

KYSELINA SORBOVÁ A JEJÍ DERIVÁTY JAKO SUROVINY PRO PŘÍPRAVU LISTOVÝCH ALKOHOLŮ

ELIŠKA LEITMANNOVÁ a LIBOR ČERVENÝ

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

Došlo 17.2.05, přepracováno 13.10.05, přijato 19.1.06.

Klíčová slova: homogenní katalýza, kyselina sorbová, listové alkoholy, selektivní hydrogenace

Obsah

1. Úvod
2. Přípravy listových alkoholů vycházející z kyseliny sorbové a jejích derivátů
 - 2.1. Heterogenně katalyzované hydrogenace
 - 2.2. Homogenně katalyzované hydrogenace
3. Závěr

1. Úvod

Jako listové alkoholy se označují (*E*)-hex-2-en-1-ol a (*Z*)-hex-3-en-1-ol. Jde o zajímavé sloučeniny používané v parfumářském průmyslu, připravované syntetickou cestou. Oba se vyznačují silnou, intenzivní vůní trávy, (*E*)-hex-2-en-1-ol má ve svých spodních tónech vůni ovocnou. Jsou velmi důležitými komponentami ve vůních (příp. i chutích) ovoce, zeleniny, listů a trávy. V proměnných množstvích jsou přítomny v zelených částech téměř všech rostlin¹.

(*Z*)-Hex-3-en-1-ol je bezbarvá kapalina, mírně rozpustná ve vodě, rozpustná v ethanolu a propylenglykolu a mísitelná s oleji. Vyznačuje se silnou, intenzivně svěží vůní trávy, která je méně ovocná než u (*E*)-hex-2-en-1-olu. *Robinia pseudoacacia* a olej z lístků moruše obsahují až 50 % tohoto listového alkoholu, lístky zeleného nefermentovaného čaje až 30 %.

Ačkoliv je častou složkou v parfémových kompozicích, užívá se tento alkohol jen ve velmi nízkých koncentracích (1–5 ppm), protože patří mezi velmi silné odoranty. Používá se při výrobě umělých esenciálních olejů a aromat. Je spolu s muškátovým, levandulovým a pepřomátovým olejem složkou řady květinových vůní (např. šerikové). V aromatech našel tento alkohol uplatnění imitací máty pepřné a v různých ovocných směsích¹.

(*E*)-Hex-2-en-1-ol je rovněž bezbarvá kapalina, mírně rozpustná ve vodě, rozpustná v ethanolu a propylenglykolu a mísitelná s oleji. Ve srovnání s (*Z*)-hex-3-en-1-olem má

sladší vůni a ovocnější chuť a je často přirovnáván k vůni chryzantémové nebo vinné. Největší použití nachází v aromatech, je častou složkou umělé vůně červených jahod, používá se k obnově aroma v pomerančové šťávě, jejíž vůně se ztrácí zvláště při průmyslovém zpracování. V parfémtech bývá součástí umělého levandulového a muškátového oleje¹.

2. Přípravy listových alkoholů vycházející z kyseliny sorbové a jejích derivátů

Syntézy listových alkoholů jsou vzhledem k požadované stereospecifitě náročné několikastupňové operace, často doprovázené nízkými výtěžky. Slibné se zdají být takové postupy, které vycházejí z kyseliny (*E,E*)-hexa-2,4-dienové (sorbové) a jejích derivátů, a to hlavně díky komerční dostupnosti této kyseliny a teoreticky nízkému počtu reakčních stupňů. Byly popsány dvě syntetické cesty od methylesteru kyseliny sorbové k vonným hexenolům. První cesta spočívá v chemické redukci karboxylové funkce na alkohol s následnou katalytickou hydrogenací systému dvojných vazeb. V druhém případě se nejprve selektivně hydrogenuje dienový systém a teprve pak se redukuje karboxylová funkce hexenové kyseliny na výsledný alkohol².

