

SYNTETICKÉ VONNÉ A CHUŤOVÉ LÁTKY

LIBOR ČERVENÝ

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: *libor.cerveny@vscht.cz*

Došlo dne 19.III.1999

Klíčová slova: vonné látky, chuťové látky, parfémace, aromatizace

Obsah

1. Úvod
2. Charakterizace látek vonných a chuťových
3. Výroba vonných a chuťových látek v České republice
4. Spolupráce Ústavu organické technologie VŠCHT Praha s průmyslem vonných a chuťových látek

1. Úvod

Zatímco v dřívějších dobách byly zdrojem vonných a chuťových látek výhradně přírodní materiály, je dnes rozvoj této oblasti nemyšlitelný bez látek vyrobených synteticky. Při aplikacích jde vždy o pestré směsi často několika desítek látek a to ryze přírodního, ryze syntetického nebo kombinovaného původu. Velmi často je požadavek přírodního původu, který je běžný především u chuťových komplexů, pouze komerční záležitostí, neboť kvalita resp. čistota syntetických složek je mnohdy vyšší než složek přírodních. Jisté ovšem je, že bez syntetických látek se moderní průmysl látek vonných a chuťových neobejde. V našich zeměpisných šířkách je tento fakt podtržen ještě tím, že klimatické podmínky nejsou příliš vhodné pro zajišťování kvalitních přírodních surovinových zdrojů v potřebném množství.

Nelze pochybovat o tom, že v moderní lidské společnosti má průmysl látek vonných a chuťových své nezastupitelné místo. Spotřebitelé dostávají vonné látky ve formě parfémů, kolínských a toaletních vod, v kosmetických výrobcích, mýdlech, v pracích a čisticích prostředcích a v dalších, donedávna vůbec neparfémovaných technických výrobcích. Parfém se stal určitým reprezentativním prvkem, který hraje důležitou roli již při prvním setkání parfémovaného výrobku se zákazníkem. Přestože trendem poslední doby je vůbec přípravy přírodní tělové kosmetiky neparfémovat, u převážné většiny kosmetických, pracích a čisticích produktů se parfém významným způsobem podílí na dotvoření celkového příznivého vjemu výrobku. Mnoho kosmetických přípravků musí být parfémováno za účelem maskování nežádoucí vůně detergentů a s tím úzce související záruky jejich příjemnosti. Určitý zápach může být maskován za předpokladu, že překrývající vůně je dostatečně vydatná. Trikem maskování je udělat původní

zápach báze součástí konečné vůně výrobku. Příkladem jsou detergenty, ve kterých „vůně“ mastných kyselin a jejich derivátů jsou s úspěchem maskovány citrusovými nótami, protože alkoholy a aldehydy obsažené v citrusových silicích mají samy o sobě mastný charakter. Pro parfuméra je důležitým faktorem charakter nežádoucí vůně, kterou má jeho parfém překrýt, neboť podle něho musí vyvíjet kompozici - rychle prchající látky maskovat těkavým složkami, naopak přílnavé složky málo těkavými.

Spotřebitel se setkává se zbožím a vnímá jeho vůni na několika stupních. Například při nákupu pěny do koupele, otestuje zákazník pravděpodobně její vůni již v obchodě, dále při aplikaci v koupelně a nakonec po opláchnutí a osušení pokožky. Z toho je zřejmé, že jednotlivé vonné akordy parfému hrají svou roli v odlišných periodách použití. Například pro čisticí prostředky na nádobí platí, že vůně musí působit během umývání, ale po uschnutí by nádobí mělo zůstat absolutně čisté, bez vůně. Naproti tomu na aviváže je kladen požadavek provonění jak mokrého prádla, tak i prodlení vůně na prádle suchém. Tyto aspekty musí být brány v úvahu v samotném počátku vývoje parfému. Je samozřejmé, že při sestavování vhodné kompozice do určitého výrobku musí být parfumér obeznámen nejen s vonnými charakteristikami jednotlivých látek, ale s celou řadou jejich dalších vlastností.

Dalším specifikem vonných a chuťových látek je to, že je důležité, aby látka působila na smyslové orgány v optimální koncentraci. Existují látky, které jsou příjemné jen ve velmi nízké koncentraci a dokonce odporné v koncentraci vyšší. Existují též látky, jejichž vůňový charakter se s koncentrací významně mění.

Pokud se týká stability parfému ve výrobku, je jasné, že stejný vjemový pocit přesvědčuje zákazníka o stejné kvalitě výrobku. Vonná kompozice nesmí podléhat žádným nežádoucím změnám v charakteru, intenzitě a zbarvení nejen během doby, kdy je výrobek ještě v distribuční síti, ale i po celou dobu spotřební fáze. K určitým změnám může docházet a také dochází jen v tzv. době zrání, trvající asi dva týdny od aplikace vůně do výrobku, poté by se již vůňový vjem konečného produktu neměl měnit.

Kosmetické výrobky mohou být z hlediska funkce vůně rozděleny do dvou kategorií. První skupinu tvoří přípravky, ve kterých je vůně klíčovým faktorem, například deodoranty, pěny do koupele, aviváže nebo osvěžovače vzduchu. Vůně těchto přípravků podléhají neustálé inovaci a v posledních letech jsou odvozovány od typů luxusních parfémových značek. Do druhé skupiny výrobků mohou být zařazeny šampóny, kondicionéry, krémy a prací prášky, tedy výrobky, jejichž vůně není při nakupování považována za rozhodující. U těchto přípravků se používá spíše klasických typů tradičních vůní.

Každá nová vůně, pokud se nestane stálicí jako např. L'Air du Temps od Nina Ricci, ztratí časem na lesku a stane se neatraktivní, podobně jako je tomu ve světě módy. Tyto vůně mívají v době uvedení na trh obrovskou reklamní podporu, prodávají se po určitou dobu, pak následuje pokles jejich popularity a posléze konec výroby. Svět vůní je přizpůsobován zvyklostem té které země, pokud jde o zdůraznění těžších nebo

naopak lehkých akordů. Tak například parfém původně vyvinutý pro španělský trh, může být pro trh francouzský příliš těžký a tedy neatraktivní.

Jako lehčí, svěžejší typy přicházejí na trh bezalkoholové parfémy. Objevily se v létě roku 1997 a během půl roku stačily ovládnout asi 10 % evropského trhu. Vůně s nulovým obsahem alkoholu nabízejí, v době zdůrazňující požadavek zdravotní nezávadnosti a maximálně šetrné péče o pleť, odlišný způsob používání. Předností je, že mohou být aplikovány na celé tělo a mohou být kombinovány též s opalovacími přípravky.

