

SYNTÉZY LISTOVÝCH ALKOHOLŮ

PAVEL KUKULA, PETR KLUSOŇ a LIBOR ČERVENÝ

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, E-mail: Pavel.Kukula@vscht.cz

Došlo dne 10.X.1996

Obsah

1. Úvod
2. Způsoby přípravy listových alkoholů
 - 2.1. Syntézy *cis*-3-hexen-1-olu
 - 2.2. Syntézy *trans*-2-hexen-1-olu
 - 2.3. Příprava *cis*-3-hexen-1-olu a *trans*-2-hexen-1-olu využívající 2,4-hexadienovou strukturní jednotku
3. Závěr

1. Úvod

Jako listové alkoholy se označují *cis*-3-hexen-1-ol a *trans*-2-hexen-1-ol. Jde o atraktivní sloučeniny používané v parfumářském průmyslu, obvykle připravované syntetickou cestou. Oba se vyznačují silnou, intenzivně svěží vůní trávy, přičemž *trans*-2-hexen-1-ol má ve svých spodních tónech vůni ovocnou. Jsou důležité komponenty vůní (případně i chutí) ovoce, zeleniny, listů a trávy. Malá množství jsou přítomna v zelených částech téměř všech rostlin¹.

cis-3-Hexen-1-ol je bezbarvá kapalina s b.v. 157 °C, mírně rozpustná ve vodě, rozpustná v ethanolu a propylenglykolu, mísitelná s oleji. Vyznačuje se silnou, intenzivně svěží vůní trávy, která je méně ovocná než u *trans*-2-hexen-1-olu. *Robinia pseudacacia* 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 ve velmi nízkých koncentracích, protože patří mezi dosti silné odoranty. Používá se při výrobě umělých esenciálních olejů a aromat. Je spolu s muškátovým, levandulovým a peprnomátovým olejem

složkou řady květinových vůní (např. šerifkové). V aromatech našel tento alkohol uplatnění v imitaci máty peprné a v různých ovocných směsích. V konečném produktu (parfémy, aroma) se jeho koncentrace pohybuje v rozmezí od 1 do 5 ppm.

trans-2-Hexen-1-ol je rovněž bezbarvá kapalina s b.v. 155 °C, mírně rozpustná ve vodě, rozpustná v ethanolu a propylenglykolu a mísitelná s oleji. Ve svých spodních tónech má silnou ovocnou vůni a je často přirovnáván k chryzantémové nebo vinné vůni. Ve srovnání s *cis*-3-hexen-1-olem má sladší vůni a ovocnější chuť. Největší použití našel tento alkohol v aromatech. Je častou složkou umělé červené jahody, používá se k obnovení aroma v pomerančové šťávě, jejíž vůně se ztrácí zvláště při průmyslovém zpracování. V parfémtech bývá součástí umělého levandulového a muškátového oleje.

2. Způsoby přípravy listových alkoholů

Syntézy listových alkoholů jsou vzhledem k požadované stereospecifitě náročné několikastupňové operace, často doprovázené nízkými výtěžky. Většina z obvyklých technologických postupů spočívá v přípravě odpovídajícího hexin-1-olu a v jeho následné selektivní parciální katalytické hydrogenaci nebo v jeho částečné chemické redukci. Hydrogenace na otrávených palladiových katalyzátorech poskytuje většinou *cis*-izomery, zatímco redukce sodíkem v kapalném amoniaku poskytuje *trans*-izomery. Zbytkový hexinol lze z reakční směsi odstranit za použití solí rtuti v kyselém prostředí². Přípravy *cis*- a *trans*-izomerů 2- a 3-hexen-1-olů z odpovídajících hexinolů jsou uvedeny na schématu 1.

Parciální redukci trojných vazeb acetylenických sloučenin lze rovněž stereoselektivně provést zinkovým prachem aktivovaným 1,2-dibromethanem v absolutním ethanolu^{3,4}. Výhody této metody oproti katalytické hydrogenaci na otráveném palladiovém katalyzátoru jsou krátký reakční čas a jednoduchost experimentu. Další selektivní redukce alkinů na *cis*-alkeny jsou založeny na využití redukčního systému hydrosilanových funkcí imobilizovaných na silikagelu spolu s kyselinou octovou a palladiovým kataly-

zátorem⁵ nebo na využití nerozpustného komplexu palladia(II) a salicylidenethylendiaminu (salen)⁶.

2.1. Syntézy *cis*-3-hexen-1-olu

cis-3-Hexen-1-ol byl poprvé syntetizován reakcí 1-butinu se sodíkem (případně lithiem) v kapalném amoniaku za vzniku butinidu sodného, který reakcí s oxiranem a následnou hydrolyzou poskytl 3-hexin-1-ol, a ten byl parciálně hydrogenován na *cis*-3-hexen-1-ol. V současnosti používané syntetické postupy výroby *cis*-3-hexen-1-olu jsou zpravidla založeny na této parciální hydrogenaci⁷⁻⁹. Jednou z možných příprav 3-hexin-1-olu je ethylace acetylidu sodného na 1-butin a následná reakce s oxiranem¹⁰. Pro parciální hydrogenaci trojné vazby na dvojnou jsou nejvíce používány katalyzátory Lindlarova typu (nebo jejich modifikované verze). Tyto nosičové katalyzátory mají jako aktivní komponentu palladium, které je částečně inaktivováno olovem (případně zinkem, cínem nebo thaliem). Nosičem je zpravidla uhlíčitán vápenatý (případně alumina). Parciální hydrogenace 3-hexin-1-olu se provádí za

zvýšeného tlaku (asi 10 MPa) při teplotách do 200 °C v přítomnosti vody a hydroxidu nebo bazické soli alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy¹¹. Typický experiment (10 % Pd/Al₂O₃ otráveného 1,7 % Zn) poskytl produkt následujícího složení: 98,2 % *cis*-3-hexen-1-olu; 2,7 % *trans*-3-hexen-1-olu; 0,3 % hexan-1-olu).

