

SYNTEZA VONNÝCH LAKTONŮ S VYUŽITÍM KATALYZÁTORŮ HYDROTALCITOVÉHO TYPU

DENISA FRANCOVÁ a LIBOR ČERVENÝ

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

Došlo 21.4.05, přepracováno 13.12.05, přijato 16.2.06.

Klíčová slova: aldolizace, Bayerovy-Viligerovy oxidace,
hydrotalcity, laktony

Obsah

1. Úvod
2. Sloučeniny hydrotalcitového typu jako katalyzátory
3. Příprava vonných laktonů
 - 3.1. Aldolizace
 - 3.2. Hydrogenace produktů aldolové kondenzace
 - 3.3. Kondenzační reakce spojené s hydrogenací
 - 3.4. Baeyerova-Villigerova oxidace
4. Závěr

1. Úvod

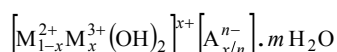
Cyklické laktony jsou intramolekulární estery hydroxykarboxylových kyselin. Především γ -laktony, δ -laktony a makrocyclické laktony jsou velice důležité sloučeniny, které mají veliký význam v potravinářském průmyslu a v průmyslu vonných a chuťových látek. Vonné složky jsou získávány z částí rostlin obsahujících danou látku destilací s vodní parou nebo extrakcí rozpouštědly. Většina průmyslově používaných látek je připravována synteticky.

Téměř všechny vonné laktony obsahují nejméně jedno chirální centrum. Bylo prokázáno, že optická isomerie má velmi významný vliv na vnímání vonných vlastností^{1–3}. Jednotlivé enantiomery mívají někdy značně rozdílné sensorické vlastnosti a rovněž jejich zastoupení v přírodě bývá odlišné od racemické směsi. Při srovnání vonných laktonů a lineárních esterů je patrné, že intenzita vůně obyčejných lineárních esterů rychle klesá s rostoucím počtem uhlíků v řetězci, zatímco vůně vyšších γ -laktonů (např. dodekano-4-laktonu) je velmi silná.

Podle své chemické povahy mají tyto těkavé organické sloučeniny velmi odlišné meze detekce, které závisí také na prostředí, ve kterém jsou rozptýleny. Existují velké rozdíly mezi lidmi v citlivosti rozlišování vůní a někteří lidé dokonce nemusí být vůbec schopni jistě vůně detegovat.

2. Sloučeniny hydrotalcitového typu (LDH) jako katalyzátory

Hydrotalcity jsou syntetické nebo přírodní krystalické materiály, které jsou tvořeny dvěma kladně nabitými vrstvami spojenými mezivrstvou oblastí, která obsahuje molekuly vody a vyměnitelné anionty, kompenzující kladné náboje^{4–7}. Struktura kladně nabitých vrstev je vytvořena oktaedrálně koordinovanými di- a trivalentními kationty kovů, které tvoří střed oktaedrů. Vrcholy oktaedrů obsahují hydroxylové skupiny. Tyto oktaedry jsou spolu poutány za vzniku vrstevnaté struktury brucitového typu $Mg(OH)_2$. Vzniklé plochy jsou mezi sebou vázány slabými interakcemi vodíkových můstků. Jejich základní vzorec je



Sloučeniny hydrotalcitového typu a směsné oxidy získané kalcinací mají acidobazické vlastnosti. Bazicitu je indukována substitucí divalentních kationtů kationty trivalentními, kdy přebytek pozitivního náboje je kompenzován anionty (CO_3^{2-} v přírodních minerálech). Výměnou aniontů za OH^- vznikají Brønstedova bazická centra. Původní materiály jsou většinou uhličitany, které jsou neaktivní. Aktivace může být provedena kalcinací (vznik Lewisových center), tj. rozkladem vrstevnatého materiálu, který může být následně reverzibilně rehydratován za vzniku vrstevnaté struktury, ve které jsou kompenzujícími ionty hydroxylové anionty. Rehydratace je umožňována tzv. paměťovým efektem, který dovoluje rekonstrukci původní struktury za mírných podmínek kontaktem s roztokem obsahujícím příslušné anionty. Obnovení hydrotalcitové struktury výrazně zvyšuje rychlost reakce, ovšem závisí na způsobu provedení. Stejně tak bazické vlastnosti výrazně závisí na teplotě přípravy a kalcinační teplotě. Tyto materiály vykazují vysokou termickou stabilitu. Výhodou je také rovnoměrná distribuce aktivní složky a vysoký specifický povrch. U multifunkčních katalyzátorů je díky homogenní vnitřní disperzi prvků možné dosáhnout velmi vysokého rozptýlení kovu, který po redukci tvoří velmi malé a termicky stabilní kovové krystaly. Ani běžně používanou impregnační metodou přípravy kovových katalyzátorů nemůže být dosaženo tak vysoké disperze kovu.