Bylo zjištěno², že při prvním způsobu přípravy (schéma 1) probíhá redukce methyl-sorbátu na (*E,E*)-hexa-2,4-dien-1-ol velmi selektivně při použití LiAlH_4 v etheru. Redukce LiBH_4 v propan-2-olu byla provázena částečným neselektivním nasycením dvojných vazeb. Vzniklý (*E,E*)-hexa-2,4-dien-1-ol byl selektivně hydrogenován na (*Z*)-hex-3-en-1-ol s 98–99% selektivitou. Při druhé cestě (schéma 1), kdy se nejprve selektivně hydrogenuje dienový systém, probíhala² hydrogenace methyl-sorbátu za vzniku methyl-(*Z*)-hex-3-enoátu se selektivitou 93 %. Následná chemická redukce tohoto produktu LiAlH_4 na (*Z*)-hex-3-en-1-ol byla provázena tvorbou isomerních hexenolů, které zhoršovaly kvalitu a senzorické vlastnosti produktu. Z hlediska selektivity se zdá lepší provádět nejprve chemickou redukci a poté hydrogenaci.

2.1. Heterogenně katalyzované hydrogenace

V prvních pracích, kde byla hydrogenována kyselina sorbová na katalyzátorech na bázi ušlechtilých kovů, byla připravena³ pouze nasycená hexanová kyselina. Později se podařilo kyselinu sorbovou s poměrně vysokou selektivitou hydrogenovat na hex-2-enovou kyselinu⁴ (autoři nerozlišují *Z* a *E* konfiguraci). Reakce byla prováděna za pokojové teploty a při tlaku vodíku 0,1 MPa na Raneyově niklu nebo na paladiových katalyzátorech. Nejlepším paladio-

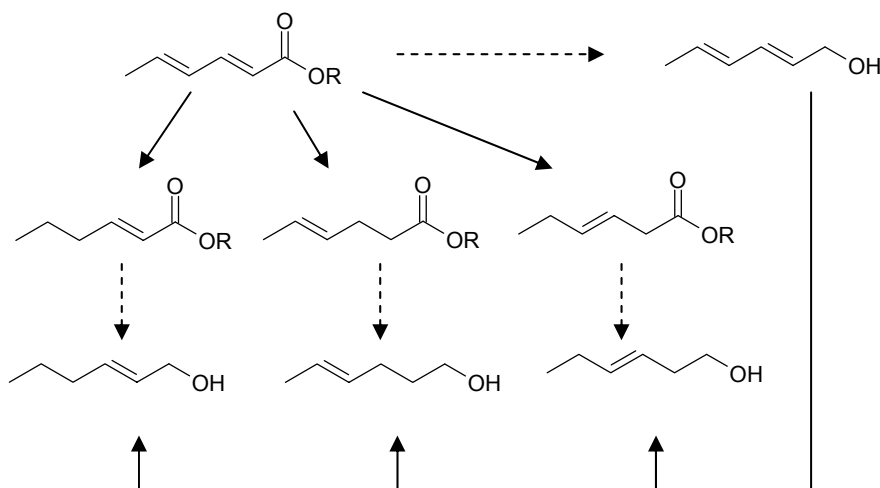


Schéma 1. Redukce kyseliny sorbové (příp. jejích derivátů) s následnou katalytickou hydrogenací (nejsou zahrnuty izomerační kroky); čárkované šipky – chemická redukce, plné šipky – hydrogenace

vým katalyzátorem bylo paladium na síranu barnatém (selektivita 89,6 % vzhledem ke hex-2-enové kyselině). Při srovnání rychlosti hydrogenace hexa-2,4-dienové kyseliny s rychlostí hydrogenace její sodné soli, která probíhala za stejných podmínek, bylo zjištěno, že kyselina byla hydrogenována znatelně rychleji⁴ než její sodná sůl. Hydrogenace sodné soli je však mnohem selektivnější vzhledem k zachování dvojné vazby v poloze 2. S Raneyovým niklem byla získána hex-2-enová kyselina se selektivitou 83 %. S platinovým katalyzátorem (Adamsův katalyzátor) byla získána především hexanová kyselina a jen malá množství kyselin nenasyčených⁵.

Další autoři^{6–9} srovnávali při hydrogenaci methylesteru kyseliny sorbové různé komerční kovové katalyzátory nanesené na aktivním uhlí jako nosiči. S platinovým, rhodiovým a rutheniovým katalyzátorem byl získán methylester (*E*)-hex-2-enové kyseliny (maximálně 27–29 % ve směsi) a methylester (*E*)-hex-4-enové kyseliny (maximálně 4 až 9 % ve směsi). Nejlepšího výsledku bylo dosaženo s Pd-katalyzátorem, který poskytl až 79 % methylesteru (*E*)-hex-2-enové kyseliny a 16 % methylesteru (*E*)-hex-4-enové kyseliny⁶. V novějších pracích^{7,8} vykazuje paladium opět nejlepší selektivitu vzhledem k methylesteru (*E*)-hex-2-enové kyseliny, přičemž jako vedlejší produkty byly získány v proměnlivých množstvích methylestery hex-3-enové a hex-4-enové kyseliny.

