

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie
Garching bei München

**Korrelation von Geruchswirksamkeit und chemischer
Struktur in homologen Reihen unverzweigter und
methylverzweigter Allylketone und Allylalkohole**

Daniel Sebastian Börger

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Prüfer der Disseration:

1. Univ.-Prof. Dr. P. Schieberle
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. mult. A. Hofstetter, em.
Ludwig-Maximilians-Universität München

Die Dissertation wurde am 12.06.2008 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 27.08.2008 angenommen.

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von August 2000 bis November 2003 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Peter Schieberle an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in Garching bei München durchgeführt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Peter Schieberle danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themas, die vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen, seinem meiner Arbeit entgegengebrachten Interesse und besonders für die Möglichkeit, frei und ergebnisoffen forschen zu können.

Frau Dr. Andrea Büttner danke ich für ihre engagierte und kompetente Mitbetreuung sowie für ihre Unterstützung und wertvollen Anregungen.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Alfons Hofstetter für seine freundliche Bereitschaft, mein Promotionsverfahren zu unterstützen.

Bei allen Mitarbeitern der Forschungsanstalt und des Instituts möchte ich mich für das angenehme und fruchtbare Arbeitsklima sowie für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Jörg Stein für seine uneingeschränkte Hilfsbereitschaft und seine unzähligen Ratschläge und Tipps in allen Lebenslagen.

Für ein ausgezeichnetes Arbeitsklima und die kollegiale Zusammenarbeit im Labor 63305 danke ich besonders Petra Bail, Jörg Stein, Dr. Michael Czerny und Dr. Andrea Büttner.

Julius Schönauer und Ines Otte danke ich für ihr Engagement bei der Aufnahme zahlloser Massenspektren.

Dr. Luca Turin gilt mein Dank für seine freundschaftliche Hilfe bei der Einführung in seine Theorie und Berechnungsalgorithmen.

Dr. Matthias Reihmann und Dr. Oliver Heun möchte ich für ihre Anregungen und Tipps bei analytischen, computerbezogenen und quantenmechanischen Fragen herzlich danken.

Weiterhin bedanke ich mich bei meinen Eltern, Dres. Margret und Helwig Börger, die mir meine Ausbildung ermöglichten und auf deren Unterstützung ich jederzeit bauen konnte. Ebenfalls bedanke ich mich bei meiner Schwester Saskia Börger.

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau Daniela, die stets Verständnis für meine zeitaufwendige Arbeit zeigte und mich in guten wie in schlechten Tagen mit voller Kraft und Liebe unterstützt hat.

Allen, die ich nicht namentlich aufgeführt habe, sei ebenfalls gedankt für die rege Anteilnahme und freundliche Unterstützung, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

„An einer Theorie ist es wahrhaftig nicht ihr
geringster Reiz, daß sie widerlegbar ist:
gerade damit zieht sie feinere Köpfe an.“
(Friedrich Nietzsche)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Der Geruchssinn.....	1
1.2	Die Geruchsrezeptoren	3
1.3	Aromastoffe	9
1.4	Gemeinsamkeiten und Unterschiede verschiedener Detektionssysteme	10
1.5	Die Eigenheiten des Geruchssinnes.....	12
1.6	Theorien über den primären Mechanismus der Geruchswahrnehmung	14
1.6.1	Die sterischen Theorien.....	14
1.6.2	Die Schwingungs-Theorien	19
1.7	Die potenzielle Rolle von Zink für den Geruchssinn	23
1.8	Systematischer Ansatz zur Studie von Struktur-Wirkungs- Beziehungen	25
1.9	Offenkettige Ketoverbindungen in Lebensmitteln	26
1.10	Aufgabenstellung.....	29
2	Ergebnisse	30
2.1	Nomenklatur	30
2.2	Strukturvariationen	31
2.3	Synthesewege	35
2.4	Validierung der Synthesewege	36
2.4.1	Reaktionen des Grignard-Typs.....	36
2.4.1.1	Oct-(E)2-en-4-ol.....	37
2.4.1.2	Oct-2-in-4-ol	41
2.4.2	(Z)-selektive Hydrierungen an Lindlar-Katalysator.....	43
2.4.3	Oxidationen mit Dess-Martin-Periodinane	47
2.5	Kettenverlängerung	50
2.5.1	Ketone	51
2.5.2	Diskussion	55
2.5.3	Alkohole.....	57
2.5.4	Diskussion	60
2.6	Verschiebung des vinylogenen Strukturelements.....	62
2.6.1	Ketone	62
2.6.2	Diskussion	67

Inhaltsverzeichnis

2.6.3	Alkohole.....	68
2.6.4	Diskussion	71
2.7	Effekt der Einführung einer Methylverzweigung	72
2.7.1	Ketone	72
2.7.2	Diskussion	76
2.7.3	Alkohole.....	76
2.7.4	Diskussion	80
2.8	Effekt der (E)-/(Z)- Isomerisierung.....	81
2.8.1	Ketone	81
2.8.2	Diskussion	85
2.8.3	Alkohole.....	85
2.8.4	Diskussion	88
2.9	Effekt der Dehydrierung von Doppel- zu Dreifachbindungen.....	89
2.9.1	Ketone	89
2.9.2	Diskussion	92
2.9.3	Alkohole.....	93
2.9.4	Diskussion	97
2.10	Effekt der Reduzierung von Ketonen zu Alkoholen	98
2.10.1	Diskussion	104
2.11	Massenspektroskopie.....	106
2.11.1	(E)- und (Z)-Alkohole	106
2.11.2	(E)- und (Z)-Ketone	110
2.11.3	Alkohole.....	114
2.11.4	Ketone	119
2.12	Retentionsindizes	126
2.13	Theoretische Untersuchungen zu Struktur-Wirkungs-Beziehungen ...	130
2.13.1	Berechnungen zur Vorhersage von Geruchsqualitäten	130
2.13.2	Diskussion	136
2.13.3	Berechnungen zur Vorhersage von Geruchsschwellen.....	138
2.13.4	Referenzverbindungen und Skala	143
2.13.5	Faustregel zur Abschätzung von Geruchsschwellen in Luft.....	148
2.13.6	Diskussion	156
2.14	Theorie über den Mechanismus des Geruchssinnes.....	162
3	Experimenteller Teil.....	166

Inhaltsverzeichnis

3.1	Chemikalien.....	166
3.1.1	Referenzaromastoffe	166
3.1.2	Reagenzien	166
3.2	Synthesen	169
3.2.1	Absolutieren von Diethylether.....	169
3.2.2	Darstellung von Dess-Martin-Periodinan	169
3.2.2.1	Darstellung von 1-Hydroxy-1,2-benziodoxol-3(1H)-one-1-oxid.....	169
3.2.2.2	Darstellung von 1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2- benziodoxol-3(1H)-on	170
3.2.3	Synthese der unverzweigten (E)-Allylalkohole	170
3.2.4	Synthese der verzweigten und unverzweigten Alkinole.....	173
3.2.5	Darstellung der methylverzweigten (E)-Allylalkohole.....	174
3.2.6	Stereoselektive (Z)-Hydrierung mit Lindlar-Katalysator	176
3.2.7	Oxidationen mit Dess-Martin-Periodinane	177
3.3	Chromatographische Methoden	181
3.3.1	Kapillargaschromatographische Olfaktometrie	181
3.3.2	Aromaverdünnungsanalyse (AVA)	181
3.3.3	Bestimmung der Retentionsindizes	182
3.4	Chromatographische Bedingungen	182
3.4.1	Kapillargaschromatographie (HRGC).....	182
3.5	Spektroskopische Methoden	184
3.5.1	HRGC/Massenspektrometrie.....	184
3.5.2	Kernresonanzspektroskopie	184
3.6	Sensorische Methoden.....	185
3.6.1	Bestimmung der Geruchsqualitätsschwelle in Luft	185
3.7	Modellrechnungen.....	186
3.7.1	Berechnung der Molekülorbitale, Molekülschwingungen und LogP- Werte.....	186
3.7.2	Berechnung theoretischer Elektronentunnelspektren.....	187
3.7.3	Eigenvalue-Methode.....	187
4	Zusammenfassung.....	189
5	Anhang.....	194
5.1	Überblick der synthetisierten Verbindungen	194
5.2	Strukturvariationen – Tabellen und Diagramme	222

Inhaltsverzeichnis

5.2.1	Effekt der Kettenverlängerung.....	222
5.2.1.1	Ketone.....	222
5.2.1.2	Alkohole.....	224
5.2.2	Verschiebung des vinylogenen Strukturelements.....	227
5.2.2.1	Ketone.....	227
5.2.2.2	Alkohole.....	228
5.3	Kernresonanzspektren.....	230
5.4	Massenspektroskopische Daten im Electron Ionization-Modus.....	232
5.4.1	(EI)-Massenspektren der unverzweigten homologen (E)-Allylalkohole.....	232
5.4.2	(EI)-Massenspektren der unverzweigten homologen (E)-Allylketone.....	254
5.4.3	(EI)-Massenspektren der unverzweigten C ₈ -Verbindungen.....	275
5.4.3.1	(EI)-Massenspektren der acetylenischen C ₈ -Verbindungen.....	275
5.4.3.2	(EI)-Massenspektren der C ₈ -(Z)-Allylalkohole.....	278
5.4.3.3	(EI)-Massenspektren der C ₈ -(Z)-Allylketone.....	281
5.4.3.4	(EI)-Massenspektren von 1-Octin-3-ol und 1-Octin-3-on.....	283
5.4.4	(EI)-Massenspektren der methylverzweigten (E)-Allylalkohole.....	284
5.4.5	(EI)-Massenspektren der methylverzweigten (E)-Allylketone.....	291
5.4.6	(EI)-Massenspektren der 5-Methyl-verzweigten Alk-2-in-4-ole, Alk-2-in- 4-one, (Z)2-Alken-4-ole und (Z)2-Alken-4-one.....	297
5.4.6.1	(EI)-Massenspektren der 5-Methyl-alk-2-in-4-ole.....	297
5.4.6.2	(EI)-Massenspektren der 5-Methyl-alk-2-in-4-one.....	300
5.4.6.3	(EI)-Massenspektren der 5-Methyl-alk-(Z)2-en-4-ole.....	303
5.4.6.4	(EI)-Massenspektren der 5-Methyl-alk-(Z)2-en-4-one.....	306
5.4.7	Alle (EI)-Massenspektren in tabellarischer Übersicht.....	309
5.5	Massenspektroskopische Daten im Chemical Ionization-Modus.....	317
5.5.1	(CI)-Massenspektren der unverzweigten homologen (E)-Allylalkohole.....	317
5.5.2	(CI)-Massenspektren der unverzweigten homologen (E)-Allylketone.....	336
5.5.3	Alle (CI)-Massenspektren in tabellarischer Übersicht.....	355
5.6	Geruchsschwellen und Geruchsqualitäten.....	359
5.6.1	Ketone.....	359
5.6.2	Alkohole.....	362
6	Literatur.....	366

