

Aus dem Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität  
und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie München

## Struktur und Geschmack süßer und bitterer Verbindungen

Von H.-D. Belitz

Mit 2 Abbildungen und 9 Tabellen

(Eingegangen am 4. Juni 1973)

Die chemischen Sinne Geruch und Geschmack sind aus der Sicht des Lebensmittelchemikers von besonderem Interesse, da sie die Nahrungsaufnahme stimulieren und bei der Auswahl von Lebensmitteln für den Verzehr eine entscheidende Rolle spielen. Während eine Vielzahl von verschiedenartigen Geruchseindrücken bekannt ist, lassen sich Geschmackseindrücke auf die Grundempfindungen sauer, salzig, süß und bitter zurückführen.

Wie die sehr umfangreiche Literatur über Geschmacksstoffe zeigt, fehlt es nicht an Versuchen, die Geschmackseigenschaften von chemischen Verbindungen auf bestimmte Strukturelemente zurückzuführen. Das Auffinden solcher allgemeingültigen Regeln wird aber u. a. durch zwei Faktoren kompliziert: Erstens gehören insbesondere süß und bitter schmeckende Verbindungen den verschiedensten Stoffklassen an und es zeigt sich immer wieder, daß Regeln, die für eine Verbindungsklasse zutreffen, nicht ohne weiteres auf andere Klassen mit den gleichen Geschmackseigenschaften übertragbar sind. Zweitens ist über die Geschmacksrezeptoren der Zunge noch wenig bekannt, so daß alle entwickelten Vorstellungen zwangsläufig einseitig sind. Obwohl sich also eine zusammenhängende Theorie des Geschmacks noch nicht abzeichnet, sollen im folgenden einige erkennbare Beziehungen zwischen Struktur und süßem oder bitterem Geschmack an Hand einiger ausgewählter Beispiele kurz dargestellt werden.

### 1. Süße Verbindungen

Für Verbindungen mit süßem Geschmack haben *Shallenberger* und *Acree* (1, 2) als gemeinsames essentielles Strukturmerkmal ein Protonendonator/Protonenakzeptor-System (AH/B-System) postuliert, das bestimmte

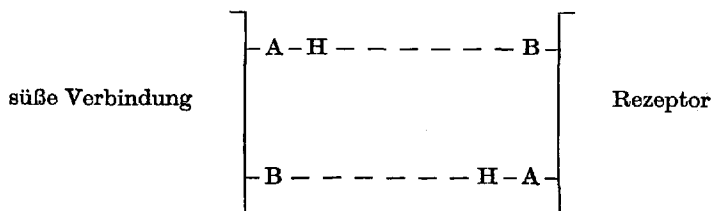


Abb. 1. Wechselwirkung einer süßen Verbindung mit dem Rezeptor (nach 2).

sterische Voraussetzungen erfüllen muß (Abstand der beiden Gruppen ca. 3 Å). Die Wechselwirkung des Geschmacksstoffes mit dem Rezeptor wird in der Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken mit einem komplementären System gesehen (Abb. 1).

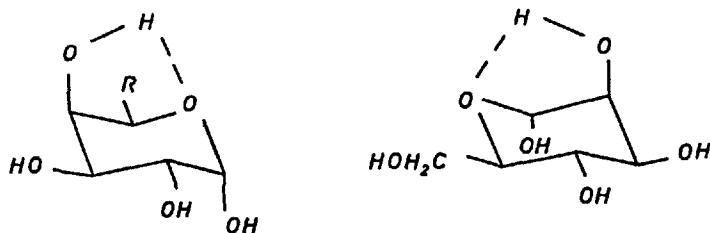
Die genannte strukturelle Voraussetzung wird von süßen Verbindungen verschiedener Stoffklassen erfüllt. Bei Zuckern und verwandten Verbindungen sind vizinale HO-Gruppen, die einen Winkel von 60° einschließen, als AH/B-System wirksam. Wie Tab. 1 zeigt, ist die Intensität des Geschmacks bei verschiedenen Zuckern sehr unterschiedlich und offensichtlich in starkem Maße vom Gesamtbau des Moleküls abhängig. So

Tab. 1. Süßwerte von Zuckern (nach 2)

