

Struktur-Geruch-Beziehung von 1-Phenylethyl-Estern

EINLEITUNG

Duftstoffe sind in unserer heutigen Gesellschaft nicht mehr wegzudenken. Eine Vielzahl neuer Produkte werden jährlich in den Markt eingeführt und sorgen so für eine stetig wachsende Belastung von Mensch, Natur und Umwelt. Dabei gelten Duftstoffe im Allgemeinen als sehr schwer biologisch abbaubare Substanzen.

Der Beitrag dieser Forschung liegt auf der Entwicklung neuer nachhaltigerer Verfahren, welche die Herstellung qualitativ hochwertiger Duftstoffe ermöglichen und so insgesamt zur Schonung der Umwelt beitragen. Der Fokus liegt dabei insbesondere auf chiralen Duftstoffen. Diese bestehen aus zwei zueinander spiegelbildlich aufgebauten Molekülen (Enantiomere) und werden aktuell im Allgemeinen als racemisches Gemisch (Verhältnis der Enantiomere = 1:1) vertrieben. Die Enantiomere wechselwirken in unterschiedlicher Art und Weise mit den Riechrezeptoren und sorgen dafür, dass scheinbar gleiche Moleküle verschiedenartige Gerüche hervorrufen können (Abb. 1). [1] Das Ziel unserer Forschung ist daher die Entwicklung eines Verfahrens zur gezielten Synthese eines Enantiomers mit verbesserten Riechstoffeigenschaften um den Einsatz von Duftstoffen zu reduzieren.