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vorgang des Riechens in schematischer Ansicht [aus: Ohloff, G. (1990) Riechstoffe und Geruchssinn. Berlin, Springer Verlag.].....	2
Abbildung 2: Komponenten des olfaktorischen Nervensystems [aus: Ohloff, G. (1990). Riechstoffe und Geruchssinn. Berlin, Springer Verlag.].....	3
Abbildung 3: Schematische Darstellung eines 7-Helix-Transmembran-Rezeptors in der Zellmembran [aus: Stryer, L. (1994). Biochemie, Oxford: Spektrum Akad. Verlag.].....	4
Abbildung 4: G-Protein vermittelte Zellantwort beim Binden eines Aromastoffes [aus: http://de.wikipedia.org/wiki/G-Protein-gekoppelter_Rezeptor]	5
Abbildung 5: Transformation von Geruchsinformationen im Nervensystem in schematischer Darstellung [aus: Zou, Z., Horowitz, L.F., Montmayeur, J.P., Snapper, S., Buck, L.B. (2001). "Genetic tracing reveals a stereotyped sensory map in the olfactory cortex." <u>Nature</u> 414(6860): 173-179.].....	6
Abbildung 6: Erkennungsprofil von 14 olfaktorischen Neuronen [aus: Malnic, B., Hirono, J., Sato, T., Buck L.B. (1999). "Combinatorial receptor codes for odors." <u>Cell</u> 96(5): 713-723.].....	8
Abbildung 7: Aromastoffe mit unterschiedlichen Strukturen und ähnlichen Geruchsqualitäten.....	13
Abbildung 8: Aromastoffe mit ähnlichen Strukturen und unterschiedlichen Geruchsqualitäten.....	13
Abbildung 9: Schematische Darstellung der Odotop-Theorie [aus: Malnic, B., Hirono, J., Sato, T., Buck L.B. (1999). "Combinatorial receptor codes for odors." <u>Cell</u> 96(5): 713-723.].....	15
Abbildung 10: Überlagerte Molekülstrukturen homologer unverzweigter Allylalkohole in einem dreidimensionalen Probegitter.....	18
Abbildung 11: Prinzip der Detektion von Aromastoffen mittels unelastischer Elektronentunnelspektroskopie (IETS) [nach: Turin, L., Yoshii, F., Structure-odor relations: a modern perspective. http://www.flexitral.com/research/review_final.pdf]	21
Abbildung 12: Vergleich der IETS-Spektren (MNDO-Hamiltonian) von 4 Pyrazinen mit erdiger Geruchsqualität (eigene Darstellung)	22

Inhaltsverzeichnis

Abbildung 13: Syntheschema zur Darstellung von Oct-(E)2-en-4-ol.....	37
Abbildung 14: ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl ₃) von Oct-(E)2-en-4-ol.....	38
Abbildung 15: Signalmuster des Methin-Protons H-8 mit der vicinalen Kopplungskonstante ³ J(H8-H9)	39
Abbildung 16: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)2-en-4-ol	40
Abbildung 17: Syntheschema zur Darstellung von Oct-2-in-4-ol.....	41
Abbildung 18: ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl ₃) von Oct-2-in-4-ol.....	42
Abbildung 19: MS(EI)-Spektrum von Oct-2-in-4-ol	43
Abbildung 20: Syntheschema zur Darstellung von Oct-(Z)2-en-4-ol.....	44
Abbildung 21: ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl ₃) von Oct-(Z)2-en-4-ol	45
Abbildung 22: Signalmuster des Methin-Protons H7 mit der vicinalen Kopplungskonstante ³ J(H7-H8)	46
Abbildung 23: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)2-en-4-ol.....	47
Abbildung 24: Syntheschema zur Darstellung von Oct-(E)5-en-7-on	47
Abbildung 25: ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl ₃) von Oct-(E)5-en-7-on.....	48
Abbildung 26: Konjugativer Effekt des π-Systems von Oct-(E)5-en-7-on	49
Abbildung 27: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)5-en-7-on	50
Abbildung 28: Fragmentierungsbeispiel von Oct-(E)5-en-7-on.....	50
Abbildung 29: MS/EI-Spektrum Oct-(E)2-en-4-ol.....	107
Abbildung 30: MS/EI-Spektrum Oct-(Z)2-en-4-ol.....	107
Abbildung 31: MS/EI-Spektrum Oct-(E)4-en-6-ol.....	108
Abbildung 32: MS/EI-Spektrum Oct-(Z)4-en-6-ol.....	108
Abbildung 33: MS/EI-Spektrum Oct-(E)5-en-7-ol.....	109
Abbildung 34: MS/EI-Spektrum Oct-(Z)5-en-7-ol.....	109
Abbildung 35: MS/EI-Spektrum Oct-(E)2-en-4-on	111
Abbildung 36: MS/EI-Spektrum Oct-(Z)2-en-4-on.....	111
Abbildung 37: MS/EI-Spektrum Oct-(E)4-en-6-on	112
Abbildung 38: MS/EI-Spektrum Oct-(Z)5-en-7-on.....	112
Abbildung 39: MS/EI-Spektrum Oct-(E)5-en-7-on	113
Abbildung 40: MS/EI-Spektrum Oct-(Z)5-en-7-on.....	113
Abbildung 41: Fragmentierungsreaktion von Oct-2-en-4-ol	115
Abbildung 42: Fragmentierungsreaktion von Oct-3-en-5-ol	115
Abbildung 43: Fragmentierungsreaktion von Oct-4-en-6-ol	115
Abbildung 44: Fragmentierungsreaktion von Oct-5-en-7-ol	115

Inhaltsverzeichnis

Abbildung 45: MS/EI-Spektrum von (E)2-Octen-4-ol	116
Abbildung 46: MS/EI-Spektrum von (E)3-Octen-5-ol	116
Abbildung 47: MS/EI-Spektrum von (E)4-Octen-6-ol	117
Abbildung 48: MS/EI-Spektrum von (E)5-Octen-7-ol	117
Abbildung 49: Strukturelle Verwandtschaft der beiden Octenol-Paare	118
Abbildung 50: Schema der α -Spaltung	119
Abbildung 51: Schema der McLafferty-Umlagerung	119
Abbildung 52: MS/EI-Spektrum von (E)2-Decen-4-on	120
Abbildung 53: MS/EI-Spektrum von (E)3-Decen-5-on	120
Abbildung 54: MS/EI-Spektrum von (E)4-Decen-6-on	121
Abbildung 55: MS/EI-Spektrum von (E)5-Decen-7-on	121
Abbildung 56: MS/EI-Spektrum von (E)6-Decen-8-on	122
Abbildung 57: MS/EI-Spektrum von (E)7-Decen-9-on	122
Abbildung 58: MS/EI-Spektrum von 4-Methyl-1-nonen-3-on	123
Abbildung 59: MS/EI-Spektrum von 5-Methyl-(E)2-nonen-4-on	123
Abbildung 60: Ausrichtung verschiedener Allylalkohole in einem dreidimensionalen Punktgitter	131
Abbildung 61: Vergleich theoretischer Elektronentunnelspektren	132
Abbildung 62: Vergleich der theoretischen Elektronentunnelspektren (DFT-6-31G*)	133
Abbildung 63: Vergleich der mittels MNDO und DFT (6-31G*) errechneten theoretischen Elektronentunnelspektren von 1-Octen-3-on	134
Abbildung 64: Vergleich der mittels MNDO und DFT (6-31G*) errechneten theoretischen Elektronentunnelspektren von (E)2-Octen-4-on	135
Abbildung 65: Vergleich der mittels MNDO und DFT (6-31G*) errechneten theoretischen Elektronentunnelspektren von 4-Methylhept-1-en-3-on	135
Abbildung 66: Vergleich zwischen gemessenen und vorhergesagten molaren Schwellen der unverzweigten Allylalkohole und Allylketone mit Hilfe der EVA-Methode	139
Abbildung 67: Energieminimierte Strukturen von 1-Octen-3-on, Oct-(E)2-en-4-on und 4-Methylhept-1-en-3-on	140
Abbildung 68: Geometrien der HOMOs von 1-Octen-3-on, (E)2-Octen-4-on und 4-Methylhept-1-en-3-on	141

Inhaltsverzeichnis

Abbildung 69: (1S,11S,12R,14R)-12,14-Dimethyl-13-oxa-bicyclo[9.3.1]pentadecan, HOMO-Qualität „1“	144
Abbildung 70: (E)4-Hepten-6-ol, HOMO-Qualität „1,5“	145
Abbildung 71: (E)2-Hepten-4-on, HOMO-Qualität „2“	145
Abbildung 72: 1-Octen-3-on, HOMO-Qualität „4“	146
Abbildung 73: 3-(Methylthio)propanal, HOMO-Qualität „5“	147
Abbildung 74: Vergleich zwischen gemessenen und errechneten Geruchsschwellen	154
Abbildung 75: Kalottenmodell von 4-Methylhept-1-en-3-on (MNDO).....	160
Abbildung 76: Kalottenmodell und HOMO von 1-Octen-3-on (MNDO).....	160
Abbildung 77: Vergleich der HOMO-Geometrien von 5-Methyl-alk-2-in-4-olen und 5-Methyl-alk-2-in-4-onen.....	161
Abbildung 78: Schematische Darstellung der Bindung von 1-Octen-3-on an Zink im Geruchsrezeptor	163
Abbildung 79: Schematische Darstellung der Bindung von (E)2-Octen-4-on an Zink im Geruchsrezeptor	163
Abbildung 80: Schematische Darstellung der Bindung von 4-Methyl-hept-1-en-3-on an Zink im Geruchsrezeptor.....	164
Abbildung 81: Syntheschema zur Darstellung von Dess-Martin-Periodinane	169
Abbildung 82: Syntheschema der unverzweigten (E)-Allylalkohole	170
Abbildung 83: Syntheschema zur Darstellung der methylverzweigten und unverzweigten Alkinole	173
Abbildung 84: Syntheschema zur Darstellung der methylverzweigten (E)- Allylalkohole.....	174
Abbildung 85: Syntheschema zur stereoselektiven (Z)-Hydrierung	176
Abbildung 86: Syntheschema zur Darstellung der unverzweigten Allylketone.....	177
Abbildung 87: Syntheschema zur Darstellung der verzweigten Allylketone.....	177
Abbildung 88: MS(EI)-Spektrum von Pent-1-en-3-ol	232
Abbildung 89: MS(EI)-Spektrum von Pent-(E)2-en-4-ol.....	233
Abbildung 90: MS(EI)-Spektrum von Hex-1-en-3-ol	233
Abbildung 91: MS(EI)-Spektrum von Hex-(E)2-en-4-ol.....	234
Abbildung 92: MS(EI)-Spektrum von Hex-(E)3-en-5-ol.....	234
Abbildung 93: MS(EI)-Spektrum von Hept-1-en-3-ol	235
Abbildung 94: MS(EI)-Spektrum von Hept-(E)2-en-4-ol	235

