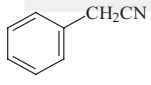
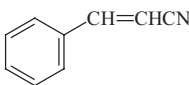
Podczas ogrzewania 4-metoksybenzaldehydu (**1d**) z hydroksyloaminą (**2**) zaobserwowano odbarwienie mieszaniny reakcyjnej z żółtej na przezroczystą, a po zakończonej reakcji i odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano osad nitrylu (**3d**) w postaci pięknych, długich, jasnobezwonych igieł. Zapach produktu nie różnił się zbytnio od anyżowej woni wyjściowego aldehydu.

Cienkie, długie, jedwabiste igły które cechował intensywny, słodki, kwiatowy zapach z dużą wydajnością otrzymano również w przypadku nitrylu aldehydu 4-hydroksybenzoesowego (**3f**) oraz nitrylu salicylowego (**3e**).

Z kolei w wyniku reakcji aldehydu cynamonowego (**1i**) z hydroksyloaminą (**2**) otrzymano bardzo małą ilość ciemno bursztynowego osadu (wyd. 47%), który topił się już w temperaturze pokojowej, w związku z czym wymagane było przechowywanie go w obniżonej temperaturze. Cynamonowy zapach produktu był znacznie słabszy od wyjściowego aldehydu.

Również w przypadku reakcji fenylacetaldehydu (**1h**) z hydroksyloaminą (**2**) powstała bardzo mała ilość oleistego, granatowego osadu (wyd. 15%), dla którego nie udało się oznaczyć temperatury topnienia.

Temperatury topnienia oraz wydajności reakcji otrzymanych połączeń 3a–i

Numer związku	Wzór strukturalny	Nazwa związku	Temperatura topnienia [°C]	Wydajność reakcji [%]
3a		benzonitryl	–	81
3b		4-toluilonitryl	–	18
3c		2-metoksybenzonitryl	–	60
3d		4-metoksybenzonitryl	45–50	70
3e		2-hydroksybenzonitryl	37–46	73
3f		4-hydroksybenzonitryl	94–111	42
3g		3-chlorobenzonitryl	–	63
3h		2-fenylacetonyl	–	15
3i		cynamonitryl	18–22	47

Nitryle o oleistej konsystencji, które charakteryzowały się intensywniejszym zapachem i barwą od substratu otrzymano z następujących aldehydów: 4-toluilowy (**1b**) (ciemno żółty, zapach o nucie orientalnej), 2-metoksybenzoesowy (**1c**) (sławkowy, zapach orientalny), 3-chlorobenzoesowy (**1g**) (pomarańczowy, zapach o intensywnej nucie orientalnej) oraz benzoowy (**1a**) (sławkowy, migdałowy). Ze względu na to, że otrzymane nitryle występowały w postaci gęstych olejów nie oznaczano ich temperatur topnienia.

W tabeli 2 zestawiono wyjściowe aldehydy **1a–i** oraz otrzymane z nich nityryle **3a–i** pod względem właściwości fizycznych.

Tabela 2

Porównanie właściwości fizycznych aldehydów (1a–i) oraz odpowiadających im nityryli 3a–i

Numer związku	Aldehyd	Stan skupienia	Barwa	Zapach
1a	benzoesowy	ciecz	bezbarwny	migdałowy
1b	4-toluilowy	ciecz	żółta	orientalny
1c	2-metoksybenzoesowy	ciało stałe	bezbarwny	orientalny
1d	4-metoksybenzoesowy	ciecz	żółta	anyżowy
1e	2-hydroksybenzoesowy	ciecz	słomkowa	kwiatowy
1f	4-hydroksybenzoesowy	ciało stałe	łososiowa	kwiatowy
1g	3-chlorobenzoesowy	ciecz	pomarańczowa	orientalny
1h	2-fenylloctowy	ciecz	słomkowa	kwiatowy
1i	cynamonowy	ciecz	żółta	cynamonowy
	Nityryl			
3a	benzonityryl	ciecz	słomkowa	migdałowy
3b	4-toluilonityryl	ciecz (oleista)	ciemnożółta	intensywny orientalny
3c	2-metoksybenzonityryl	ciecz (oleista)	słomkowa	orientalny
3d	4-metoksybenzonityryl	ciało stałe	jasnobieżowe	mocno anyżowy
3e	2-hydroksybenzonityryl	ciało stałe	jasnokremowe	mocno kwiatowy
3f	4-hydroksybenzonityryl	ciało stałe	jasnokremowe	słodki kwiatowy
3g	3-chlorobenzonityryl	ciecz	pomarańczowa	intensywny orientalny
3h	2-fenylloactonityryl	ciecz (oleista)	granatowa	mocno kwiatowy
3i	cynamonityryl	ciecz (oleista)	ciemno bursztynowa	słaby cynamonowy