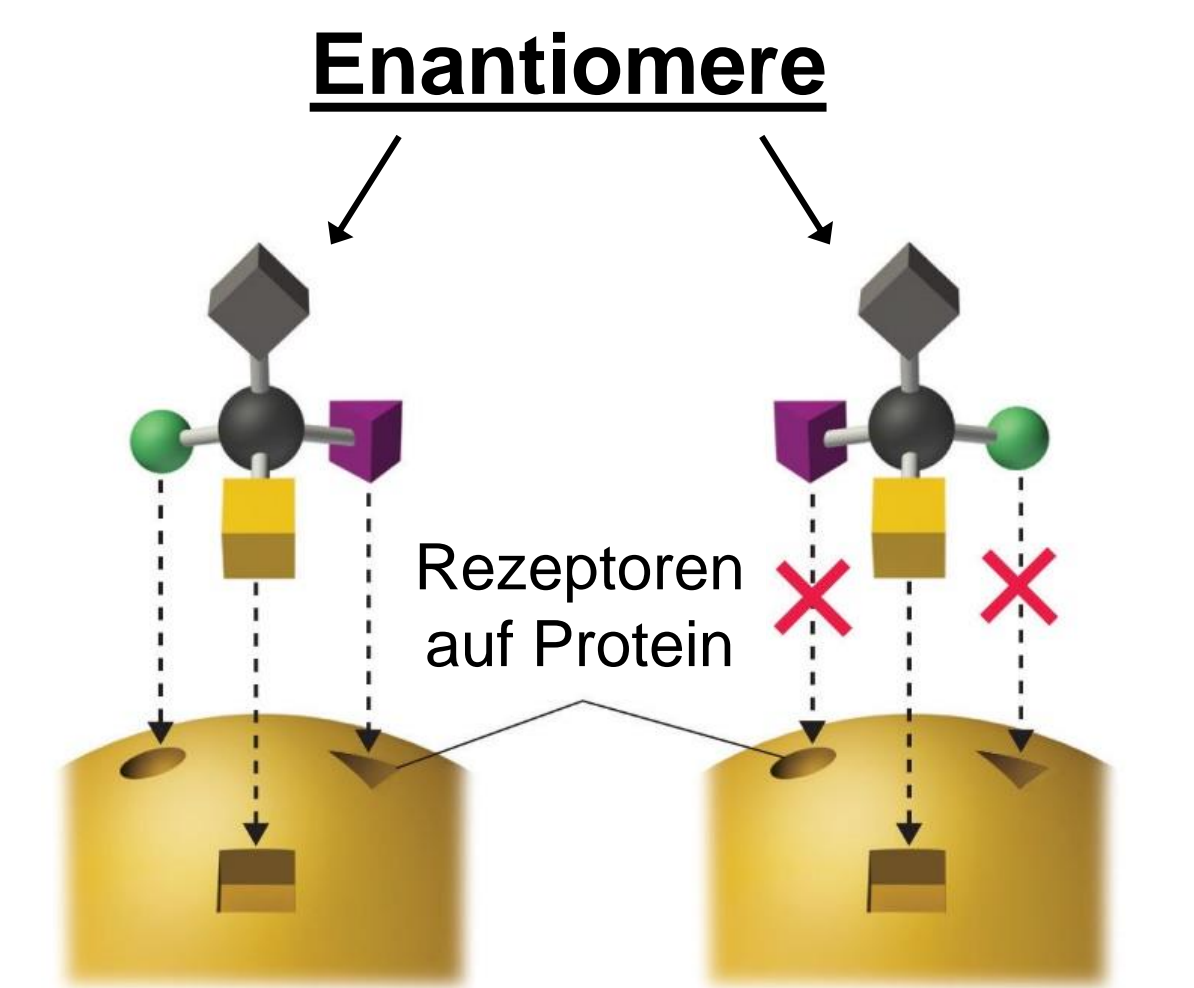


Abb. 1: Wechselwirkung von Enantiomeren mit einem Rezeptorprotein. [2]

SYNTHESE

Die hier gezeigte enantioselektive Synthese von Duft- und Aromastoffen bezieht sich auf Acetophenon-basierte Verbindungen. Prinzipiell kann die Synthese in zwei verschiedene Teilschritte unterteilt werden:

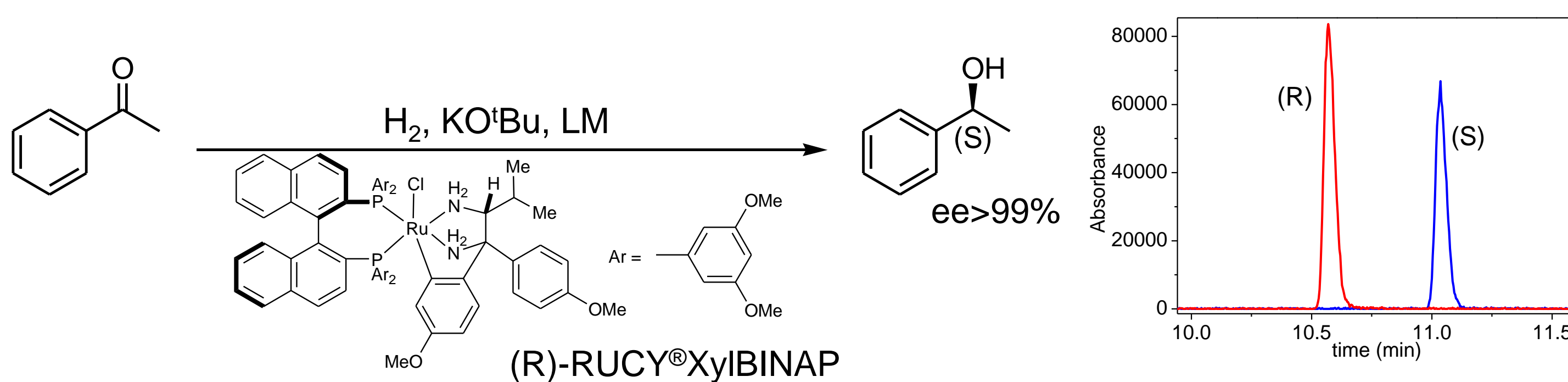
- 1) Asymmetrische Hydrierung von Acetophenon
- 2) Veresterung von 1-Phenylethanol