cis-3-Hexen-1-ol je možné rovněž získat dvoustupňovou syntézou z komerčně dostupného 1,3-pentadienu a formaldehydu¹²⁻¹⁴ (Schéma 2). Prvním stupněm je Diels-Alderova reakce, při které se 1,3-pentadien a paraformaldehyd zahřívají s hydrochinonem v autoklávu (240 °C) za vzniku 2-methyl-5,6-dihydro-2*H*-pyranu s výtěžkem¹³ až 51,5 %. Druhý stupeň představuje reduktivní štěpení uvedeného pyranu kovovým lithiem v ethylaminu při teplotě -78 °C nebo tzv. redukce¹⁵ pomocí rozpouštějícího se kovu. Při této redukci s použitím vápníku v ethylendiaminu probíhá regioselektivní rozštěpení vazby C-O za vzniku *cis*-3-hexen-1-olu a hexan-1-olu (98:2) s výtěžkem 60 %.

Směs *cis*- a *trans*-3-hexen-1-olů a jejich acetátů byla připravena z 4-(1-propenyl)-1,3-dioxanu hydrogenací a následnou acetolýzou v kyselém prostředí¹⁶ (Schéma 3).

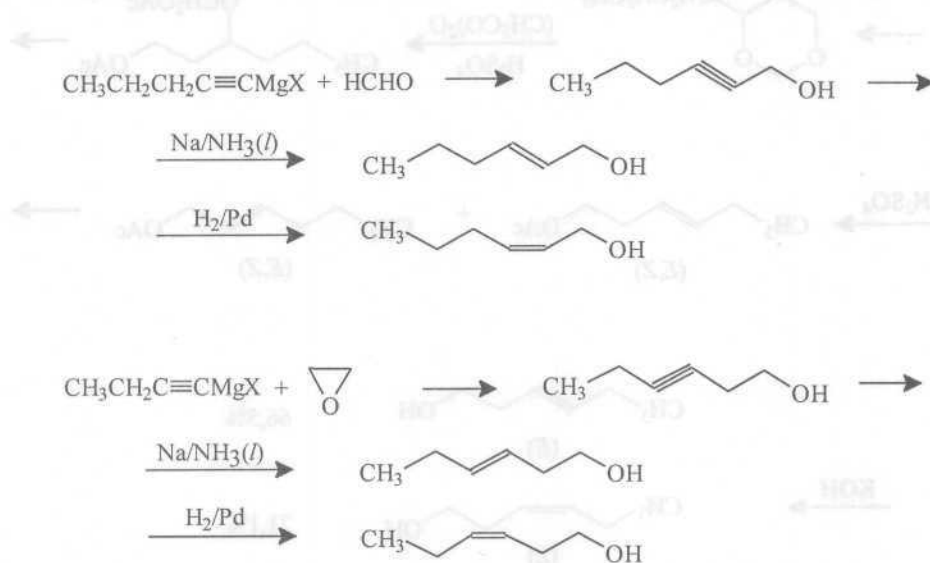


Schéma 1. Přípravy hexen-1-olů parciální redukcí trojné vazby

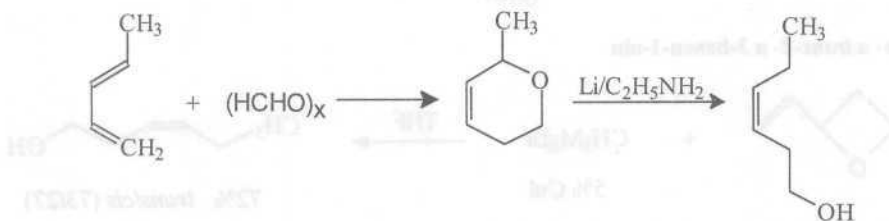


Schéma 2. Syntéza listového alkoholu z 1,3-pentadienu a paraformaldehydu

4-(1-Propenyl)-1,3-dioxan byl získán¹⁷ Prinsovou reakcí z formaldehydu a 1,3-pentadienu na katexu „KU-2“ v kyselém prostředí H_2SO_4 při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 2 MPa s výtěžkem 49,8 %. Jeho katalytickou hydrogenací na Raneyově niklu při $100\text{ }^\circ\text{C}$ byl připraven 4-propyl-1,3-dioxan, který reakcí s acetanhydridem za přítomnosti kyseliny sírové poskytuje 1,5-diacetoxy-3-propyl-2-oxopentan (66 %). Jeho destilací za vakua v přítomnosti H_2SO_4 vznikají acetáty *cis*- a *trans*-3-hexenolů s příměsí acetátů *cis*- a *trans*-2-hexenolů (64 %). Jejich hydrolyzou vodným roztokem KOH byl získán produkt o složení: 66,5 % *trans*-3-hexen-1-olu; 22,1 % *cis*-3-hexen-1-olu a 11,4 % směsi *cis*- a *trans*-2-hexen-1-olů.

