

Natur - Inspiration für Forschung und Parfümerie

F. Rittler und G. Schmaus

(Dia 1)

Während der letzten Jahrzehnte ermöglichten hochauflösende chromatographische Trenntechniken wie die Kapillargaschromatographie in Kombination mit modernen Strukturaufklärungs-Methoden wie der Massenspektrometrie und der Kernresonanzspektroskopie einen tiefen Einblick in die chemische Zusammensetzung komplexer Naturstoffgemische. In dieser Periode lernten Naturstoffchemiker, die sich mit der Analyse wohlriechender und wohlschmeckender Naturprodukte beschäftigen, daß die geruchsrelevanten, flüchtigen Fraktionen im allgemeinen aus einer Vielzahl von Substanzen zusammengesetzt sind. Die Einzelbestandteile können hierbei in extrem unterschiedlichen Konzentrationen enthalten sein. Häufig prägt jedoch nur eine begrenzte Anzahl der Inhaltsstoffe den charakteristischen Geruch und Geschmack, wogegen weitere - darunter zuweilen die Hauptkomponenten - nur unwesentlich bzw. überhaupt nicht zum sensorischen Profil beitragen.

Eine der Hauptaufgaben der Riechstoff- und Aromaforschung , besteht daher nicht allein in der Identifizierung und Quantifizierung möglichst aller Haupt- Neben- und Spurenkomponenten, sondern vor allem in deren sensorischer Bewertung. Hierzu war es früher notwendig die einzelnen Inhaltsstoffe zunächst in mühevoller Arbeit aus den Gemischen in hoher Reinheit zu isolieren. Heute kommen dagegen zur relativ schnellen Lokalisation bzw. Bewertung der sensorisch relevanten Inhaltsstoffe in zunehmendem Maße auch analytisch-sensorische Methoden, die sogenannten GC-Sniffing- oder GC-Olfaktometrie-Techniken zum Einsatz (Dia 2). Hierbei wird das Substanzgemisch zunächst auf einer Kapillar-GC-Säule getrennt. Der eluathaltige Trägergasstrom wird anschließend durch Strömungsteilung am Ende der Säule simultan sowohl mit Hilfe von Detektoren (z. B. einem Flammenionisations-Detektor oder einem Massenspektrometer) aufgezeichnet, als auch durch Abriechen in angefeuchteter Luft sensorisch bewertet. Die GC-Sniffing-Techniken ermöglichen somit, relativ schnell einen ersten Eindruck über den Geruchsbeitrag der Einzelkomponenten zum Gesamtduft zu erhalten. Wie zahlreiche Untersuchungen von z.B Frucht-, Fleisch- und Gemüsearomen aber auch von etherischen Ölen zeigten, besteht nicht die geringste Korrelation zwischen der Konzentration der Einzelsubstanzen im Naturprodukt und ihrem organoleptischen Wert. In einzelnen Fällen können ausschließlich Spurenkomponenten das charakteristische Geruchsprofil bestimmen. Diese können zum Teil nur geruchlich durch GC-Sniffing nachgewiesen werden, wogegen sie selbst mit den empfindlichsten Detektoren ohne vorherige Anreicherung im Produkt nicht erfaßbar sind.

Zur Beschreibung der Geruchs- bzw. Geschmacksintensität einer chemischen Verbindung werden mit Hilfe von Verdünnungsreihen sog. Schwellenwerte bestimmt, die der schwächsten noch wahrnehmbaren Konzentration des jeweiligen Stoffes entsprechen. Die folgende Tabelle (Dia 3) verdeutlicht anhand einiger weniger Beispiele die breite Spanne an Geruchsschwellenwerten, die für unterschiedliche Riech- und Aromastoffe experimentell bestimmt wurden. Einige der genannten

Substanzen wie z. B. Benzylalkohol, Phenyllessigsäure oder β -Phenylethylalkohol, besitzen lediglich eine geringe Geruchsintensität, wogegen andere selbst in extrem hoher Verdünnung noch geruchlich nachweisbar sind. Zu den Substanzen mit der stärksten Geruchsintensität, die bislang in der Natur gefunden wurden, zählen z. B. Bis(2-methyl-3-furyl)-disulfid, welches in Fleischaromen nachgewiesen wurde, (+)-R-1-p-Menthen-8-thiol, die Character Impact Substanz von Grapefruit-Früchten, 2-Methoxy-3-isobutylpyrazin, welches für die organoleptischen Eigenschaften der Peperoni verantwortlich ist oder das β -Damascenon, eine der sensorisch bedeutungsvollsten Inhaltsstoffe des bulgarischen Rosenöls.

