

IL PROFUMO DI PULITO

CLAUDIO FUGANTI (*), MARIA ELISABETTA BRENNIA (*)

Nota presentata dal m.e. Claudio Fuganti
(Adunanza del 24 maggio 2012)

SUNTO. – La nascita della profumeria moderna risale a circa un secolo fa, quando la chimica organica sintetica ha cominciato a mettere a disposizione, accanto ai materiali naturali estrattivi, una grande varietà di prodotti: composti isolati puri o in forma arricchita da fonti naturali, prodotti semi-sintetici da materiali naturali, prodotti aromatici di sintesi totale. Per le varie classi di sostanze odorose vengono presentati i risultati più significativi ottenuti negli ultimi anni.

ABSTRACT. – Modern perfumery was born nearly a century ago, when synthetic organic chemistry made available a great variety of products, besides those traditionally obtained by extraction from nature: pure or enriched compounds isolated from natural sources, semi-synthetic products prepared from natural starting materials, aromatic compounds obtained by total synthesis. The most relevant results achieved in the last decade are herein presented for several types of odorous substances.

L'uomo ha da tempo immemore considerato importanti le sostanze odorose profumate, come suggerito anche dall'uso di preziosi contenitori (*Fig. 1*) per gli estratti vegetali e animali che con il tempo era riuscito a ottenere. Tuttavia, la moderna profumeria è iniziata circa un secolo fa,

(*) Dipartimento di Chimica del Politecnico di Milano, Italy.
E-mail: mariaelisabetta.brenna@polimi.it

quando la chimica organica sintetica ha cominciato ad aggiungere alla palette del profumiere creativo ai materiali naturali estrattivi (costituiti da estratti con solvente, oli essenziali e materiali resinosi da fiori, frutti, foglie, radici e legno da molte piante: a) prodotti isolati puri o in forma arricchita da fonti naturali; b) prodotti semi-sintetici da materiali naturali e c) prodotti aromatici di sintesi totale) (*Fig. 2*).

Questo è il caso della etilvanillina, mai trovata in Natura. Questo materiale è 10 volte più potente della vanillina ed è utilizzato come **aroma artificiale** soprattutto nei gelati. La prima utilizzazione della etilvanillina in profumeria fu in Jicky (1898) e in Salimar (1925) di Guerlain (*Fig. 3*).

Fra i prodotti semi-sintetici è importante l'idrossi citronellale (*Fig. 4*). Philippe Cruit nel 1907 trattando con acido cloridrico diluito l'olio essenziale di citronella ottenne la conversione del componente principale, citronellale, nell'idrossicitronellale (Cyclosia), attraverso una formale addizione di acqua al doppio legame. Questo prodotto rappresenta la base del profumo della crema Nivea ed è componente importante della nota floreale di Quelques Fleurs (Houbigants) (*Fig. 5*). Nella *Fig. 6* sono indicati prodotti di sintesi analoghi del Cyclosia.

Il profumo più famoso al mondo, Chanel N° 5, è stato creato combinando con un estratto naturale (olio di Ylang-Ylang) con aldeidi sintetiche contenenti da 8 a 12 atomi di carbonio (*Fig. 7*).

Il profumo di violetta, rappresentato dal chetone α -ionone, è stato ottenuto per caso trattando con acido solforico concentrato il chetone ottenuto condensando l'acetone con il citrale naturale. Più di 70 anni dopo la sua sintesi l' α -ionone è stato trovato nell'olio essenziale di viola (*Fig. 8*). Altro prodotto completamente di sintesi, essenziale per i profumi di rose, è l'estere metilico dell'acido 2-ottinoico, usato nella creazione di Fahrenheit di Dior (1988) (*Fig. 9*).

Altra classe di prodotti di grande uso in profumeria è quella dei salicilati, strutturalmente correlati all'Aspirina (*Fig. 10*). Questi sono caratterizzanti di prodotti commerciali di grande successo quali Fidji di Guy Laroche (1966), Charlie di Norell e Super Estee di Estee Lauder (*Fig. 11*).

Un punto di rottura nell'evoluzione della profumeria è costituito dall'enorme espansione dell'impiego di polveri detergenti e di saponi la cui produzione mondiale raggiunge circa 26 milioni di ton/anno (*Fig. 12*).