Pro přípravu směsi izomerů *cis*- a *trans*-3-hexen-1-olů je

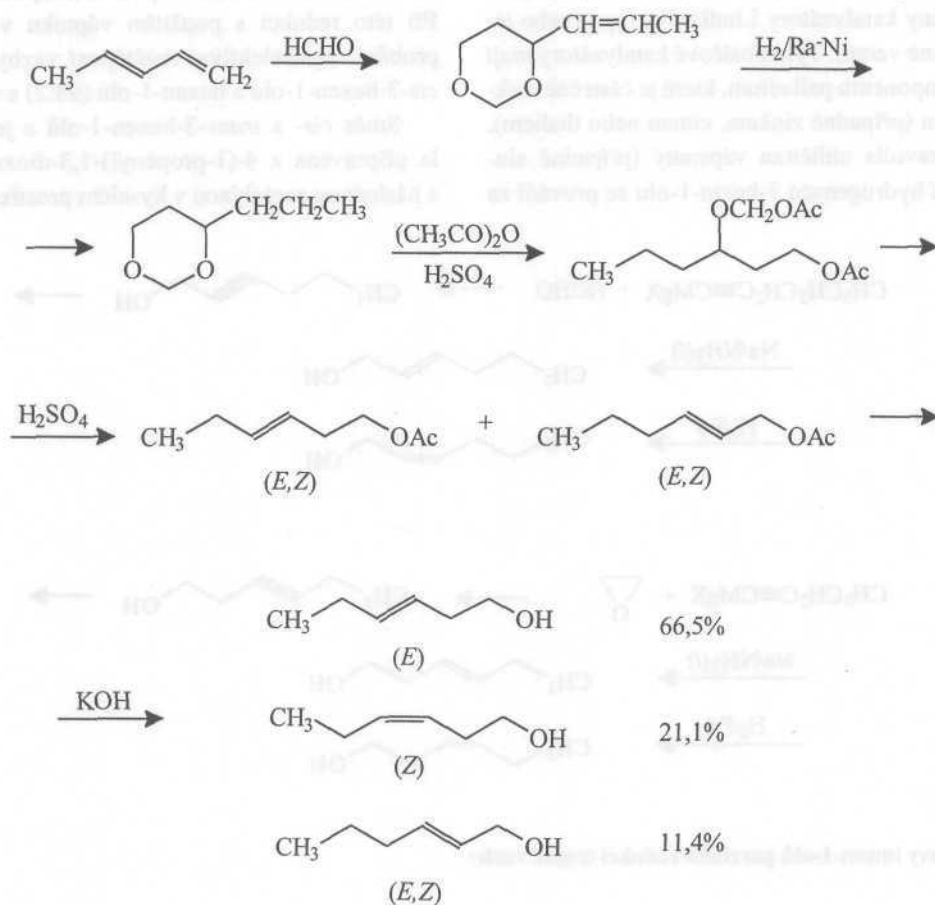


Schéma 3. Syntéza *cis*- a *trans*-2- a 3-hexen-1-olu



Schéma 4. Syntéza směsi *cis*- a *trans*-3-hexen-1-olu

dále možné využít otevření kruhu vinylových oxetanů organokovovými sloučeninami (Li, B, Cu) zavazníku homoallylových alkoholů (Schéma 4). Štěpením 2-vinyloxetanu methylmagnesiumbromidem s 5 % CuI v THF vzniká směs 3-hexen-1-olů (*trans*:*cis*=73:27) s výtěžkem 72 %. Alkylměď a alkylbor reagují obecně zcela stereoselektivním způsobem s preferencí tvorby *trans*-izomeru. Naproti tomu reakce s methylithiem a fenyllithiem, které často probíhají s nízkými výtěžky a stereoselektivita kolísá v závislosti na použitém oxetanu, preferují vznik *cis*-izomeru¹⁸.

Pro přípravu¹⁹ *cis*-3-hexen-1-olu se jako výchozí suroviny dají použít acetylen a triethylaluminium (Schéma 5). Jejich reakcí v dusíkové atmosféře, tlaku 191 kPa a teplotě $35\text{ }^\circ\text{C}$ bylo získáno diethyl-1-butenylaluminium. Násled-

nou reakcí diethyl-1-butenylaluminia s oxiranem v různých rozpouštědlech (benzen, benzen-THF, 1,4-dioxan) bylo dosaženo rozdílných výtěžků *cis*-3-hexen-1-olu (27 %, 53 %, 43 %) ^{20,21}.

Příprava *cis*-3-hexen-1-olu z anisolu ^{22,23} v sobě zahrnuje Birchovu redukci, oxidační štěpení kruhu a redukci NaBH₄ (Schéma 6). Prvním krokem je redukce aromatického kruhu anisolu na 1-methoxy-1,4-cyklohexadien. Selektivním oxidačním štěpením methoxysubstituované dvojné vazby reakcí s ekvimolárním množstvím ozonu vzniká methyl-6-oxo-*cis*-3-hexenoat, který následnou redukcí aldehydické skupiny tetrahydroboritanem sodným poskytuje methyl-6-hydroxy-*cis*-3-hexenoat, a ten převedením na ester *p*-toluensulfonové kyseliny a jeho následnou selektivní redukcí LiAlH₄ poskytne *cis*-3-hexen-1-ol. Podobným způsobem byl *cis*-3-hexen-1-ol připraven ²² také z různých alkyl- případně cykloalkylfenyletherů.