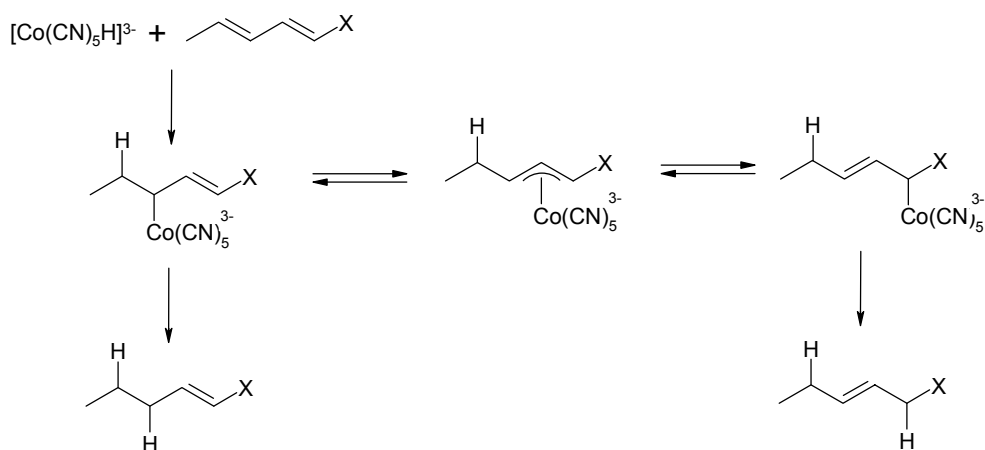
Všem popisovaným pracím je společné, že při úplné konverzi esteru kyseliny sorbové jsou primárně tvořeny estery hexenových kyselin dále hydrogenovány. Regioselektivně je možné připravit pouze ester (*E*)-hex-2-enové kyseliny. Dvojná vazba v poloze 2 je konjugována s karboxylovou funkcí a tím je její hydrogenace méně pravděpodobná než hydrogenace vazby v poloze 4.

Průběh adice vodíku na methyl-sorbát byl také sledován¹⁰ za použití rutheniové a paladiové černi jako kataly-

zátorů, které byly srovnány s homogenním katalyzátorem struktury $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Reakcí vznikaly methylestery hex-2-enové a hex-3-enové kyseliny a ty byly dále hydrogenovány na methyl-hexanoát. Největší selektivitu k tvorbě nenasyčených meziproduktů vykazovala paladiová čern. Nižší selektivitu měl rutheniový komplex a při použití rutheniové černi vznikalo především na počátku reakce značné množství methyl-hexanoátu. Komplex ruthenia katalyzoval 4,5- a 2,5-adici vodíku na dienový systém, za vzniku směsi methyl-hex-2-enoátu a hex-3-enoátu, zatímco použití paladiové černi vedlo převážně k 4,5-adici vodíku za vzniku majoritního produktu methyl-hex-2-enoátu. V přítomnosti těchto katalyzátorů neprobíhala 2,3-adice vodíku na dvojnou vazbu, která je v konjugaci s karbonylovou skupinou. Vzhledem k tomu, že výchozí methyl-sorbát má *E,E* konfiguraci, lze předpokládat, že se na komplex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ koordinuje v *s-cis*-konformaci a hydrogenace probíhá π -allylovým mechanismem. Probíhá 4,5-adice vodíku za vzniku *Z*-isomeru. Isomer s konfigurací *E* pak vzniká 2,5-adicí vodíku.