Zucker	Süßwerte <sup>1)</sup> in Lösung	in Substanz
β-D-Fructose	100–175	180
Saccharose	100	100
α-D-Glucose	40–79	74
β-D-Glucose	< α-Anomeres	82
α-D-Galactose	27–67	32
β-D-Galactose		21
α-D-Mannose	59	32
β-D-Mannose	bitter	bitter
α-D-Lactose	16–38	16
β-D-Lactose	48	32

<sup>1)</sup> bezogen auf Saccharose = 100

werden z. B. die gegenüber Glucose stark abfallenden Süßwerte von Galactose bzw. Mannose mit der Ausbildung intramolekularer H-Brücken zwischen den axialen HO-Gruppen an C4 bzw. C2 und dem Ringsauerstoff erklärt (2, s. Abb. 2). Bemerkenswert sind die z. T. beträchtlichen Intensitätsunterschiede zwischen Anomeren. Bei β-D-Mannose liegt sogar ein Umschlag in der Geschmacksqualität gegenüber dem α-Anomeren von süß nach bitter vor.



( $R = \text{CH}_2\text{OH}$ )

Abb. 2. Intramolekulare H-Brücken bei α-D-Galactose und α-D-Mannose.

Unter den  $\alpha$ -Aminosäuren sind ebenfalls eine Reihe süßer Verbindungen anzutreffen (Tab. 2). Als AH/B-System fungiert bei diesen Verbindungen die  $\text{NH}_3^+/\text{COO}^-$ -Gruppierung. Die Geschmacksintensität ist von der Seitenkette abhängig und – im Vergleich zu Saccharose – bei D-Tryptophan beträchtlich hoch. Auffallend ist der Zusammenhang zwischen Geschmacksqualität und Konfiguration: Alle in Tab. 2 aufgeführten L-Aminosäuren mit größeren Seitenketten sind bitter, die entsprechenden D-Aminosäuren dagegen süß. Shallenberger et al. (3) sehen den Bau des Rezeptors für süße Stoffe als Ursache an, der anscheinend aus sterischen Gründen nur ein Enantiomeres binden kann. Der offensichtlich enge Zusammenhang zwischen der Stimulierung eines süßen und eines bitteren Geschmackseindrucks, der sich bei den enantiomeren  $\alpha$ -Aminosäuren zeigt, kommt auch bei einigen Peptiden zum Ausdruck. Mazur et al. (4) beobachteten intensiven süßen Geschmack (100–200fache Süßwerte bezogen auf Saccharose) bei Dipeptidestern vom Typ H-L-Asp-L-X- $\text{OCH}_3$  (Tab. 3). Durch systematische Prüfung einer größeren Zahl solcher Peptide konnten gewisse strukturelle Bedingungen für das Auftreten von süßem Geschmack aufgestellt werden:

1. Essentiell ist Asparaginsäure in der N-terminalen Position. Bei X = Phe wurden mit allen untersuchten anderen N-terminalen Aminosäuren bittere Peptidester erhalten. Aminogruppe und  $\beta$ -Carboxylgruppe von Asparaginsäure müssen unsubstituiert sein. Bindung des Asparaginsäurerestes über die  $\beta$ -Carboxylgruppe führt zu bitteren Produkten.

2. Der Rest X ist in Grenzen austauschbar. Intensiv süße Produkte treten mit X = Phe, Met und Tyr auf.

3. Die Estergruppe ist von Bedeutung, da weder H-Asp-Phe-OH noch H-Asp-Phe- $\text{NH}_2$  süß sind und die Geschmacksintensität bei H-Asp-Phe-OR in der Reihe R:  $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_3\text{H}_7$  abfällt.

4. Beide Aminosäurereste müssen L-Konfiguration haben.

Die Ergebnisse lassen vermuten, daß bei diesen Peptidestern mehr als zwei Gruppen an einer Wechselwirkung mit dem Rezeptor beteiligt sind.

Tab. 2. Geschmack von Aminosäuren (nach 18)

Aminosäure	Geschmack <sup>1)</sup> Qualität	Intensität <sup>2)</sup>
Glycin	süß	0,45 % (S)
L-Alanin	süß	0,54 % (S)
L-Leucin	bitter	0,011 % (C)
D-Leucin	süß	1,30 % (S)
L-Phenylalanin	bitter	0,069 % (C)
D-Phenylalanin	süß	2,20 % (S)
L-Tyrosin	bitter	0,017 % (C)
D-Tyrosin	süß	1,65 % (S)
L-Tryptophan	bitter	0,133 % (C)
D-Tryptophan	süß	11,00 % (S)

<sup>1)</sup> Getestet wurden 0,3%ige wäßrige Lösungen.