Otrzymane aromatyczne nityryle stanowią ważną grupę substancji zapachowych stosowanych w przemyśle perfumeryjnym. Ich kompozycje zapachowe wykazują dużą trwałość i kompatybilność ze składnikami wielu receptur kosmetyków, mydeł, produktów chemii gospodarczej. Cechuje je również znacznie intensywniejszy zapach w porównaniu z wyjściowymi aldehydami (tab. 2).

Jedyną wadą niektórych nityryli jest to, że tak jak aldehydy mogą powodować uczulenia lub reakcje alergiczne, a zastosowane w większych stężeniach wykazują nawet działanie toksyczne. Przykładem takiego związku jest np. cynamonityryl (**3i**), którego maksymalne stężenie w kompozycjach zapachowych do kosmetyków według wskazówek Międzynarodowego Stowarzyszenia Substancji Zapachowych (ang. *IFRA*) nie może przekraczać 0,125% [1].

3. Część eksperymentalna

Strukturę otrzymanych związków ustalono w oparciu o analizę widm w podczerwieni (IR), widm magnetycznego rezonansu jądrowego $^1\text{H-NMR}$, widm masowych oraz analizę elementarną (C, H, N).

Temperatury topnienia (niekorygowane) oznaczono za pomocą aparatu Bötetiusa.

Widma IR wykonano, stosując spektrometr Bio-Rad FTS-175C (pastylki z KBr).

Widma $^1\text{H-NMR}$ wykonano za pomocą aparatu Tesla BS – 587A (80MHz) w obecności TMS jako wzorca wewnętrznego.

Widma masowe wykonano za pomocą chromatografu gazowego Agilent 6890N, wyposażonego w detektor mas – model 5975C i autosampler 7863B firmy Agilent.

Do analizy elementarnej wykorzystano aparat C,H,N – Perkin Elmer 2400.

3.1. Reakcje syntezy nityli aryloaldehidów

Nityle aldehydów aromatycznych **3a–i** otrzymano według procedury opisanej w literaturze [17].

3.2. Ogólna procedura syntezy nityli **3a–i** [17]

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 cm³ umieszczono 15 mmol odpowiedniego aldehydu **1a–i**, 21 cm³ (11 mmol) 95% etanolu, 2,77g (11 mmol) chlorowodoru hydroksyloaminy (**2**), 4 krople stężonego HCl i kilka kamyczków wrzennych. Następnie mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej (temp. 98°C) pod chłodnicą zwrotną przez 6 godz., po czym usunięto rozpuszczalnik. Pozostałość w kolbie rozpuszczono w ok. 35 cm³ chlorku metylenu. Nerozpuszczony w CH₂Cl₂ osad odsączono, a roztwór przemyto trzykrotnie wodą i osuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) magnezu. Po odsączeniu od środka suszącego usunięto rozpuszczalnik do sucha, a surowy produkt poddano krystalizacji z metanolu.

Otrzymywanie benzonitylu (3a)

W reakcji syntezy zastosowano 1,52 cm³ (1,59 g) benzaldehydu (**1a**). Otrzymano 1,24 g benzonitylu (**3a**) w postaci oleistej, żółtej cieczy (wyd. 81%).

IR: ν (cm⁻¹) = 3333 (OH), 3072, 2993, 2906 (C–H arom.), 2237 (CN), 1625, 1595, 1567, 1534, 1479, 1444 (C=C arom.), 873 [δ CH arom.], 788, 757 (δ CH arom., dipodst.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 7,58 – 7,21 ppm (m, H_{arom.}, 5H).

MS: 137 (100), 102 (21), 75 (12), 61 (2).

Otrzymywanie 4-toluilonitylu (3b)

W reakcji syntezy zastosowano 1,77 cm³ (1,80 g) aldehydu 4-toluilowego (**1b**). Otrzymano 0,32 g 4-toluilonitylu (**3b**) w postaci oleistej, pomarańczowej cieczy (wyd. 18%).

IR: ν (cm⁻¹) = 3406 (OH), 3037, 2983, 2925 (C–H arom.), 2871, 2736 (CH alifat.), 2229 (CN), 1918, 1802, 1714 (C=C alifat.), 1609, 1509, 1452, 1410 (C=C arom.), 874, 841, [δ CH arom.], 817, 757 (δ CH arom., dipodst.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 8,13 – 7,20 ppm (m, H_{arom.}, 4H), 2,37 ppm (s, CH₃, 3H).