2.2. Homogenně katalyzovaná hydrogenace

První homogenní katalyzátor^{11,12} použitý pro hydrogenaci kyseliny sorbové měl složení $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5]$. Kyselina sorbová ve formě draselné soli byla za jeho přítomnosti selektivně hydrogenována na (*E*)-hex-2-enovou kyselinu. V další práci¹³ byla selektivita této reakce přesněji určena plynovou chromatografií. Při hydrogenaci ve vodě činily podíly (*E*)-hex-2-enové, (*E*)-hex-3-enové a (*E*)-hex-4-enové kyseliny po řadě 82, 17 a 1 %. V methanolu byla reakce mnohem selektivnější, (*E*)-hex-2-enová kyselina byla získána v 95% výtěžku. Aktivní částicí katalyzátoru byl hydrid $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$. Současná tvorba jak kyseliny

Schéma 2. Hydrogenace dienů katalyzovaná $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$; $\text{X} = \text{CO}_2\text{Me}$

hex-2-enové, tak i hex-3-enové byla vysvětlována¹⁴ přemyslem vznikajícího meziproductu (schéma 2).

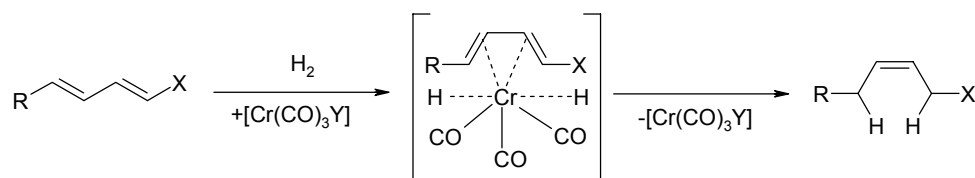
Dále byl zkoumán vliv katalyzátorů fázového přenosu na průběh reakce¹⁵. Při hydrogenaci natrium-sorbátu se selektivita k (*E*)-hex-2-enoátu jen mírně snižovala. Při hydrogenaci methyl-sorbátu se efekt zvýrazňoval: ve dvoufázovém systému voda-dichlormethan vznikaly methyl-(*E*)-hex-2-enoát a (*E*)-hex-3-enoát v poměru 65:35. V přítomnosti benzyltriethylamonium-chloridu vzrostl ve dvoufázovém systému podíl methyl-(*E*)-hex-3-enoátu na 75 %. Kyselina sorbová se za zvolených reakčních podmínek vůbec nehydrogenovala¹⁶. K podobnému výsledku dospěl Alper¹⁷, který prováděl hydrogenaci kalium-sorbátu a jako katalyzátor fázového přenosu používal β -cyklo-dextrin. Získal (*E*)-hex-2-enoát a (*E*)-hex-3-enoát ve vý-těžcích 75, resp. 13 %.

Dále byly pro hydrogenaci kyseliny sorbové za alkalických podmínek použity¹⁸ jako katalyzátory různé rhodi-ové komplexy za pokojové teploty a tlaku vodíku 0,3 MPa. Zatímco Wilkinsonův katalyzátor $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ i při malých konverzích poskytoval výhradně hexanovou kyselinu, s komplexem $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph}_2\text{POOCH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2)]$ (odvozeným záměnou jednoho PPh_3 ligandu) byla získána při úplné konverzi kyseliny sorbové směs se složením 52 % (*E*)-hex-4-enové kyseliny a 48 % hexanové kyseliny. Druhý zmiňovaný komplex byl navíc aktivnější. Kyselina

sorbová se koordinovala svou 2,3-dvojnou vazbu k iontu kovu. Další z použitých rhodiových¹⁹ katalyzátorů byl $[\text{H}_2\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Ph}_2\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$. V DMSO byla získána (*E*)-hex-2-enová kyselina společně s malým množstvím (*E*)-hex-3-enové kyseliny. Při teplotě nad 50 °C se (*E*)-hex-2-enová kyselina po úplné konverzi kyseliny sorbové hydro-genovala na hexanovou kyselinu.

Heinen²⁰ syntetizoval ve vodě rozpustný rutheniový komplex o složení $\{\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]_2\}$, který ve dvoufázovém systému voda-ethyl-acetát katalyzoval hydrogenaci kyseliny sorbové se selektivitou 82 % na (*E*)-hex-4-enovou kyselinu. Při jednofázovém provedení reakce bylo dosaženo jen 62% selektivity, zbytek výchozí látky byl hydrogenován až na hexanovou kyselinu.