2.2. Syntézy *trans*-2-hexen-1-olu

trans-2-Hexen-1-ol lze rovněž připravit parciální redukcí trojné vazby příslušného 2-hexin-1-olu. Ten se při-

pravuje několika různými způsoby. Jako výchozí látku můžeme použít ²⁴ např. tetrahydropyranylether propargylového alkoholu, který se zpracuje s kovovým sodíkem v kapalném amoniaku a následně reaguje s 1-brompropanem za vzniku 2-hexinolu.

Cis- nebo *trans*-2-hexen-1-olyje možné připravit chemoselektivní redukcí odpovídajícího 2-hexenalů. Jako katalyzátory se zde používají bis(cyklopentadienyl)- zirkoniumhydrid nebo bis(cyklopentadienyl)hafniumhydrid, které vykazují katalytickou aktivitu pro Meerweinův-Ponndorffův-Verleyův způsob redukce různých α,β -nenasyčených aldehydů na odpovídající alkoholy ²⁵. Tuto selektivní redukcí aldehydu na odpovídající alkohol lze rovněž provést ²⁶ v přítomnosti 2-propanolu a oxidu zirkoničitého.

Cis- a *trans*-2-hexen-1-olyvznikají také alkylací propionolu s propylbromidem a poté částečnou redukcí ²⁷.

Stereoselektivní přípravu *trans*-2-hexen-1-olu lze provést adicí PhSLi na 1-nitro-1-penten za pokojové teploty v tetrahydrofuranu, po níž následuje adice vzniklého karbaniontu na methanal, kdy vzniká směs obsahující převážně *anti*-izomer 3-fenylthio-2-nitro-1-hexanolu. Radikálová eliminace této směsi obou izomerů (*anti*:*syn* = 86:14)

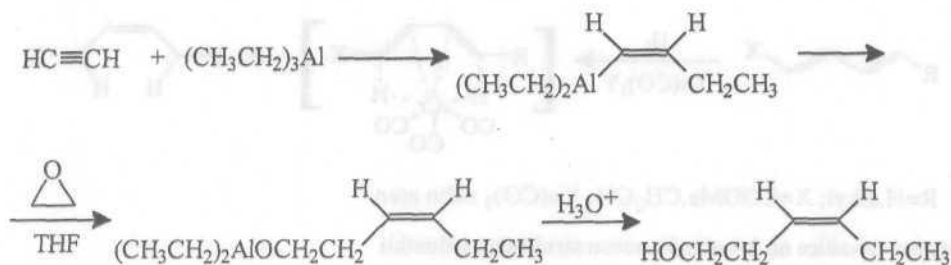


Schéma 5. Syntéza *cis*-3-hexen-1-olu z acetylenů a triethylaluminia

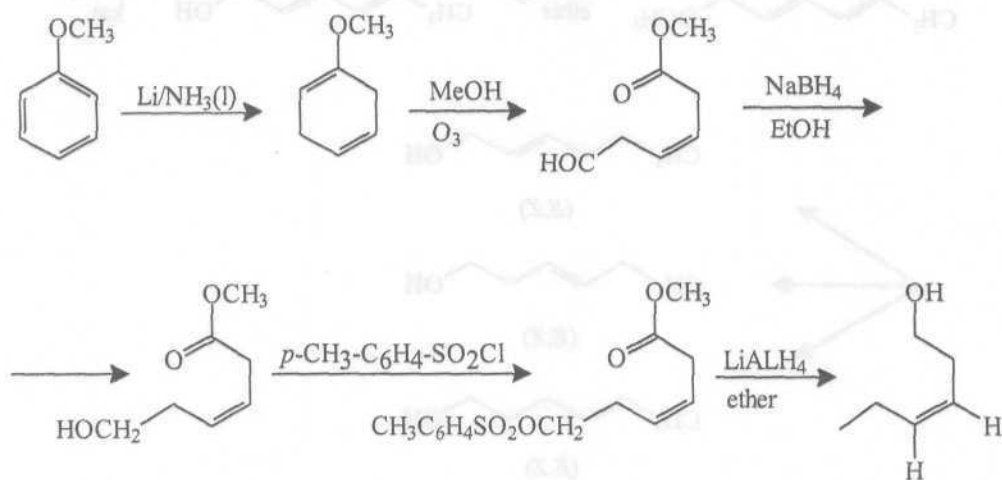


Schéma 6. Syntéza *cis*-3-hexen-1-olu z anisolu

pomocí tributylcínhydridu a azobisisobutyronitrilu v toluenu poskytuje²⁸ *trans*-2-hexen-1-ol o čistotě 99 % (Schéma 7).