MS: 117 (100), 90 (33), 75 (5), 63 (9).

Otrzymywanie 2-metoksybenzonitrylu (3c)

W reakcji syntezy zastosowano 2,04 g 2-metoksybenzaldehydu (**1e**). Otrzymano 1,20 g 2-metoksybenzonitrylu (**3c**) w postaci oleistej, żółtej cieczy (wyd. 60%).

IR: ν (cm^{-1}) = 3406 (OH), 3037, 2983, 2925 (C–H arom.), 2871, 2736 (CH alifat.), 2229 (CN), 1918, 1802, 1714 (C=C alifat.), 1609, 1509, 1452, 1410 (C=C arom.), 874, 841, [δ CH arom.], 817, 757 (δ CH arom., dipodstawiony).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8,32 – 7,42 ppm (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$, 4H), 3,35 ppm (s, CH_3 , 3H).

MS: 133 (100), 90 (42), 76 (14), 63 (21).

Otrzymywanie 4-metoksybenzonitrylu (3d)

W reakcji syntezy zastosowano 1,82 cm^3 (2,04 g) 4-metoksybenzaldehydu (aldehydu anyżowego) (**1d**). Otrzymano 1,4 g 4-metoksybenzonitrylu (**3d**) w postaci błyszczących, beżowych igieł o temp. topnienia 45–50°C (wyd. 70%).

IR: ν (cm^{-1}) = 3393 (OH), 3014 (C–H arom.), 2841 (CH_3 alifat.), 2222 (CN), 1607, 1576, 1511, 1464 (C=C arom.), 1444, 1421 (δ CH_3), 684 [δ CH arom.].

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7,65 – 6,81 ppm (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$, 4H), 3,83 ppm (s, CH_3 , 3H).

MS: 133 (100), 118 (10), 103 (35), 90 (41), 76 (9), 63 (12).

Analiza elementarna: $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ – obliczono: C = 77,17%, H = 5,30%, N = 10,52%, oznaczono: C = 76,85%, H = 5,54%, N = 9,97%.

Otrzymywanie 2-hydroksybenzonitrylu (3e)

W reakcji syntezy zastosowano 1,60 cm^3 (1,83 g) aldehydu salicylowego (**1e**). Otrzymano 1,30 g 2-hydroksybenzonitrylu (**3e**) w postaci długich, beżowych igieł o temp. topnienia 37–46°C (wyd. 73%).

IR: ν (cm^{-1}) = 3380 (OH), 2986, 2795 (C–H arom.), 2234 (CN), 1621, 1616, 1581, 1575, 1504, 1488 (C=C arom.), 1264, 1155, 993, 957 (C–O), 900 [δ CH arom.], 788, 755 (δ CH arom., dipodst.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7,89 – 7,35 ppm (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$, 4H), 2,14 ppm (s, OH, 1H).

MS: 119 (100), 91 (35), 64 (9).

Analiza elementarna: $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}$ – obliczono: C = 70,58%, H = 4,23%, N = 11,76%, oznaczono: C = 70,54%, H = 4,04%, N = 11,95%.

Otrzymywanie 4-hydroksybenzonitrylu (3f)

W reakcji syntezy zastosowano 1,83 g 4-hydroksybenzaldehydu (**1f**). Otrzymano 0,75 g 4-hydroksybenzonitrylu (**3f**) w postaci długich, łososiowych igieł o temp. topnienia 94–111°C, co jest zgodne z danymi literaturowymi (wyd. 42%) [18].

IR: ν (cm^{-1}) = 3288 (OH), 2234 (CN), 1613, 1604, 1587, 1510, 1450 (C=C arom.), 1285, 1250, 1224, 1209, 1193, 1106 (C–O), 838 [δ CH arom.], 837 (δ CH arom., dipodst.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8,02 – 7,56 ppm (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$, 4H), 2,35 ppm (s, OH, 1H).

MS: 137 (100), 110 (2), 102 (28), 75 (14), 62 (7).

Analiza elementarna: $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}$ – obliczono: C = 70,58%, H = 4,23%, N = 11,76%, oznaczono: C = 70,26%, H = 4,30%, N = 11,43%.

Otrzymywanie 3-chlorobenzonitrylu (3g)

W reakcji syntezy zastosowano 1,70 cm^3 (2,11 g) aldehydu 3-chlorobenzoesowego (**1g**). Otrzymano 1,30 g 4-chlorobenzonitrylu (**3g**) w postaci oleistej, jasnobrązowej cieczy (wyd. 63%).