Nessuno dei materiali odorosi sopra nominati è stabile alle condizioni alcaline della maggior parte dei detergenti impiegati comunemen-

te. Per di più, è noto che i tessuti lavati in lavatrice e asciugati in ambiente non fortemente ventilato posseggono un odore definito tecnicamente di 'cane bagnato'. Ci si pose il problema di quale tonalità odorosa potesse essere usata per conferire il cosiddetto '**profumo di pulito**'.

Si desidera che le sostanze utili allo scopo, una volta addizionate alle polveri detergenti, resistano al lavaggio, aderendo alle fibre in modo sufficientemente forte da rimanere anche dopo gli abbondanti risciacqui, non si allontanino quando il tessuto rimane all'aria e, infine, siano rilevabili nell'armadio in cui si ripone il capo lavato. Questi requisiti si ritrovano abbastanza soddisfacentemente in materiali odorosi di origine animale (*Fig. 13*). Analoghi di sintesi del muscone (*Fig. 14*) sono riportati in *Fig. 15*. Paradossalmente, fra i più potenti odoranti muschiati ci sono derivati aromatici simili all'esplosivo tritolo, quali il musk toluene (*Fig. 16*). Questi materiali di sintesi raggiunsero una produzione annua ragguardevole (5.000,00 ton/anno) (*Fig. 17*), ma la loro fototossicità portò al declino e poi all'esclusione dall'impiego. Sostituiti quanto mai efficienti dei nitro muschi sono i muschi policiclici, il più importante dei quali è il galaxolide (*Fig. 18*). Ovviamente, la maggior parte degli odorizzanti addizionati alle polveri per lavatrice, viene asportata assieme allo sporco e, alla fine, va a finire nei fiumi. E' stato quindi utile studiare il metabolismo da parte dei pesci di molti odorizzanti. Nel caso del galaxolide, miscela di diastereoisomeri usata come racemo, si è osservato che la carpa degrada in modo più efficiente i due isomeri più odorosi del materiale impiegato (*Fig. 19*). La capacità di rimanere aderenti alla fibra di tessuto dei vari muschi policiclici si ritiene sia legata al numero di gruppi metilici presenti nella struttura, così come la loro resistenza alla biodegradazione. Ciò in analogia con quanto avviene per i componenti della benzina (*Fig. 20*).

L'enantioselettività della percezione odorosa è quanto mai spiccata nell'uomo. Un esempio è quello del Doremox (*Fig. 21*) e del Magnolan (*Fig. 22*). Referenze sulla enantioselettività della percezione odorosa sono in *Fig. 23*.



Fig. 1 – Porta-unguenti di alabastro (Museo Egizio del Cairo).

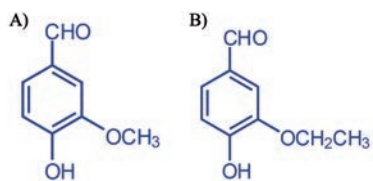


Fig. 2 – A) Vanillina. B) Etilvanillina.



Fig. 3 – A) Jicky (Guerlain, 1898). B) Shalimar (Guerlain, 1925).

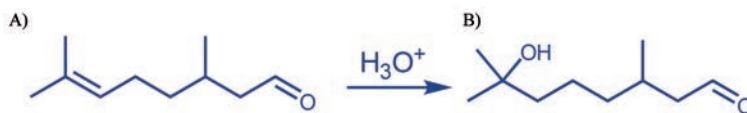


Fig. 4 – A) Citronellale. B) Idrossicitronellale (Cyclosia®).



Fig. 5 – A) Citronellale. B) Idrossicitronellale (Cyclosia®).

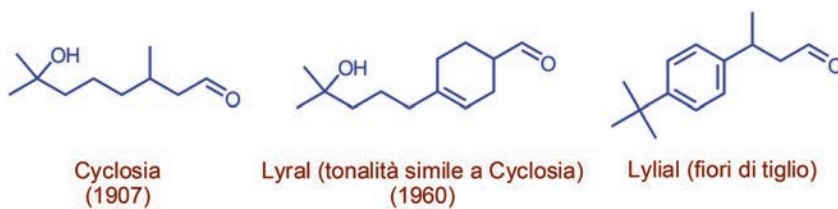


Fig. 6.