Tyto materiály mají velký význam a jsou velmi často využívány v oblasti katalýzy. Jsou úspěšně používány v širokém spektru organických reakcí s výhodami, jako jsou zvýšení aktivity, selektivity, stupně disperze kovu, regenerace imobilizovaných katalyzátorů a omezování vzniku nežádoucích produktů. Další předností těchto materiálů jsou jejich oxidačně-redukční vlastnosti^{4,5}. Díky těmto vlastnostem je možné použít materiály hydrotalcitového typu buď jako katalyzátory nebo nosiče katalyzátorů (multifunkční katalyzátory) pro všechny tři níže zmiňova-

né stupně přípravy vonných laktonů^{8–17}.

3. Příprava vonných laktonů

Možným způsobem přípravy laktonů je třístupňová syntéza, vycházející z aldehydu a ketonu (schéma 1). Prvním stupněm této syntézy je směsná aldolová kondenzace cyklického ketonu s aldehydem, kdy anion vzniklý z ketonu reaguje přednostně s karbonylovou skupinou aldehydu za vzniku nenasyčeného meziprojektu, který je potom v dalším stupni hydrogenován. Posledním stupněm je Baeyerova-Villigerova oxidace vzniklého meziprojektu (alkyl(cykloalkyl)ketonu) peroxidem vodíku, organickými peroxykyselinami, hydroperoxydy nebo molekulárním kyslíkem na odpovídající lakton. Touto třístupňovou syntézou je ovšem možné připravit jen některé z vonných laktonů, jako např. kokosové laktony (dodekano-4-lakton, oktano-5-lakton).

3.1. Aldolizace

Aldolizace je velmi rozšířená metoda syntézy složitějších uhlikatých sloučenin z derivátů strukturně jednodušších, při níž vzniká nová vazba C–C. Reakce je velmi variabilní a aplikací moderních postupů se dá ovlivnit regioselektivita i stereoselektivita tvorby nových vazeb. Nesymetrické ketony mohou podléhat vratné deprotonizaci¹⁸ na obou atomech uhlíku sousedících s karbonylovou skupinou. Např. butan-2-on vytváří při použití bazických katalyzátorů dva enoláty, které vedou ke vzniku isomerních produktů. Při použití kyselého katalyzátoru vzniká enol, který poskytuje pouze jeden produkt. Obsahují-li dva různé aldehydy atomy vodíku na α -uhlíku, pak jejich směsná aldolizace¹⁸ vede vždy ke směsi produktů. Situace se zjednoduší, když jedna ze zúčastněných karbonylových sloučenin nemůže aldolizovat, pak směsná aldolizace probíhá jednoznačně. Aromatické aldehydy mohou reagovat s jinými aldehydy nebo ketony, ovšem stádium aldolů nelze v těchto případech zachytit a produktem je přímo α,β -nenasyčená sloučenina.

Aby se překonaly těžkosti, které ovlivňují regioselektivní průběh aldolizační reakce, a aby reakce vedla cíleně k jednomu produktu, je nutno změnit podmínky reakce, tj. termodynamické řízení se musí změnit na řízení kinetické¹⁸. Proto se vychází z předem připravených enolátů nebo enoletherů jako jedné komponenty. Např. reaktivní lithné eno-

láty reagují selektivně s druhou karbonylovou komponentou v aprotických rozpouštědlech za nízké teploty. Ještě lepší výsledky poskytují alkyl(vinyloxy)borany. Regioselektivitu enolizace u nesymetrických ketonů lze měnit velikostí alkylu vázaného na atomu boru.