Inhaltsverzeichnis

Abbildung 95: MS(EI)-Spektrum von Hept-(E)3-en-5-ol	236
Abbildung 96: MS(EI)-Spektrum von Hept-(E)4-en-6-ol	236
Abbildung 97: MS(EI)-Spektrum von Oct-1-en-3-ol	237
Abbildung 98: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)2-en-4-ol	237
Abbildung 99: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)3-en-5-ol	238
Abbildung 100: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)4-en-6-ol	238
Abbildung 101: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)5-en-7-ol	239
Abbildung 102: MS(EI)-Spektrum von Non-1-en-3-ol	239
Abbildung 103: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)2-en-4-ol	240
Abbildung 104: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)3-en-5-ol	240
Abbildung 105: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)4-en-6-ol	241
Abbildung 106: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)5-en-7-ol	241
Abbildung 107: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)6-en-8-ol	242
Abbildung 108: MS(EI)-Spektrum von Dec-1-en-3-ol	242
Abbildung 109: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)2-en-4-ol.....	243
Abbildung 110: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)3-en-5-ol.....	243
Abbildung 111: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)4-en-6-ol.....	244
Abbildung 112: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)5-en-7-ol.....	244
Abbildung 113: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)6-en-8-ol.....	245
Abbildung 114: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)7-en-9-ol.....	245
Abbildung 115: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)2-en-4-ol.....	246
Abbildung 116: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)3-en-5-ol.....	246
Abbildung 117: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)4-en-6-ol.....	247
Abbildung 118: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)5-en-7-ol.....	247
Abbildung 119: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)6-en-8-ol.....	248
Abbildung 120: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)7-en-9-ol.....	248
Abbildung 121: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)8-en-10-ol.....	249
Abbildung 122: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)2-en-4-ol.....	249
Abbildung 123: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)3-en-5-ol.....	250
Abbildung 124: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)4-en-6-ol.....	250
Abbildung 125: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)5-en-7-ol.....	251
Abbildung 126: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)6-en-8-ol.....	251
Abbildung 127: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)7-en-9-ol.....	252
Abbildung 128: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)8-en-10-ol.....	252

Inhaltsverzeichnis

Abbildung 129: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)9-en-11-ol.....	253
Abbildung 130: MS(EI)-Spektrum von Pent-1-en-3-on	254
Abbildung 131: MS(EI)-Spektrum von Pent-(E)2-en-4-on	254
Abbildung 132: MS(EI)-Spektrum von Hex-1-en-3-on	255
Abbildung 133: MS(EI)-Spektrum von Hex-(E)2-en-4-on	255
Abbildung 134: MS(EI)-Spektrum von Hex-(E)3-en-5-on	256
Abbildung 135: MS(EI)-Spektrum von Hept-1-en-3-on	256
Abbildung 136: MS(EI)-Spektrum von Hept-(E)2-en-4-on	257
Abbildung 137: MS(EI)-Spektrum von Hept-(E)3-en-5-on	257
Abbildung 138: MS(EI)-Spektrum- von Hept-(E)4-en-6-on	258
Abbildung 139: MS(EI)-Spektrum von Oct-1-en-3-on	258
Abbildung 140: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)2-en-4-on	259
Abbildung 141: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)3-en-5-on	259
Abbildung 142: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)4-en-6-on	260
Abbildung 143: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)5-en-7-on	260
Abbildung 144: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)2-en-4-on	261
Abbildung 145: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)3-en-5-on	261
Abbildung 146: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)4-en-6-on	262
Abbildung 147: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)5-en-7-on	262
Abbildung 148: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)6-en-8-on	263
Abbildung 149: MS(EI)-Spektrum von Dec-1-en-3-on	263
Abbildung 150: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)2-en-4-on	264
Abbildung 151: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)3-en-5-on	264
Abbildung 152: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)4-en-6-on	265
Abbildung 153: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)5-en-7-on	265
Abbildung 154: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)6-en-8-on	266
Abbildung 155: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)7-en-9-on	266
Abbildung 156: MS(EI)-Spektrum von Undec-1-en-3-on	267
Abbildung 157: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)2-en-4-on.....	267
Abbildung 158: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)3-en-5-on.....	268
Abbildung 159: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)4-en-6-on.....	268
Abbildung 160: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)5-en-7-on.....	269
Abbildung 161: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)6-en-8-on.....	269
Abbildung 162: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)7-en-9-on.....	270

Inhaltsverzeichnis

Abbildung 163: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)8-en-10-on.....	270
Abbildung 164: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)2-en-4-on.....	271
Abbildung 165: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)3-en-5-on.....	271
Abbildung 166: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)4-en-6-on.....	272
Abbildung 167: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)5-en-7-on.....	272
Abbildung 168: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)6-en-8-on.....	273
Abbildung 169: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)7-en-9-on.....	273
Abbildung 170: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)8-en-10-on.....	274
Abbildung 171: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)9-en-11-on.....	274
Abbildung 172: MS(EI)-Spektrum von Oct-2-in-4-ol	275
Abbildung 173: MS(EI)-Spektrum von Oct-4-in-6-ol	276
Abbildung 174: MS(EI)-Spektrum von Oct-5-in-7-ol	276
Abbildung 175: MS(EI)-Spektrum von Oct-6-in-8-ol	277
Abbildung 176: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)2-en-4-ol.....	278
Abbildung 177: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)4-en-6-ol.....	279
Abbildung 178: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)5-en-7-ol.....	279
Abbildung 179: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)6-en-8-ol.....	280
Abbildung 180: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)4-en-6-on	281
Abbildung 181: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)3-en-5-on	282
Abbildung 182: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)2-en-4-on	282
Abbildung 183: MS(EI)-Spektrum von 1-Octin-3-ol.....	283
Abbildung 184: MS(EI)-Spektrum von 1-Octin-3-on	283
Abbildung 185: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylpent-1-en-3-ol	284
Abbildung 186: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylhex-1-en-3-ol	285
Abbildung 187: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylhept-1-en-3-ol	285
Abbildung 188: MS(EI)-Spektrum von 4-Methyloct-1-en-3-ol	286
Abbildung 189: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylnon-1-en-3-ol	286
Abbildung 190: MS(EI)-Spektrum von 4-Methyldec-1-en-3-ol	287
Abbildung 191: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylundec-1-en-3-ol	287
Abbildung 192: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylhex-2-en-4-ol	288
Abbildung 193: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylhept-2-en-4-ol	288
Abbildung 194: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyloct-2-en-4-ol	289
Abbildung 195: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylnon-2-en-4-ol	289
Abbildung 196: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyldec-2-en-4-ol	290

Inhaltsverzeichnis

Abbildung 197: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylundec-2-en-4-ol	290
Abbildung 198: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylhept-1-en-3-on	291
Abbildung 199: MS(EI)-Spektrum von 4-Methyloct-1-en-3-on	292
Abbildung 200: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylnon-1-en-3-on	292
Abbildung 201: MS(EI)-Spektrum von 4-Methyldec-1-en-3-on	293
Abbildung 202: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylundec-1-en-3-on	293
Abbildung 203: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylhex-2-en-4-on	294
Abbildung 204: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylhept-2-en-4-on	294
Abbildung 205: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyloct-2-en-4-on	295
Abbildung 206: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylnon-2-en-4-on	295
Abbildung 207: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyldec-2-en-4-on	296
Abbildung 208: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylundec-2-en-4-on	296
Abbildung 209: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hex-2-in-4-ol	297
Abbildung 210: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hept-2-in-4-ol	298
Abbildung 211: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-oct-2-in-4-ol	298
Abbildung 212: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-non-2-in-4-ol	299
Abbildung 213: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-dec-2-in-4-ol	299
Abbildung 214: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hex-2-in-4-on	300
Abbildung 215: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hept-2-in-4-on	301
Abbildung 216: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-oct-2-in-4-on	301
Abbildung 217: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-non-2-in-4-on	302
Abbildung 218: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-dec-2-in-4-on	302
Abbildung 219: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hex-(Z)2-en-4-ol	303
Abbildung 220: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hept-(Z)2-en-4-ol	304
Abbildung 221: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-oct-(Z)2-en-4-ol	304
Abbildung 222: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-non-(Z)2-en-4-ol	305
Abbildung 223: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-dec-(Z)2-en-4-ol	305
Abbildung 224: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hex-(Z)2-en-4-on	306
Abbildung 225: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hept-(Z)2-en-4-on	307
Abbildung 226: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-oct-(Z)2-en-4-on	307
Abbildung 227: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-non-(Z)2-en-4-on	308
Abbildung 228: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-dec-(Z)2-en-4-on	308
Abbildung 229: MS(CI)-Spektrum von Pent-(E)2-en-4-ol	317
Abbildung 230: MS(CI)-Spektrum von Hex-(E)2-en-4-ol	318

Inhaltsverzeichnis

Abbildung 231: MS(CI)-Spektrum von Hex-(E)3-en-5-ol	318
Abbildung 232: MS(CI)-Spektrum von Hept-(E)2-en-4-ol	319
Abbildung 233: MS(CI)-Spektrum von Hept-(E)3-en-5-ol	319
Abbildung 234: MS(CI)-Spektrum von Hept-(E)4-en-6-ol	320
Abbildung 235: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)2-en-4-ol	320
Abbildung 236: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)3-en-5-ol	321
Abbildung 237: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)4-en-6-ol	321
Abbildung 238: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)5-en-7-ol	322
Abbildung 239: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)2-en-4-ol	322
Abbildung 240: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)3-en-5-ol	323
Abbildung 241: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)4-en-6-ol	323
Abbildung 242: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)5-en-7-ol	324
Abbildung 243: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)6-en-8-ol	324
Abbildung 244: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)2-en-4-ol	325
Abbildung 245: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)3-en-5-ol	325
Abbildung 246: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)4-en-6-ol	326
Abbildung 247: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)5-en-7-ol	326
Abbildung 248: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)6-en-8-ol	327
Abbildung 249: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)7-en-9-ol	327
Abbildung 250: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)2-en-4-ol	328
Abbildung 251: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)3-en-5-ol	328
Abbildung 252: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)4-en-6-ol	329
Abbildung 253: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)5-en-7-ol	329
Abbildung 254: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)6-en-8-ol	330
Abbildung 255: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)7-en-9-ol	330
Abbildung 256: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)8-en-10-ol.....	331
Abbildung 257: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)2-en-4-ol	331
Abbildung 258: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)3-en-5-ol	332
Abbildung 259: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)4-en-6-ol	332
Abbildung 260: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)5-en-7-ol	333
Abbildung 261: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)6-en-8-ol	333
Abbildung 262: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)7-en-9-ol	334
Abbildung 263: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)8-en-10-ol.....	334
Abbildung 264: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)9-en-11-ol.....	335