Od vůní, které jsou příjemné a nezávadné, je už jen malý krok k takovým, které při použití vykazují blahodárné účinky. Tyto přípravky obsahují většinou kromě přírodních esencí ještě vitamíny, zvlhčující a zvláčňující činidla a podobně. Společnost Coty ohromila trh kolekcí vůní The Healing Garden s aromaterapeutickými účinky. Kolekce je rozdělena do čtyř skupin: zelená a levandulová pro relaxaci, tangerinová pro osvěžení a jasmínová pro senzualitu.

Obdobné úvahy, jako o parfémoch a parfémovaných výrobcích lze vést i o ochucovadlech a ochucených výrobcích, snad jen s tím rozdílem, že v této oblasti bude nejspíše vždy dominovat příbuznost chuťového vjemu chuti známých klasických potravinářských výrobků s podstatně užším prostorem pro fantazii aromatizéra ve srovnání s prostorem parfuméra.

2. Charakterizace látek vonných a chuťových

Objektivizace čichových a chuťových vjemů zůstává vždy trochu problematická, snaha o jejich třídění, popis a predikci na základě znalostí struktury látek na druhou stranu zcela pochopitelná a žádoucí. Přestože je tomuto problému věnována v literatuře značná pozornost¹⁻⁸, neexistuje dosud žádná obecně přijímaná norma.

Poněkud jednoznačnější je základní klasifikace tzv. vonných kompozic a chuťových komplexů, neboť v tomto případě se jedná o senzorickou charakterizaci cíleně připravené směsi někdy i několika desítek látek, s cílem vyvolat příjemný vjem. Vzhledem k tomu, že jde o záměr autora kompozice dosáhnout jistého konečného efektu, je přiřazení obvykle jednodušší než popis senzorických vlastností chemického individuua.

Vonášek a kol.⁸ uvádějí následující hlavní typy vůní: aldehydické, animální, balzamické, bylinné, citrusové, cyklámen, dřevité, fialka, Fougère, gardénie, heliotrop, hloh, hrachor, hyacint, chypre, jasmín, jehličnaté, juchta, karafiát, kassie, konvalinka, kořenité, květinové, levandule, lilie, lípa, magnolie, mimóza, narcis, nerolí, orchidej, ovocné, pepřomátové, růže, seno, šeřík, ševrefej, tabák, tuberóza, vůně mořské vody, ylang-ylang, zelené.

Analogické dělení chuťových aromat⁸ je odvozeno od názvů různých poživatin, nápojů, koření a pod. Jsou to: ananas, banán, borůvka, brandy, broskev, citrusy, čaj, džín, grenadina, hořká aromata, houby, hruška, chléb a pečivo, jablko, jahoda, kakao a čokoláda, karamel, káva, kola, koření (anýz a badyán, bazalka, bobkový list, estragon, fenykl, hořčice, hřebíček, chmel, jalovec, kardamom, kmín, kopr, koriandr, křen, kurkuma, libeček, majoránka, máty, muškátový květ, muškátový ořech, nové koření, paprika, pepř, cayenský pepř, piskavice, rozmarýna, saturejka, skořice, šafrán, šalvěj, tymián, vanilka, yzop, zázvor), malina, mango, maso a masné výrobky, kouřová aromata, med, meloun, meruňka, mléčné

výrobky, nugát, ořechy (burský, kokos, lískový, mandle, pistácie, para, vlašský), passion fruit, rum, rybíz, švestka, tabák, tutti-frutti, vanilka, víno, višně, whisky, zelenina, žitná.

Parfémové kompozice a chuťová aromata jsou vyráběny z kvalitních přírodních materiálů (silic, destilátů, extraktů) a dále z tzv. přírodněidentických látek, tj. látek běžně se vyskytujících v přírodě, vyráběných ale z ekonomických důvodů synteticky. Vedle toho se pak používají i látky, které se v přírodě nevyskytují (a to i do chuťových aromat) a jsou vyrobeny synteticky. Použití těchto látek podléhá samozřejmě přísné schvalovací proceduře.

Syntetické vonné a chuťové látky lze nalézt téměř ve všech hlavních skupinách organických sloučenin, ať jsou to uhlovladky, halogenderiváty, alkoholy a fenoly, thiooly, ethery, sulfidy, dusíkaté deriváty, aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny a jejich deriváty - především estery a laktony, heterocyklické sloučeniny a další. Některé z těchto látek se používají ve velkém počtu různých kompozic a to i v relativně vysokém množství a jejich celosvětová produkce se pohybuje v mnoha tisících tun za rok (v důsledku ovšem širšího využití i mimo oblast látek vonných a chuťových), jiné, především speciality jednotlivých firem, postačují v kilogramových množstvích.

Nejrozsáhlejším souborným přehledem vonných a chuťových látek je zřejmě Arctanderova monografie⁹. Tento profesor z Rutgers State University of New Jersey se svými žáky shromáždil údaje o více než 3 tisících látkách významných pro tuto oblast. Jsou mezi nimi nejrůznější názvy, pod kterými se látka vyskytuje, strukturní vzorec, fyzikálně-chemické konstanty, vůňová a chuťová charakteristika, nejčastější použití příp. norma a bez odkazů na literaturu i nejběžnější výrobní postup. Tento vynikající přehled s dobře udělaným rejstříkem by neměl chybět na žádném pracovišti, zabývající se danou problematikou. Z naší literatury nelze neupozornit na knižní publikaci Trepkové, Novotného a Vonáška⁸, zajímavá je i historicky laděná kniha našich dřívějších špiček v oblasti parfemace a aromatizace¹⁰.

Senzorická analýza se dnes řídí v zásadě pěti ISO normami, zajišťujícími standardizaci vyhodnocovacích postupů⁸⁻¹². Její role je nezastupitelná, neboť při posuzování kvality výrobku je slovo parfuméra či aromatizéra rozhodující a je nadřazeno veškerým analytickým kontrolám. Tato výsady řada firem obratně zneužívá.

Stát se uznávaným parfumérem či aromatizérem není snadné. Základní podmínkou jsou vrozené senzorické schopnosti. Srovnáme-li schopnosti vytvářet nové parfémové kompozice a aromatické komplexy s uměleckou tvorbou, pak zásadní rozdíl je v tom, že zatímco umělecký talent se v průběhu lidského života obvykle vždy projeví, je odhalení tvůrčích schopností v senzorické oblasti víceméně náhodné a u většiny populace takto nadané k němu vůbec nedojde. Uvedená základní podmínka není samozřejmě dostačující. Pro dosažení profesionálního mistrovství je zapotřebí dalšího rozvíjení přirozeného nadání tréninkem, vzděláváním, získávaním zkušeností atd.