<sup>2)</sup> Angegeben sind die Konzentrationen isosüßer bzw. isobitterer Saccharose- (S) bzw. Coffein-Lösungen (C).

Tab. 3. Geschmack einiger Dipeptidester (nach 4)

Peptid <sup>1)</sup>	süß <sup>2)</sup>		bitter	neutral
	1	2		
H-Asp-Phe-OCH <sub>3</sub>		+		
H-Asp-Met-OCH <sub>3</sub>		+		
H-Asp-Tyr-OCH <sub>3</sub>	+			
H-Asp-Met-OCH <sub>3</sub>	+			
O				
H-Asp-X <sup>3)</sup> -OCH <sub>3</sub>			+	
H-Asp-Thr-OCH <sub>3</sub>				+
H-X <sup>4)</sup> -Phe-OCH <sub>3</sub>			+	
H-D-Asp-Phe-OCH <sub>3</sub>			+	
H-D-Asp-D-Phe-OCH <sub>3</sub>			+	
-Phe-OCH <sub>3</sub>			+	
H-Asp				

<sup>1)</sup> L-Aminosäuren, wenn nicht anders angegeben.

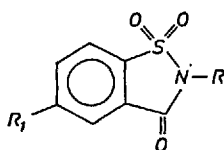
<sup>2)</sup> Getestet wurden 1%ige Lösungen, Spalte 1: 10 × Saccharose, Spalte 2: 100 × Saccharose.

<sup>3)</sup> X = Ala, Val.

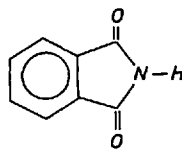
<sup>4)</sup> X = Gly, Ala, nor-Val, Val, nor-Leu, Leu, Ile, Phe, Tyr, Trp, Ser, Thr, Pro, His, Lys.

Etwas übersichtlicher sind die Verhältnisse beim *Saccharin* (I). Substitution an der Iminogruppe (II) und auch Ersatz von  $>SO_2$  durch  $>CO$  (III) löscht den Süßgeschmack. Daraus folgt, daß die  $>NH/>SO_2$ -Gruppierung als AH/B-System anzusehen ist (2). Substitutionen im Benzolkern (IV) führen in der Reihe  $R_1 = F, Cl, J$  zu einer zunehmenden Verstärkung der bitteren Geschmackskomponente, die auch beim Saccharin selbst im Untergrund vorhanden ist. Das Jodderivat ist rein bitter (2). Offensichtlich hat die Elektronendichte am AH/B-System großen Einfluß auf den Geschmack.

Verschiedene *Flavonoide* und daraus abgeleitete Verbindungen wurden von *Horowitz* und *Gentili* (5) eingehend auf ihre Geschmackseigenschaften untersucht. Während Flavanonneohesperidoside aus Zitrusarten (Neohesperidin, Naringin, Poncirin, Neoeriocitrin)



I, II, IV



III

I: R = H, R<sub>1</sub> = H, II: R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = H, IV: R = H, R<sub>1</sub> = F, Cl, J

intensiv bitter sind, haben die entsprechenden Dihydrochalkonneohesperidoside (V-VIII) starken süßen Geschmack (Tab. 4). Die Flavanonrutinoside

Tab. 4. Geschmack und relative Süßwerte von Dihydrochalkonneohesperidosiden (nach 5)

Formel	Dihydrochalkon von	Geschmack	Intensität <sup>1)</sup> (Mol/l)	Relativer Süßwert <sup>2)</sup>
V	Naringin	süß	$2 \times 10^{-4}$	1
VI	Neohesperidin	süß	$1 \times 10^{-5}$	20
VII	Neeriocitrin	schwach süß	—	—
VIII	Poncirin	schwach bitter	—	—
	Saccharin (Na-Salz)	süß	$2 \times 10^{-4}$	1

<sup>1)</sup> Konzentration isosüßer Lösungen.

