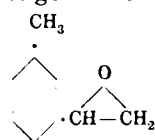


Zur Frage des Geruchs von Stereoisomeren.

Von FRIEDRICH RICHTER, Berlin.

(Eingeg. 1./12. 1925.)

Verschiedene Wirkung von Enantiostereoisomeren auf die menschlichen Sinnesorgane war nach den denkwürdigen Untersuchungen Pasteurs¹⁾ über den verschiedenartigen Abbau von Enantiostereoisomeren durch Mikroorganismen fast zu erwarten und wurde 1886 zuerst beim Geschmackssinn festgestellt. Piutti²⁾ beobachtete, daß d-Asparagin ausgesprochen süß schmeckt, während das gewöhnliche l-Asparagin fast geschmacklos ist. Pasteur³⁾ suchte diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß der Geschmacksnerv chemisch als asymmetrische Verbindung zu betrachten sei. Über weitere Beispiele berichteten dann Menozzi und Appiani⁴⁾, nach denen l-Glutaminsäure im Gegensatz zum Antipoden nahezu ohne Geschmack ist, und E. Fischer und O. Warburg⁵⁾, die l-Leucin fade und schwach bitter, d-Leucin dagegen süß schmeckend fanden. Auf der anderen Seite sind indessen Fälle bekannt, z. B. Alanin⁶⁾ und Arabinose⁷⁾, wo die Stereoisomeren sich im Geschmack nicht zu unterscheiden scheinen. Über analoge Unterschiede auf dem Gebiete des Geruchssinnes wurde erst 1896 durch eine kurze Bemerkung von Tiemann und Schmidt⁸⁾, wonach aktive und racemische Terpenverbindungen durch verschiedenen Geruch ausgezeichnet sind, etwas bekannt⁹⁾. Vereinzelte spätere Beobachtungen am trans-Hexahydrophthalsäureester¹⁰⁾ und am Curcumin¹¹⁾ bedeuteten keinen wesentlichen Fortschritt, und ein systematisches Studium der Frage wurde erst in neuester Zeit durch v. Braun und seine Mitarbeiter¹²⁾ in Angriff genommen. v. Braun bereitete



2·6-Dimethyl-octanol-(8), 2·6-Dimethyl-octanal-(8), 2·6-Dimethyl-nonanol-(9) und [3-Methyl-cyclohexyl]-äthylenoxyd (s. Formel) synthetisch in je einer aktiven und einer inaktiven Form und stellte in allen Fällen Verschiedenheit des Geruchs der Stereoisomeren fest. Der verdienstliche Versuch v. Brauns, diese Frage an den verschiedensten Typen stark riechender Verbindungen zu studieren, hat trotzdem in praktischer Beziehung, wie mir scheint, keine klareren Ergebnisse gezeitigt als frühere Arbeiten gleicher Art, und es erscheint deshalb angebracht, die prinzipiellen Schwierigkeiten derartiger Untersuchungen etwas näher zu beleuchten. Wenn man bedenkt, daß z. B. im Fall des Methylcyclohexyläthylenoxyds die Ausgangsmaterialien der aktiven und der inaktiven Reihe (m-Kresol und Pulegon) völlig verschie-