2.3. Příprava *cis*-3-hexen-1-olu a *trans*-2-hexen-1-olu využívající 2,4-hexadienovou strukturální jednotku

Při přípravě *cis*-3-hexen-1-olu a *trans*-2-hexen-1-olu lze jako výchozí látku využít kyselinu *trans,trans*-2,4-hexadienovou (sorbovou), resp. její methylester. Selektivní hydrogenací 2,4-hexadienového systému methylsorbatu

lze získat odpovídající methyl-3-hexenoat za použití řady homogenních katalyzátorů ($\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{aren.Cr}(\text{CO})_3$ a $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$). V jejich přítomnosti dochází k 1,4-adici vodíku²⁹ na dienový systém (π -allylový mechanismus), který v aktivovaném komplexu získává *cis*-konformaci (Schéma 8). Hydrogenací methylsorbatu tak např. vzniká methyl-*cis*-3-hexenoat³⁰⁻³². Tímto způsobem lze redukovat i různé 2,4-alkadienoly. Zatímco v případě dienolů se výtěžek reakce blíží kvantitativnímu, hydrogenace dienových kyselin probíhá méně uspokojivě, přičemž stereoselektivita hydrogenace dienolů je vyšší než u esterů³⁰⁻³⁶.

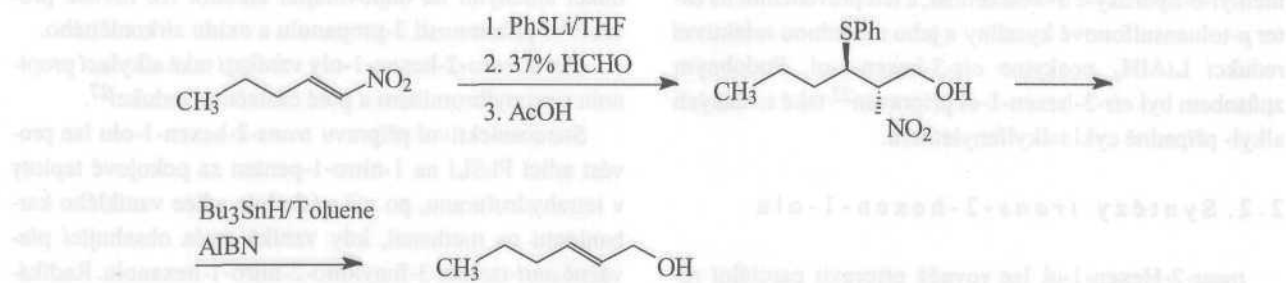


Schéma 7. Synéza *trans*-2-hexen-1-olu

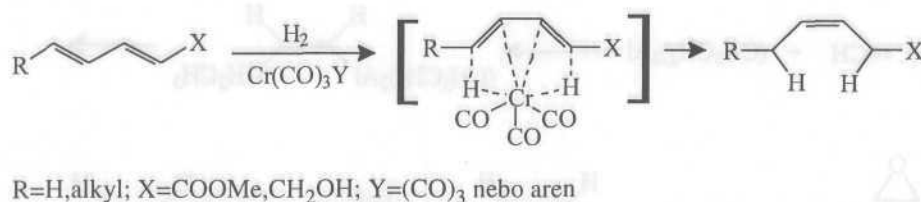


Schéma 8. Znázornění 1,4-adice na 2,4-alkadienovou strukturální jednotku

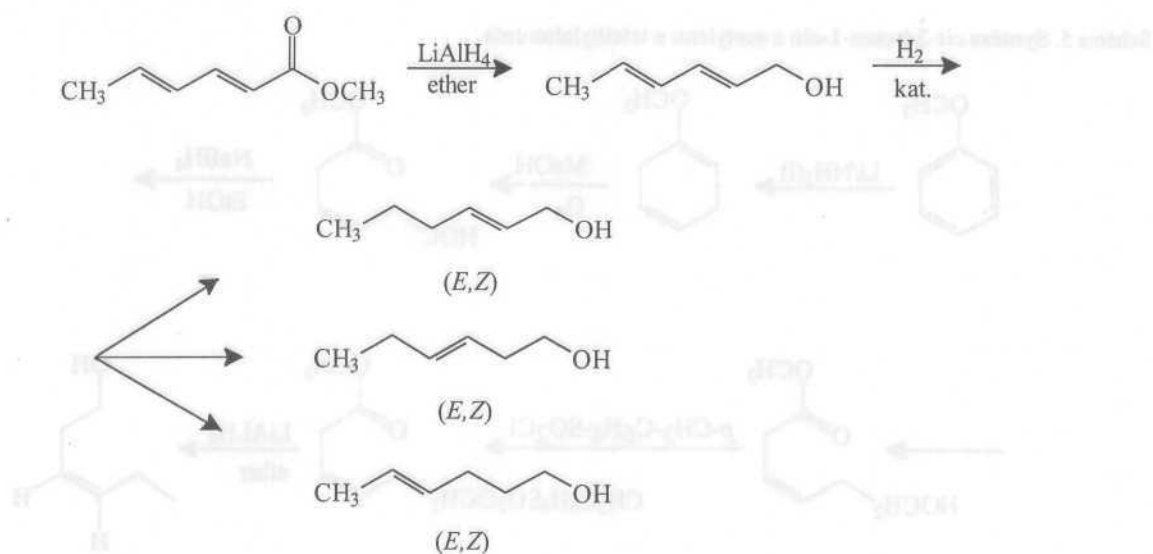


Schéma 9. Chemická redukce methylsorbatu s následnou katalytickou hydrogenací

Od methylesteru kyseliny sorbové k vonným hexenolům vedou dvě přímé syntetické cesty. První způsob (Schéma 9) spočívá v chemické redukci esterové funkce na alkohol s následnou katalytickou hydrogenací systému dvojných vazeb. V druhém případě (Schéma 10) se nejprve selektivně hydrogenuje dienový systém esteru a teprve pak se redukuje esterová funkce vzniklého esteru hexenové kyseliny na výsledný alkohol³⁰.