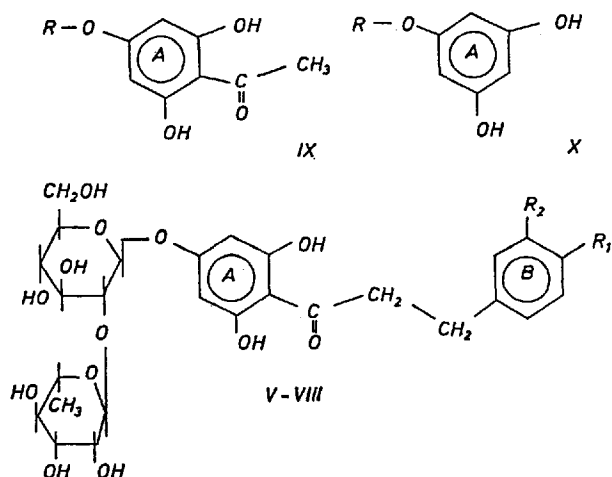
<sup>2)</sup> Bezogen auf Saccharin.

und auch die entsprechenden Dihydrochalkonrutinoside sind ohne Geschmack.

Durch Untersuchung verschiedener Derivate konnte gezeigt werden, daß für den süßen Geschmack der Dihydrochalkonneohesperidoside die HO-Gruppen an C3 und C4 des Glucoserestes und das Vorkommen mindestens einer freien HO-Gruppe im Ring B von Bedeutung sind. Poncirin-dihydrochalkon (VIII), das die letzte Bedingung nicht erfüllt, schmeckt schwach bitter.

Auch der Ring B selbst ist für den süßen Geschmack essentiell: Seine Entfernung führt zum bitteren Phloracetophenon-4'- $\beta$ -neohesperidosid (IX) bzw. zum neutral schmeckenden Phloroglucin- $\beta$ -neohesperidosid (X).

Ähnlich wie bei den süßen Dipeptidestern steht auch bei diesen Phenolglykosiden sehr wahrscheinlich eine Reihe von funktionellen Gruppen im Zusammenhang mit dem Auftreten eines bestimmten Geschmackseindrucks



V:  $R_1 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{H}$ , VI:  $R_1 = \text{OCH}_3$ ,  $R_2 = \text{OH}$ , VII:  $R_1, R_2 = \text{OH}$ , VIII:  $R_1 = \text{OCH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ , IX, X:  $R = \beta$ -Neohesperidosyl.

kes. Bei diesen komplizierteren Verbindungen zeigen sich die Grenzen des bestehend einfachen AH/B-Konzeptes von *Shallenberger* und *Acree*.

Zum Problem der Rezeptoren für süße Verbindungen liegen einige interessante experimentelle Ergebnisse vor. *Dastoli* und *Price* (14) erhielten aus Epithelextrakten von Rinderzunge durch Fällung mit Ammonsulfat eine Proteinfraction, die mit Zuckern komplexierte. Die nach der Gleichung von *Beidler* (15)

$$\frac{C}{R} = \frac{C}{R_M} + \frac{1}{KR_M}$$

(C: Konzentration des Geschmacksstoffes, R: Intensität der Geschmacksempfindung,  $R_M$ : Maximale Intensität der Geschmacksempfindung, K: Assoziationskonstante für den Geschmacksstoff: Rezeptor-Komplex)

ermittelten Gleichgewichtskonstanten der Zucker/Protein-Komplexe (Tab. 5) stimmten in der Größenordnung gut mit den Geschmacksschwellenwerten der Zucker überein.

Die weitere Reinigung der Proteinfraction (17) führte zu einem weitgehend einheitlichen Protein mit einem Molekulargewicht von ca. 150 000. Das Protein hat mit  $NAD^+$  als Cofaktor Glucosedehydrogenaseaktivität. Der ermittelte  $K_M$ -Wert stimmte gut mit dem  $1/K$ -Wert für Glucose überein (16). Es bleibt offen, ob es sich bei diesem „sweet-sensitive“ Protein tatsächlich um einen Rezeptor handelt und ob gegebenenfalls die beobachtete enzymatische Aktivität mit der Rezeptorfunktion zusammenhängt. *Nofre* und *Sabadie* (19) kamen bei der Überprüfung der angeführten Ergebnisse zu dem Schluß, daß eine unspezifische Wechselwirkung vorliegt.