Inhaltsverzeichnis

Abbildung 265: MS(CI)-Spektrum von Pent-(E)2-en-4-on	336
Abbildung 266: MS(CI)-Spektrum von Hex-(E)2-en-4-on	337
Abbildung 267: MS(CI)-Spektrum von Hex-(E)3-en-5-on	337
Abbildung 268: MS(CI)-Spektrum von Hept-(E)2-en-4-on	338
Abbildung 269: MS(CI)-Spektrum von Hept-(E)3-en-5-on	338
Abbildung 270: MS(CI)-Spektrum von Hept-(E)4-en-6-on	339
Abbildung 271: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)2-en-4-on	339
Abbildung 272: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)3-en-5-on	340
Abbildung 273: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)4-en-6-on	340
Abbildung 274: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)5-en-7-on	341
Abbildung 275: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)2-en-4-on	341
Abbildung 276: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)3-en-5-on	342
Abbildung 277: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)4-en-6-on	342
Abbildung 278: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)5-en-7-on	343
Abbildung 279: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)6-en-8-on	343
Abbildung 280: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)2-en-4-on	344
Abbildung 281: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)3-en-5-on	344
Abbildung 282: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)4-en-6-on	345
Abbildung 283: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)5-en-7-on	345
Abbildung 284: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)6-en-8-on	346
Abbildung 285: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)7-en-9-on	346
Abbildung 286: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)2-en-4-on	347
Abbildung 287: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)3-en-5-on	347
Abbildung 288: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)4-en-6-on	348
Abbildung 289: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)5-en-7-on	348
Abbildung 290: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)6-en-8-on	349
Abbildung 291: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)7-en-9-on	349
Abbildung 292: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)8-en-10-on	350
Abbildung 293: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)2-en-4-on	350
Abbildung 294: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)3-en-5-on	351
Abbildung 295: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)4-en-6-on	351
Abbildung 296: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)5-en-7-on	352
Abbildung 297: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)6-en-8-on	352
Abbildung 298: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)7-en-9-on	353

Abbildung 299: MS(Cl)-Spektrum von Dodec-(E)8-en-10-on	353
Abbildung 300: MS(Cl)-Spektrum von Dodec-(E)9-en-11-on	354

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Geruchsschwellen schwefelhaltiger Aromastoffe	24
Tabelle 2: Geruchsqualitäten und Geruchsschwellen der Alk-1-en-3-one.....	27
Tabelle 3: Vergleich zwischen interner und offizieller IUPAC-Nomenklatur.....	31
Tabelle 4: Schematische Übersicht der sechs Strukturvariationstypen anhand jeweiliger Beispielreihen	33
Tabelle 5: Effekt der Kettenverlängerung von Pent-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	51
Tabelle 6: Effekt der Kettenverlängerung von Hept-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	53
Tabelle 7: Effekt der Kettenverlängerung von Non-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	54
Tabelle 8: Effekt der Kettenverlängerung von Undec-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	55
Tabelle 9: Effekt der Kettenverlängerung von Pent-1-en-3-ol auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	57
Tabelle 10: Effekt der Kettenverlängerung von Hex-1-en-3-ol auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	59
Tabelle 11: Effekt der Kettenverlängerung von Non-1-en-3-ol auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	60
Tabelle 12: Effekt der Verschiebung des vinylogen Strukturelements bei den homologen C ₅ - bis C ₇ -Ketonen auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	62
Tabelle 13: Effekt der Verschiebung des vinylogen Strukturelements bei den homologen C ₈ -Ketonen auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität	64
Tabelle 14: Effekt der Verschiebung des vinylogen Strukturelements bei den homologen C ₁₀ -Ketonen auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität	65
Tabelle 15: Effekt der Verschiebung des vinylogen Strukturelements bei den homologen C ₁₂ -Ketonen auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität	66
Tabelle 16: Effekt der Verschiebung des vinylogen Strukturelements bei den homologen C ₅ - bis C ₇ -Alkohole auf Geruchsschwelle und -qualität.....	68

Inhaltsverzeichnis

Tabelle 17: Entwicklung der Geruchsschwellen und –qualitäten in Abhängigkeit der Position des vinylogenen Strukturelements bei den C ₁₀ -Alkoholen	69
Tabelle 18: Effekt der Verschiebung des vinylogenen Strukturelements bei den homologen C ₁₁ -Alkoholen auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	70
Tabelle 19: Effekt der Einführung einer Methylverzweigung auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität bei der homologen Reihe der Alk-1-en-3-one	73
Tabelle 20: Effekt der Einführung einer Methylverzweigung auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität bei der homologen Reihe der Alk-(E)2-en-4-one	74
Tabelle 21: Effekt der Einführung einer Methylverzweigung auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität bei der homologen Reihe der Alk-1-en-3-ole	77
Tabelle 22: Effekt der Einführung einer Methylverzweigung auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität bei der homologen Reihe der Alk-(E)2-en-4-ole	79
Tabelle 23: Effekt der (E)-/(Z)-Isomerisierung der Doppelbindungsfunktion auf die Geruchsschwellen und Geruchsqualitäten der unverzweigten C ₈ -Ketone ..	82
Tabelle 24: Effekt der (E)-/(Z)-Isomerisierung der Doppelbindungsfunktion auf Geruchsschwellen und Geruchsqualitäten der verzweigten 5-Methyl-alk-2-en-4-one	83
Tabelle 25: Effekt der (E)-/(Z)-Isomerisierung der Doppelbindungsfunktion auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität bei den unverzweigten C ₈ -Alkoholen.....	86
Tabelle 26: Effekt der (E)-/(Z)-Isomerisierung der Doppelbindungsfunktion auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität bei den verzweigten 5-Methyl-alk-2-en-4-olen.....	87
Tabelle 27: Effekt des Austauschs der Doppelbindungs- gegen eine Dreifachbindungsfunktion auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität von 1-Octen-3-on.....	90
Tabelle 28: Effekt des Austauschs der Doppelbindungs- gegen eine Dreifachbindungsfunktion auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität der verzweigten 5-Methyl-alk-(E)2-en-4-one.....	91
Tabelle 29: Effekt des Austauschs der Doppelbindungs- gegen eine Dreifachbindungsfunktion auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität von 1-Octen-3-on.....	94

Inhaltsverzeichnis

Tabelle 30: Effekt des Austauschs der Doppelbindungs- gegen eine Dreifachbindungsfunktion auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität der verzweigten 5-Methyl-alk-(E)2-en-4-one.....	96
Tabelle 31: Vergleich der sensorischen Eigenschaften der korrespondierenden Alk-1-en-3-one und Alk-1-en-3-ole.....	100
Tabelle 32: Vergleich der sensorischen Eigenschaften der korrespondierenden Alk-2-en-4-one und Alk-2-en-4-ole.....	101
Tabelle 33: Vergleich der sensorischen Eigenschaften der korrespondierenden 5-Methyl-alk-2-en-4-one und 5-Methyl-alk-2-en-4-ole.....	103
Tabelle 34: Vergleich der MS/EI-Spektren der homologen (E)- und (Z)-Octenole...	107
Tabelle 35: Vergleich der MS/EI-Spektren der homologen (E)- und (Z)-Octenone..	111
Tabelle 36: Fragmentierungsreaktionen der homologen Octenole.....	115
Tabelle 37: Vergleich der MS/EI-Spektren der homologen (E)-Octenole.....	116
Tabelle 38: Vergleich der MS/EI-Spektren der (E)-C ₁₀ Keto-Verbindungen.....	120
Tabelle 39: Übersicht über die unterschiedlichen Spaltungsmuster.....	124
Tabelle 40: Retentionsindizes der unverzweigten homologen Allylalkohole und Allylketone.....	126
Tabelle 41: Retentionsindizes der methylverzweigten (E)- und (Z)-Allylalkohole und -ketone.....	128
Tabelle 42: Retentionsindizes der methylverzweigten Alkinalkohole und -ketone...	129
Tabelle 43: Physikalische Daten von 1-Octen-3-on, Oct-(E)2-en-4-on und 4-Methylhept-1-en-3-on.....	140
Tabelle 44: Vergleich zwischen gemessenen und errechneten Geruchsschwellen in Luft für die homologen Verbindungen.....	149
Tabelle 45: Vergleich zwischen gemessenen und errechneten Geruchsschwellen unterschiedlicher Aromastoffe.....	155
Tabelle 46: Vergleich der Ergebnisse verschiedener semi-empirischer und ab-initio Berechnungsmethoden.....	158
Tabelle 47: Kommerziell bezogene Chemikalien.....	166
Tabelle 48: Synthese der unverzweigten homologen (E)-Allylalkohole.....	171
Tabelle 49: Synthese der verzweigten und unverzweigten Alkinole.....	174
Tabelle 50: Synthese der methylverzweigten (E)-Allylalkohole.....	175
Tabelle 51: Synthese der verzweigten und unverzweigten (Z)-Allylalkohole.....	177
Tabelle 52: Oxidationen mit Dess-Martin-Periodinane.....	178

Inhaltsverzeichnis

Tabelle 53: Übersicht aller synthetisierten Verbindungen.....	195
Tabelle 54: Erläuterung der in Tabelle 53 verwendeten Bezugszeichen.....	216
Tabelle 55: Effekt der Kettenverlängerung von Hex-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	222
Tabelle 56: Effekt der Kettenverlängerung von Hept-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	223
Tabelle 57: Effekt der Kettenverlängerung von Oct-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	223
Tabelle 58: Effekt der Kettenverlängerung von Dec-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	224
Tabelle 59: Effekt der Kettenverlängerung von Hept-1-en-3-ol auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	224
Tabelle 60: Effekt der Kettenverlängerung von Oct-1-en-3-ol auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	225
Tabelle 61: Effekt der Kettenverlängerung von Dec-1-en-3-ol auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	226
Tabelle 62: Effekt der Kettenverlängerung von Undec-1-en-3-ol auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	226
Tabelle 63: Effekt der Verschiebung des vinylogen Strukturelements bei den homologen C ₁₁ -Ketonen auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	227
Tabelle 64: Entwicklung der Geruchsschwellen und –qualitäten in Abhängigkeit der Position des vinylogen Strukturelements bei den C ₈ -Alkoholen.....	228
Tabelle 65: Entwicklung der Geruchsschwellen und –qualitäten in Abhängigkeit der Position des vinylogen Strukturelements bei den C ₉ -Alkoholen.....	228
Tabelle 66: Effekt der Verschiebung des vinylogen Strukturelements bei den homologen C ₁₂ -Alkoholen auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität.....	229
Tabelle 67: NMR-Daten von Oct-(E)2-en-4-ol	230
Tabelle 68: NMR-Daten von Oct-2-in-4-ol	230
Tabelle 69: NMR-Daten von Oct-(Z)2-en-4-ol.....	231
Tabelle 70: NMR-Daten von Oct-(E)5-en-7-on	231
Tabelle 71: (EI)-Massenpeaks der unverzweigten Allylalkohole.....	309
Tabelle 72: (EI)-Massenpeaks der unverzweigten Allylketone	311
Tabelle 73: (EI)-Massenpeaks der unverzweigten C ₈ -Alkohole.....	313
Tabelle 74: (EI)-Massenpeaks der unverzweigten C ₈ -Ketone und -Aldehyde	314