Běžně využívaných látek pro sestavování vonných kompozic a chuťových komplexů je kolem tisíce. Je logické, že i při sortimentu 100 až 200 používaných látek musí být značná část zajišťována nákupem od jiných firem. Výroba některých špičce využívaných látek se dostává na velkoprodukční úroveň a je zajišťována velkými průmyslovými koncerny. Většina výroby zůstává ale přesto na úrovni střednětonážní až maloto-

názní. Objem výroby některých specialit dokonce často nepřevyšuje laboratorní rámec.

3. Výroba vonných a chuťových látek v České republice

Počátky průmyslové výroby vonných a chuťových látek v našich zemích lze hledat na konci minulého století, tedy před více než sto lety. Odehrávala se zpočátku v řadě drobných firem a provozoven, z nichž lze jmenovat např. firmy Oehme-Baier, Odol, Bratři Janouškové, Strnad, Židlický, Pavlata, Kluge-Poritzsch, Steyer-Friedlender, Horowitz-Witrovský a další.

V květnu roku 1898 založila německá firma Schimmel & Co. v Podmoklech (dnešní čtvrť Děčína) svůj pobočný závod na výrobu éterických olejů a chuťových látek. Hlavní náplní tohoto specializovaného závodu byla výroba trestí, aromat, barev a sirupů pro likéry, lihoviny, cukrovinky, limonády a ovocné šťávy. Postupně firma zavedla výrobu jednotlivých chuťových a vonných látek pro voňavkářský, kosmetický a farmaceutický průmysl a stala se ve třicátých letech dominantním dodavatelem těchto produktů pro příslušná odvětví průmyslu v Československu. Po znárodnění v roce 1946 byly do závodu přemístěny výroby z menších provozoven na severu Čech, současně byly také znárodněny firmy v Praze a Brně, kde byl založen národní podnik Aroma, sdružující tyto znárodněné firmy. Závody se postupně specializují a ředitelství Aromy po odštěpení závodu v Brně v roce 1951 (Fruta), přechází do Prahy, kde působí dodnes. Výroba chuťových látek se koncentruje především v závodě Vysočany (dnešní Aroco s.r.o.) a závod Děčín se specializuje především na výrobu vonných látek a parfémových kompozic. Zde byla vypracována a postupně realizována výroba více než třiceti látek, z nichž nejvýznamnější byla výroba benzyl-acetátu, který byl výhodným vývozním artiklem.

Závod v Děčíně (jeden ze závodů dnešní a. s. Aroma) vyrábí vonné látky, kompozice pro mýdla, detergenty a zubní pasty, kompozice pro veškerou parfemaci kosmetických přípravků a přípravků bytové chemie. Zároveň závod prodává 30 druhů silic, kafr a mentol.

Druhým závodem a. s. Aroma je závod v Židovicích u Roudnice, mající výborné predispozice pro další rozvoj syntetické chemie. Základ tohoto rozvoje byl položen výstavbou univerzální výrobní jednotky, vybavené míchanými reaktory, vysokotlakými hydrogenačními autoklávami, odstředivkou a tlakovým filtrem a rektifikačními kolonami s účinností 15 TP, umožňujícími pracovat za vysokého vakua. K jednotce patří i vodíková stanice, jejíž kapacita byla v loňském roce významně rozšířena a stanice kapalného dusíku. Vybudování této jednotky v polovině minulého desetiletí, na kterém se významně podíleli i pracovníci Ústavu organické technologie VŠCHT v Praze, tak dalo kvalitativně jiný rozměr dosavadní výrobě v závodech Aromy resp. Astridu, s nímž byla Aroma v období let 1979 až do roku 1991 sloučena. K tradiční extrakci koření, výrobě rumového etheru a konzervačního prostředku sorbanu draselného přibyl moderní a náročný výrobní proces na špičkové technické úrovni. V dosavadním průběhu existence výrobní jednotky se vícekrát měnil sortiment zde vyráběných látek, tyto látky ale vždy představovaly nejatraktivnější a nejukrativnější produkty syntetické chemie v Aromě.

Poté, co se společnost Aroco stala většinovým vlastníkem

a. s. Aroma (1996), byla vytvořena výrobní skupina a v rámci ní se určitým způsobem přeskupila výroba. Závod Aroco ve Vysočanech je orientován především na sladká aromata, trestí, tukové a ovocné pasty, sirupy, báze do nealkoholických nápojů a potravinářské barvy, zatímco závod Aroma Židovice vyrábí hlavně slaná aromata, prášková aromata, citropastu a nálevy, vedle syntetických vonných látek. Pokud jde o syntetickou výrobu v Aroco, je s výjimkou kampaňovitě výroby citronelly-seneciátu, amyl-acetátu, triethyl-citrátu, oktaacetylsacharosy a ethyl-butyrátu (máslového etheru) orientována na v podstatě laboratorní výrobu některých složek, zajišťovanou vlastními laboratoři nebo smluvní spoluprací s ÚOT.

Vývoj se v oblasti látek vonných a chuťových ubírá dvěma směry. Jde především o modernizaci technologií dnes již klasických látek pro parfémové kompozice a chuťové komplexy. Samozřejmě snahou výzkumných pracovišť je ovšem odhalovat senzorké účinky dalších látek, u nichž nebyly dosud popsány například proto, že byly znehodnoceny minoritními příměsími nečistot, nebo proto, že si jejich prostě nikdo nevyšiml, stejně jako bádát v oblasti látek dosud neznámých. Pokud se něco takového podaří, je prioritním zájmem uplatnění dané látky ve výrobku, takže k jejímu „odhalení“ dochází až se značným zpožděním.

Z výroby vonných a chuťových látek se stalo významné průmyslové odvětví, v němž hraje rozhodující roli několik nadnárodních společností, ovšem i malé firmy, mající mnohaletou tradici, mohou nalézt své místo na slunci, dokáží-li uplatnit svoje specifické výhody.

4. Spolupráce Ústavu organické technologie VŠCHT Praha s průmyslem vonných a chuťových látek

Spolupráce Ústavu (tehdy katedry) organické technologie VŠCHT Praha s podnikem Aroma začala v roce 1970 řešením v tu dobu aktuálních problémů s čistotou benzyl-acetátu. Zpočátku se odehrávala v rovině odborné pomoci, až postupně přerostla v systematickou vědecko-výzkumnou činnost, zaměřenou jak do oblastí základního výzkumu, tak postupně i do oblastí tzv. tvůrčí realizační činnosti, vrcholící zaváděním nových procesů výroby tradičních i zcela nových vonných látek. Vznikaly původní vědecké práce, kterých je dnes více než osm desítek a spolu asi s padesáti autorskými osvědčeními zachycují dosažené výsledky. Průlom do výrobního sortimentu přinesla již zmíněná výstavba hydrogenační jednotky. Tento fakt nebyl náhodný, ale vyplýval z vědeckého zaměření ÚOT a z faktu skutečně velmi široké využitelnosti hydrogenačních procesů¹¹ v oblasti syntézy vonných a chuťových látek. Jako první látka začal být vyráběn tzv. hydroskořicový alkohol, 3-fenylpropan-1-ol (cit.¹²⁻¹⁶). Brzy našel široké využití v parfémových kompozicích a stal se i výhodným exportním artiklem. Jeho výroba je dvoustupňová (1, 2).