Im Zusammenhang mit einem Trend in der Parfümerie hin zu Parfümölen mit natürlichen Geruchscharakteristika, haben wir während der letzte Jahre unsere Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Headspace-Analyse (Dia 4) von duftenden Blüten, Früchten, Blättern, Hölzern oder Wurzeln intensiviert. Um Duftstoff-Konzentrate zu erhalten, die in ihrem Geruch dem pflanzlichen Ausgangsmaterial weitgehend entsprechen, ist es notwendig, sogenannte schonende Headspace-Verfahren wie die „Vacuum-Headspace“-Technik oder die „Closed Loop Stripping“-Technik anzuwenden. Bei der „Vacuum Headspace“-Technik (Dia 5), die gelegentlich auch als „Vakuum Wasserdampfdestillation“ oder als „Cryogenic Trapping“-Technik bezeichnet wird, werden die flüchtigen Bestandteile unter hohem Vakuum von der biologischen Matrix abgetrennt und in Kühlfallen ausgefroren, die mit flüssigem Stickstoff auf -196°C vorgekühlt sind. Dieses Verfahren ermöglicht die Gewinnung größerer Mengen sensorisch hochwertiger Konzentrate für Folgeanalysen. Eine weitere Methode die wir in unseren Laboratorien nutzen wird als „Trapping by Adsorption“- oder „Closed Loop Stripping“-Technik bezeichnet (Dia 6). Hierbei werden die von der Pflanze freigesetzten Duftstoff in einem kontinuierlichen Trägergasstrom zu einem mit Adsorbens gefüllten Glasröhrchen transportiert. Auf dem Adsorbens werden die geringen Mengen an Duftstoffen festgehalten und über einen Zeitraum von üblicherweise einigen Stunden angereichert. Anschließend können die Duftstoffe mit einem Lösungsmittel oder auch thermisch desorbiert und mittels GC oder GC/MS analysiert werden. Diese Methode (Dia 7) hat den Vorteil daß auch lebende Pflanzen am natürlichen Standort analysiert werden können. Da die Pflanzen bei der „Closed Loop Stripping“-Technik keinen Schaden nehmen, können somit auch seltene oder geschützte Arten untersucht werden.

Die detaillierte Analyse der Headspace-Konzentrate mittels Gaschromatographie und GC/MS ergab aufgrund der Komplexität der Zusammensetzung der Proben zumeist sehr lange Inhaltsstofflisten (Dia 8), die als Basis für die parfümistische Arbeit dienen. In der täglichen Arbeit der Parfümeure zeigte sich jedoch, daß es häufig nicht möglich war, ausschließlich mit Hilfe dieser qualitativen und quantitativen Analysendaten sensorisch hochwertige und naturnahe Rekonstitute zu entwickeln. Es lag daher die Vermutung nahe, daß auch in Blütenduft-Konzentraten geruchsaktive Spurenkomponenten enthalten sind, die aufgrund ihrer geringen Konzentration durch GC- oder GC/MS-Analyse nicht erfaßt werden können. Da in der Literatur wenig Informationen über das Vorkommen derartiger Spurenkomponenten in Blütendüften gefunden werden konnte, haben wir während der letzten Jahre systematisch die Headspace-Konzentrate auch mittels GC-Sniffing analysiert. Hierbei zeigte sich, daß in allen Proben geruchsaktive Spurenkomponenten enthalten sind, die einen signifikanten Beitrag zum Gesamtduft leisten.

Basierend auf den Ergebnissen der GC-, GC/MS- und vor allem der GC-Sniffing-Analysen haben unsere Parfümeure eine ganze Serie von Naturdüften nachgearbeitet (Dia 9), die in der täglichen Arbeit breiten Einsatz finden. Diese neuen Kompositionen, die in High Class Parfums, z.T. aber auch in Produkten für die funktionelle Parfümerie Einsatz finden, werden von uns als AuraScent®-Basen bezeichnet. AuraScent®-Basen können Parfümkompositionen einen natürlichen Charakter verleihen, da sie den typischen Duft frischer Blüten, Blätter, Früchte oder Hölzer widerspiegeln.

Im folgenden möchten wir einige, den AuraScent®-Basen zugrundeliegende Forschungsergebnisse präsentieren, die wir durch kombinierte analytisch-sensorische Untersuchungen der Blütendüfte des Maiglöckchens, der Hyazinthe, des Veilchens, der Blutjohannisbeere oder des vielblütigen Jasmins erhalten konnten. Beispielhaft für entsprechende Untersuchungen an duftenden Früchten, Blättern oder Hölzern möchten wir im weiteren über die Ergebnisse unserer Headspace-Analysen von Vanilleschoten und Sandelholz berichten.

Ergebnisse und Diskussion

Maiglöckchen-Blüten (*Convallaria majalis*, Dia 10) besitzen einen delikate blumigen Geruch mit Aspekten von Rosenöl und grünen Geruchsfacetten. Die GC/MS-Analyse der Vakuum-Headspace-Proben zeigte in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen, daß es sich bei den Hauptinhaltsstoffen (Dia 11) des Maiglöckchen-Duftes um Citronellal, Citronellol, Citronellylacetat, Geranylacetat, Nerol, Geraniol, β -Phenylethylalkohol und Benzylalkohol mit blumigen, rosigen und citrusartigen Geruchscharakteristika handelt. Die grünen Geruchsfacetten sind maßgeblich auf die in größerer Menge enthaltenen Grünnoten cis-3-Hexenylacetat und cis-3-Hexenol zurückzuführen. Weiterhin erwähnenswert ist Benzylcyanid, welches in hoher Verdünnung einen angenehm blumigen Geruch besitzt. In höherer Konzentration riecht es dagegen mehr Bittermandel-ähnlich. Neben diesen bereits literaturbekannten Inhaltsstoffen war es möglich, durch zusätzliche GC-Sniffing-Analyse der Proben verschiedene, für den Maiglöckchen-Duft wichtige Spurenkomponenten zu identifizieren. Nennenswert sind hier z. B. cis-3-Hexenal mit seinem stark grün-fettigen, etwas acroleinartigen Geruch sowie verschiedene Alkylmethoxypyrazine mit grün-erbsigen und galbanumartigen Geruchsnoten. (Dia 12) Erstmals nachweisen konnten wir im Maiglöckchen-Duft auch β -Ionon, welches die angenehm blumige Note abrundet.

