

Titel: An Approach to the Synthesis of Fragrance Ingredients: Brønsted Acid Catalyzed Enantioselective Diels–Alder Reaction of α,β - and β,β -Disubstituted Enones

Dissertation von Jan Paweł Samsonowicz-Górski

Zusammenfassung

Trotz ihrer 98-jährigen Geschichte sind bestimmte Varianten der Diels–Alder-Reaktion bislang im Kontext der enantioselektiven Synthese unerforscht geblieben. Ein solches Beispiel ist die Cycloaddition disubstituierter acyclischer Enone (α,β -ungesättigter Ketone) mit Kohlenwasserstoff-Dienen, die vor dieser Arbeit noch nicht enantioselektiv realisiert worden war. Durch den Einsatz einer Strategie, die auf starken, chiralen, räumlich eingegengten Brønsted-Säuren basiert, konnte diese anspruchsvolle Transformation erfolgreich durchgeführt und damit die Grundlage für eine allgemein anwendbare Diels–Alder-Methodik geschaffen werden. Der entwickelte Ansatz zeichnet sich durch eine breite Anwendbarkeit und hohe Enantioselektivität aus. Darüber hinaus handelt es sich bei den Produkten überwiegend um von Terpenoiden inspirierte aliphatische Verbindungen, die Struktur motive aufweisen, wie sie häufig sowohl in der Duftstoffindustrie eingesetzten Terpenoiden als auch in Naturstoffen verschiedener Euphorbia-Arten vorkommen. Zudem ermöglicht die Methode den kürzesten und atomökonomischsten Zugang zu wertvollen Duftstoffkomponenten wie Arboron und Damasconen. Der Mechanismus der Diels–Alder-Reaktion wurde eingehend untersucht. Darüber hinaus wurde die Studie durch Versuche erweitert, diese Strategie auf die Synthese weiterer Duftstoffe – Ionone und Irone – anzuwenden. Zugleich wurden alternative Syntheserouten zu diesen Zielverbindungen untersucht. Schließlich wurden neuartige Methoden zur Herstellung der Katalysatoren und Ausgangsmaterialien entwickelt.