Analogický postup byl zvolen^{12,13,15} pro syntézu 4-fenyl-4-methyl-1,3-dioxanu, jehož hydrogenolytickým štěpením byl vyráběn 3-fenylbutan-1-ol (3, 4).

Hydrogenací aromatických jader v obou alkoholech¹⁷ byly vyráběny 3-cyklohexylpropan-1-ol a 3-cyklohexylbutan-1-ol (5,6).

Všechny čtyři alkoholy sloužily k přípravě řady esterů¹⁸⁻²¹,

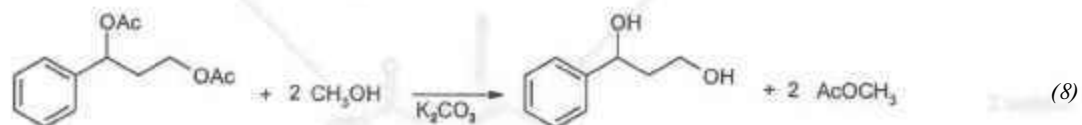
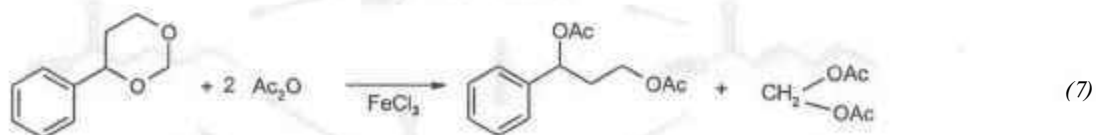
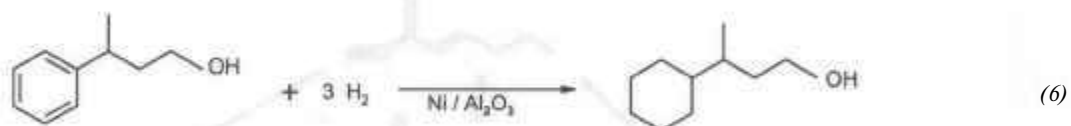
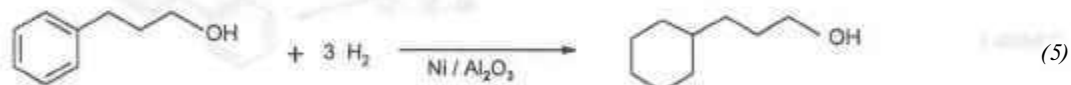
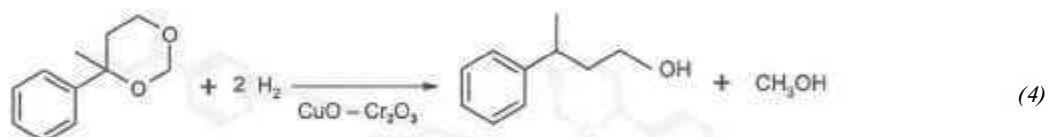
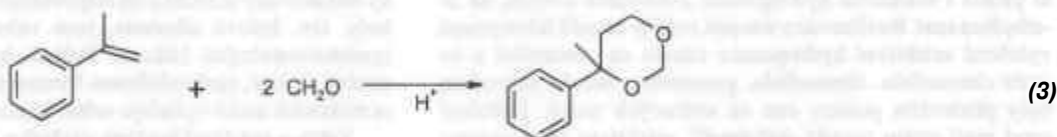
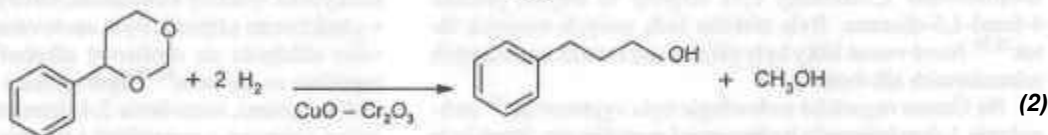
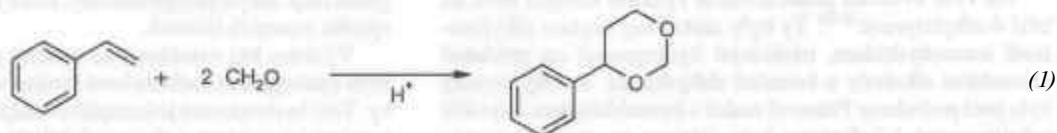
průmyslového využití se ale dostalo pouze esterům 3-fenylpropan-1-olu a 3-fenylbutan-1-olu s kyselinou octovou. V laboratorním měřítku byla propracována rovněž dehydrogenace všech uvedených alkoholů na příslušné vonné aldehydy²², které byly následně použity pro přípravu zajímavých acetalů²². Vonné vlastnosti řady z nich nebyly dříve popsány, stejně jako vonné vlastnosti etherů¹⁵, odvozených od 3-fenylpropan-1-olu.

4-Fenyl-1,3-dioxan je látkou, podléhající řadě zajímavých přeměn, vedoucích v některých případech k dříve nepopsaným látkám nebo látkám s nepopsanými vonnými vlastnostmi^{15,24}.

V provozním měřítku byla ověřena jeho acidolýza na 1-fenylpropan-1,3-diol-diacetát s následující reesterifikací na 1-fenylpropan-1,3-diol, velmi účinný repelent (7, 8).

Z 1-fenylpropan-1,3-diolu byla připravena řada nových cyklických acetalů se zajímavými vonnými vlastnostmi¹⁵ a samozřejmě výbornou stabilitou v alkalickém prostředí.

Zajímavé jsou přeměny 4-fenyl-1,3-dioxanu na různých katalyzátorech. Vedle již zmíněného hydrogenolytického štěpení na 3-fenylpropan-1-ol bylo objeveno štěpení na palladiovém katalyzátoru na 1-fenylpropan-1-on (propiofenon)^{13,25} a na



alumosilikátovém katalyzátoru na allylbenzen²⁶, obojí s vysokou selektivitou (schéma 1).