Hydrogenace methyl-sorbátu na methylester (*Z*)-hex-3-enové kyseliny byla uskutečnitelná²¹ za přítomnosti komplexů $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{W}(\text{CO})_3]$ a $[\text{Cr}(\text{aren})(\text{CO})_3]$. Aktivita různých komplexů se značně odlišovala v závislosti na ligandech, zatímco selektivita byla druhem arenového ligandu ovlivněna jen slabě. Nejlepší TOF (turnover frequency – míra aktivity) vykazoval komplex, který obsahoval methyl-3-methoxybenzoát jako arenový ligand. Dosažené hodnoty selektivity ležely mezi 91,8 a 98,9 % vztaženo na methyl-(*Z*)-hex-3-enoát. Už v této práci²¹ bylo zjištěno, že arenový ligand není pro reakci nezbytný, protože komplex $[\text{Cr}(\text{cykloheptatrien})(\text{CO})_3]$

Schéma 3. Hydrogenace dienů za přítomnosti komplexů $[\text{Cr}(\text{aren})(\text{CO})_3]$ komplexů; $\text{X} = \text{CO}_2\text{Me}$; $\text{Y} = \text{aren}$

vykazoval vyšší aktivitu než $[\text{Cr}(\text{aren})(\text{CO})_3]$ komplexy. Bylo dokázáno²² (při použití deuteria), že se vodík přenášel přímo na uhlíkové atomy 2 a 5 methyl-sorbátu. 1,2-Adice vodíku a následná isomerace neprobíhala. Na základě těchto výsledků byl formulován reakční mechanismus, který je dodnes obecně přijímán (schéma 3).

Při studiu vlivu substituentů arenu na strukturu a katalytickou aktivitu katalytického komplexu $[\text{Cr}(\text{aren})(\text{CO})_3]$ bylo zjištěno, že elektronakceptorové substituenty arenu urychlují katalytickou reakci, zatímco elektrondonorové substituenty velkou měrou snižují aktivitu katalyzátoru²³. Jako modelová reakce při studiu tohoto vlivu sloužila hydrogenace methyl-sorbátu na methyl-(Z)-hex-3-enoát. Na většině katalyzátorů s různými substituenty bylo dosaženo 100 % výtěžku methyl-(Z)-hex-3-enoátu. Slabě vázaný arenový ligand zvyšoval aktivitu katalyzátoru. Při srovnání arenových komplexů se ukázalo, že čím větší byl rozdíl vazebných délek mezi atomem chromu a uhlíkovými atomy arenového ligandu²⁴, tím více probíhala požadovaná disociace. V komplexu $[\text{Cr}(\text{aren})(\text{CO})_3]$ (aren = 1,2,3-trimethoxybenzen) byla rovina tvořená C-atomy benzenového kruhu obzvláště silně deformovaná²³, takže tento komplex byl aktivní již při teplotě 80 °C. Ještě výraznější byl tento efekt u komplexů chromu s polyaromatickými sloučeninami jako je naftalen, anthracen nebo fenantren a s oxidem uhelnatým. Zatím nejaktivnější sloučeninou byl komplex $[\text{Cr}(\text{naftalen})(\text{CO})_3]$, který katalyzoval stereoselektivní hydrogenaci methyl-sorbátu již při teplotě 30 °C a za tlaku vodíku 0,1 MPa. Příčinou této vysoké aktivity bylo pravděpodobně to²⁶, že naftalenový komplex v tetrahydrofuranu (THF) přechází na solvovaný komplex $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{THF})_3]$. V nejnovějších pracích²⁷ byl syntetizován komplex chromu s podobně vysokou aktivitou. Byl to η^2 -methyl-akrylátový komplex $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3)]$.

Použití hexakarbonylchromu a $[\text{Cr}(\text{aren})(\text{CO})_3]$ komplexů má však řadu nevýhod, z nichž nejzávažnější je jejich toxicita, nepřiliš vysoká aktivita a nemožnost hydrogenace samotné kyseliny sorbové.