## 2. Bittere Verbindungen

Aus der großen Zahl bekannter bitterer Verbindungen, die ebenso wie die süßen Verbindungen in die verschiedensten Stoffklassen einzuordnen sind, sollen auch nur einige Beispiele näher behandelt werden.

Eine Struktur-Geschmack-Relation von allgemeiner Gültigkeit ist bei bitteren Verbindungen noch schwerer abzuleiten als bei süßen Verbindungen. Jedoch sind innerhalb einzelner Verbindungsklassen entsprechende Zusammenhänge zu erkennen.

Auf den bitteren Geschmack bestimmter *Aminosäuren* und *Peptide* wurde bereits hingewiesen (vgl. Tab. 2 und 3). Aus zahlreichen Arbeiten

Tab. 5. Geschmacksschwellenwerte einiger Zucker und Gleichgewichtskonstanten der Zucker/Protein-Komplexe (nach 14, 16)

Zucker	$1/K$ (Mole)	Schwellenwert (Mole)
Fructose	$1 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-3}$
Saccharose	$1,2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$
Glucose	$3,7 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
Galactose	$1 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^{-3}$
Mannose	$3 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^{-3}$

Tab. 6. Peptide mit bitterem (+) und neutralem (—) Geschmack

Nr.	Peptid <sup>1)</sup>	Geschmack	Literatur
1	H—Phe—(Ile, Leu)—Gln—Gly—Val—OH	+	6
2	H—Arg—Leu—Leu—OH	+	6
3	H—Gly—Pro—Phe—Pro—Val—Ile—OH	+	7
4	H—Phe—Phe—Val—Ala—Pro—Phe—Pro— Glu—Val—Phe—Gly—Lys—OH	+	7
5	H—Phe—Ala—Leu—Pro—Glu—Tyr—Leu— Lys—OH	+	7
6	H—Arg—Gly—Pro—Pro—Phe—Ile—OH	+	8
7	H—Gly—Pro—Pro—Phe—Ile—Val—OH	+	8
8	H—Ser—Lys—Gly—Leu—OH	+	6
9	H—Glu—Asp—Ile—Ala—Met—Glu—Lys—OH	—	9
10	H—Ala—Ser—Phe—OH	—	9
11	H—Pro—Gly—Gly—Glu—OH	—	10

<sup>1)</sup> durchweg L-Aminosäuren

folgt, daß hier ein Zusammenhang zwischen Hydrophobität der Seitenketten und Auftreten bzw. Intensität des Bittergeschmacks besteht. Aus Tab. 6 folgt, daß vorzugsweise Peptide mit einer kumulierten Anordnung solcher Seitenketten in der Sequenz bitter sind. Es sind aber auch verschiedene Gegenbeispiele bekannt (vgl. z. B. Peptid Nr. 8 in Tab. 6, das als intensiv bitter beschrieben wird). Ney (9) hat eine Maßzahl für die mittlere Hydrophobität eines Peptides, den Q-Wert, eingeführt, der bei bekannter Aminosäurezusammensetzung berechnet werden kann und der in der Mehrzahl der untersuchten Fälle eine Voraussage über zu erwartende Bitterkeit gestattet.

Eingehende Untersuchungen über strukturelle Einflüsse auf die Bitterkeit einiger Dipeptide liegen von Matoba und Hata (11) vor (Tab. 7).

Die in der Tabelle aufgeführten Dipeptide haben Schwellenwerte, die fast durchweg um eine Zehnerpotenz niedriger sind als die der entspre-

Tab. 7. Bitterschwellenwerte einiger Dipeptide (nach 11)

Peptid <sup>1)</sup> (A—B)	Schwellenwerte (mM)					
	1 A+B	2 H—A— —B—OH	3 Ac—A— —B—OH	4 H—A— —B—OCH <sub>3</sub>	5 Ac—A—B— —OCH <sub>3</sub>	6 A—B
Leu—Leu	20	3,7	5	0,63	0,23	0,96
Leu—Phe	15	1,3	2,5	0,47	0,078	0,16
Phe—Leu	15	1,3	2,5	0,47	0,078	0,16
D-Phe—Leu	5 <sup>2)</sup>	1,3	2,5	0,47	0,078	0,16
Phe—Phe	7	0,63	1,3	0,16	0,078	

<sup>1)</sup> L-Aminosäuren, wenn nicht anders angegeben.