Zatímco 3-fenylpropan-1-ol je klasickou vonnou látkou a meziproduktem pro další vonné látky, jsou propiofenon a allylbenzen, látky ne zcela snadno dostupné jinými cestami, poloprodukty s možnostmi uplatnění v syntéze léčiv a herbicidů. Štěpení 4-fenyl-4-methyl-1,3-dioxanu je problematictější²⁷ a s výjimkou již uvedené hydrogenolýzy na 3-fenylbutan-1-ol končily všechny pokusy o analogické přeměny nezdarem.

Na výše uvedené práce navázal výzkum nových látek na bázi 4-alkylstyrenů²⁸⁻³⁰. Ty byly získávány acylací alkylbenzenů acetanhydridem, následnou hydrogenací na příslušné sekundární alkoholy a konečně dehydratací. 4-Alkylstyreny byly poté podrobeny Prinsově reakci s formaldehydem a vzniklé substituované 1,3-dioxany byly štěpeny ve smyslu přeměn 4-fenyl-1,3-dioxanu. Byla získána řada nových vonných látek^{28,29}. Nové vonné látky byly připraveny rovněž z uvedených sekundárních alkoholů³⁰.

Na Ústavu organické technologie byla vypracována³¹ technologie 1-fenylethanolu hydrogenací acetofenonu, která byla rovněž realizována v závodě Židovice, kratší výrobní kampaň prošla i selektivní hydrogenací 2-ethylhex-2-enalu na 2-ethylhexanal. Realizovány naopak nebyly rovněž laboratorně vyřešené selektivní hydrogenace citralu na citronellol a na směs citronellalu, citronellolu, geraniolu a nerolu. Důvodem byly především posuny cen na světových trzích. Podobný osud mají zatím rovněž dořešené³² selektivní hydrogenace dehydrolinaloolu a dehydrolinalyl-acetátu na linalool a lina-

lyl-acetát. K provozně vyzkoušeným postupům patří také cyklizace citronellalu na isopulegol a následná hydrogenace na menthol.

Dalším z výzkumně úspěšně vyřešených problémů je chemoselektivní hydrogenace C=C vazby vedle vazby C=O. Jde především o benzylidenovou dvojnou vazbu v produktech kondenzace benzaldehydu a substituovaných benzaldehydů s acetonem a dvojnou vazbu v produktech kondenzace cyklopentanonu s alifatickými aldehydy. Získávají se vesměs klasické vonné a chuťové látky typu Jasmarol, Frambinon a Zingeron resp. alkylcyklopentanony, které jsou meziprodukty pro výrobu vonných laktónů.

Výzkum byl zaměřen i na opačný problém, chemoselektivní hydrogenaci karbonylové funkce vedle dvojné C=C vazby. Tato hydrogenace je komplikovanější, vyžaduje specifické katalytické systémy a chemoselektivita jsou obvykle nižší než v předchozím případě. Byla studována hydrogenace skořicového aldehydu na skořicový alkohol³³ a ve větší šíři bylo započato se studiem^{34,35} hydrogenace methylesteru kyseliny sorbové (*trans, trans*-hexa-2,4-dienové). Tato hydrogenace je velice zajímavá v souvislosti s tvorbou methylesterů *cis*-hex-3-enové a *trans*-hex-2-enové kyseliny. Ty mohou být chemicky redukovány (LiAlH_4) na odpovídající alkoholy. Tyto alkoholy, tzv. listové alkoholy, jsou velmi drahými a obtížně syntetizovatelnými látkami. Průběh hydrogenace je ovšem značně složitý, zjednodušenou formou je schéma 2. Zpracování reakčních směsí vyžaduje velmi účinnou rektifikaci.

Zatím s poněkud horšími výsledky, je alternativně studována³⁶ hydrogenace *trans, trans*-hexa-2,4-dien-1-olu na odpo-

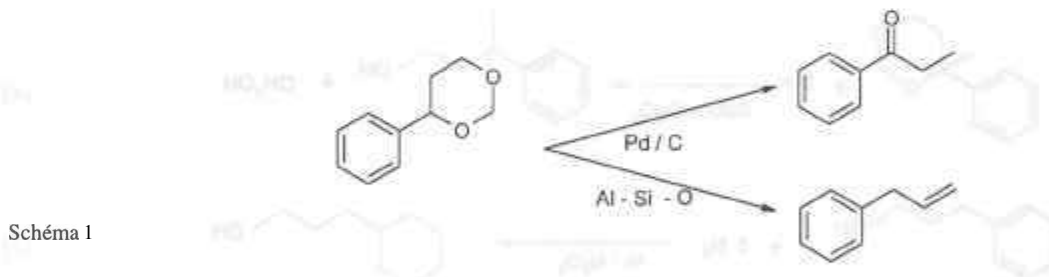


Schéma 1

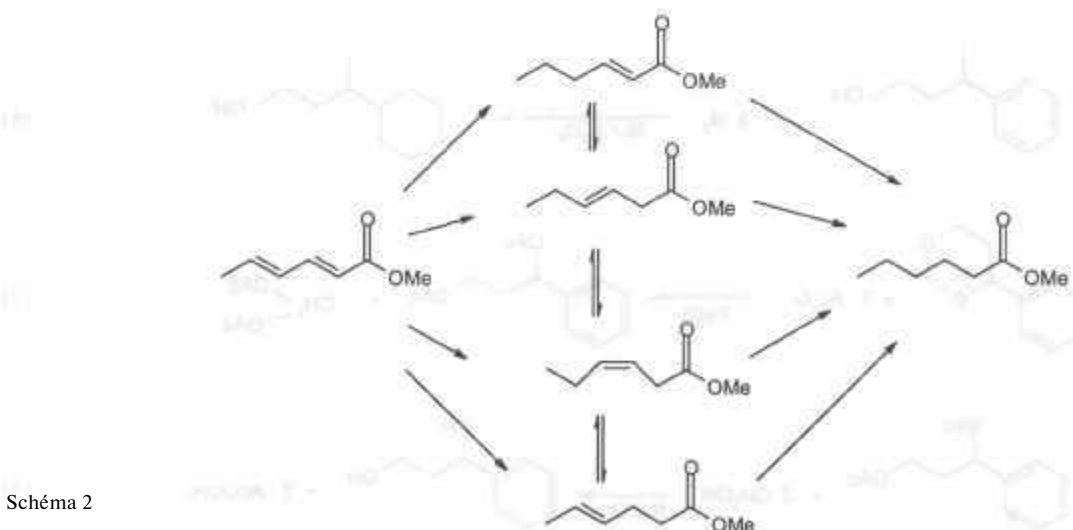


Schéma 2

vídající hexenoly. Výchozí dienol se připravuje opět redukcí methy testeru kyseliny sorbové LiAlH_4 .