Alternativa ke komplexům chromu byla nalezena Heinenem²⁸. Ve vodě rozpustný komplex $[\text{RuCl}(\text{CO})\text{Cp}^*\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]$ (Cp^* = pentamethylcyklopentadienyl) katalyzoval hydrogenaci kyseliny sorbové na (Z)-hex-3-enovou kyselinu ve dvoufázovém systému voda-heptan se selektivitou 66 % (konverze 68 %). Hlavním vznikajícím vedlejším produktem byla (se selektivitou 22 %) hexanová kyselina. Jako poměrně vhodný katalyzátor se ukázal kationtový komplex $[\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3]\text{Tf}$ ($\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$). Po disociaci acetonitrilových ligandů zde mohl po napojení dienu a vodíku vznikat podobný přechodný stav, jako se tvořil u komplexů chromu. Byl získán vysoce aktivní katalytický systém, který produkoval (Z)-hex-3-enovou kyselinu se selektivitou 67 %. Dalšího pokroku bylo dosaženo použitím dvoufázového systému s nitromethanem jako polární fází, protože oproti systému s vodou zůstával katalyzátor v polární fázi a nepřecházel do fáze heptanové. Kyselina sorbová a její ethylester byly hydrogenovány ve dvoufázovém systému nitromethan-heptan se selektivitou 75 % na (Z)-hex-3-enovou kyselinu, resp. 84 % na ethyl-(Z)-hex-3-enoát. Tento katalytický systém však vykazoval některé nevýhody, a to nízkou aktivitu, selektivitu do 90 %, a nemožnost průmyslového využití z důvodů toxicity a explozivitu rozpouštědla.

Z nepřítomnosti dalších ligandů v komplexu $[\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3]\text{Tf}$ by mohlo být vyvozeno, že za vysokou stereoselektivitu reakce je zodpovědný pouze kationtový fragment RuCp^* . Proto byl navržen následující reakční mechanismus (viz. schéma 4).

Napojení dienového systému, ve kterém se dien vy-

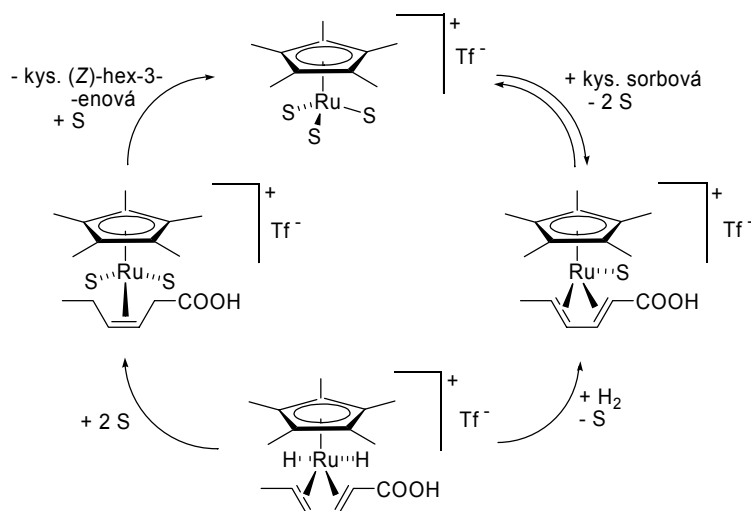


Schéma 4. Postulovaný mechanismus hydrogenace kyseliny sorbové na (Z)-hex-3-enovou kyselinu; S – rozpouštědlo

skytuje v *s-cis*-konformaci dvojných vazeb, dokázal Mashima²⁹ na základě komplexační reakce (*E,E,E,E*)-1,8-difenyl-1,3,5,7-oktatetraenu s $[\text{RuClCp}^*]_4$. Také Faganem³⁰ popsal komplex $[\text{RuCp}^*(\text{dien})]$ obsahující dien v *s-cis*-konformaci. Po vzniku π -komplexu s kyselinou sorbovou se oxidačně aduje jedna molekula vodíku. V takto vzniklém hydridovém komplexu jsou pozice 2 a 5 v molekule kyseliny sorbové k oběma hydridovým ligandům přímo natočeny, což činí přenos do těchto pozic velmi pravděpodobným. V konečném stupni katalytického cyklu disociuje vytvořená (*Z*)-hex-3-enová kyselina od rutheniového centra a vzniká solvatovaný komplex RuCp^* , na který se znovu může napojit kyselina sorbová. Jedna strana katalyticky aktivního centra je blokována ligandem Cp^* , zatímco druhá strana je k dispozici pro reakce s molekulami substrátu.