Bylo zjištěno, že při prvním způsobu přípravy probíhá redukce methylsorbatu na *trans,trans*-2,4-hexadienol velmi selektivně s použitím LiAlH_4 v etheru. Redukce LiBH_4 ve 2-propanolu byla provázána částečným neselektivním nasycením dvojných vazeb. Vzniklý *trans,trans*-2,4-hexadienol byl selektivně hydrogenován za použití homogenního katalyzátoru $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Reakce probíhala 90 minut při 150-165 °C za vzniku *cis*-3-hexen-1-olu s 98-99 %ní selektivitou.

Při druhém způsobu přípravy, kdy se nejprve selektivně hydrogenuje dienový systém esteru, probíhala hydrogenace methylsorbatu s homogenním katalyzátorem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ za vzniku methyl-*cis*-3-hexenoatu se selektivitou 93 %. Hlavní příměsí produktu byl methyl-*trans*-2-hexenoat. Násled-

ná chemická redukce methyl-*cis*-3-hexenoatu LiAlH_4 na *cis*-3-hexen-1-ol byla provázána tvorbou izomerních hexenolů, které zhoršovaly kvalitu a senzorycké vlastnosti produktu.

Jedna z novějších syntéz *cis*-3-hexen-1-olu využívající selektivní 1,4-hydrogenaci konjugovaného dienového systému, vychází z acetaldehydu a krotonaldehydu (Schéma 11). Jejich aldolovou kondenzací v molárním poměru 5:1 za přítomnosti katalyzátoru (morfolin-zřed. H_3PO_4) se nejprve získá 2,4-hexadienal, který je redukován na 2,4-hexadienol (Meerweinovou-Pondorfovou redukcí, případně NaBH_4). Takto připravená směs izomerů 2,4-hexadienolu obsahující především *trans,trans*-2,4-hexadien-1-ol poskytuje 1,4-selektivní hydrogenaci s katalyzátorem na bázi karbonylu chromu (aren. $\text{Cr}(\text{CO})_3$ nebo $\text{Cr}(\text{CO})_6$) převážně³³ *cis*-3-hexen-1-ol.

Hydrogenace methylsorbatu byla také vedena³⁵ za použití katalyzátorů $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, Ru čerň a Pd čerň. Reakcí vznikaly meziprodukty, methylestery 2- a 3-hexenové kyseliny, které se dále hydrogenovaly na společný produkt methylhexanoat. Nejvyšší selektivitu k tvorbě meziproduktů vykazovala palladiová čerň. Nižší selektivitu měl