V literatuře se můžeme setkat s mnoha aldolizačními reakcemi, ovšem reakcí katalyzovaných sloučeninami hydrotalcitového typu je popsáno poměrně málo. Přestože tyto materiály jsou vhodnými aldolizačními katalyzátory především pro své acidobazické vlastnosti, v literatuře se setkáváme spíše s použitím bazických nebo kyselých katalyzátorů, jako jsou alkalické soli a alkoxidy nebo minerální kyseliny a silně kyselé měniče iontů.

První aldolizace s použitím sloučenin hydrotalcitového typu byly prováděny za vyšších teplot. Rao a spol.⁸ použili pro aldolizaci benzaldehydu s acetonem 32 molární přebytek acetonu. Reakce byla vedena při teplotě 373 K na rehydratovaných hydrotalcitech s poměrem Mg/Al = 2–3. Nejvyšší počáteční reakční rychlosti a konverze 86 % bylo dosaženo při použití hydrotalcitu s poměrem Mg/Al = 2,98. V další práci¹⁹ použili autoři pro aldolovou kondenzaci benzaldehydu s acetonem 40 molární přebytek ketonu. Reakce byla prováděna při teplotě 318 K v dusíkové atmosféře. Jako katalyzátor byl použit kalcinovaný hydrotalcit (kalcinace při teplotě 773 K) s poměrem Mg/Al rovným postupně 4; 2,15 a 2,5, který byl pro zvýšení aktivity rehydratován proudem dusíku nasyceným vodní parou po dobu 7 h. Nejvyšší konverze bylo dosaženo při použití poměru Mg/Al = 2,5.

Dumitriu a spol.⁹ studovali aldolovou kondenzaci acetaldehydu s formaldehydem. K reakci použili směsné oxidy obsahující Mg a Al, Co a Al nebo Ni a Al. Katalyzátory jako MgO a MgAl₃ vykazovaly vyšší selektivitu pro akrolein (produkt směsné aldolizace) než Al₂O₃ nebo NiAl směsné oxidy, což je možné vysvětlit jejich rozdílnou bazicitou. Nejvyšší selektivita tvorby akroleinu při totální konverzi bylo dosaženo při teplotě 573 K.

Často je studována aldolová kondenzace citralu s ketonem, především acetonem^{6,11,14}. V práci¹¹ bylo pro reakci použito vysokého poměru aceton/citral (145 ml acetonu s 1 hm.% citralu) a laboratorní teploty. Za těchto podmínek bylo po 24 h dosaženo až 90% selektivity tvorby methylpseudojononu při 65% konverzi citralu. V další práci⁶ bylo při stejném poměru aceton/citral (ale při vyšší teplotě 333 K) dosaženo 98% selektivity při 99% konverzi. V další práci¹⁴ byla použita ekvimolární směs aceton/citral a jako katalyzátory směsné oxidy odvozené od hydrotalcit-

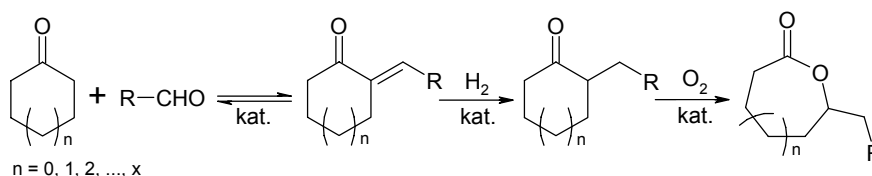


Schéma 1. Naznačení třístupňové syntézy laktonů

tů. Při těchto podmínkách bylo dosaženo 60–80% selektivity produktů směsné kondenzace (*cis*- a *trans*-isomerů, α - a β -jononů) při 25–60% konverzi. Autokondenzačních produktů bylo vždy méně než 13 %.