Proto byly v práci³¹ syntetizovány modelové komplexy RuCp^* , tj. $[\text{RuCp}^*(\eta^4\text{-MeCH=CHCH=CHCO}_2\text{H})]^+\text{X}^-$ (kde X^- je triflát nebo $\{\text{B}[\text{3,5-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\}^-$ (BARF)), které jsou velmi účinnými katalyzátory pro hydrogenaci kyseliny sorbové na (*Z*)-hex-3-enovou kyselinu a hexa-2,4-dien-1-olu (sorbového alkoholu) na (*Z*)-hex-3-en-1-ol za mírných reakčních podmínek v dvoufázovém systému. První z katalyzátorů může být použit v dvoufázovém systému jako je nitromethan-dibutylether, ethylenglykol-MTBE (methyl-*tert*-butylether) nebo sulfolan-MTBE, ve kterých komplex zůstává v polární fázi. Po reakci se komplex snadno separuje dekantací. Získané výsledky ukázaly, že „obnažený“ $[\text{RuCp}^*]^+$ kation je aktivnější než dříve použité rutheniové komplexy. K přezkoušení reakčního mechanismu byly provedeny pokusy³² s různě značeným vodíkem. V jednom bylo při hydrogenaci použito deuterium, v druhém byly provedeny pokusy s H_2 obohaceným o paravodík. Bylo zjištěno, že se značený vodík vázal výhradně v pozicích 2 a 5 kyseliny sorbové, což dokazuje mechanismus 1,4-adice vodíku.

3. Závěr

V práci jsou shrnuty známé postupy přípravy tzv. listových alkoholů, (*Z*)-hex-3-en-1-olu a (*E*)-hex-2-en-1-olu, vycházející z kyseliny sorbové a jejích derivátů. Oba alkoholy patří mezi vonné látky se značným komerčním využitím. Bylo sledováno využití heterogenních katalyzátorů pro hydrogenaci derivátů kyseliny sorbové. Použitím katalyzátorů na bázi vzácných kovů nanášených na aktivním uhlí bylo dokázáno, že selektivity maximálně 86 % (v případě paladia) při hydrogenaci bylo možné dosáhnout pouze ve směru hydrogenace dvojných vazeb v poloze 4 za vzniku methyl-(*E*)-hex-2-enoátu, jehož redukcí lze získat (*E*)-hex-2-en-1-ol.

Pro zvýšení selektivity hydrogenace se přešlo na použití homogenních katalyzátorů. Prvním z velmi selektivních homogenních katalyzátorů byl organokovový komplex na bázi rhodia, který katalyzoval hydrogenaci kyseliny sorbové na (*E*)-hex-2-enovou kyselinu s velmi vysokou selektivitou. Pro přípravu methyl-(*Z*)-hex-3-enoátu lze

použít komplexy typu $[(\text{aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$. S takovými komplexy bylo možné získat methyl-(*Z*)-hex-3-enoát v téměř 100% výtěžku. Kvůli mnoha nevýhodám komplexů chromu byly hledány jiné katalyzátory. Nejaktivnější a nejselektivnější z komplexů typu RuCp^* v dvoufázovém systému ethylenglykol-MTBE katalyzoval hydrogenaci kyseliny sorbové na (*Z*)-hex-3-enovou kyselinu se selektivitou až 96 %. Tento postup se dosud jeví jako nejslibnější.

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

LITERATURA

1. Arctander S.: *Perfume and Flavour Chemicals* (Aroma chemicals) II., No. 2053. Montclair, New York 1969.
2. Vasilev A. A., Poddubnaya S. S., Cherkaev G. V., Novikov N. A.: Zh. Vses. Khim. Obshch. Im. D. I. Mendelejeva 32, 117 (1987).
3. Ingold C. K., Shah L. D.: J. Chem. Soc. 1933, 886.
4. Farmer E. H., Hughes L. A.: J. Chem. Soc. 1934, 1929.
5. Farmer E. H., Galley R. A. E.: J. Chem. Soc. 1933, 687.
6. Červený L., Chloubová I.: Seifen-Öle-Fette-Wachse 116, 549 (1990).
7. Klusůň P., Kukula P., Kyslingerová E., Červený L.: React. Kinet. Catal. Lett. 59, 93 (1996).
8. Kukula P., Červený L.: Appl. Catal., A 177, 79 (1999).
9. Červený L., Fialová E., Růžička V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 54, 101 (1986).
10. Freidlin L. Ch., Litvin E. F., Karimov K. G.: Zh. Org. Khim. 44, 2531 (1974).
11. De Vries B.: Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.: Proc. Ser. B 63, 443 (1960).
12. Kwiątek J., Mador I. L., Sezler J. K.: J. Am. Chem. Soc. 84, 304 (1962).
13. Mabrouk A. F., Dutton H. J., Copan J. C.: J. Am. Oil Chem. Soc. 41, 153 (1964).
14. James B. R.: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, str. 305. Pergamon Press, Oxford 1982.
15. Reger D. L., Habib M. M.: J. Mol. Catal. 7, 365 (1980).
16. Reger D. L., Habib M. M., Fauth D. J.: J. Org. Chem. 45, 3880 (1980).
17. Lee J. T., Alter H.: J. Org. Chem. 55, 1815 (1990).
18. Iraqi A., Fairfax N. R., Presto S. A., Cupertino D. C., Irvine D. J., Cole-Hamilton D. J.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1991, 1929.
19. Kameda N., Igarashi R.: J. Chem. Soc. Jpn. 6, 577 (1994).
20. Heinen J., Sandoval M. T., Driessen-Hoelscher B.: Catal. Today 48, 273 (1999).