Eine weitere, wild vorkommende Pflanze, deren Blüten auch in unseren heimischen Regionen im Frühling ihren Duft verbreiten, ist das Veilchen (*Viola odorata*, Dia 13) mit seinem charakteristisch blumigen, fruchtigen und iononartigen Geruch mit grün-fettigen Aspekten. Bei den Hauptkomponenten (Dia 14) des von uns analysierten Veilchenblüten-Duftkonzentrats handelte es sich um 1,4-Dimethoxybenzol sowie die bereits bekannten Ionon-Derivate Dihydro- β -ionon, α - und β -Ionon. Die GC-Sniffing-Analyse zeigte, daß das β -Ionon die wichtigste Rolle für den typischen Duft der Veilchenblüten spielt. Darüber hinaus konnten wir aber auch im Headspace der Veilchenblüten verschiedene Spurenkomponenten erstmals durch GC-Sniffing nachweisen: cis-3-Hexenal, Linalool, Octanal, Nonanal, Decanal sowie Alkylmethoxypyrazine. (Dia 15) Besonders erwähnenswert sind daneben die in Spuren enthaltenen ungesättigten aliphatischen Substanzen 2(E),6(Z)-Nonadienal

sowie 2(E),6(Z)-Nonadienol, die einen stark grün-fettigen und gurkigen Geruch besitzen. Mit Ausnahme des 2(E),6(Z)-Nonadienals wird hier erstmals über das Vorkommen dieser sensorisch wichtigen Spurenkomponenten in Veilchenblüten berichtet. 2(E),6(Z)-Nonadienal und 2(E),6(Z)-Nonadienol sind auch für den charakteristischen, grün-fettigen Geruch von Veilchenblätter-Absolue verantwortlich, welches in der Parfümerie breite Anwendung findet.

Ein weiteres Beispiel, das die große Bedeutung von Neben- und Spurenkomponenten in natürlichen Düften illustriert, ist die Hyazinthe (Dia 16). Von der Hyazinthe existiert eine Vielzahl von Hybriden, die wegen ihrer attraktiven Blüten in Farben von weiß über gelb, rosa, rot, bis hin zu dunklem blau, aber auch durch ihren kräftigen charakteristischen Duft weithin bekannt sind. Hyazinthenzwiebeln können in Wohnungen zur Winterzeit und im Freiland zur Frühlingszeit zum Blühen gebracht werden. Die Wildform der Hyazinthe, *Hyacinthus orientalis* L., aus der Familie der Liliengewächse (Liliaceae), ist in Kleinasien und auf dem Balkan heimisch. Daraus abgeleitete Kulturformen werden heute besonders in Holland und Frankreich zur Produktion der Hyazinthenzwiebel kultiviert, die weltweit an Gartenliebhaber verschickt werden. (Dia17) Für die holländischen Hyazinthen-Züchter sind die zahllosen Blüten lediglich ein Nebenprodukt ohne kommerzielle Bedeutung. Dies ist einer der Gründe, warum die Einwohner von Limmen, einer kleinen Stadt in Holland, einen jährlichen Wettbewerb organisieren, bei dem Hyazinthenblüten in kunstvoller Weise in Form von Skulpturen und Bildern mosaikartig angeordnet werden (Dia 18). In dieser Zeit kann man in Limmen eine Vielzahl dieser ungewöhnlichen, aus verschiedenen farbigen Hyazinthenblüten zusammengesetzten Kunstwerke in vielen privaten Gärten bewundern (Dias 19, 20, 21).

Hyazinthenblüten strömen einen stark blumigen, narkotischen, grün-fettigen Duft aus, der auch erdige, würzige und animalische Aspekte beinhaltet. Über unsere detaillierten analytischen Arbeiten zum Duft der Hyazinthen-Varietät „Carnegie“ (Dia 22) haben wir erst kürzlich berichtet, so daß wir in diesem Zusammenhang lediglich die Ergebnisse der entsprechenden GC-Sniffing-Analysen vorstellen möchten. Vergleicht man die qualitativen und quantitativen Daten, die durch GC/MS-Analyse erhalten wurden mit den Ergebnissen der GC-Sniffing-Analyse, so resultiert daraus auch im Fall der Hyazinthenblüten eine völlig unterschiedliche Wichtung der Einzelkomponenten (Dia 23). Einerseits treten Hauptinhaltsstoffe wie z. B. trans- β -Ocimen, Benzylacetat, Farnesen, β -Phenylacetat, Eugenol oder Zimtalkohol bei der GC-Sniffing-Analyse in den Hintergrund. Andererseits konnten wir eine beträchtliche Menge an stark riechenden Neben- und Spurenkomponenten durch GC-Sniffing lokalisieren. Dies sind z. B. 1-Octen-3-on mit seinem charakteristischen Pilzgeruch, das fruchtig und süß-buttrig riechende 2-Undecanon, welches an Rautenöl erinnert sowie Phenylacetaldehyd mit charakteristischen, grün-blumigen Geruchsfacetten. Von besonderem Interesse waren daneben drei Spurenkomponenten (Dia 24), die einen stark grün-erbsigen, pyrazinigen und galbanumartigen Geruch aufwiesen. Aufgrund der geringen Konzentration dieser Substanzen in der Probe konnten hier jedoch keine GC-Signale registriert werden. Ein Vergleich der anhand der Retentionszeiten der Geruchseindrücke berechneten Koväts-Indices mit den Koväts-Indices bzw. dem Geruch authentischer Referenzsubstanzen zeigte, daß es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um 2-Isopropyl-3-methoxy-pyrazin, 2-sec-Butyl-3-methoxy-pyrazin und 2-Isobutyl-3-methoxy-pyrazin handelt. Diese Alkylmethoxy-pyrazine besitzen sehr niedrige Geruchsschwellenwerte von ca. 0,002 ppb in Wasser, woraus ersichtlich wird, daß sie in so extrem niedrigen Konzentrationen noch sensorisch

wahrnehmbar sind, bei welchen sie mit den üblichen GC-Detektoren nicht mehr erfaßbar sind. Die Pyrazine, die wir erstmals im nativen Hyazinthenduft nachweisen konnten, gehören auch zu den sensorisch wichtigsten Inhaltsstoffen von Galbanum-Extrakt. Interessanterweise spielen Galbanum-Extrakte seit vielen Jahrzehnten eine wichtige Rolle bei der kompositiven Entwicklung von Hyazinthen-Noten. Offensichtlich haben Parfümeure instinktiv die geeignetsten Produkte für die Kreation guter Hyazinthennoten ausgewählt.