<sup>2)</sup> Süßer Geschmack.

Spalte 1: äquimolares Gemisch der Aminosäuren, 2: freies Peptid, 3: N-Acetylpeptid, 4: Peptidmethylester, 5: N-Acetylpeptidmethylester, 6: Diketopiperazin.

chenden äquimolaren Aminosäuregemische. Eine erhebliche Intensivierung des Bittergeschmacks ist durch Derivatisierung beider terminaler Gruppen zu erreichen. Die Veresterung der Carboxylgruppe allein ist nicht so wirksam und die Acylierung der Aminogruppe führt sogar zu einer Erhöhung des Schwellenwertes im Vergleich zum freien Peptid. Blockierung der Endgruppen durch Zyklisierung zum Diketopiperazin hat ebenfalls eine Verstärkung des Bittergeschmacks zur Folge. Die Konfiguration der Aminosäuren scheint bei den hier betrachteten bitteren Peptiden keine Rolle zu spielen: Das Aminosäuregemisch D-Phe + L-Leu ist süß, das Peptid H-D-Phe-L-Leu-OH aber ebenso bitter wie H-L-Phe-L-Leu-OH. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die süßen Peptidester vom Typ H-Asp-X-OCH<sub>3</sub> hingewiesen, bei denen L-Konfiguration beider Reste eine der Voraussetzungen für das Auftreten von süßem Geschmack war.

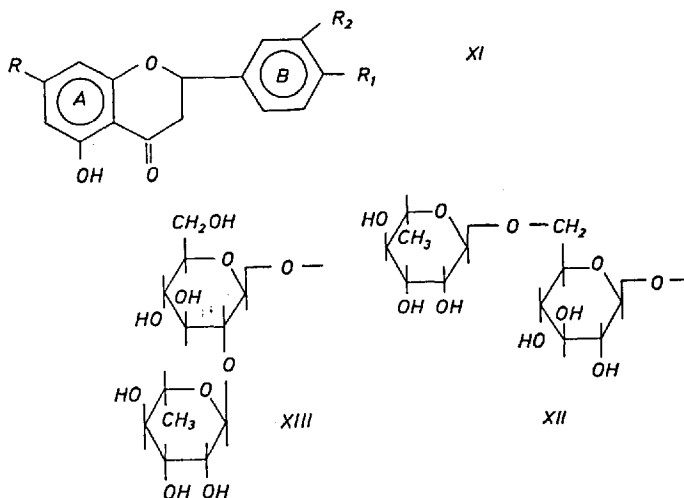
Über den Geschmack der bereits erwähnten Flavanonglykoside aus Zitrusarten informiert Tab. 8 (5). Alle aufgeführten Rutinoside sind ohne Geschmack, alle Hesperidoside sind bitter. Ihre auf Chinin bezogenen relativen Bitterwerte sind in Tab. 9 aufgeführt.

Bei der Modifizierung dieser Verbindungen fanden Horowitz und Gentili (5), daß die Entfernung größerer Fragmente und Änderungen an Sub-

Tab. 8. Flavanonglykoside (XI) aus Zitrusarten (nach 5)

R = Rutinosyl (XII)		R = Neohesperidosyl (XIII)		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Hesperidin	(-)	Neohesperidin	(+)	OCH <sub>3</sub>	OH
Naringeninrutinosid	(-)	Naringin	(+)	OH	H
Isosakuranetrutinosid	(-)	Poncirin	(+)	OCH <sub>3</sub>	H
Eriocitrin	(-)	Neoeiocitrin	(+)	OH	OH

(-) = neutraler Geschmack, (+) = bitterer Geschmack.



Tab. 9. Bittergeschmack von Flavanonhesperidosiden (nach 5)

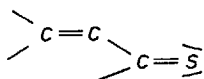
Verbindung	Konzentration isobitterer Lösungen (Mol/l)	Relative Bitterkeit (bezogen auf Chinin)
Neeriocitrin	$5 \times 10^{-4}$	2
Neohesperidin	$5 \times 10^{-4}$	2
Naringin	$5 \times 10^{-5}$	20
Poncirin	$5 \times 10^{-5}$	20
Chinin. 2 HCl.	$1 \times 10^{-5}$	100

stituenten lediglich quantitative Einflüsse auf den Geschmack haben, während eine Überführung in andere Flavanoidtypen zu Änderungen der Geschmacksqualität führt.