Množství vedlejších látek je v tomto případě vyšší než při hydrogenaci methy lesteru kyseliny sorbové, neboť dochází k izomeraci nenasycených alkoholů na aldehydy a k hydrogenolýze alkoholu nebo k jeho dehydrataci a následné hydrogenaci dvojných vazby.

Značná pozornost byla v minulosti věnována moderním způsobům zavádění aldehydové skupiny do aromatického jádra^{37,38}, především v souvislosti s výrobou ethylvanilinu, ale i heliotropinu a 4-hydroxybenzaldehydu (9-11).

Technologie ethylvanilinu byla řešena ve spolupráci s VÚTP Rakovník a výrobním závodem v Zásnukách (dnes Arovanillon s.r.o.) a byla vypracována až do stadia provozních zkoušek. Arovanillon vznikl z bývalého závodu Aromy resp. Astridu jako producent jediného výrobku a v současné době nemá valné vyhlídky do budoucna. Problém spočívá především v zastaralé a ekologicky nevhodné technologii, přičemž vzhledem k situaci na trhu nemají dnes již žádné inovace asi smysl.

V osmdesátých letech byl na ÚOT vypracován originální postup syntézy 2-ethoxyfenolu³⁹⁻⁴⁴, meziprojektu pro ethylvanilin, jehož první dva stupně byly i poloprovozně odzkoušeny (12-14).

Posléze bylo rozhodnuto řešit problém dovozem 2-ethoxyfenolu, takže další zkoušky byly ukončeny. Laboratorně bylo vyřešeno též další využití 2-ethoxyfenolu pro syntézu vonného allyletheru (75).

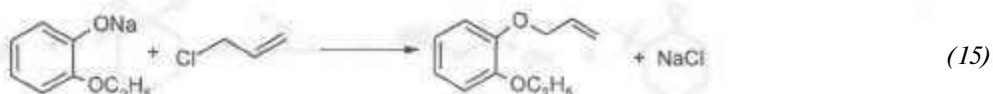
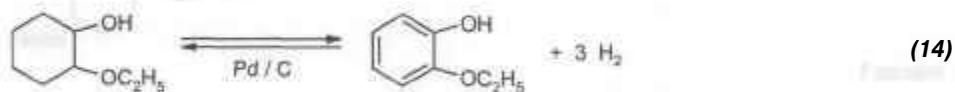
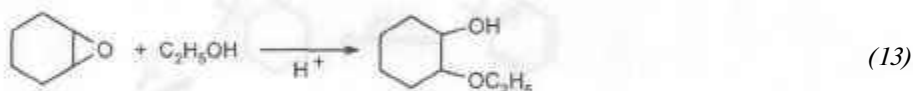
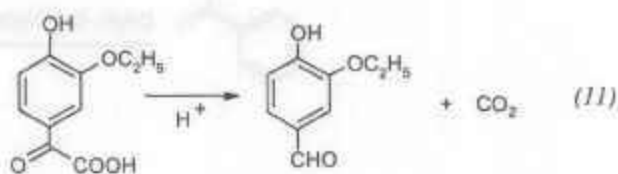
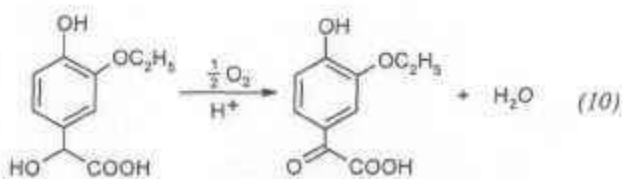
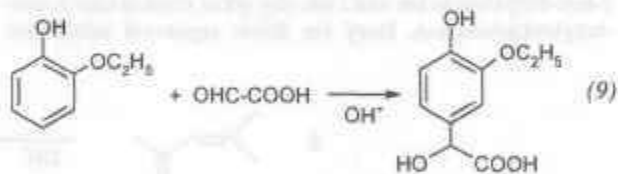
V období systematického vyhledávání možností využívání tuzemských surovinových zdrojů, resp. odpadních produktů pro výrobu vonných látek byly na ÚOT vypracovány a po určitou dobu i průmyslově provozovány tři technologické postupy:

- methyl-benzoát, odpadní produkt z výroby dimethyl-tereftalátu, byl reesterifikován některými alkoholy na vyšší estery pro technickou parfemaci,
- 4-methylpent-3-en-2-on (mesityloxid), odpadní produkt

z výroby vitamínu C, byl alkalickou kondenzací zpracováván na směs isoxylithonů, látek s vonnými vlastnostmi (76),

- 2-fenylprop-1-en, odpadní produkt z výroby kumenového fenolu, byl reakcí s formaldehydem v prostředí acetalhydridu a kyseliny octové převáděn na směs⁴⁵ vonných fenylbutenyl-acetátů (77).

V současné době jsou nejdůležitějšími syntetickými produkty a.s. Aroma výrobky komerčně nazývané Arol a Arocet, což jsou směsi stereoisomerů 2-*tert*-butylcyklohexanolu resp. jeho acetátu. Vyrábějí se katalytickou hydrogenací 2-*tert*-butylfenolu, která byla vypracována na Ústavu organické technologie. Z komerčního hlediska má zásadní význam poměr *cis/trans* isomerů, který lze sice ovlivnit rektifikací, nic-



méně ekonomicky nejvýhodnější je vedení hydrogenace tak, aby bylo přímo dosaženo požadovaného zastoupení. Důvodem je odlišná vůňová charakteristika obou isomerů, z níž se odvíjejí požadavky na jejich obsah v produktu (schéma 3). Objevení možnosti určitého „nastavení“ zmíněného poměru tvoří důležité know-how celé technologie. Výrobek je z hlediska podniku exportním artiklem zásadní důležitosti a výroba má neustále rostoucí trend. V současné době se vyrábí několik set tun ročně.