den sind (auch in geruchlicher Beziehung), und daß mit ihnen Spuren von Verunreinigungen eingeschleppt werden können, für deren restlose Beseitigung sich kaum eine Garantie geben läßt¹³⁾, daß ferner die Zwischenprodukte der Darstellung fast ausnahmslos Flüssigkeiten sind, deren gänzlicher Reinigung ohnehin eine natürliche Grenze gesetzt ist, so wird man kaum erwarten, daß man schließlich zu völlig gleich riechenden Endprodukten gelangen könnte. Und in der Tat handelt es sich stets um die Konstatierung sehr geringfügiger Geruchsunterschiede, die mit Rücksicht auf die oben angeführten Fälle des Alanins und der Arabinose mit besonderer Vorsicht zu bewerten sind. Als experimentum crucis sollte man eine stark riechende Verbindung, bei der Stereoisomerie aus strukturellen Gründen unmöglich ist, aus verschiedenen und möglichst verschiedenen riechenden Ausgangsmaterialien synthetisch darstellen, ihre Reinigung etwa soweit treiben, wie dies in den Arbeiten von v. Braun geschehen ist, und nun auf geruchliche Differenz prüfen. Ich halte es für möglich, daß man in einem solchen Fall einen Unterschied in der Nuance feststellen könnte. Aus diesen Gründen bilden auch die Versuche v. Brauns noch keinen einwandfreien Beweis der Theorie, und es erscheint fraglich, ob er auf diesem Wege überhaupt zu erbringen sein wird. Verhältnismäßig am günstigsten liegt der Fall noch beim d- und l-Ester der trans-Hexahydrophthalsäure von Werner und Conrad, bei denen als Ausgangsmaterial ein und dieselbe trans-Hexahydrophthalsäure dient, so daß nicht zu befürchten ist, daß die Ursache der geruchlichen Differenz bereits im Ausgangsmaterial liegt. Die Versuche von Werner und Conrad verdienen deshalb eine Bestätigung. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß bei den von Tiemann und Schmidt sowie von Rupe und Wiederkehr untersuchten Beispielen die aktive Form, bei den Versuchen v. Brauns dagegen die inaktive Form sich als die intensiver riechende erwies. Eine Erklärung könnte darin gefunden werden, daß etwa im einen Fall die d-Form, im anderen die l-Form die intensiver riechende ist¹⁴⁾. Jedenfalls wird man aber bei weiterer Verfolgung der Frage des Zusammenhanges zwischen Geruch und molekularer Asymmetrie nicht mit einer allgemeinen qualitativen Beschreibung der Gerüche (wie „milder und feiner riechend“) auskommen, sondern sich für die genaue Analyse der sachkundigen Hilfe eines Physiologen bedienen müssen. Ich verweise hier auf die sorgfältigen und interessanten Versuche v. Skramliks¹⁵⁾, aus denen sich mit aller Deutlichkeit ergibt, wie zahlreiche Komponenten an der Erzeugung eines scheinbar einheitlichen Geruchseindrucks beteiligt sind. [A. 227.]

¹³⁾ Z. B. soll d-Limonen aus Kümmelöl und aus Tetra-bromid verschieden riechen (Godlewski, Roshanowitsch, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 31, 210; C. 1899, I, 1241).

¹⁴⁾ Handelte es sich nur um Unterschiede der Intensität, so würde das Resultat natürlich immer nur davon abhängen, ob man die d- oder die l-Form mit der dl-Form vergleicht.

¹⁵⁾ Naturwiss. 1924, 813.

Richtigstellung zu dem Aufsatz:

„Über die Diffusion von Gasgemischen durch Baumaterial“.

Von Dr. Thilenius u. Dr. Pohl.

„In den beiden Tabellen auf Seite 1067 sind die sechs dort vorkommenden Ungleichheitszeichen irrtümlich verkehrt gedruckt worden. Die entsprechenden Werte in den Tabellen sind nicht größer, sondern kleiner als die angegebenen Zahlenwerte. Dies ergibt sich auch aus der Zahlenfolge in den einzelnen Spalten.“

In dem Vortrag von Dr. v. Bruchhausen (gehalten im Bezirksverein Hessen am 20. 10., s. S. 1084) muß es statt Kupferlösungen richtig heißen: Pufferlösungen.

¹⁾ C. r. 46, 615 [1858]; 51, 298 [1860].

²⁾ B. 19, 1695; C. r. 103, 134 [1886].

³⁾ C. r. 103, 138 [1886].

⁴⁾ R. A. L. [5] 2 II, 421 [1893]; vgl. E. Fischer, B. 35, 2662 Anm. [1902].

⁵⁾ B. 38, 4005 [1905].

⁶⁾ E. Fischer, B. 39, 463 [1906].

⁷⁾ O. Ruff, B. 32, 555 [1899].

⁸⁾ B. 29, 694 [1896].

⁹⁾ Historisch für unser Gebiet interessant, aber vom heutigen Standpunkt kaum einwandfrei sind die Angaben von Chautard (Journ. de pharm. [3] 44, 13 [1863]) über gleichen Geruch von d- und l-Campher und von Plowman (Ar. 205, 242 [1874]) über verschiedenen Geruch der beiden Borneole.

¹⁰⁾ Werner u. Conrad, B. 32, 3052, 3502 [1899].

¹¹⁾ Rupe u. Wiederkehr, Helv. Chim. Acta 7, 669 [1924].

¹²⁾ v. Braun u. Kaiser, B. 56, 2268 [1923]; v. Braun u. Teuffert, B. 58, 2210 [1925].