Allgemeines Ablaufschema:



1) Asymmetrische Hydrierung von Acetophenon

- Enantioselektive Synthese eines Enantiomers [3]

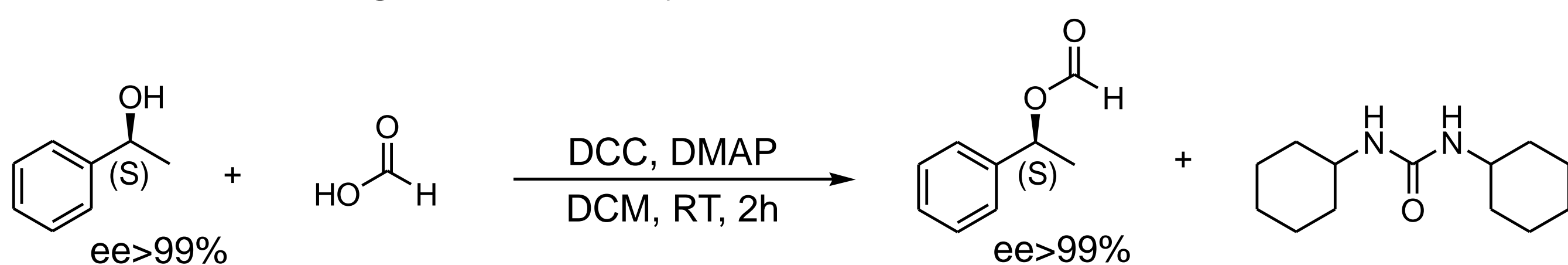


2) Veresterung von 1-Phenylethanol

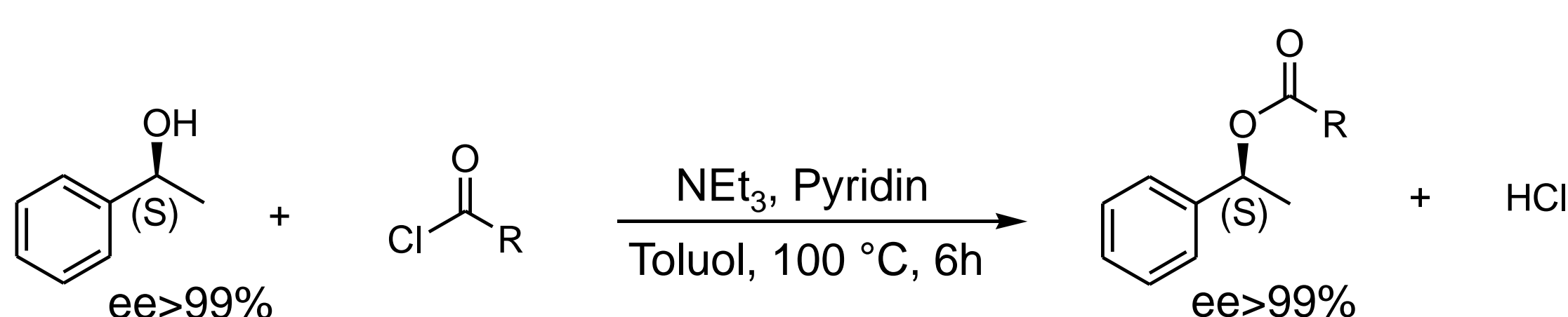
In Abhängigkeit vom aliphatischen Rest der Ester wurden zwei verschiedene Veresterungsvarianten gewählt.