V literatuře se můžeme setkat i s aldolizacemi dvou ketonů nebo častěji dvou aldehydů^{10,13}. Při reakci acetaldehydu s heptanalem¹³ na směsných oxidech odvozených od hydrotalcitu vznikal přednostně non-2-enal. Po rehydrataci katalyzátoru vznikal 2-pentylbut-2-enal a 2-pentylnon-2-enal.

Jak je vidět z uvedených prací, aldolizační reakce jsou velmi závislé na výběru vhodných reakčních podmínek, jako jsou poměr reaktantů, teplota, katalyzátor, rozpouštědlo.

3.2. Hydrogenace produktů aldolové kondenzace

Hydrogenace olefinů probíhají na některých katalyzátorech selektivně, zatímco na jiných jsou prováděny vedlejšími reakcemi, především isomerizací nebo i hydrogenolýzou. Příčiny odlišné selektivity hydrogenačních katalyzátorů, stejně jako mechanismus hydrogenačních a isomerizačních reakcí olefinů, jsou složité a stále úplně nedořešené problémy²⁰. Při hydrogenaci produktu vzniklého aldolizací je důležité zvolit katalyzátor, který bude selektivní pro hydrogenaci dvojné vazby C=C a nebude ovlivňovat vazbu C=O. Takovými katalyzátory jsou např. paladiové katalyzátory.

Mezi nejdůležitější vlastnosti paladia patří jeho výjimečná schopnost rozpouštět ve své krystalické mřížce vodík. Při aktivaci paladiového katalyzátoru vodík neobsazuje pouze aktivní centra na povrchu kovu, ale zabudovává se i do jeho vnitřní struktury. Rozpuštěný vodík se v paladiu nachází ve formě protonů, přičemž elektrony z atomů vodíku zaplňují místa v *d*-orbitalech paladia²¹. Tak se vytvářejí různé typy nestechiometrických kyselých hydridů. Rozpuštěný vodík způsobuje, že aktivovaný katalyzátor vykazuje kyselé vlastnosti a celý reakční systém má acidobazický charakter. Kyselá centra však mohou také negativně ovlivnit průběh některých reakcí. Hydrogenace na paladiových katalyzátorech jsou často prováděny vedlejšími nežádoucími reakcemi²², jako jsou například isomerizace alkenů, dehydratační a hydrogenolytické reakce alkoholů a diolů a tvorba etherů při hydrogenaci aldehydů a ketonů v prostředí alkoholů.

V literatuře se můžeme setkat s mnoha pracemi, jejichž předmětem je hydrogenace dvojné vazby C=C v přítomnosti vazby C=O, ovšem žádné z těchto reakcí nevyužívají jako nosiče hydrogenačních katalyzátorů sloučeniny hydrotalcitového typu. Tyto materiály jsou používány jen tehdy, probíhá-li současně s hydrogenací i jiná reakce, např. aldolizace, která vyžaduje katalyzátor acidobazického charakteru. Takto připravené katalyzátory umožňují provést vícestupňovou přeměnu bez izolace meziprojektu („one-pot reaction“).

3.3. Kondenzační reakce spojené s hydrogenací

Při použití vhodného katalyzátoru je možné provést aldolizaci a hydrogenaci souběžně.

Jednou z takových „one-pot“ reakcí je syntéza 4-methylpentan-2-onu (methylisobutylketonu, MIBK) z acetonu. Pro reakci byly použity kalcinované Pd/LDH a Ni/LDH katalyzátory. Autoři²³ studovali vliv poměru Mg/Al v hydrotalcitech (Mg/Al = 1; 2; 4; 6; 8), reakční teploty (373 až 473 K), obsahu paladia (0,1–1 hm.%) a redukční teploty Ni katalyzátorů (573–873 K). Zjistili, že s rostoucím poměrem Mg/Al klesá aktivita katalyzátorů. Ovšem z hlediska selektivity byl nejvhodnější katalyzátor s poměrem Mg/Al = 8, přičemž selektivita klesala s rostoucí teplotou. Při obsahu paladia 0,1–0,4 % vzrůstala konverze a selektivita tvorby MIBK se příliš neměnila. Při vyšším obsahu Pd klesala konverze i selektivita. Dále autoři zjistili, že pro redukci niklových katalyzátorů je vhodná teplota nad 773 K. V další práci²⁴ byl studován podrobněji vliv obsahu paladia (0,05–0,5 hm.%) a velikosti částic. Nejvyšší selektivita tvorby MIBK bylo dosaženo při obsahu paladia 0,2 % a velikosti částic paladia 3–5 nm.