21. Cais M., Frankel E. N., Rejoan A.: *Tetrahedron Lett.* 1968, 1919.
22. Frankel E. N., Selke E., Glass C. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2446 (1968).
23. Le Maux P., Saillard J. Y., Grandjean D., Jaouen G.: *J. Org. Chem.* 45, 4526 (1980).
24. Shibasaki M., Sodeoka M.: *Synthesis* 1993, 643.
25. Cais M., Frankel D., Weidenbaum K.: *Coord. Chem. Rev.* 16, 27 (1975).
26. Cais M., Yagupsky G.: *Inorg. Chim. Acta* 12, L27 (1975).
27. Kündig E. P., Kondratenko M., Romanens P.: *Angew. Chem.* 40, 590 (1975).
28. Driessen-Hoelscher B., Heinen J.: *J. Organomet. Chem.* 570, 141 (1998).
29. Mashima K., Fukumoto H., Tani K.: *Organometallics* 17, 410 (1998).
30. Fagan P. J., Mahoney W. S., Calabrese J. C., Williams I. D.: *Organometallics* 9, 1843 (1990).
31. Steines S., Englert U., Driessen-Hoelscher B.: *Chem. Commun.* 3, 217 (2000).
32. Niessen H. G., Schleyer D., Wiemann S., Bargon J., Steines S., Driessen-Hoelscher B.: *Magn. Res. Chem.* 38, 747 (2000).

E. Leitmannová and L. Červený (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Sorbic Acid and Its Derivatives as a Material for Leaf Alcohol Synthesis**

(*E*)-Hex-2-en-1-ol and (*Z*)-hex-3-en-1-ol are usually referred to as the leaf alcohols. The alcohols are of special interest, as they are used in perfume industry and food processing as powerful additives to flavors and fragrances. The review deals with their synthesis starting from the (2*E*,4*E*)-hexa-2,4-dienoic acid or its derivatives. One of its problems is the required stereospecificity and regioselectivity. The most selective heterogeneous and homogeneous catalysts for their synthesis are discussed.



ALS Laboratory Group
ANALYTICAL CHEMISTRY & TESTING SERVICES

Největší komerční chemická laboratoř ve střední Evropě hledá pro své rozvojové plány kandidáty/-tky na pozice:

Manažer divize – laboratoře životního prostředí

Úkolem bude řídit chemické analytické pracoviště zaměřené na analýzu pro oblast životního prostředí. Tvorba plánů. Zodpovědnost za výkon divize, produktové strategie, dodržování kvality, zákaznický přístup, reporting, řízení pracovního týmu.

Požadavky: • VŠ chemické • manažerské zkušenosti a dovednosti • orientace v oboru • znalost angličtiny

Další obsazované pozice:

Manažer divize – laboratoře potravin, Vedoucí laboratoře – organická/ anorganická chemie, Vedoucí laboratoře – farmacie, životní prostředí, ekotoxikologie, Manažer zákaznické podpory

Požadavky: • VŠ chemické • praxe v laboratoři • znalost angličtiny

V případě zájmu zašlete svůj strukturovaný životopis s průvodním dopisem, nejpozději do 15.7.2006
STIMUL, personální poradenství, Palmovka 553/6, 180 00, Praha 8,
tel/ fax: 284 825 055, 266 312 076, e-mail: cv@stimul.cz