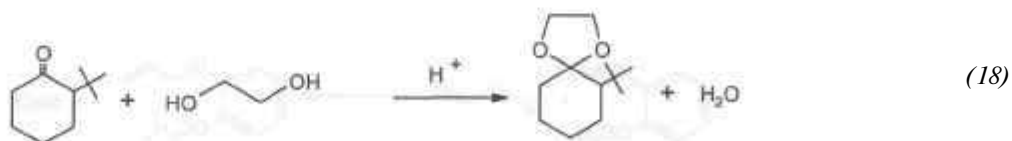
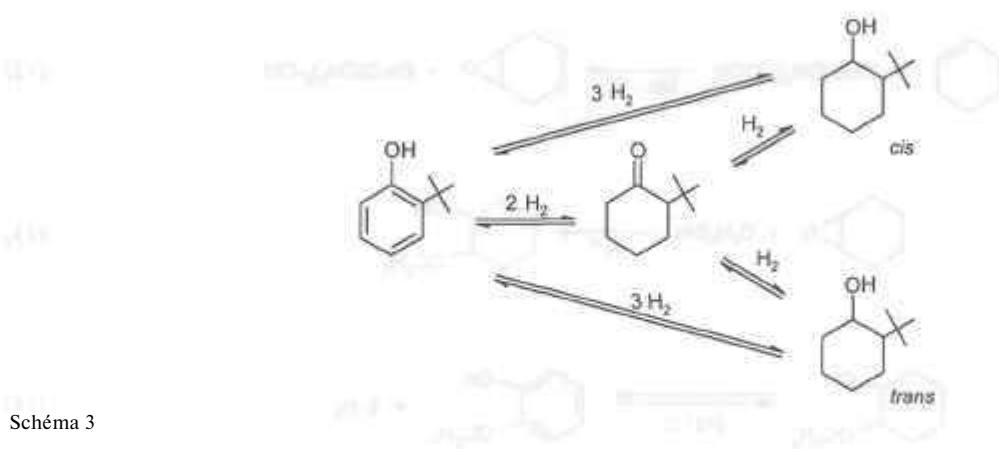
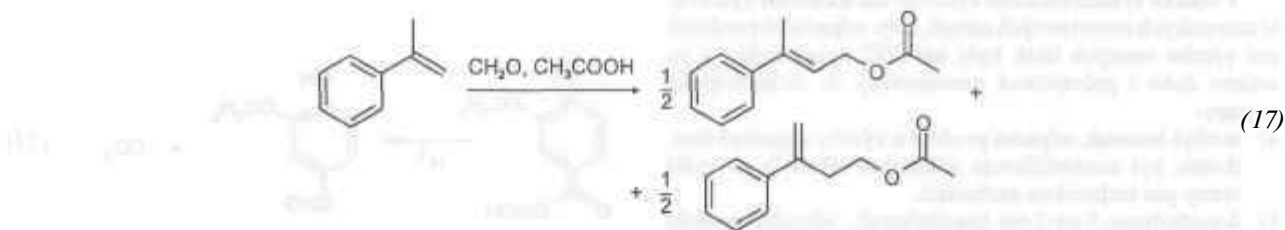
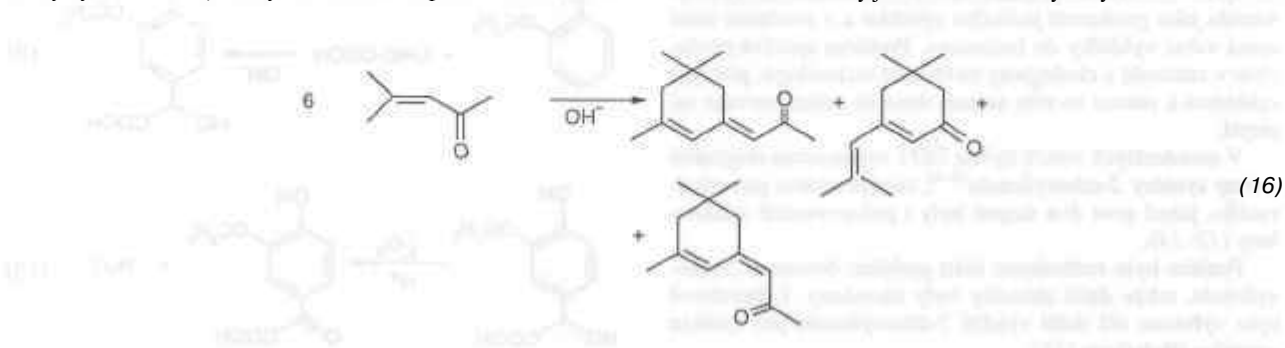
I když je jasné, že dominujícím výrobkem bude nadále směs stereoisomerů 2-*tert*-butylcyklohexyl-acetátu, jsou hledány další možnosti využití 2-*tert*-butylcyklohexanolu. Zajímavé jsou např. od něho odvozené karbonáty⁴⁶. Hydrogenaci 2-*tert*-butylfenolu lze vést i tak, aby při ní vznikal také 2-*tert*-butylcyklohexanon, který lze dobře separovat rektifikací.

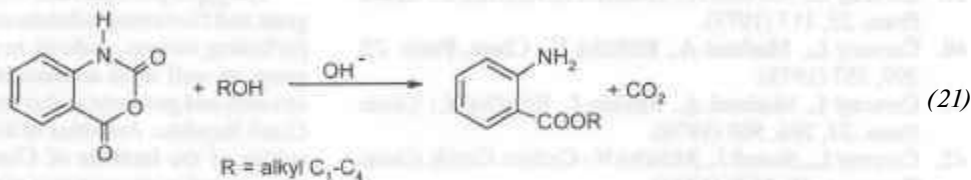
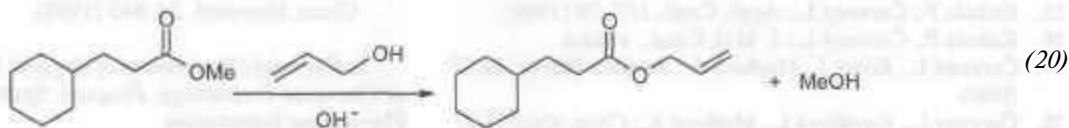
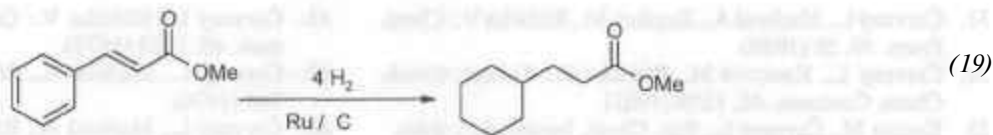
Keton může být samozřejmě i hlavním produktem hydrogenace. Zajímavá možnost jeho využití spočívá v přípravě⁴⁶ cyklických ketalů (18).

Provozními zkouškami prochází v současné době další výzkumně dořešená technologie, a to allyl-3-cyklohexylpropanoát. Ananasové aroma této látky ji činí velmi atraktivní, přičemž relativně jednoduchý postup, vypracovaný na ÚOT, nebyl v literatuře nalezen. Vychází se z methylesteru kyseliny skořicové, v němž se v jednom stupni hydrogenuje C=C vazba i aromatické jádro. Reesterifikací allylalkoholem se pak získává allyl-3-cyklohexylpropanoát (19, 20).