Ein für uns besonders beeindruckendes Beispiel (Dia 25) für die große Bedeutung geruchsaktiver Spurenkomponenten in Blütendüften ist die Blutjohannisbeere (*Ribes sanguineum*). *Ribes sanguineum* ist ein ausdauernder Strauch aus der Familie der Steinbrechgewächse (Saxifragaceae), welcher sein natürliches Verbreitungsgebiet von Kalifornien bis British Columbia hat. Diese *Ribes*-Art (Dia 26) ist sehr beliebt als Zierpflanze und wird häufig in Gegenden Europas mit gemäßigttem Klima angebaut. Die Blüten strömen einen sehr starken Geruch aus, der als frisch, grün, blumig und fruchtig mit typischem Aspekt von schwarzen Johannisbeerfrüchten beschrieben werden kann. Die GC- und GC/MS-Analysen (Dia 27) der Headspace-Konzentrate zeigten, daß es sich bei den Hauptinhaltsstoffen um häufig vorkommende Monoterpenkohlenwasserstoffe wie α -Pinen, Camphen, β -Pinen, Sabinen oder Limonen handelt, welche sicherlich nur einen geringen sensorischen Beitrag leisten. Die GC-Sniffing-Analyse machte dagegen deutlich, daß hauptsächlich Spurenkomponenten für den Duft der Blutjohannisbeere verantwortlich sind. Am stärksten war bei der GC-Sniffing-Analyse das schwefelig und cassisartig riechende 4-Methoxy-2-methyl-2-mercaptobutan wahrnehmbar. Diese Schwefelkomponente ist auch als Character Impact Substanz der Früchte und Blütenknospen von Schwarzen Johannisbeeren bekannt. Weitere Inhaltsstoffe (Dia 28), die zum charakteristischen Geruch der Blutjohannisbeerblüten beitragen, sind 1-Octen-3-on mit grün-krautigem und ausgeprägt pilzartigem Geruch, das grün riechende cis-3-Hexenol, die bereits bei der Hyacinthe ausführlich beschriebenen Alkylmethoxypyrazine und, wie bei Veilchenblüten, das 2(E),6(Z)-Nonadienal sowie der entsprechende Alkohol mit fettig-grünen und gurkenartigen Noten.

Das letzte Beispiel zum Thema GC-Sniffing-Analyse von Blütendüften befaßt sich mit unseren neueren Ergebnissen zum Jasminduft (Dia 29). Hier haben wir während der letzten Jahre neben dem echten Jasmin auch *Jasminum polyanthum*, den vielblütigen Jasmin analysiert. *Jasminum polyanthum* hat sein natürliches Verbreitungsgebiet in China und wurde Ende des letzten Jahrhunderts in Europa eingeführt. Im Gegensatz zu *Jasminum grandiflorum* und *Jasminum sambac*, deren Concretes und Absolues in der Parfümerie Einsatz finden, wird diese Jasmin-Art ausschließlich von Gartenliebhabern für dekorative Zwecke verwendet. Die kleinen weißen Blüten (Dia 30) strömen einen stark fruchtig-blumigen und narkotischen Geruch aus, der zwar deutlich an den Geruch von *Jasminum grandiflorum*-Blüten erinnert, jedoch nur eine schwach animalische Noten aufweist. Süße und vanilleähnliche Aspekte sind dagegen verstärkt wahrnehmbar. Die GC/MS-Untersuchungen (Dia 31) der Vakuum-Headspace-Proben zeigten, daß es sich bei den Hauptkomponenten um Benzylacetat, Benzylalkohol, β -Phenylethylalkohol, Linalool, sowie isomere Hexenole und δ -Jasminlacton handelt. Für den würzig-süßen und vanilleartigen Geruch sind die in beträchtlichen Mengen enthaltenen Substanzen Eugenol, p-Cresol, Creosol und Vanillin verantwortlich. Interessanterweise konnten wir im Headspace-Konzentrat der Blüten von *Jasminum polyanthum* weder (Z)-

Jasmon noch Methyljasmonat, zwei charakteristische Inhaltsstoffe der *Jasminum grandiflorum*-Blüten - finden. Indol, welches im wesentlichen den animalischen Charakter kommerzieller Jasmin-Absolues prägt, konnte lediglich in Spuren nachgewiesen werden. Auch die Headspace-Konzentrate aus *Jasminum polyanthum* (Dia 32) enthalten eine ganze Reihe von Spurenkomponenten, die wir durch GC-Sniffing-Analyse der Proben an GC-Säulen unterschiedlicher Polarität näher charakterisieren konnten. Hierbei handelt es sich um β -Ionon, γ - und δ -Decalacton sowie wiederum Alkylmethoxypyrazine, 1-Octen-3-on, 2(E),6(Z)-Nonadienal sowie 2(E),6(Z)-Nonadienol. Entsprechende GC-O-Untersuchungen zeigten, daß diese Spurenbestandteile auch zum typischen Duft kommerzieller Absolues und Concretes aus *J. grandiflorum*-Blüten beitragen.