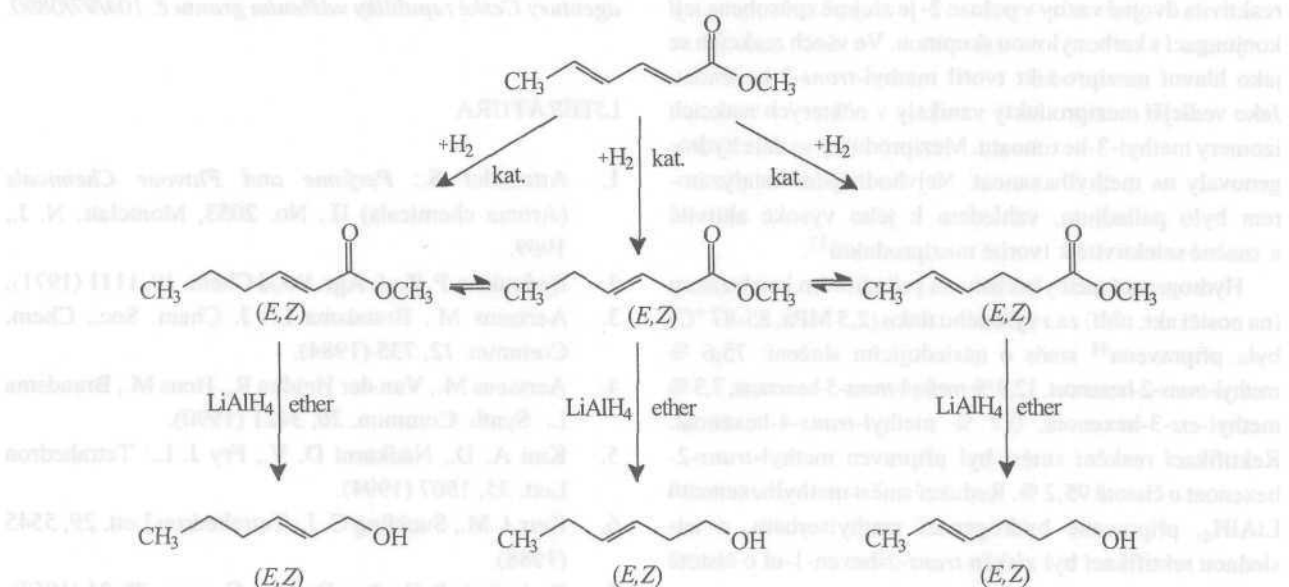


Schéma 10. Katalytická hydrogenace methylsorbatu s následnou chemickou redukcí

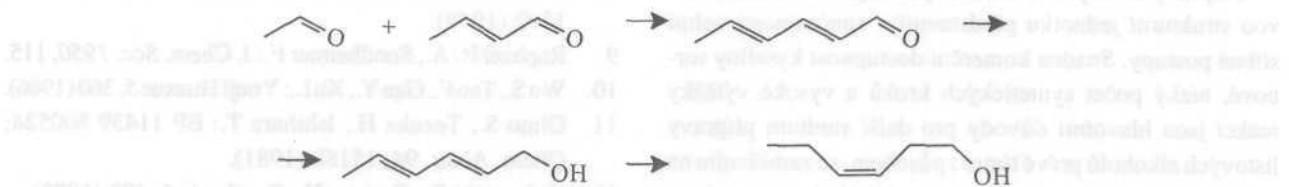


Schéma 11. Syntéza *cis*-3-hexen-1-olu z acetaldehydu a krotonaldehydu

komplex ruthenia a při použití rutheniové černi docházelo především na začátku reakce ke značné tvorbě methylhexanoatu. Komplex ruthenia katalyzoval 4,5- a 2,5-adici vodíku na dienový systém methylsorbatu za vzniku směsi methyl 2- a 3-hexenoatů, zatímco použití palladiové černi vedlo převážně k 2,5-adici vodíku za vzniku majoritního meziprojektu methyl-2-hexenoatu. V přítomnosti těchto katalyzátorů nedocházelo k 1,2-adici vodíku na dvojnou vazbu, která je v konjugaci s karbonylovou skupinou. Vzhledem k tomu, že výchozí methylsorbat má *trans,trans*-konfiguraci, lze předpokládat, že se na komplex $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ koordinuje v *s-cis*-konformaci hydrogenace probíhá π -allylovým mechanismem. Dochází k 4,5-adici vodíku za vzniku *cis*-izomeru. Izomer s *trans*-konfigurací pak vzniká 2,5-adicí vodíku.

Některé práce^{37,40} se zabývají přímou hydrogenací sorbové kyseliny nebo jejího esteru na monoolefinické sloučeniny za použití heterogenních nosičových katalyzátorů např. Pd, Pt, Rh a Ru na nosiči aktivním uhlím³⁷. Reakce byly vedeny za atmosférického tlaku vodíku při teplotě 30 °C v methanolu. Složení reakční směsi záviselo na typu použitého katalyzátoru. Reaktivita dvojně vazby v poloze 4- byla ve všech případech vyšší než v poloze 2-. Menší reaktivita dvojně vazby v poloze 2- je zřejmě způsobena její konjugací s karbonylovou skupinou. Ve všech reakcích se jako hlavní meziprojekt tvořil methyl-*trans*-2-hexenoat. Jako vedlejší meziprojekt vznikaly v některých reakcích izomery methyl-3-hexenoatu. Meziprojekt se dále hydrogenovaly na methylhexanoat. Nejvhodnějším katalyzátorem bylo palladium, vzhledem k jeho vysoké aktivitě a značné selektivitě k tvorbě meziprojektů³⁷.

Hydrogenací methylsorbatu na palladiovém katalyzátoru (na nosiči akt. uhlí) za zvýšeného tlaku (2,5 MPa, 85-87 °C) byla připravena⁴¹ směs o následujícím složení: 75,6 % methyl-*trans*-2-hexenoat, 12,9 % methyl-*trans*-3-hexenoat, 7,3 % methyl-*cis*-3-hexenoat, 0,7 % methyl-*trans*-4-hexenoat. Rektifikací reakční směsi byl připraven methyl-*trans*-2-hexenoat o čistotě 95,2 %. Redukcí směsi methylhexenoatů LiAlH_4 , připravené hydrogenací methylsorbatu, a následnou rektifikací byl získán *trans*-2-hexen-1-ol o čistotě 83,5 %.

Přípravy listových alkoholů využívající 2,4-hexadienovou strukturální jednotku představují v současnosti velmi slibné postupy. Snadná komerční dostupnost kyseliny sorbové, nízký počet syntetických kroků a vysoké výtěžky reakcí jsou hlavními důvody pro další studium přípravy listových alkoholů právě tímto způsobem, se zaměřením na selektivní katalytickou hydrogenaci. 1,4-Hydrogenace kon-

jugovaného dienu s katalyzátorem na bázi hexakarbonylu chromu je natolik selektivní, že jí mnohostupňové náročnější klasické syntézy nemohou konkurovat. Nalezení heterogenních katalyzátorů s podobnými vlastnostmi by tento způsob přípravy listových alkoholů ještě více zefektivnilo.

3. Závěr

V této práci jsou shrnuty známé postupy přípravy tzv. listových alkoholů (*trans*-2-hexen-1-olu a *cis*-3-hexen-1-olu). Oba alkoholy jsou látky s vonnými vlastnostmi a se značným komerčním využitím. Vzhledem k jejich současné ceně jsou intenzivně studovány alternativní postupy přípravy vedoucí k čistým alkoholům. V poslední době se jako slibné jeví především postupy založené na kombinaci heterogenně katalyzované hydrogenace methylesteru kyseliny sorbové a na redukci vzniklých methylesterů hexenových kyselin komplexními hydridy. Tyto postupy začínají konkurovat popsaným mnohastupňovým operacím, zpravidla probíhajícími s nízkými výtěžky.

Tato práce byla umožněna finanční podporou Grantové agentury České republiky udělením grantu č. 104/97/0890.