Inhaltsverzeichnis

Tabelle 75: (EI)-Massenpeaks der methylverzweigten Allylalkohole	314
Tabelle 76: (EI)-Massenpeaks der methylverzweigten Allylketone.....	315
Tabelle 77: (EI)-Massenpeaks der 5-Methyl-verzweigten Alkinole und (Z)-Alkenole	316
Tabelle 78: (EI)-Massenpeaks der 5-Methyl-verzweigten Alkinone und (Z)-Alkenone	316
Tabelle 79: (CI)-Massenpeaks und relative Intensitäten der unverzweigten Allylalkohole.....	355
Tabelle 80: (CI)-Massenpeaks und relative Intensitäten der unverzweigten Allylketone	357
Tabelle 81: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₅ -Ketone	359
Tabelle 82: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₆ -Ketone	359
Tabelle 83: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₇ -Ketone	359
Tabelle 84: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₈ -Ketone und - Aldehyde.....	360
Tabelle 85: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₉ -Ketone	360
Tabelle 86: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₁₀ -Ketone.....	360
Tabelle 87: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₁₁ -Ketone.....	361
Tabelle 88: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₁₂ -Ketone.....	361
Tabelle 89: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₅ -Alkohole.....	362
Tabelle 90: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₆ -Alkohole.....	362
Tabelle 91: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₇ -Alkohole.....	362
Tabelle 92: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₈ -Alkohole.....	363
Tabelle 93: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₉ -Alkohole.....	363
Tabelle 94: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₁₀ -Alkohole	364
Tabelle 95: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₁₁ -Alkohole	364
Tabelle 96: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C ₁₂ -Alkohole	365

Abkürzungen und Trivialnamen

7HT	7-Helix-Transmembran-Protein
AEVA	Aromaextraktverdünnungsanalyse
AM1	Austin Model 1-Hamiltonian
AO	Atom Orbital
AW	Aromawert
B3LYP	Berechnungsmethode für DFT-Rechnungen
CI	Chemische Ionisation
DFT	Density Functional Theory
DMPI	Dess-Martin-Periodinane (1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1H)-one)
EI	Elektronenstoßionisation
FD	Flavor Dilution (Factor)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatography
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRGC	High Resolution Gas Chromatography
HRGC/FTIR	High Resolution Gas Chromatography - Fourier Transformation Infrared Spectroscopy
HRGC/MS	High Resolution Gas Chromatography - Mass Spectrometry
HRGC/O	High Resolution Gas Chromatography - Olfactometry
HVD	Hochvakuumdestillation
IETS	Inelastic Electron Tunneling Spectrometry
LogP	Logarithmus des Verteilungskoeffizienten Octanol-Wasser P
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MW	Molekülmasse
MNDO/d	„Modified Neglect of Diatomic Overlaps“ mit Zusatzfunktionen für d-Orbitale
MP2	Moeller-Plesset Störungsrechnung
MS	Massenspektrometrie
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap,
PM3	PM3 Hamiltonian
RHF	Restricted Hartree-Fock
RI	Retentionsindex

Abkürzungen und Trivialnamen

SCF	Self Consistent Field
STO	Slater Type Orbital
STO-nG	n=2,3,4,5,6 Basis von STOs, durch n Gauss-Funktionen erweitert
NMR	Kernspinresonanz
6-31G*	Split Valence Gauss-Orbitalbasissatz mit Polarisationsfunktion

1 Einleitung

1.1 Der Geruchssinn

Der Geruchssinn gehört in der Evolution zum ältesten Sinn, tritt in praktisch allen Lebewesen vom Prokaryoten bis hin zum Säugetier auf und ermöglicht diesen eine Interaktion mit ihrer Umwelt. So erlaubt ihnen der Geruchssinn beispielsweise Nahrung zu finden und auf Genießbarkeit zu bewerten, potentielle Gefahren wahrzunehmen, sich zu orientieren, Beute oder Feinde zu lokalisieren und miteinander zu kommunizieren. Im Gegensatz zum Geschmackssinn, dem zweiten chemischen Sinn von Lebewesen, erlaubt der Geruchssinn mit Hilfe flüchtiger Verbindungen ein Übermitteln und Wahrnehmen von Informationen über große Entfernungen hinweg. Aber Lebewesen können nicht nur riechen, sie besitzen auch selbst einen charakteristischen Eigengeruch¹, der für die Wirkung auf ihre soziale Umgebung von Bedeutung ist. Da es sich beim Geruchssinn außerdem um einen assoziativen Sinn handelt, ist das Gehirn in der Lage, wahrgenommene Gerüche mit Erinnerungen, Empfindungen und inneren Bildern zu verknüpfen. Somit werden über Düfte nicht nur Informationen transportiert, sondern auch Stimmungen und Gefühle erzeugt.

Kein anderes Wahrnehmungssystem hat eine so direkte Verbindung zu zentralen Bereichen des Gehirns, die für die Verarbeitung von Erinnerungen und Emotionen zuständig sind. Nur zwei Synapsen trennen den olfaktorischen Nerv von der Amygdala², dem Zentrum für Gefühle und Emotionen. Drei Synapsen trennen den Nerv vom Hippocampus, der zum Beispiel als wichtige Funktion das Langzeitgedächtnis übernimmt. Die ankommenden Geruchsinformationen werden also direkt und unverändert an das Gehirn weitergeleitet. Dies steht im Unterschied zum Seh- und Hörsinn, bei denen die ankommenden Informationen zunächst eine intensive Vorprozessierung erfahren, bevor sie an das Gehirn weitergeleitet werden.

Die beeindruckende Leistung des Geruchssinnes besteht in der Wahrnehmung und Unterscheidung von Tausenden flüchtiger Moleküle. Die genaue Zahl der vom

Menschen unterscheidbaren Geruchsqualitäten und damit das Auflösungsvermögen des menschlichen Geruchssinns ist bislang nicht bekannt.

Der Vorgang des Riechens, welcher in Abbildung 1 schematisch dargestellt ist, umfasst zunächst ein Einatmen flüchtiger Stoffe, welche mit dem eingeatmeten Luftstrom in die Nase transportiert, dort verwirbelt und an der Riechzone (Regio olfactoria) vorbeigeleitet werden.

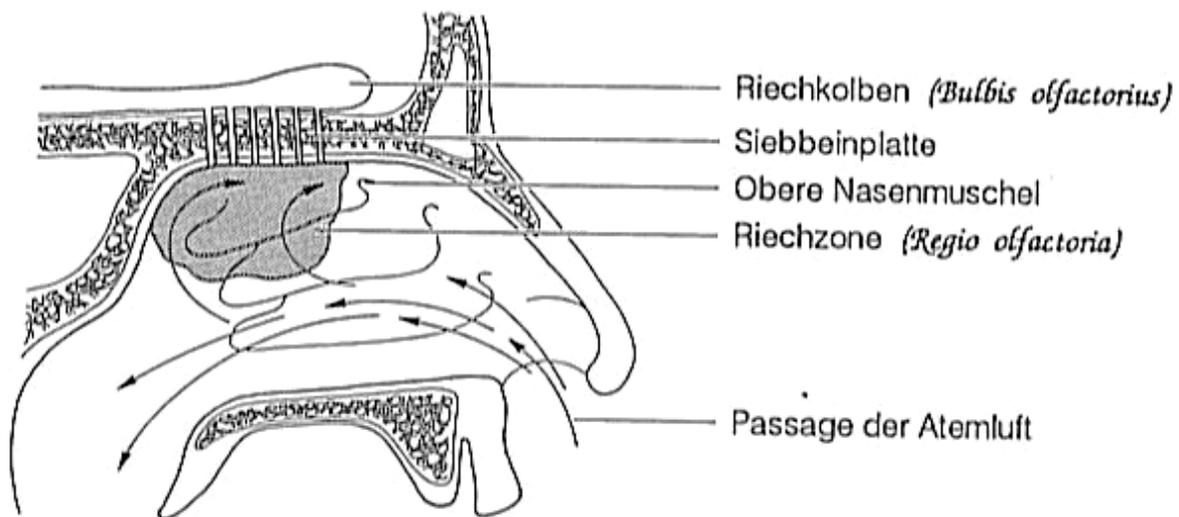


Abbildung 1: Vorgang des Riechens in schematischer Ansicht [aus: Ohloff, G. (1990) Riechstoffe und Geruchssinn. Berlin, Springer Verlag.]

Die Riechzone besteht bei Menschen aus bis zu 50 Millionen primären Sinneszellen, die permanent regeneriert werden. Die Reifungsphase einer Zelle liegt bei etwa 60 Tagen. Die mit der Atemluft aufgenommenen Aromastoffe interagieren auf dem olfaktorischen Epithel mit den olfaktorischen Zellen und lösen charakteristische Signale aus. Dabei wird bei der Interaktion das Ruhepotenzial der jeweiligen Zellmembranen durch partielle Depolarisation gestört. Durch eine aus Abbildung 2 ersichtliche Zusammenführung der Signale mehrerer Riechneuronen zu einem Riechknoten wird eine Signalverstärkung erreicht und die Empfindlichkeit des Systems gesteigert. Das derart erzeugte neuronale Signal wird über an die Zellen angeschlossene Reizleitungen verstärkt und an das Gehirn weitergeleitet, welches die Information in einen entsprechenden Geruchseindruck umwandelt.