Bei Durchsicht der GC-O-Analysen weiterer Blütendüfte (Dia 33) fiel auf, daß verschiedene Spurenkomponenten mit grünem Geruchscharakter, einige davon Abbauprodukte aus dem Fettsäurestoffwechsel, mit signifikanter Häufigkeit nachweisbar waren. Hierbei handelt es sich um 1-Octen-3-on, 2-Isopropyl- sowie 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin mit charakteristischer Galbanum-Note, Nonadienal und Nonadienol mit fettig-gurkigem Geruch sowie weitere Grünnoten wie vor allem cis-3-Hexenol, cis-3-Hexenylacetat und Phenylacetaldehyd. Diese Substanzen konnten wir z.B. auch in Headspace-Proben aus Gardenien, Tuberosen, Flieder, Grapefruit, Freesien, Kamille, Heliotropium, Osmanthus und Tulpenblüten mittels GC-Sniffing nachweisen. Aus dem gehäuften Vorkommen zogen wir die Schlußfolgerung, daß eine ausgewogene Mischung der genannten Substanzen in der Parfümerie die Rolle eines „Greenness-Factors“ (Dia 34) spielen könnte. Entsprechende parfümistischen Arbeiten führten schließlich zu einer extrem stark grün riechenden AuraScent®-Base, die verschiedenen blumigen Parfümölen in geringer Menge zugesetzt wurde. In den meisten Fällen besaßen die Parfümöle mit „Greenness-Factor“ mehr Harmonie und rochen natürlicher. Desweiteren konnten die blumigen Aspekte der Parfümöle zum Teil deutlich verstärkt werden.

In der Natur (Dia 35) sind natürlich nicht nur die Gerüche bedeutsam, die z.B. von optisch auffälligen Blüten freigesetzt werden. Auch eher unscheinbare Pflanzen wie zum Beispiel Moose und Farne, die an schattigen Standorten in der Nähe von Quellen und kleine Bächen zu finden sind, strömen zum Teil interessante Düfte aus, die sich in ihrer natürlichen Umgebung harmonisch zu einem frisch-wässrigen und grünen Gesamtduft mit erdig-moosigen aber auch cassis-artigen Facetten zusammenfügen (Dia 36). Berücksichtigt man die Geruchseindrücke sowie entsprechende Analyseergebnisse zu den dort vorkommenden Pflanzen, so erhält man ausreichend Inspiration und Information um einen Duftakkord zu kreieren, der einen frischen Quellbach mit seiner charakteristischen Flora widerspiegelt. Aus unseren parfümistischen Arbeiten resultierte die AuraScent-Base® „River Rock“, die wegen ihres natürlich frisch-grünen und wässrigen Dufts bereits in verschiedenen, neu im Markt lancierten High Class Parfums Einsatz gefunden hat.

Natürlich haben wir uns im Rahmen des Forschungsprojekts „Rekonstitution von natürlichen Düften“ nicht ausschließlich mit wohlriechenden Blüten, sondern auch mit der Erforschung von Blatt-, Wurzel-, Frucht- oder Holzdüften befaßt. Beispielhaft möchten wir ihnen daher im folgenden einige Ergebnisse zum Duft von Vanilleschoten bzw. zum Sandelholzduft vorstellen.

Zu den faszinierendsten und parfümistisch am schwierigsten nachstellbaren Naturgerüchen zählt der Duft der Vanille. Der Großteil natürlicher Vanille-Extrakte, die aus den Schoten (Dia 37) der tropischen Orchidee *Vanilla planifolia* gewonnen werden, findet hauptsächlich in Aromen Einsatz, wogegen der in der Parfümerie verwendete Anteil mengenmäßig lediglich eine untergeordnete Rolle spielt. Unumstritten besitzen Vanilleschoten sowie daraus erhaltene Extrakte einen außerordentlich facettenreichen Geruch der süße, buttrige, rauchige, würzige, blumige sowie viele andere Aspekte beinhaltet. Natürliche Vanille Produkte verleihen daher süß-blumigen, würzigen oder orientalischen Parfümölen eine unvergleichliche Fülle und harmonisieren vorzüglich z.B. mit Sandelholzöl, Vetiveröl, verschiedenen Gewürzölen sowie zahlreichen anderen Produkten. Aufgrund des hohen Preises von Vanilleextrakten wird jedoch heute der vanilleartige Charakter moderner Parfümöle zumeist mit Hilfe von preisgünstigen und in nahezu unbegrenzter Menge verfügbaren Ersatzprodukten wie Vanillin nachgestellt. Jeder Parfümeur weiß jedoch, daß die üblicherweise eingesetzten Vanillebasen keinen vollständigen Ersatz für natürlichen Vanilleextrakt darstellen. Daher haben wir uns im Rahmen unserer Headspace-Arbeiten auch mit dem Duft von Bourbon Vanille-Schoten befaßt. Durch Einsatz der „Vakuum-Headspace“-Technik war es möglich, naturgetreue Duftkonzentrate aus Bourbon-Vanilleschoten zu erhalten, welche im folgenden mittels GC, GC/MS- und GC-Sniffing analysiert wurden (Dia 38). Wie die GC-Analysen zeigten enthielten die „Vakuum-Headspace“-Konzentrate ca. 30 - 40% Vanillin. Daneben konnten mehr als 100 leichtflüchtige Neben- und Spurenkomponenten detektiert werden, die mehr oder weniger stark zum Gesamtduft beitragen. Hierbei handelt es sich zum Beispiel (Dia 39) um Kresol, Kreosol, Guajacol, Vinylguajacol, Eugenol oder Anisaldehyd die maßgeblich für die süßen, rauchig-phenolischen aber auch würzigen Aspekte des Vanilledufts verantwortlich sind. Verschiedene γ - und δ -Lactone bedingen den fettig-fruchtigen Charakter wogegen das in Spuren enthaltene Diacetyl sicherlich die buttrig-cremige Kopfnote prägt. Neben diesen für die kompositive Entwicklung von Vanille-Noten gängigen Substanzen haben wir durch die GC-Sniffing-Analysen aber auch eine ganze Reihe sensorisch relevanter Spurenkomponenten nachweisen können, die man nicht auf Anhieb mit Vanille-Duft in Verbindung bringen würde. Nennenswert sind hier zum Beispiel unterschiedliche grasgrüne Noten wie cis-3-Hexenal oder cis-3-Hexenol, gurkig-grüne Noten wie 2(E),6(Z)-Nonadienal oder 2(E),6(Z)-Nonadienol, blumig-grüne Noten wie Phenylacetaldehyd sowie verschiedene Alkylmethoxypyrazine mit typischem Galbanum-Aspekt. Linalool, β -Phenylethylalkohol und β -Phenylethylacetat ergänzen den Gesamtduft durch ihren blumigen Charakter wogegen β -Ionon fruchtige Facetten hinzufügt. Nicht zuletzt zeigten die GC-Sniffing-Analysen, daß auch in Spuren enthaltene kurzkettige Säuren wie Buttersäure, Isobuttersäure oder auch Valeriansäure und Isovaleriansäure eine wichtige sensorische Rolle.