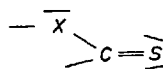
Zunächst zeigte sich, daß auch alle Flavanon-7- $\beta$ -glucoside bitter sind. Einführung des  $\alpha$ -L-Rhamnosylrestes an der C2-HO-Gruppe der Glukose (Neohesperidoside) erhält oder verstärkt die Bitterkeit, Einführung an der C6-HO-Gruppe (Rutinoside) löscht die Bitterkeit. Entfernung des B-Ringes führt zum bitteren IX, bzw. zum neutral schmeckenden X. Die Keto-funktion ist demnach für den Bittergeschmack von Bedeutung. Die Oxidation zu den planaren, hochkonjugierten Flavonen löscht den Bittergeschmack, während Öffnung des Pyranringes zu den bereits besprochenen süßen Chalkonen bzw. Dihydrochalkonen (V-VII) führt.

Auch bei dieser Verbindungsklasse wird wieder deutlich, daß an der Auslösung eines Geschmackseindrucks verschiedene Strukturelemente in bestimmten sterischen Anordnungen beteiligt sind. Das zeigt sich nicht nur bei den angeführten Modifizierungen der Flavanonglykoside, sondern auch bei einer Gegenüberstellung des Geschmacks der Zuckerkomponenten und der Aglykone einerseits und der Glykoside andererseits: Die Neohesperidose selbst ist leicht süß, die Rutinose und auch die Aglykone sind ohne Geschmack, letztere wahrscheinlich infolge ihrer geringen Löslichkeit.

Systematische Untersuchungen über den Bittergeschmack von *Thiocarbonylverbindungen* liegen von Mayer und Wittig (12) vor. Bei der Testung von ca. 200 Verbindungen fanden die Autoren als strukturelle Voraussetzung für das Auftreten von Bittergeschmack die Anwesenheit einer freien oder auch S-alkylierten Thiocarbonylgruppe in Nachbarschaft zu einem  $\pi$ -Elektronensystem (XIV, XV). Die Thiocarbonylfunktion darf sterisch nicht abgeschirmt sein.



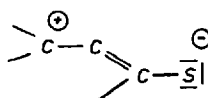
XIV



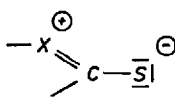
XV (X = O, S, Se, NR)

Die Elektronendichte am Schwefel ist von Einfluß auf die Intensität des Geschmacks: Elektronendonatoren wirken verstärkend, Akzeptoren abschwächend. Alle diese Faktoren deuten darauf hin, daß bipolare Struk-

turen (XVI, XVII) bei der Wirkung dieser Verbindungen als Bitterstoffe eine Rolle spielen.

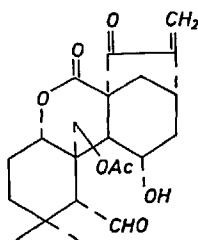


XVI

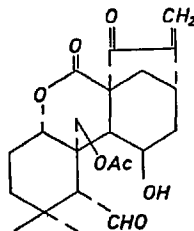


XVII

Bei Untersuchungen über *Diterpene* von *Isodon*-Arten fanden Kubota und Kubo (13) eine einfache Regel, die eine Einteilung in Verbindungen mit bitterem Geschmack und in Verbindungen ohne Geschmack erlaubte. Als „strukturelle Einheit“ für Bittergeschmack wird ein AH/B-System angesehen, bei dem die Distanz der beiden Gruppen ca. 1,5 Å beträgt und somit – im Gegensatz zu dem von Shallenberger und Acree für süße Verbindungen geforderten AH/B-System – die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke erlaubt. Die Autoren führen zahlreiche Diterpene an, die dieser Regel gehorchen, z. B. das Isodonol (XVIII) und das stereoisomere Trichodonin (XIX). Beide Verbindungen besitzen eine –OH/CHO-Gruppierung als AH/B-System. Bei dem bitteren XVIII mit  $\alpha$ -ständiger HO-Gruppe beträgt der Abstand zur Carbonylgruppe ca. 1 Å, bei dem geschmacklich neutralen XIX mit  $\beta$ -ständiger HO-Gruppe beträgt die Distanz ca. 3 Å.