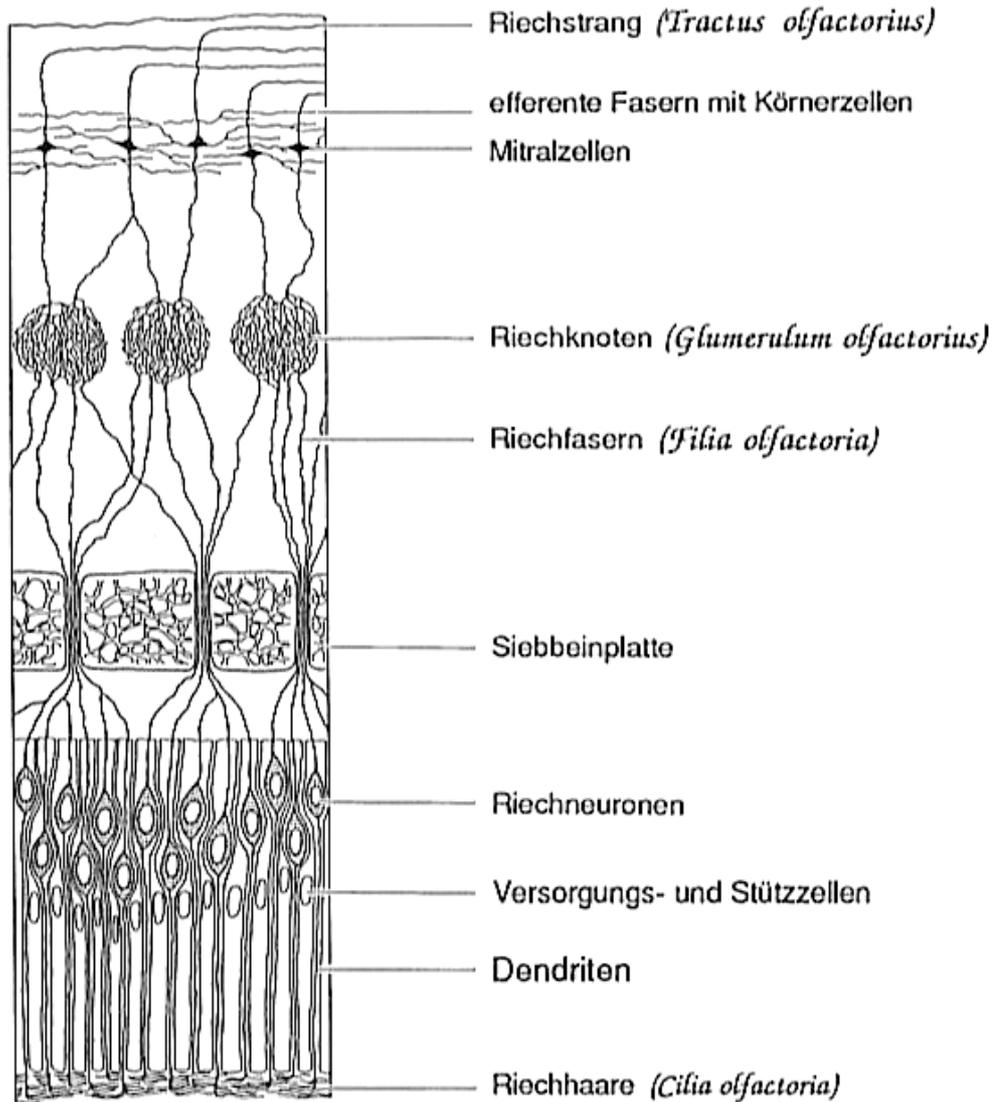


Abbildung 2: Komponenten des olfaktorischen Nervensystems [aus: Ohloff, G. (1990). Riechstoffe und Geruchssinn. Berlin, Springer Verlag.]

1.2 Die Geruchsrezeptoren

Bis in die 80er Jahre des letzten Jahrhunderts wurde der biologischen und biochemischen Erforschung des Geruchssinnes praktisch keine Beachtung geschenkt. Im Jahre 1991 entdeckten Linda Buck³ und Richard Axel verschiedene Gene, die eine Familie von Transmembranproteinen kodieren. Sie stellten fest, dass es sich bei den Proteinen um Rezeptoren handelte, die ausschließlich im olfaktorischen Epithel exprimiert werden. Sie klonierten daraufhin 18 verschiedene

Mitglieder dieser Multigenfamilie, welche alle ein in Abbildung 3 schematisch dargestelltes 7-Helix-Transmembranmotiv aufweisen.

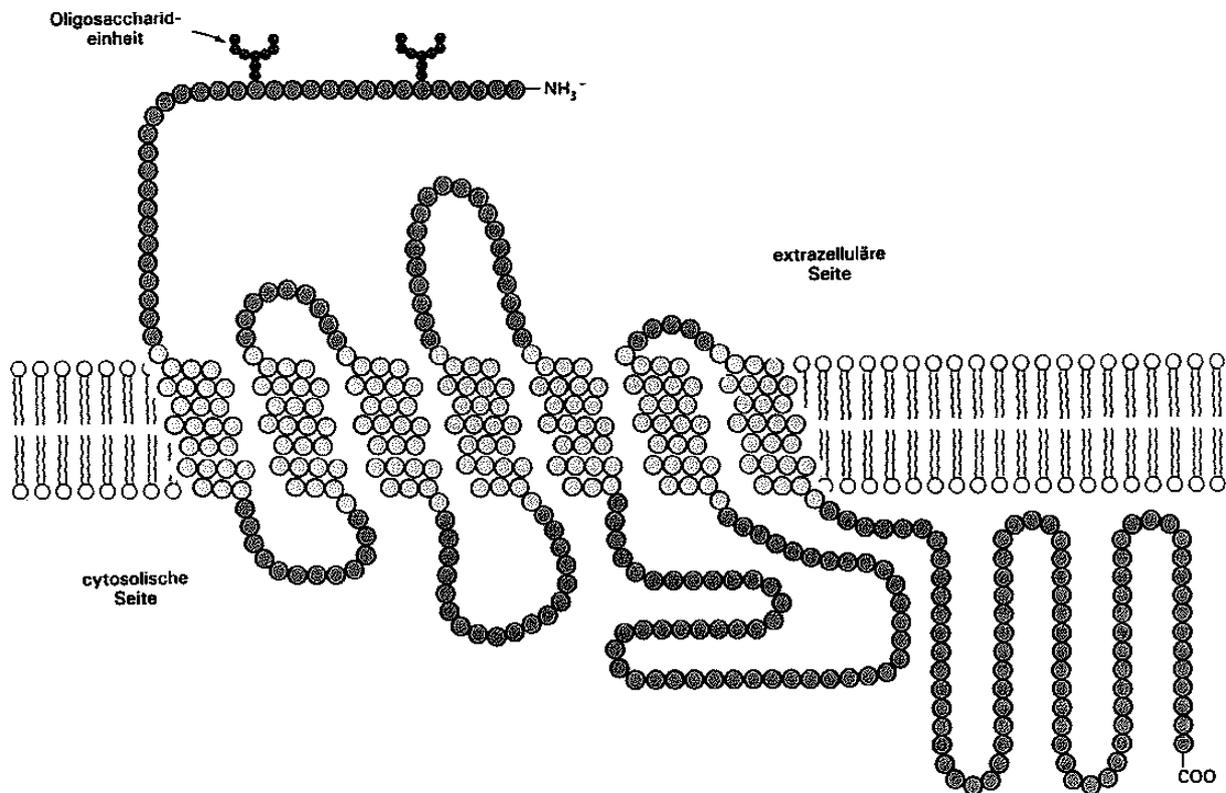


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines 7-Helix-Transmembran-Rezeptors in der Zellmembran [aus: Stryer, L. (1994). Biochemie, Oxford: Spektrum Akad. Verlag.]

Rezeptoren mit einem derartigen Strukturmotiv finden sich in biologischen Systemen häufig. Es handelt sich bei ihnen um Vertreter der Superfamilie von G-Protein gekoppelten Rezeptoren, welche über eine in Abbildung 4 schematisch dargestellt Second-Messenger-Kaskade eine große Verstärkung eines Eingangssignals vermitteln können. Interessanterweise findet man dieses Prinzip auch im Sehsinn, wo Opsine, die ebenfalls die 7-Helix-Transmembranstruktur⁴ besitzen, über eine G-Protein-vermittelte Signalverstärkung den Primärreiz eines auftreffenden Photons zum Gehirn weiterleiten.

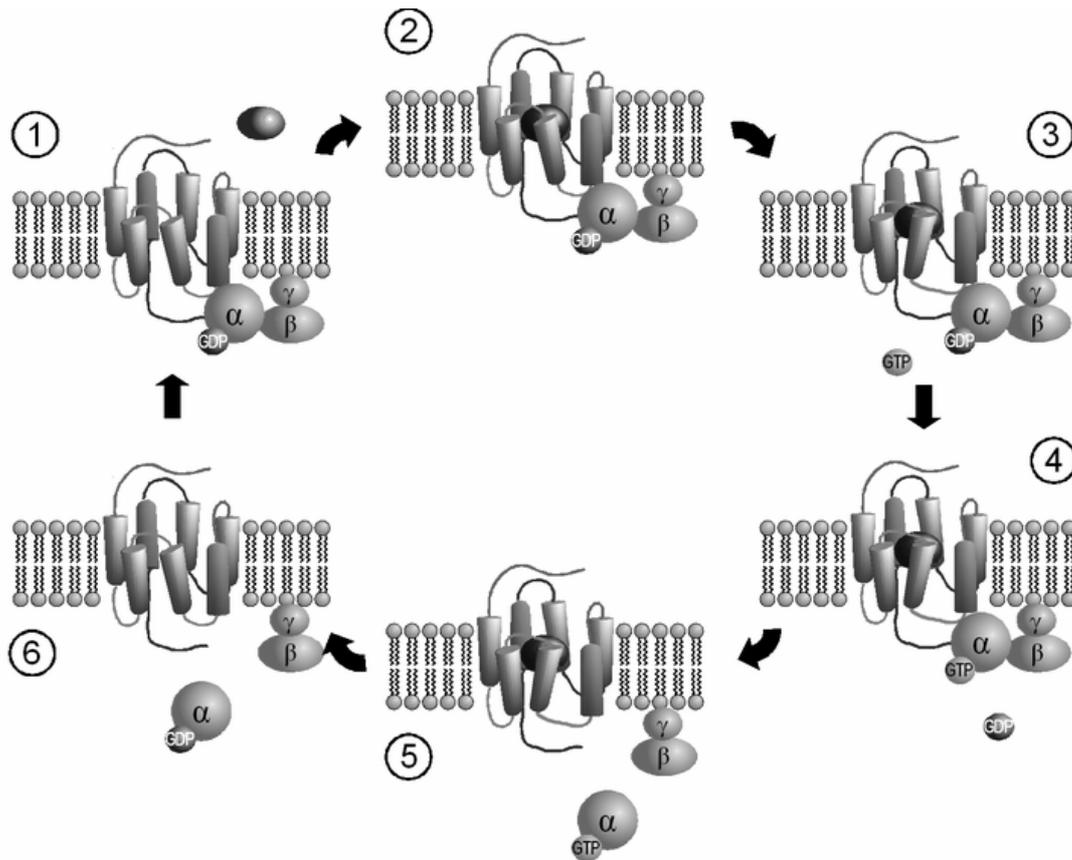


Abbildung 4: G-Protein vermittelte Zellantwort beim Binden eines Aromastoffes [aus: http://de.wikipedia.org/wiki/G-Protein-gekoppelter_Rezeptor]

Der endgültige Beweis, dass es sich bei den Rezeptoren um Geruchsrezeptoren handelte, gelang aber erst sieben Jahre später. Stuart Firestein konnte im Jahr 1998 zeigen, dass das olfaktorische System von Ratten nach dem Einklonieren⁵ des genetischen Codes potentieller Geruchsrezeptoren eine stark erhöhte neuronale Aktivität zeigte, sobald es bestimmten Geruchsmolekülen ausgesetzt wurde. Eine Eigenschaft der olfaktorischen Neuronen besteht darin, dass sie nach bisherigem Wissen jeweils nur einen Geruchsrezeptortyp exprimieren. Sie teilen diese Eigenschaft wie die 7HT-Struktur mit den Photorezeptorzellen, die ihrerseits nur einen Typ eines Opsin-Proteins ausbilden, der auf einen definierten Wellenlängenbereich des Lichts anspricht. Für olfaktorische Neuronen wurde daher eine monoallelische Genexpression für Geruchsrezeptoren vorgeschlagen⁶.