Basierend auf den analytischen und sensorischen Untersuchungen des Dufts von Vanilleschoten haben wir eine AuraScent-Base® Typ Vanilleschote entwickelt, die die nachgewiesenen Spurenkomponenten in einem ausgewogenen Mischungsverhältniss enthält. Die kompositiven Arbeiten zeigten auch hier, daß in reiner Form weniger angenehm riechende Substanzen wie z.B. Valeriansäure bei niedriger Dosierung einen positiven Beitrag zum Vanille-Duft leisten. Im allgemeinen verleiht der Zusatz der AuraScent®-Base Vanille herkömmlichen Vanille-Kompositionen einen abgerundeten und natürlichen Vanilleschoten-Charakter.

Ostindisches Sandelholz (Dia 40), das Kernholz von *Santalum album* wird aufgrund seines attraktiven und charakteristischen Geruchs seit Jahrtausenden in asiatischen Ländern zu Räucherungen für religiöse und kulturelle Zwecke verwendet. Durch Wasserdampfdestillation wird aus dem Kernholz und den Wurzeln des Sandelholzbaums das ostindische Sandelholzöl gewonnen, welches wegen seines sehr angenehm süß-holzigen, animalischen und milchig-nussigen Geruch, aber auch wegen seiner guten fixierenden Eigenschaften als Parfümerie-Zutat hoch geschätzt ist (Dia 41). Der hohe Preis, die begrenzte Verfügbarkeit und die große Bedeutung von Sandelholz-Noten in der Parfümerie veranlaßten im Verlauf dieses Jahrhunderts verschiedene Forschungsgruppen, darunter auch die der DRAGOCO, sich mit der Isolierung und Stukturaufklärung der sensorisch wertgebenden Bestandteile des Sandelholzöls zu befassen. Diese Arbeiten resultierten in der Identifizierung einer Vielzahl von Haupt- Neben- und Spurenkomponenten die unterschiedlich stark zum Gesamtduft beitragen. Trotz der Fülle neuer Erkenntnisse konnte sich jedoch das bereits sehr frühzeitig in seiner Struktur aufgeklärte β -Santalol (Dia 42) wegen seiner typisch süß-holzigen und animalischen Sandelholznote als Favorit behaupten. Da β -Santalol jedoch nicht in kommerziellem Maßstab synthetisch zugänglich ist, haben sich Riechstoff-Chemiker während der letzten Jahrzehnte intensiv mit der Synthese von Geruchsanaloga beschäftigt. Daraus resultierte schließlich eine ganze Reihe von Sandelholz-Riechstoffen wie zum Beispiel Bacdanol® von IFF oder Brahmanol® und Sandranol von DRAGOCO, die heute in großen Mengen in High-Class Parfums und in der fuktionellen Parfümerie Einsatz finden.