V loňském roce byla v a.s. Aroma zahájena kampaňovitá výroba esterů kyseliny anthranilové reakcí anhydridu kyseliny isatoové s alkoholy C₁-C₄ (21).

Pří slušné estery jsou rovněž dobrým vývozním artiklem.





Spolupráce Ústavu organické technologie VŠCHT v Praze s podniky Aroma a Aroco je příkladem oboustranně výhodné dlouhodobé systematické spolupráce akademického pracoviště s průmyslovými podniky. Rada laboratorních výsledků našla uplatnění v průmyslové praxi především proto, že výzkum byl takto cíleně orientován. Vedle toho byl vždy hledán a nacházen též prostor pro badatelskou činnost. Do výzkumu byly bohatou měrou zapojeni studenti oboru Technologie organických látek, z nichž mnozí zůstali velmi nejen vystudovanému oboru, ale našli své uplatnění přímo ve výzkumu, vývoji nebo výrobě syntetických vonných a chuťových látek.

LITERATURA

- Harper R., Bate-Smith E., C. Land D. G., Griffiths N.M.: *Parfum. Essent. Oil* 59, 22 (1968).
- Dravnieks A., Bock F. C., Powers J. J., Tibbetts M., Ford M.: *Chem. Senses Flavour* 3, 191 (1978).
- Amoore J. E., Pelosi P., Forrester L. J.: *Chem. Senses Flavour* 2, 401 (1977).
- Pelosi P., Pisanelli A. M.: *Chem. Senses Flavour* 6, 87 (1981).
- Harper R., Bate-Smith E. C., Land D. G.: *Odour Description and Odour Classification*. American Elsevier Pub., New York 1968.
- Ohloff G., Winter B., Fehr F., v knize: *Perfumes: Art, Science and Technology* (Muller P.M., Lamparsky D., eds.), kap. 9. Elsevier, New York 1991.
- Thiboud M., v knize: *Perfumes: Art, Science and Technology* (Muller P. M., Lamparsky D., eds.), kap. 8. Elsevier, London 1991.
- Vonášek F., Trepková E., Novotný L.: *Látky vonné a chuťové*. SNTL, Praha a Alfa, Bratislava 1987.
- Arctander S.: *Perfume and Flavor Chemicals (Aroma Chemicals)*. Autorská publ., Montclair 1969.
- Trepková E., Vonášek F.: *Vůně a parfémy. Tajemství přitažlivosti*. Maxdorf, Praha 1997.
- Červený L., Růžička V.: *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 85, 362 (1983).
- Červený L., Marhoul A., Růžička V., Dolník J., Srna V.: *CS* 189 945 (1978).
- Červený L., Marhoul A., Růžička V.: *J. Prakt. Chem.* 319, 601 (1977).
- Červený L., Wurzlóvá A., Marhoul A., Růžička V.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 34A, 311 (1984).
- Červený L., Marhoul A., Růžička V.: *Perfum. Flavor.* 11, 9 (1986/87).
- Červený L., Marhoul A., Růžička V., Srna V.: *CS* 224 183 (1983).
- Červený L., Marhoul A., Srna V.: *CS* 277 281 (1992).
- Červený L., Marhoul A., Kovářová L., Havlíček V.: *Cosmet. Aerosols Toilet. Austral.* 5, 21 (1990).
- Červený L., Marhoul A., Winklerová P.: *Perfum. Flavor.* 16, 37 (1991).
- Červený L., Duben B., Marhoul A., Růžička V.: *Chem. Prum.* 28, 582 (1978).
- Červený L., Kačer P., Kalinová L., Valentová M., Pokorný J.: *Seifen, Oele, Fette, Wachse* 122, 612 (1996).
- Červený L., Marhoul A., Hrdličková L.: *Perfum. Flavor.* 76, 41 (1991).
- Červený L., Marhoul A., Růžička V.: *Chem.-Ztg.* 105, 251 (1981).
- Červený L., Marhoul A., Růžička V.: *Chem. Prum.* 30, 127 (1980).
- Červený L., Marhoul A., Růžička V.: *CS* 182544 (1977).
- Červený L., Marhoul A., Růžička V.: *CS* 239 665 (1985).
- Červený L., Marhoul A., Železný M., Růžička V.: *Chem. Prum.* 26, 519 (1976).
- Červený L., Křivská M., Hromas J.: *Seifen, Oele, Fette, Wachse* 119, 560 (1993).
- Červený L., Křivská M., Marhoul A.: *Chem. Listy* 87, 110 (1993).
- Červený L., Křivská M., Marhoul A., Pokorný J., Kalinová J.: *Perfum. Flavor.* 18, 41 (1993).

31. Červený L., Marhoul A., Zugárek M., Růžička V.: Chem. Prum. 30, 28 (1980).
32. Červený L., Kuncová M., Růžička V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 46, 1258 (1981).
33. Kuzma M., Červený L.: Res. Chem. Intermed., v tisku.
34. Klusoň P., Kukula P., Kyslingerová E., Červený L.: React. Kinet. Catal. Lett. 59, 9 (1996).
35. Kukula P., Červený L.: Appl. Catal. 177, 79 (1999).
36. Kukula P., Červený L.: J. Mol. Catal., v tisku.
37. Červený L., Kozel J., Marhoul A.: Perfum. Flavor. 14, 13 (1989).
38. Červený L., Kovářová L., Marhoul A.: Chim. Oggi. 5, 37 (1996).
39. Červený L., Marhoul A., Strohalm J., Růžička V.: Chem. Prum. 23, 117 (1973).
40. Červený L., Marhoul A., Růžička V.: Chem. Prum. 23, 299, 357 (1973).
41. Červený L., Marhoul A., Florián J., Růžička V.: Chem. Prum. 24, 296, 503 (1974).
42. Červený L., Bartoň J., Růžička V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 39, 2470 (1974).
43. Červený L., Růžička V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 40, 2622 (1975).
44. Červený L., Marhoul A., Růžička V., Hora A.: CS 165 744 (1976).
45. Červený L., Marhoul A., Růžička V., Müller K., Sládková D.: CS 212 915 (1981).
46. Kačer P., Kuzma M., Liberková K., Červený L.: Res. Chem. Intermed. 24, 643 (1998).

L. Červený (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Synthetic Fragrant and Flavouring Substances**

The paper provides basic information on the industry of fragrant and flavouring substances. These substances are used in perfuming various products, in particular cosmetics and detergents, as well as in aromatizing food products. The current situation and problems in this field are discussed with respect to Czech Republic. Activities of the Department of Organic Technology of the Institute of Chemical Technology, Prague in research and implementation of new technologies are described.