Další reakcí²⁵, která byla studována, je syntéza 3-fenyl-2-methylpropanalu z benzaldehydu a propanalu. Reakce byla prováděna při teplotě 403 K a tlaku 200 kPa. Molární poměr propanalu a benzaldehydu se pohyboval v rozmezí 1,5–10 s konstantní koncentrací benzaldehydu (0,4 mol l⁻¹). Pro reakci byl použit katalyzátor Pd/LDH s obsahem paladia 0,2 %. Bylo dosaženo 66–97 % selektivity vzniku 3-fenyl-2-methylpropanalu při konverzi benzaldehydu 32–44 % a propanalu 83–100 %.

3.4. Baeyerova-Villigerova oxidace

Mechanismus Baeyerovy-Villigerovy oxidace zahrnuje počáteční nukleofilní atak peroxykyseliny na karbonylový uhlík za vzniku meziprojektu, známého jako Criegeeův meziprojekt²⁶. Po tomto stupni následuje migrace jedné z alkylových skupin na peroxokyslík a uvolnění karboxylátového aniontu. Tento stupeň odpovídá za selektivitu reakce a také je ve velké většině případů řídicím dějem reakce. Z obecného pozorování vyplynulo, že reakční rychlost je zvyšována přítomností elektronakceptorových substituentů v peroxykyselině, které pak vytvářejí snadno odstupující skupinu.

Baeyerovy-Villigerovy oxidace ketonů, tak jak jsou prováděny dnes, mají řadu podstatných výhod:

- tolerují přítomnost mnoha funkčních skupin v molekule. Např. v nenasycených ketonech oxidace peroxykyselinami probíhá obecně na karbonylové skupině a ne na vazbě C=C,
- migrující chirální uhlíkové atomy si uchovávají svoji absolutní konfiguraci,
- regioselektivita reakce může být řízena migračními schopnostmi různých skupin (terciární alkyl > cyklo-

hexyl > sekundární alkyl > benzyl > fenyl > primární alkyl > cyklopentyl, cyklopropyl > methyl)^{27–32},

- pro reakci může být použito široké spektrum různých peroxysloučenin jako oxidačních činidel.

Nejsilnější oxidanty, kterými jsou většinou peroxykyseliny, vyžadují použití pufrů při Baeyerových-Villigerových oxidacích, aby nedocházelo k nežádoucí transesterifikaci. V práci Kanedy a Yamashity¹⁵ byly použity jako bazické heterogenní katalyzátory pro Baeyerovu-Villigerovu oxidaci různých alifatických i cyklických ketonů hydrotalcity s poměrem Mg/Al = 1–8. Nejvyšších výtěžků laktonů bylo dosaženo při poměru Mg/Al = 5. Oxidačním činidlem při těchto reakcích byla kyselina 3-chlorperoxybenzoová (*m*-CPBA). Před reakcí byl hydrotalcit sušen při teplotě 383 K, načež byl při teplotě 258 K přidán keton s hydrotalcitem, *m*-CPBA a rozpouštědlem (1,2-dichlorethanem nebo benzenem). Poté byla směs zahřívána na teplotu 313 K a míchána po dobu 2 h. U alifatických ketonů bylo vyšších výtěžků dosaženo při použití hydrotalcitů obsahujících přechodné kovy jako nikl (89 %) nebo měď (99 %). V další práci¹⁶ byl při stejné reakční teplotě a ve stejném rozpouštědle studován vliv bazicity hydrotalcitu s použitím *m*-CPBA nebo systému molekulárního kyslíku s benzaldehydem jako oxidačním činidlem. Autoři zjistili, že bazická místa hydrotalcitu hrají velmi důležitou roli při přenosu kyslíku z peroxybenzoové kyseliny na keton. Zatímco při použití systému O₂/benzaldehyd probíhá autooxidace benzaldehydu, při použití *m*-CPBA vzniká efektivně žádaný lakton nebo ester.