Die einzelnen Rezeptortypen sind nach der Exprimierung in definierten Subpopulationen von olfaktorischen Neuronen angelegt. Dadurch besitzen diese Bereiche eindeutige Bindungs- und Reaktionseigenschaften. Jede dieser

Subpopulationen leitet den Primärreiz weiter auf einen kleinen Bereich von Zielglomeruli in der olfaktorischen Blase, wodurch das spezifische Erregungsmuster auf dem olfaktorischen Epithel in ein zeitlich aufgelöstes Aktivierungssignal im Gehirn übersetzt wird⁷. Dieser Prozess ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

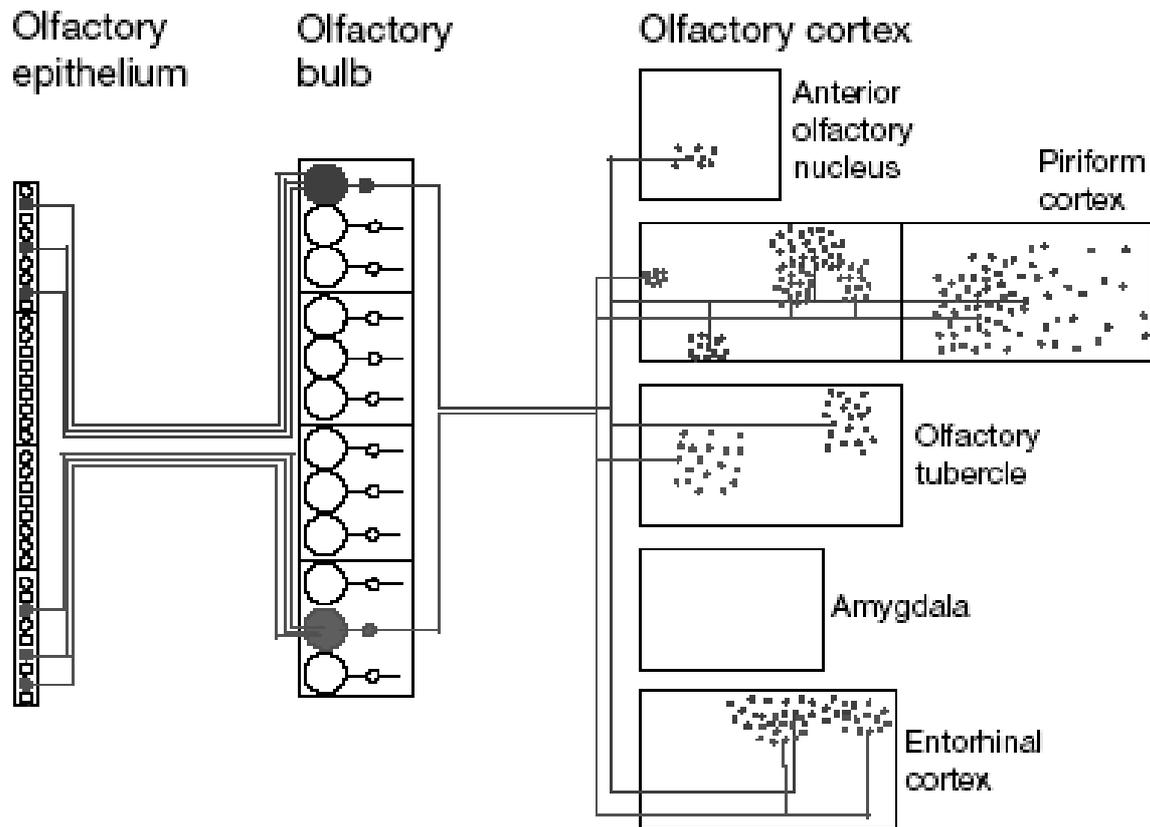


Abbildung 5: Transformation von Geruchsinformationen im Nervensystem in schematischer Darstellung [aus: Zou, Z., Horowitz, L.F., Montmayeur, J.P., Snapper, S., Buck, L.B. (2001). "Genetic tracing reveals a stereotyped sensory map in the olfactory cortex." *Nature* 414(6860): 173-179.]

Die Symmetrie und Verteilung dieser Glomeruli ist dabei für alle Individuen reproduzierbar⁸. Somit sind Gerüche, im Gegensatz zur oft geäußerten Meinung, dass die Geruchswahrnehmung eine sehr individuelle Wahrnehmung sei, im Prinzip wie Farben vergleichend beschreibbar. Der größte Unterschied besteht im Problem der schnellen Objektivierbarkeit von Gerüchen durch physikalische Meßmethoden und dem Fehlen von einheitlichen Begriffen, die zur Entwicklung einer allgemein gültigen Sprache für die Beschreibung von Düften notwendig sind.

Die genaue Zahl der Geruchsrezeptoren ist bis jetzt unbekannt. Die Angaben in der Literatur reichen von 300 bis 1000 Rezeptorgenen⁹, von denen allerdings angenommen wird, dass es sich bei einem großen Teil um Pseudogene handelt. In diesem Punkt unterscheiden sich die olfaktorischen Rezeptoren stark von den Photorezeptoren, von denen nur wenige Gene bekannt sind¹⁰.

Um mit 300 bis 500 Rezeptortypen mehrere tausend unterschiedliche Moleküle zuverlässig und reproduzierbar unterscheiden zu können, muss das olfaktorische System auf einem kombinatorischen Prinzip aufbauen. Diese Annahme wurde durch verschiedene Experimente unterstützt, in denen unterschiedliche olfaktorischen Neuronen auf mehrere Geruchsstoffe reagierten, welche sich teilweise erheblich in ihrer Struktur unterschieden¹¹. Das Ergebnis eines derartigen Experiments ist dabei Abbildung 6 zu entnehmen.

ORs odorants	S 1	S 3	S 6	S 18	S 19	S 25	S 41	S 46	S 50	S 51	S 79	S 83	S 85	S 86
butanoic acid														
pentanoic acid														
hexanoic acid					●									
heptanoic acid	●			●	●		●			●	●			
octanoic acid	●			●	●		●	●		●	●	●		
nonanoic acid	●			●	●		●	●		●		●		●
pentanol	a	●	a						b					
hexanol	b	●	a			●			b					
heptanol	b	●		●	●				b					
octanol	b			●	●		●		b		●			
nonanol	b			●	●		●		b	●		●		
bromobutanoic acid														●
bromopentanoic acid														●
bromohexanoic acid					●		●							●
bromooctanoic acid	●			●	●		●	●		●		●	●	●
hexanedioic acid														●
heptanedioic acid														●
octanedioic acid			●								●			●
nonanedioic acid			●						●		●		●	●

Abbildung 6: Erkennungsprofil von 14 olfaktorischen Neuronen [aus: Malnic, B., Hirono, J., Sato, T., Buck L.B. (1999). "Combinatorial receptor codes for odors." *Cell* 96(5): 713-723.]

Einschränkend muss dabei erwähnt werden, dass bei diesen Versuchen oft mit unphysiologisch hohen Aromastoffkonzentrationen gearbeitet wurde, um eindeutige Signale erhalten zu können. Dadurch konnten auch Glomeruli aktiviert werden, welche bei niedrigeren Aromastoffkonzentrationen inaktiv¹² waren, so dass nicht nur strukturabhängige, sondern auch konzentrationsabhängige Signale erhalten wurden.

Als Resultat der kombinatorischen Rezeptoraktivierung konnte demnach festgestellt werden, dass grundsätzlich ein Rezeptortyp mit unterschiedlichen chemischen Verbindungen und eine chemische Verbindung mit unterschiedlichen Rezeptortypen interagieren können. Eine chemische Verbindung erzeugt so ein konzentrationsabhängiges, charakteristisches, invariantes¹³ Erregungsmuster, welchem das Gehirn einen charakteristischen Geruchseindruck zuordnen kann. Trotz dieser Erkenntnisse sind der primäre Mechanismus der Geruchswahrnehmung und die Gesetzmäßigkeiten der Interaktion zwischen Aromastoff und Rezeptor weiterhin unklar.

1.3 Aromastoffe

Chemische Verbindungen müssen über bestimmte Eigenschaften verfügen, um als Aromastoff wirken zu können. Zu diesen Eigenschaften zählen vor allem eine ausreichende Flüchtigkeit, eine gewisse Lipophilie sowie eine hinreichende Wasserlöslichkeit, um die über dem olfaktorischen Epithel angeordnete wässrige Mucosa passieren zu können. Das maximale Molekulargewicht beträgt bei Aromastoffen ungefähr 300 g/mol. Diese Grenze ist einerseits physikalisch bedingt, da größere Moleküle kaum oder nicht mehr flüchtig sind. Andererseits handelt es sich auch um eine biologische Grenze: wenn die Moleküle zu groß werden, können sie mit den Geruchsrezeptoren nicht mehr wechselwirken. Diese Annahme wurde durch die Beobachtung bestätigt, dass mit steigendem Molekulargewicht auch verstärkt Anosmien gegenüber den betreffenden Aromastoffen auftraten¹⁴.