LITERATURA

1. Artcander S.: *Perfume and Flavour Chemicals* (Aroma chemicals) II., No. 2053, Montclair, N. J., 1969.
2. Bedoukain P. Z.: *J. Agr. Food Chem.* 19, 1111 (1971).
3. Aerssens M., Brandsma L.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 12, 735 (1984).
4. Aerssens M., Van der Heiden R., Heus M., Brandsma L.: *Synth. Commun.* 20, 3421 (1990).
5. Kini A. D., Nadkarni D. V., Fry J. L.: *Tetrahedron Lett.* 35, 1507 (1994).
6. Kerr J. M., Suckling C. J.: *Tetrahedron Lett.* 29, 5545 (1988).
7. Bedoukain P. Z.: *Am. Perfum. Cosmet.* 78, 31 (1963).
8. Newman M. S., Wotiz J. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1292 (1949).
9. Raphael R. A., Sondheimer F.: *J. Chem. Soc.* 1950, 115.
10. Wu S., Tao F., Gan Y., Xu L.: *Youji Huaxue* 5, 360 (1986).
11. Ohno S., Tezuka H., Ishihara T.: EP 11439 800528; *Chem. Abstr.* 94, 15180 (1981).
12. Kobayashi T., Tsuruta H.: *Synthesis* 6, 492 (1980).

13. Takasago H.: JP 55102531 (800805); Chem. Abstr. 94, 46764, (1981).
14. Kobayashi T., Tsuruta H.: Koen Yoshishu – Koryo Terupen Oyobi Seiyu Kagaku ni Kansuru Toronkai, Chem. Soc. Japan, Tokyo, Japan 1979.
15. Zhou J., Lu G., Huang X., Wu S.: Synth. Commun. 21, 435 (1991).
16. Petrušina T. F., Ibatullin U. G., Popov Y. N., Safarov M. G.: Ž. Org. Chim. 21, 1581 (1985).
17. Safarov M. G., Imašev U. B.: Ž. Org. Chim. 12, 1660 (1976).
18. Larock R. C., Stolz-Dunn S. K.: Synlett 6, 341 (1991).
19. Watson S. C., Malpass D. B., Yeargin G. S.: DE 2430287 (750313); Chem. Abstr. 83, 27544 (1975).
20. Watson S. C., Malpass D. B., Yeargin G. S.: US 4178297 (791211); Chem. Abstr. 92, 110527 (1980).
21. Watson S. C., Malpass D. B., Yeargin G. S.: US 4110357 (780829); Chem. Abstr. 90, 86727 (1979).
22. Dahill R. T.: US 3962354 (760608); Chem. Abstr. 85, 108289 (1976).
23. Dahill R. T.: J. Chem. Eng. Data 77, 399 (1972).
24. Hatanaka A., Kajiwara T., Horino H.: Z. Naturforsch. 47, 183 (1992).
25. Nakano T.: Technol. Rep. Kansai Univ. 30, 81 (1988).
26. Shibagagi M.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 61, 3283 (1988).
27. Mori K.: Tetrahedron 42, 6459 (1986).
28. Kamimura A., Ono N.: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 19, 1278 (1988).
29. Bond G. C., Wells P. B.: Advan. Catal. 75, 91 (1964).
30. Vasilev A. A., Poddubnaja S. S., Čerkaev G. V., Novikov N. A., Čerkaev V. G.: Ž. Vses. Chim. O-va. Im. D.I. Mendelejeva 32, 117 (1987).
31. Vasilev A. A., Poddubnaja S. S., Čerkaev G. V., Soldatenko L. I., Kolomeer G. G.: Ž. Org. Chim. 27, 317 (1991).
32. Vasilev A. A., Čerkaev G. V.: Ž. Org. Chim. 27, 966 (1991).
33. Furuhashi A., Onishi K., Fujita A., Kogami K.: Agric. Biol. Chem. 46, 1757 (1982).
34. Le Maux P., Saillard J. Y., Grandjean D., Jaouen G.: J. Org. Chem. 45, 4526 (1980).
35. Freidlin L. Ch., Litvin E. F., Karimov K. G.: Ž. Org. Chim. 44, 2531 (1974).
36. Sodeoka M., Shibasaki M.: Synthesis 7, 643 (1993).
37. Klusoň P., Kukula P., Kyslingerová E., Červený L.: React. Kinet. Catal. Lett., práce v tisku.
38. Červený L., Chloubková I.: Seifen Öle Fette, Wachs 116, 549 (1990).
39. Červený L., Fialová E., Růžička V.: Collection Czech. Chem. Commun. 54, 101 (1986).
40. Farmer E. H., Hughes L. A.: J. Chem. Soc. 38, 1932 (1934).
41. Kukula P.: *Diplomová práce*. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 1996.

P. Kukula, P. Klusoň and L. Červený (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology ICT-Prague*): **Syntheses of Leaf Alcohols**

ris-3-Hexene-1-ol and *trans*-2-hexene-1-ol are usually referred to as the leaf alcohols. The compounds are of special commercial interest, especially as fine chemicals suitable for perfume industry and food processing as powerful additives to flavours and fragrances. Their basic chemical, physical, and odouring properties are surveyed. The principal part deals with the synthesis. It is shown that the preparations are difficult multistep procedures which are reflected in the price of final products. One of the most serious problems is the required stereospecificity and regioselectivity. Alternative ways of preparation based on catalytic hydrogenations of 2,4-hexadienoic acid and its esters are also discussed.