IR: ν (cm^{-1}) = 3306 (OH), 3065, 3029, 2985, 2900 (C–H arom.), 2231 (CN), 1603, 1578, 1504, 1494, 1446 (C=C arom.), 871, 847 [δ CH arom.], 847, 756 (δ CH arom., dipodst.).
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8,12 – 7,34 ppm (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$, 4H).
 MS: 103 (100), 76 (33), 63 (2).

Otrzymywanie 2-fenylacetonytrylu (**3h**)

W reakcji syntezy zastosowano 1,75 cm^3 (1,80 g) aldehydu fenyllooctowego (**1h**). Otrzymano 0,25 g 2-fenylacetonytrylu (**3h**) w postaci gęstej, ciemnofioletowej cieczy o konsystencji oleju (wyd. 15%).

IR: ν (cm^{-1}) = 3428 (OH), 3062, 3029 (C–H arom.), 2984, 2934, 2095 (CH alifat.), 1601, 1580, 1494, 1445 (C=C arom.), 864 [δ CH arom.], 745 (δ CH arom. monopodst.).
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7,79 – 7,29 ppm (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$, 5H), 1,37 ppm (s, CH_2 , 2H).
 MS: 149 (100), 121 (5), 105 (9), 93 (7), 76 (7), 65 (7).

Otrzymywanie cynamonitrylu (**3i**)

W reakcji syntezy zastosowano 1,89 cm^3 (1,98 g) aldehydu cynamonowego (**1i**). Otrzymano 0,91 g cynamonitrylu (**3i**) w postaci bursztynowych igieł o temp. topnienia 18–22°C, co jest zgodne z danymi literaturowymi (wyd. 47%) [18].

IR: ν (cm^{-1}) = 3347 (OH), 3061, 3029 (C–H arom.), 2878 (CH alifat.), 2218 (CN), 1957, 1887, 1709, 1668 (C=C alifat.), 1620, 1577, 1495, 1450 (C=C arom.), 844 [δ CH arom.], 750 (δ CH arom. monopodst.).
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7,59 – 7,26 ppm (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$, 5H), 6,86 ppm (s, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 4H).
 MS: 129 (100), 102 (35), 89 (2), 76 (9), 63 (5).

Analiza elementarna: $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ – obliczono: C = 83,69%, H = 5,46%, N = 10,84%, oznaczono: C = 83,25%, H = 5,32%, N = 10,59%.

Literatura

- [1] Brud W.S., Konopacka-Brud I., *Podstawy perfumerii*, Oficyna Wydawnicza MA, Łódź 2009.
- [2] Classen J., *On scent and taste*, Tirion-Baarn, 1994.
- [3] Curtis T., Williams D.G., *An introduction to perfumery*, Wiley, Weymouth 2001.
- [4] Kulesza J., Góra J., Tyczkowski A., *Chemia i technologia związków zapachowych*, WPLiS, Warszawa 1961.
- [5] Genders R., *History of scent*, London 1972.
- [6] Malinka W., *Zarys chemii kosmetycznej*, Volumed, Wrocław 1999.
- [7] Poucher W.A., *Perfumes cosmetics and soaps*, Chapman & Hall, New York 1942.
- [8] Saikh Y., *Speciality aroma chemicals in flavors and fragrances*, Allured Publishing Corporation, London 2002.
- [9] Sell C., *Understanding fragrance chemistry*, Workbook & Study, Carol Stearn USA 2008.
- [10] Herman S.J., *Fragrance applications. A survival guide*, Allured, New York 1995.
- [11] Jellinek J.S., *Kosmetologie*, dr a. Huthing Verlag GmBH, Heidelberg 1959.
- [12] Shirley A.D., *Chemia organiczna*, WNT, Warszawa 1968.

- [13] Kaleta M., *Rynek chemii gospodarczej i kosmetyków*, 3, 2006, 21.
- [14] Jellinek J.S., *The use of fragrance in consumer products*, Wiley, New York 1975.
- [15] *Preparatyka organiczna*, pr. zbior. pod red. Bochwica W., PWN, Warszawa 1969.
- [16] Kacprzak K., Gawrońska K., *Chemia kosmetyczna*, WN, Poznań 2008.
- [17] Findlay J.A., Tang C.S., *Can. J. Chem.*, **45**, 1967, 1014.
- [18] Internet: MERCK-Chemicals (<http://www.merck-chemicals.com> – 22.09.2011).