XVIII



XIX

Kubota und Kubo vermuten, daß die Wechselwirkung mit einem Rezeptor wie bei süßen Stoffen über zwei H-Brücken erfolgt. Das Donor-Akzeptor-System des Bitterstoffrezeptors müßte dann stark genug sein, die intramolekulare H-Brücke des Geschmacksstoffes aufzubrechen.

Kurihara (20) berichtet über eine Hemmung der Phosphodiesterase für zyklische 3',5'-Nukleotide aus Homogenaten der Geschmackspapillen der Rinderzunge durch eine Reihe bitterer Verbindungen (Papaverin, Naringin, Pikrinsäure, Brucin, Chinin, Strychnin, Theophyllin, Coffein, Theobromin). Das Ausmaß der Hemmung ist nicht durchweg parallel den Geschmacksschwellenwerten, da die Schwellenwerte offensichtlich primär durch das Eindringvermögen der Geschmacksstoffe in die Lipidmembran der Papillen bestimmt wird. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der Hemmung der Diesterase und der Auslösung eines Geschmackseindrucks.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bei einer Reihe von Verbindungsklassen bereits detailliertere Vorstellungen über strukturelle Voraussetzungen

für süße oder bittere Geschmackseigenschaften vorhanden sind. Auffallend ist der mit geringen strukturellen Veränderungen häufig verbundene Umschlag dieser beiden Geschmacksqualitäten, der auf verwandte Rezeptionsmechanismen schließen läßt. Die Entwicklung einer allgemein anwendbaren Theorie des Geschmacks dürfte entscheidend von weitergehenden Kenntnissen über die Struktur der Rezeptoren abhängen.

#### Literatur

1. Shallenberger, R. S. and T. E. Acree, *Nature* **216**, 480 (1967). – 2. Shallenberger, R. S. and T. E. Acree, *Chemical Structure of Compounds and Their Sweet and Bitter Taste*. In: Beidler, L. M. (Ed.): *Handbook of Sensory Physiology IV*, Part 2, p. 221 ff. (Berlin 1971). – 3. Shallenberger, R. S., T. E. Acree and C. Y. Lee, *Nature* **221**, 555 (1969). – 4. Mazur, R. H., J. M. Schlatter and A. H. Goldkamp, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 2684 (1969). – 5. Horowitz, R. M. and B. Gentili, *J. Agric. Food Chem.* **17**, 696 (1969). – 6. Fujimaki, M. and M. J. Yamashita, *Food Sci.* **35**, 215 (1970). – 7. Matoba, T., R. Mayashi and T. Mata, *Agr. Biol. Chem.* **34**, 1235 (1970). – 8. Miniamura, N. and Y. Matsumura, *Agr. Biol. Chem.* **36**, 588 (1972). – 9. Ney, H. H., *Z. Lebensm.-Unters. u. Forschg.* **147**, 64 (1971). – 10. Kirimura, J., A. Shimizu and A. Kimizuka, *J. Agric. Food Chem.* **17**, 689 (1969). – 11. Matoba, T. and T. Hata, *Agr. Biol. Chem.* **36**, 1423 (1972). – 12. Mayer, R. and F. Wittig, *Z. Chem.* **12**, 91 (1972). – 13. Kubota, T. and I. Kubo, *Nature* **223**, 97 (1969). – 14. Dastoli, F. R. and S. Price, *Science* **154**, 905 (1966). – 15. Beidler, L. M., *J. Gen. Physiol.* **38**, 133 (1954). – 16. Price, S., *J. Agric. Food Chem.* **17**, 109 (1969). – 17. Dastoli, F. R., D. V. Lopiekes and S. Price, *Biochemistry* **7**, 1160 (1968). – 18. Solms, J., L. Vuataz and R. H. Egli, *Experientia* **21**, 692 (1965). – 19. Nofre, C. and J. Sabadie, *C. R. Acad. Sci. Ser. D.* **274**, 2913 (1972). – 20. Kurihara, K., *FEBS Letters* **27**, 279 (1972).

#### Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. H.-D. Belitz, Institut für Lebensmittelchemie  
Techn. Universität München, 8000 München 2, Lothstraße 17