Trotz der Verfügbarkeit dieser Sandelholz-Riechstoffe ist es jedoch auch heute kaum möglich, sensorisch gleichwertige und preisgünstige Ersatzprodukte für Sandelholzöl bereitzustellen. Um präzise Informationen über den relativen geruchlichen Beitrag der einzelnen Haupt- Neben- und Spurenkomponenten des Sandelholz-Dufts zu erhalten, haben wir daher während der letzten Jahre erneute Forschungsarbeiten durchgeführt. Einer der Schwerpunkte bestand in der GC-Sniffing-Analyse von kommerziell erhältlichem Sandelholz-Öl. Daneben haben wir aber auch analytische und sensorische Untersuchungen an Headspace-Konzentraten durchgeführt, die wir direkt aus Sandelholz unter Verwendung der „Vakuum-Headspace“-Technik erhalten haben. Hierbei kamen nicht nur klassische, weitgehend qualitative GC-Sniffing-Techniken sondern auch die wesentlich präzisere „Aroma Extrakt Verdünnungs Analyse“ (engl. „Aroma Extract Dilution Analysis“, AEDA) zum Einsatz (Dia 43). Im Prinzip wird zur Durchführung einer AEDA das ätherische Öl bzw. das Headspacekonzentrat zunächst schrittweise (z.B. 1:1) mit einem organischen Lösungsmittel wie n-Hexan oder Diethylether verdünnt. Anschließend werden die unterschiedlich verdünnten Lösungen mittels GC-Sniffing analysiert. Die GC-Sniffing-Analyse werden bis zu der Verdünnungsstufe fortgesetzt, bei der selbst die Inhaltsstoffe mit den niedrigsten Geruchsschwellenwerten olfaktorisch nicht mehr nachweisbar sind. Anschließend kann für jede beim GC-Sniffing wahrgenommene Komponente der sog. Verdünnungs-Faktor oder Flavour-Dilution (FD-Faktor) bestimmt werden, der als Maß für den relativen sensorischen Beitrag der Einzelkomponenten gewertet werden kann. Durch den Einsatz der Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse kann somit der relative sensorische Beitrag in ihrer Struktur bekannter Inhaltstoffe auch ohne arbeitsaufwendige Isolierung bestimmt werden. Daneben können aber auch unbekannte, sensorisch wichtige Spurenkomponenten

lokalisiert werden, die aus der Sicht des Riechstoff- und Aromaforschers Zielmoleküle für weitere Isolierungs- und Strukturaufklärungsarbeiten darstellen.

Den Wert der Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse für die Riechstoff-Forschung möchten wir durch eine Gegenüberstellung des mit einem Flammenionisations-Detektor aufgezeichneten Gaschromatogramms und des durch AEDA erstellten Aromagramms verdeutlichen. Wie sich zeigt, prägen neben verschiedenen Hauptinhaltsstoffen im Sesquiterpenalkohol-Bereich auch verschiedene Neben- und Spurenkomponenten im Retentionsbereich der Sesquiterpenaldehyde und Norsesquiterpene maßgeblich den charakteristischen Geruch des Sandelholzöls. Läßt man mögliche synergistische Effekte unberücksichtigt, so tragen weitere im Öl enthaltene Sesquiterpenalkohole sowie die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe nur unwesentlich zum Gesamtduft bei. Unser Hauptaugenmerk galt bei unseren neueren Arbeiten den mit 1 - 19 gekennzeichneten Inhaltsstoffen, bei denen es sich z.T. um bereits bekannte aber auch um einige neue Inhaltsstoffe handelt.

Im Hinblick auf den geruchlichen Beitrag bereits bekannter Inhaltsstoffe möchten wir an dieser Stelle lediglich α - und β -Santalol (Dia 44), die beiden Hauptkomponenten des Sandelholzöls diskutieren. Bei der AEDA konnten für diese beiden Sesquiterpenalkohole die höchsten FD-Faktoren bestimmt werden. Somit tragen sie wesentlich zum charakteristischen Geruchsprofil bei. Der Geruch des β -Santalols kann auch beim GC-Sniffing als typisch süß-holzartig, animalisch und sandelholzartig beschrieben werden, wogegen das α -Santalol in erster Linie holzige und zedernholzartige Tonalitäten aufweist.

Im folgenden möchten wir einige neue, geruchlich interessante Substanzen diskutieren, die wir im Rahmen unserer erneut durchgeführten Arbeiten aus Sandelholz isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt haben. Anhand dieser Untersuchungen läßt sich auch sehr schön demonstrieren, welche faszinierenden spektroskopischen Methoden dem Riechstoffchemiker heute bei der Strukturaufklärung komplizierter Moleküle Hilfestellung leisten können.

Zum einen möchten wir 2 neue Sesquiterpene diskutieren, denen wir die Namen Cyclosantalal und epi-Cyclosantalal gegeben haben. Beide fielen beim GC-Sniffing durch einen interessanten grün-aldehydischen und wässrigen Geruch mit holzigen Tonalitäten auf. Da beide Verbindungen jedoch allein durch GC/MS-Analyse nicht identifiziert werden konnten, wurden sie mit Hilfe präparativer chromatographischer Trenntechniken isoliert. Die $^1\text{H-NMR}$ - und die MS-Daten (Dia 45) ließen vermuten, daß es sich um isomere Sesquiterpenaldehyde mit Molekulargewicht 220 handelt. Im Verlauf weiterer spektroskopischer Feinanalysen beobachteten wir jedoch, daß diese Aldehyde in isolierter Form außerordentlich instabil waren und rasch zu den entsprechenden Säuren oxidierten. Daher haben wir die für eine eindeutige Strukturaufklärung notwendigen ein- und zweidimensionalen NMR-Experimente mit den wesentlich stabileren entsprechenden Säuren durchgeführt. Von großer Aussagekraft waren hierbei sogenannte 2D-INADEQUATE-Experimente (Dia 46) die für beide Säuren die gleiche Konstitutionsformel ergaben, wodurch bewiesen war daß es sich um Konfigurationsisomere handeln muß. Zur Bestimmung der relativen Konfiguration beider Substanzen kam im weiteren die sehr leistungsfähige, sogenannte zweidimensionale „Nuclear Overhauser Effect“-Technik (abgekürzt: NOE-Technik) zum Einsatz (Dia 47). Diese Spezial-NMR-Technik lieferte uns

spektroskopischen Hinweise zur räumlichen Nähe der einzelnen Wasserstoffatome. Durch Interpretation der NMR-Meßdaten in Kombination mit dem Einsatz moderner Computerprogramme zur Durchführung von Kraftfeld-Berechnungen, zur graphischen Darstellung energetischer Vorzugskonformationen bzw. zur Berechnung einzelner Bindungsabstände konnten wir schließlich die relativen Konfigurationen beider Substanzen eindeutig festlegen (Dia 48). Wie sich zeigte unterscheiden sich beide Substanzen lediglich durch die unterschiedliche Stellung einer Methyl- bzw. einer Carboxylgruppe in der Seitenkette, was zu deutlich unterschiedlichen NMR-Signalen führt.