V další práci¹⁷ používali autoři pro Baeyerovu-Villigerovu oxidaci jako katalyzátory hydrotalcity obsahující cín, který byl buď na povrchu nebo zabudován do struktury hydrotalcitu iontovou výměnou, a peroxid vodíku jako oxidační činidlo. Autoři zjistili, že lokalizace cínu v hydrotalcitu je velmi důležitá. U impregnovaných katalyzátorů je cín dispergován na povrchu částic, zatímco při iontové výměně je Sn značně dispergován také mezi vrstvami a vytváří Lewisova kyselá centra, tedy aktivní místa reakce. To se vysvětluje tím, že se v přítomnosti cínu vmezeřeného do struktury aktivuje karbonylová skupina ketonu a probíhá přenos kyslíku z peroxidu za vzniku laktonu jako konečného produktu (se selektivitou 100 %). Navíc Sn-hydrotalcity jsou relativně levné katalyzátory umožňující použití H₂O₂ jako oxidačního činidla, které je šetrnější k životnímu prostředí než organické peroxykyseliny.

Jednou ze studovaných reakcí je také příprava pentano-5-laktonu, kdy je cyklopentanon přeměněn na lakton molekulárním kyslíkem za katalýzy MgAl-CO₃²⁻ s 90% výtěžkem. Navzdory méně zřetelné bazické povaze hydrotalcitů obsahujících Fe a Cu jsou tyto hydrotalcity aktivnější než čisté MgAl hydrotalcity^{33,34}.

4. Závěr

Práce se zabývá třístupňovou syntézou vonných laktonů. Jsou zde shrnuty známé aldolové kondenzace cyklic-

kých ketonů s aldehydy, hydrogenace vazeb C=C vzniklých 2-alkylidencykloalkan-1-onů a Baeyerovy-Villigerovy oxidace 2-alkylcykloalkan-1-onů, které využívají acidobazických katalyzátorů na bázi sloučenin hydrotalcitového typu. Katalyzátory hydrotalcitového typu umožňují dosažení vysokých výtěžků laktonů a selektivity.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za finanční podporu tohoto projektu (č. 203/03/H140 a č. 104/03/0409).

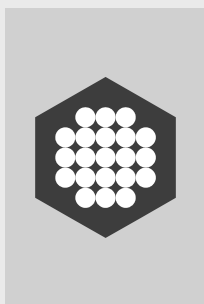
LITERATURA

- Ohoff G.: *Experientia* 42, 271 (1986).
- Russel G. F., Hils J. I.: *Science* (Washington D. C.) 172, 1043 (1971).
- Friedman L., Miller J. G.: *Science* (Washington D. C.) 172, 1044 (1971).
- Vaccari A.: *Catal. Today* 41, 53 (1998).
- Cavani F., Trifiro F., Vaccari A.: *Catal. Today* 11, 173 (1991).
- Figueras F.: *Top. Catal.* 29, 189 (2004).
- Corma A., Fornes V., Martin-Aranda R. M., Rey F.: *J. Catal.* 134, 58 (1992).
- Rao K. K., Gravelle M., Valente J. S., Figueras F.: *J. Catal.* 173, 115 (1998).
- Dumitriu E., Hulea V., Chelaru C., Catrinescu C., Tichit D., Durant R.: *Appl. Catal., A* 178, 145 (1999).
- Roelofs J. C. A. A., Lensveld D. J., van Dillen A. J., de Jong K. P.: *J. Catal.* 203, 184 (2001).
- Roelofs J. C. A. A., van Dillen A. J., de Jong K. P.: *Catal. Lett.* 74, 91 (2001).
- Choudary B. M., Kantam M. L., Kavita B., Reddy C. V., Rao K. K., Figueras F.: *Tetrahedron Lett.* 39, 3555 (1998).
- Tichit D., Lutić D., Coq B., Durand R., Teissier R.: *J. Catal.* 219, 167 (2003).
- Pérez C. N., Pérez C. A., Henriques C. A., Monteiro J. L. F.: *Appl. Catal., A* 272, 229 (2004).
- Kaneda K., Yamashita T.: *Tetrahedron Lett.* 37, 4555 (1996).
- Ueno S., Ebitani K., Ookubo A., Kaneda K.: *Appl. Surf. Sci.* 121, 366 (1997).
- Pillai U. R., Sahle-Demessie E.: *J. Mol. Catal.* 191, 93 (2003).
- Svoboda J.: *Organická syntéza*. VŠCHT, Praha 1998.
- Campanati M., Franceschini S., Piccolo O., Vaccari A., Zicmanis A.: *Catal. Commun.* 5, 145 (2004).
- Bond G. C., Wells P. B.: *Adv. Catal. Relat. Subj.* 15, 91 (1964).
- Sokolskij D. V., Zakumbajeva G. D.: *Adsorpcija i kataliz na metallach VIII. gruppy v rastvorach*. Nauka, Alma-Ata 1973.
- Červený L., Hronec M., Koubek J., Kure L., Pašek J., Volf J.: *Základní pochody průmyslové organické syntézy*. VŠCHT, Praha 1993.
- Chen Y. Z., Hwang C. M., Liaw C. W.: *Appl. Catal., A* 169, 207 (1998).