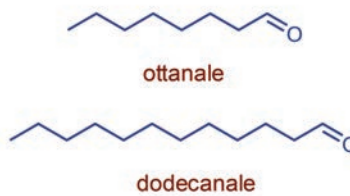
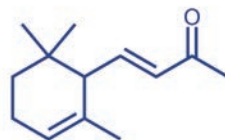


Fig. 7.



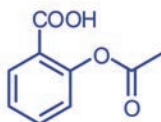
α -ionone (profumo di violetta)

Fig. 8.

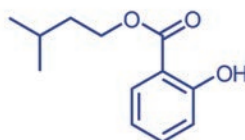


metil 2-octinoato

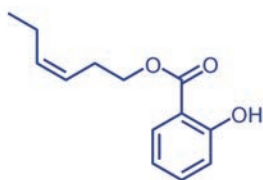
Fig. 9.



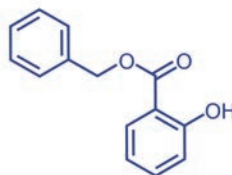
acido acetil salicilico (Aspirina)



salicilato di isoamile



salicilato di cis-3-esenile
(nota verde, di grande potenza)



salicilato di benzile
(gelsomino)

Fig. 10 – Salicilati.



Fidji di Guy Laroche (1966)



Charlie di Norell



Super Estee di Estee Lauder

Fig. 11.

**Produzione mondiale recente di alcuni composti organici
(ton/a)**

Prodotti petrolchimici	180.000.000,00
Oli e grassi da piante	78.000.000,00
Polveri detergenti, saponi	26.000.000,00
Essenza di trementina	260.000,00
Fragranze (conc.)	200.000,00
Oli essenziali	40.000,00
Oli del genere <i>Citrus</i>	80.000,00

Fig. 12.



Fig. 13.



(-)-muscone

**Estratto da ghiandole dei maschi
di *Moschus moschiferus* e *Viverra civetta*:**
liquido, temp. eboll.: 328 °C
MOLTO POCO SOLUBILE IN ACQUA

Isolamento:

H. Waldbaum, *Das natuerliche Moschusaroma J.Prakt. Chem.*, **1906**, 73, 488.

Caratterizzazione strutturale della forma naturale:

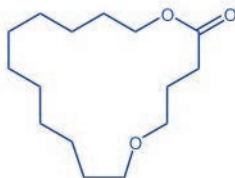
L. Ruzicka *Helv. Chim. Acta*, **1926**, 9, 715.

Sintesi:

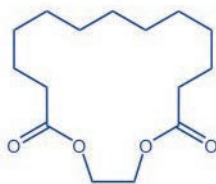
Ziegler et al., *Liebigs Ann.* **1934**, 514, 164.

Ruzicka e Stoll, *Helv. Chim. Acta* **1934**, 17, 1308.

Fig. 14.



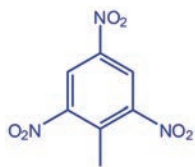
11-oxa-esadecanide (Musk R-1 [18m])



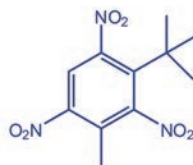
etilene brassilato (Astrotone)

(prodotto di partenza: acido brassilico dalla colza)

Fig. 15.

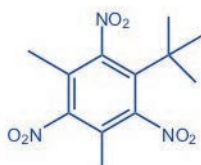


tritolo

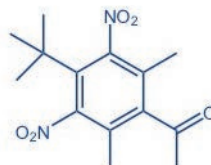


musk toluene

Fig. 16.



musk xilene



musk ketone

Fig. 17.

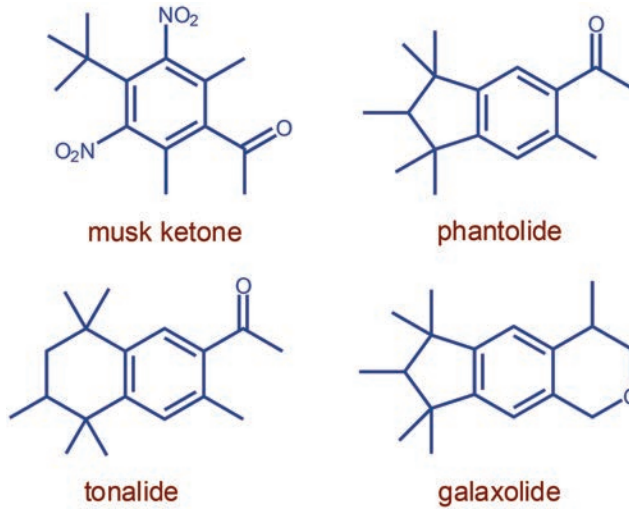


Fig. 18.