Variante a: STEGLICH-Veresterung

- Veresterung von 1-Phenylethanol mit Ameisensäure

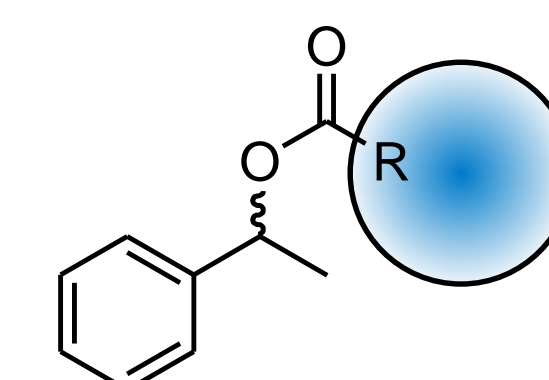


Variante b: Veresterung mit einem Säurechlorid



ERGEBNISSE

Es wurden insgesamt 14 verschiedene Ester mit sehr hohem Überschuss eines Enantiomers ($ee > 99\%$) dargestellt. Generell kann dabei festgehalten werden, dass der Geruch abhängig von der Länge bzw. dem Volumen der aliphatischen Kette ist. Ab einer Alkylkettenlänge von C_1 kann ein fruchtiger Geruch wahrgenommen werden. Der Geruchscharakter ist dabei unabhängig vom Verzweigungsgrad der Kette und wird hauptsächlich durch die Länge der Kohlenstoffkette bestimmt. Weiterhin konnten für alle R- und S-Enantiomere verschiedene olfaktorische Eigenschaften festgestellt werden.



Länge der Kohlenstoffkette R				
C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
nicht fruchtig	fruchtig			nicht fruchtig

Abb. 2: Abhängigkeit des wahrnehmbaren Geruchs in Abhängigkeit der Gesamtkettenlänge.

	Styrylacetat	Styrylpropionat	Styrylbutyrat	Styrylisobutyrat
(R)	●	●	●	●
(S)	●	●	●	●

ZUSAMMENFASSUNG

Alle dargestellten Ester konnten ausgehend von enantiomerenreinem 1-Phenylethanol ($ee > 99\%$) selektiv und mit hohem Umsatz ($> 99\%$) synthetisiert werden. Die stereochemische Information blieb während der Veresterungsreaktion erhalten, so dass gezielt die entsprechenden R- und S-Enantiomere erhalten werden konnten. Als Ergebnis wurde insgesamt eine starke Abhängigkeit der olfaktorischen Eigenschaften sowohl vom stereogenen Zentrum (R- oder S-Enantiomer), als auch von der verwendeten Acyl-Gruppe festgestellt. Hauptverantwortlich für den Geruch war dabei in erster Linie die Länge der Alkylkette. So konnte bei steigender Kettenlänge ein Übergang von einer nicht fruchtigen (C_0), über eine fruchtige Note (C_1 bis C_3) hin zu einem erneut nicht fruchtigen Charakter (C_4) erhalten werden. Eine Kettenverzweigung hatte hingegen keinen Einfluss auf den fruchtigen Charakter und bestätigt somit den Haupteinfluss der Kettenlänge.

Quellen

[1] R. Bentley, „The Nose as a Stereochemist. Enantiomers and odour,” *Chemical Reviews* **2006**, 106, 4099–4112.

[2] Chemistry Library, „Chemistry Library,” [Online]. Verfügbar unter:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_\(Averill_and_Eldredge\)/24%3A_Organic_Chemistry/24.2_Isomers_of_Organic_Chemistry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_(Averill_and_Eldredge)/24%3A_Organic_Chemistry/24.2_Isomers_of_Organic_Chemistry). [Zugriff am 11.05.2019].

[3] K. Matsumura, N. Arai, K. Hori, T. Saito, N. Sayo, T. Ohkuma, *Chiral Ruthenabicyclic Complexes: Precatalysts for Rapid, Enantioselective, and Wide-Scope Hydrogenation of Ketones*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10696–10699.

Pieterjan Caeyers¹, Marco Poppe², Christian Dressel², Thomas Rödel²

¹ KU Leuven/UHasselt

² Hochschule Merseburg, Fachbereich für Ingenieur- und Naturwissenschaften