24. Das N., Tichit D., Durand R., Graffin P., Coq B.: *Catal. Lett.* 71, 181 (2001).
25. Tichit D., Coq B., Cerneaux S., Durand R.: *Catal. Today* 75, 197 (2002).
26. Criegee R.: *Justus Liebigs Ann. Chem.* 560, 127 (1948).
27. Hawthorne M. F., Emmons W. D., McCallum K. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 80, 6393 (1968).
28. Fries S. L., Pinson R. Jr.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 1302 (1952).
29. Saunders W. H. Jr.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4679 (1955).
30. Emmons W. D., Lucas G. B.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2287 (1955).
31. Sauers R. R., Ubersax R. W.: *J. Org. Chem.* 30, 3939 (1965).
32. Smissman E. E., Li J. P., Israili Z. H.: *J. Org. Chem.* 33, 4231 (1968).
33. Kaneda K., Ueno S., Imanaka T.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 797 (1994).
34. Kaneda K., Ueno S., Imanaka T.: *J. Mol. Catal., A* 102, 135 (1995).

D. Francová and L. Červený (*Department of Organic Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*):
Synthesis of Fragrant Lactones Using Catalysts of Hydrotalcite Types

Lactones are utilized in the production of fragrant compositions and flavor complexes for the cosmetic and food industry. This work reports on a three-step lactone synthesis: 1. Aldol condensation of an aldehyde and cyclic ketone catalysed by hydrotalcite. 2. Hydrogenation of the C=C bond in 2-alkylenecycloalkan-1-one catalyzed by a metal on hydrotalcite support. 3. Oxidation of 2-alkylcycloalkan-1-one catalysed by modified hydrotalcite. All the steps gave high yields.



ÚOCHB AV ČR

ÚSTAV ORGANICKÉ CHEMIE A BIOCHEMIE
 AKADEMIE VĚD ČESKÉ REPUBLIKY
 INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY
 ACADEMY OF SCIENCES OF THE CZECH REPUBLIC

KONKURS

Ředitel Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR vypisuje konkurs na místo **odborného pracovníka výzkumu a vývoje** chemického (VŠCHT, PřF UK) nebo jaderně chemického zaměření (FJFI) do oddělení Areálové laboratoře radioizotopů. Dobrá pasivní znalost AJ – anglické manuály. Náplní práce bude měření NMR spekter, dohled nad provozem LSC- spektrometrů, jodace peptidů a proteinů. Přihlášky se strukturovaným životopisem a popisem dosavadní praxe zasílejte do tří týdnů od uveřejnění konkursu osobnímu oddělení ÚOCHB AV ČR, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6.

V Praze dne 16.8.2006

RNDr. Zdeněk Havlas, DrSc.
 ředitel