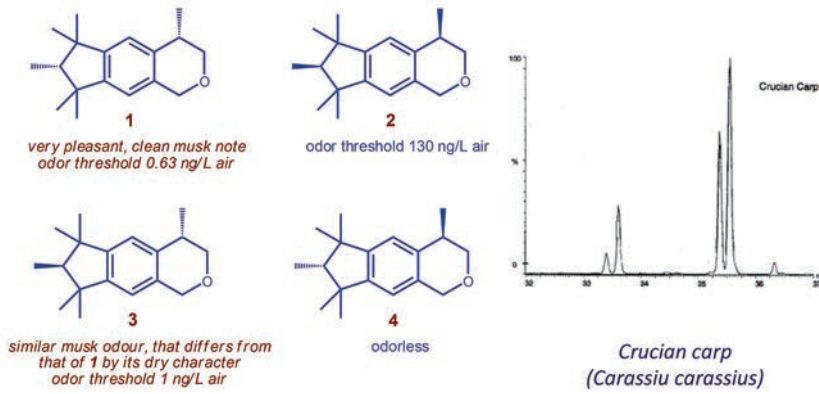
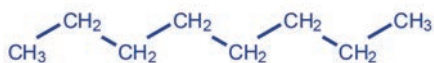
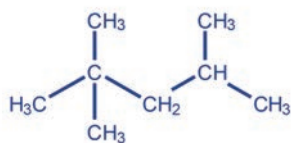
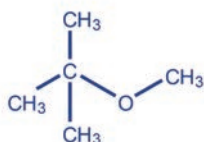
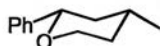
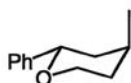
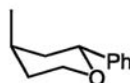
S. Franke *et al.*, 1999, 11, 795.

Fig. 19.

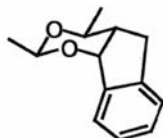
**ottano****isottano****MTBE***Fig. 20.***(2S,4R)-cis-Dorenox**

rose oxide, powerful, nice

**(2R,4S)-cis-Dorenox**rose oxide, diphenyl oxide,
metallic, slightly plastic**(2S,4S)-trans-Dorenox**weak, rosy, plastic, citronellol,
a rose oxide note is also present**(2R,4R)-trans-Dorenox**

rosy, rose oxide, metallic, off note

E. Brenna, C. Fuganti, S. Ronzani, S. Serra, *Can.J. Chem.*, **2002**, *80*, 714.*Fig. 21.*



(-)-(1S,3S,4aR,9aS)-magnolol

highly appreciated, and found rosy, floral
(geranium, magnolia), citronellyl acetate,
citric-fruity, with a slight green nuance

Fig. 22.



SCIENCE @ DIRECT®

Tetrahedron: *Asymmetry* 14 (2003) 1–42

TETRAHEDRON:
ASYMMETRY

TETRAHEDRON: ASYMMETRY REPORT NUMBER 54

Enantioselective perception of chiral odorants

Elisabetta Brenna,* Claudio Fuganti and Stefano Serra

Dipartimento di Chimica, Materiali ed Ingegneria Chimica del Politecnico, Istituto CNR per la Chimica del Riconoscimento Molecolare, Via Mancinelli 7, I-20131 Milano, Italy

Received 18 October 2002; accepted 28 October 2002

CHEMICAL
REVIEWS

REVIEW

pubs.acs.org/CR

Biocatalytic Methods for the Synthesis of Enantioenriched Odor Active Compounds

Elisabetta Brenna,^{*,†} Claudio Fuganti,[†] Francesco G. Gatti,[†] and Stefano Serra[‡]

[†]Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali, Ingegneria Chimica, Via Mancinelli 7, I-20131 Milano, Italy.

[‡]Istituto di Chimica del Riconoscimento Molecolare—CNR, Via Mancinelli 7, I-20131 Milano, Italy

[dx.doi.org/10.1021/cr100289r](https://doi.org/10.1021/cr100289r) | *Chem. Rev.* 2011, 111, 4036–4072

Fig. 23.