Die Strukturen der entsprechenden Aldehyde (Dia 49) konnten schließlich aufgrund der detaillierten NMR-Analyse der Säuren problemlos durch Analogieschluß bestimmt werden. Beide Aldehyde, deren Strukturen wir zwischenzeitlich auch auf synthetischem Wege beweisen konnten, zeichnen sich sowohl bei der GC-Sniffing-Analyse als auch bei der sensorischen Beurteilung am Riechstreifen durch einen interessanten grün-aldehydischen, leicht wässrigen und holzigen Geruch aus.

Abschließend möchten wir ihre Aufmerksamkeit auf eine sehr interessante, neue Spurenkomponente richten (Dia 50), die bei der GC-Sniffing-Analyse von Sandelholzöl durch einen stark fettig-nussigen und milchigen Geruch auffiel, der deutlich an Sandelholz selbst erinnerte. Diese im Gaschromatogramm mit * gekennzeichnete Substanz, die wir im mittleren Retentionsbereich der Sesquiterpenaldehyde und Norsesquiterpene lokalisieren konnten, war in den untersuchten Sandelholzöl-Handelsqualitäten zu weniger als 0,01% enthalten. Der durch Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse (Dia 51) von Sandelholzöl ermittelte FD-Faktor von 256 zeigt sehr deutlich, daß der sensorische Beitrag dieser Spurenkomponente nur unwesentlich geringer ist als der der Hauptkomponenten, die mehr als 80% des Gesamtöls repräsentieren. Vergleichende GC-Sniffing-Analysen und Aromaextrakt-Verdünnungsanalysen von Sandelholzöl und „Vakuum-Headspace“-Konzentraten aus frisch zerkleinertem Sandelholz (Dia 52) bestätigten den hohen Aromawert und verdeutlichten, daß die charakteristische, fettig-nussige und milchige Kopfnote von Sandelholz wesentlich durch diese Substanz geprägt wird. Bei der Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse des Headspace-Konzentrats aus Sandelholz konnte für Komponente 8 sogar der höchste FD-Faktor von 1024 ermittelt werden, wogegen α - und β -Santalol lediglich FD-Faktoren von 128 bzw. 256 aufwiesen.

Aufgrund der interessanten sensorischen Eigenschaften haben wir diese Spurenkomponente aus ca. 2 kg Sandelholzöl isoliert. Durch wiederholte fraktionierte Destillation und anschließende präparative HPLC-Feintrennungen an Kieselgel und Umkehrphase erhielten wir letztendlich wenige mg einer Fraktion, die Komponente 8 in hoher Reinheit enthielt und einen verstärkt fettig-nussigen und milchigen Geruch aufwies. Durch ein- und zweidimensionale NMR-Messungen sowie durch ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Vergleiche mit strukturverwandten, bereits bekannten Substanzen wie (-)-(Z)- α -trans-Bergamotol, (Z)- α -trans-Bergamotal oder α -trans-Bergamoten konnte die Struktur als nor- α -trans-Bergamotenon (Dia 53) identifiziert werden. Für den eindeutigen Strukturbeweis haben wir das nor- α -trans-Bergamotenon auch partialsynthetisch aus (-)-(Z)- α -trans-Bergamotol hergestellt. Die Umsetzung des Bergamotols mit Braunstein ergab den entsprechenden Aldehyd Bergamotal, der in einem zweiten Schritt mit Kalium-tert.-butylat oxidativ zu nor-

Bergamotenon abgebaut wurde. Da die Spektaldaten des Syntheseprodukts identisch waren mit den Spektraldaten der aus Sandelholz isolierten Substanz, war die Struktur des nor- α -trans-Bergamotenons eindeutig bewiesen.

Erste parfümistische Arbeiten zeigten, daß das Bergamotenon (Dia 54) Parfümölen in einer geringen Dosierung von 0,01% - 0,05% eine intensiv fettig-nussige und milchige Kopfnote verleiht und dieser Effekt über längere Zeit erhalten bleibt. Durch Zusatz geringer Mengen von Bergamotenon wird die Kopfnote von Sandelholzöl, Sandelholz-Basen oder Sandelholz-Riechstoffen verstärkt und durch hinzufügen milchiger, fettiger und nussiger Noten dem Geruch von Sandelholz deutlich ähnlicher. Das Ziel weiterer Arbeiten besteht nun darin, diese Substanz unseren Parfümeuren für die Entwicklung neuer Geruchsnoten in kommerziellen Mengen zur Verfügung zu stellen.

Generell bestätigten die von uns durchgeführten GC-Sniffing-Analysen von Headspace-Konzentraten die Vermutung, daß in allen Proben geruchsaktive Spurenkomponenten enthalten sind, die einen wichtigen Beitrag zum Gesamtduft leisten. Die mit den Analysen einhergehenden kompositiven Arbeiten unserer Parfümeure bestätigten den Wert der GC-Sniffing-Analyse und resultierten in neuen AuraScent®-Basen (Dia 55), die dem jeweiligen Naturduft täuschend ähnlich sind.