Zur Bewertung und zum Vergleich von Aromastoffen werden ihre Eigenschaften in zwei zentrale sensorische Qualitäten eingeteilt: Geruchsschwelle und Geruchsqualität. Der Bereich, den die Geruchsschwellen flüchtiger Verbindungen überstreichen, umfasst etwa sieben Zehnerpotenzen. So existieren einerseits Aromastoffe, welche in extrem geringen Konzentrationen detektierbar sind¹⁵, wohingegen andere Aromastoffe praktisch in gesättigter Konzentration vorliegen müssen, um wahrgenommen werden zu können. Die Geruchsschwelle eines Aromastoffes ist dabei stark von der Matrix abhängig, in welcher er sich befindet. Für die Messung von Geruchsschwellen existieren daher verschiedene Methoden, die den unterschiedlichen Eigenschaften der jeweiligen Matrices Rechnung tragen.

Die objektive Bewertung der Geruchsqualität eines Aromastoffes ist problematisch, da es kein allgemein gültiges, sondern lediglich ein hoch assoziatives Vokabular gibt. So verwenden beispielsweise Weintester häufig andere Begriffe zur Beschreibung sensorischer Eindrücke als Parfümeure. Im Gegensatz zur Messung der Frequenz von Lichtwellen zur Bestimmung ihrer Farbe gibt es demnach keinen objektiven Parameter zur Bestimmung einer Geruchsqualität. Trotzdem sollte festgehalten werden, dass, obwohl die Begriffe nicht notwendigerweise dieselben sind, die von verschiedenen Personen ermittelten Geruchseindrücke durchaus vergleichbar sind.

1.4 Gemeinsamkeiten und Unterschiede verschiedener Detektionssysteme

Die ursprüngliche Bedeutung des Geruchssinnes für den Menschen wird bei Betrachtung des menschlichen Genoms deutlich. Die Zahl der Gene zur Codierung von Geruchsrezeptoren und Pseudogeruchsrezeptoren umfasst hier etwa 2% des Gesamtgenoms¹⁶. Bei manchen Würmern beträgt der Anteil sogar 5% des Gesamtgenoms (The Genome Sequencing Consortium, 1998). Nur dem Immunsystem wird ein ähnlich großer Anteil des genetischen Codes eingeräumt. Dies unterstreicht die – zumindest ursprüngliche – Bedeutung des Geruchssinnes, wirft aber auch die Frage auf, ob diese beiden für den Menschen extrem wichtigen Systeme auch funktionelle Gemeinsamkeiten besitzen.

Geruchssinn und Immunsystem teilen mehrere Eigenschaften. Beide verfügen über die Fähigkeit, ein extrem breites Spektrum qualitativ sehr unterschiedlicher chemischer Verbindungen auf molekularer Ebene zu unterscheiden und zufällige Kombinationen dieser Verbindungen in ihre Einzelkomponenten aufzuschlüsseln. Der Fähigkeit zur Aufschlüsselung von Gemischen sind dem Geruchssinn beim Menschen allerdings enge Grenzen gesetzt. Verschiedene Untersuchungen zeigten, dass Menschen lediglich Mischungen von 3-4 Reinsubstanzen aufschlüsseln können¹⁷ und dass diese Beschränkung auch durch Training nicht zu steigern ist¹⁸. Dieses Ergebnis ist durch das Prinzip der Mustererkennung erklärbar: Durch Interaktion mehrerer Aromastoffe mit den Rezeptoren der Nase entsteht ein charakteristisches Erregungsmuster. Da aber ein Aromastoff mehrere Rezeptortypen

gleichzeitig aktiviert, können spätestens bei Aktivierung aller zur Verfügung stehender Rezeptortypen keine weiteren Geruchsqualitäten mehr detektiert werden.

Ein zentraler Unterschied beider Systeme besteht darin, dass das olfaktorische System chemische Stimuli nur erkennen kann, das Immunsystem dagegen auf chemische Reize auch gezielt und koordiniert reagieren muss. Um diese Anforderungen zu erfüllen, sind olfaktorische Rezeptoren auf möglichst hohe Unspezifität ausgelegt, so dass mit einem Minimum an Rezeptoren ein breites Spektrum an Reizen abgedeckt werden kann. Eine solche Auslegung wäre hingegen für das Immunsystem fatal, da bei größtmöglicher Unspezifität keine gezielte Abwehr bestimmter Krankheitserreger möglich wäre und es zudem zu Autoimmunerkrankungen kommen würde. Die Auslegung des Immunsystems besteht daher im Gegensatz zum olfaktorischen System in einer möglichst hohen Selektivität, um mit wenigen, hochspezifischen Zellen eine bestmögliche Abwehr von Krankheitserregern gewährleisten zu können. Ein weiterer signifikanter Unterschied zwischen den beiden Systemen liegt darin, dass die breite Diversifizierung des Immunsystems durch ein kombinatorisches System, die des olfaktorischen Systems hingegen durch ein großes Repertoire einzelner Gene verwirklicht ist.

Für den Menschen ist die Bedeutung des Geruchssinnes stark in den Hintergrund gerückt, denn Auge und Ohr sind zu seiner bevorzugten Erkenntnisquelle und – neben Körpersprache und Mimik – zum wichtigsten Kommunikations- und Interaktionsorgan geworden. Dies wird dadurch unterstrichen, dass Menschen, die bestimmte Verbindungen auch durch Training nicht detektieren können, ein weitgehend unbeeinträchtigtes Leben führen können und diese Anosmie in den meisten Fällen nicht einmal bemerken. Hingegen führen Taub- oder Blindheit bei Menschen zu starken Beeinträchtigungen des alltäglichen Lebens. Die untergeordnete Rolle des Geruchssinnes spiegelt sich auch in der Tatsache wieder, dass es sich bei einem großen Teil der menschlichen Gene aus der Gruppe der olfaktorischen Rezeptoren um Pseudogene handelt. Ein derart hoher Anteil an überflüssigen genetischen Informationen lässt auf einen geringen evolutionären Druck bei der Entwicklung der Geruchsrezeptoren schließen.

Dass der Geruchssinn trotzdem einen wichtigen Stellenwert im täglichen Leben einnimmt, ist nicht nur beim Blick auf das inzwischen unüberschaubare Angebot von Parfümierungsprodukten festzustellen. Der weltweite Jahresumsatz der Kosmetik- und Parfümindustrie liegt im Bereich mehrerer Milliarden Euro und wächst kontinuierlich. Allein die Firma Chanel erwirtschaftete 1994 einen Umsatz von etwa 1 Milliarde Euro. Klassische Parfümartikel wurden bis vor etwa 80 Jahren ausschließlich mit Naturstoffen produziert und waren daher einer wohlhabenden Minderheit vorbehalten. Dies änderte sich 1921 mit der Einführung von Chanel No. 5, dem ersten Parfum mit synthetisch hergestellten Inhaltsstoffen. Seitdem kamen und kommen zunehmend Produkte auf den Markt, die der Aromatisierung verschiedenster Lebensbereiche dienen. Dazu zählen unter anderem diverse Artikel des täglichen Bedarfs wie Seifen, Waschmittel, Pflegeprodukte, Reiniger oder Raumbedufter.

1.5 Die Eigenheiten des Geruchssinnes

Der Geruchssinn hat eine schwierige Aufgabe. Er muss in der Lage sein, selbst noch nie zuvor wahrgenommene Gerüche von Molekülen zu bewerten und einen Geruchseindruck zu bilden. Es darf dabei auch keine Rolle spielen, ob es sich um Aromastoffe handelt, die in der Natur vorkommen oder um vollkommen neue, synthetisch hergestellte Verbindungen. Beispielsweise besitzt Diboran einen intensiven knoblauchartigen Geruch. Diboran kommt jedoch in der Natur nicht vor und wurde erst von wenigen Jahren synthetisch hergestellt. Es ist daher unmöglich, dass ein eigener Rezeptor für derartige Bor-Wasserstoff-Verbindungen existiert. Dennoch ist der Geruchssinn offenkundig in der Lage, Diboran zu detektieren und ihm einen spezifischen Geruch zuzuordnen.

Der Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur einer Verbindung und ihrer biologischen Wirkung - Geruchscharakter und -schwelle - ist trotz einer inzwischen auf beachtliche Größe angewachsenen Aromastoff-Datenbank weiterhin unklar. Verbindungen mit sehr unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften können sehr ähnliche Geruchsqualitäten, Verbindungen mit sehr ähnlichen Strukturen sehr unterschiedliche Geruchsqualitäten besitzen. Abbildung 7 zeigt beispielhaft die drei strukturell unterschiedlichen Verbindungen Nitrobenzol, Benzaldehyd und

Cyanwasserstoff, welche alle ein bittermandelartiges Aroma besitzen. Abbildung 8 zeigt hingegen mit dem pilzartig riechenden 1-Octen-3-on und dem fruchtigen (E)2-Octen-4-on zwei Verbindungen mit vergleichsweise ähnlicher Struktur und dennoch stark unterschiedlichem Geruch.

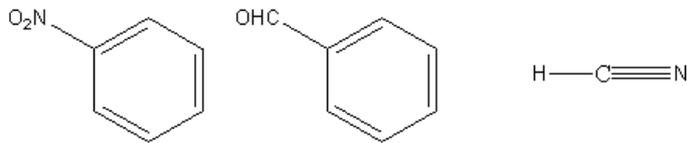


Abbildung 7: Aromastoffe mit unterschiedlichen Strukturen und ähnlichen Geruchsqualitäten



Abbildung 8: Aromastoffe mit ähnlichen Strukturen und unterschiedlichen Geruchsqualitäten

Ebenso können vermeintlich kleine Änderungen der Struktur sehr starke Effekte auf die gemessene Geruchsschwelle haben. Die Geruchsschwelle des in Abbildung 8 dargestellten (E)2-Octen-4-on liegt beispielsweise tausendfach höher als die des 1-Octen-3-ons.

Man findet in der Literatur eine große Sammlung von Struktur-Wirkungs-Studien (für einen ausführlichen Überblick siehe¹⁹), deren augenfälligste Gemeinsamkeiten darin bestehen, dass es mehr Ausnahmen als Regeln gibt. Verwirft man konstruktivistische Weltbilder, muss es jedoch einen definierten Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und wahrgenommenen Geruch geben.

1.6 Theorien über den primären Mechanismus der Geruchswahrnehmung

Im Laufe der letzten 100 Jahre wurden verschiedene Theorien zum primären Mechanismus der Geruchswahrnehmung und den zugrunde liegenden Struktur-Wirkungsbeziehungen aufgestellt und teilweise wieder verworfen. Da die biologische Erforschung der Geruchsrezeptoren erst mit Beginn der 90er Jahre anfang, signifikante Fortschritte zu machen, basierten alle aufgestellten Theorien auf empirischen Beobachtungen. Aus der Wirkung und dem molekularen Aufbau der Liganden wurde auf die Rezeptoren und den dort wirkenden Mechanismus geschlossen. Von allen Ansätzen und Denkmodellen übriggeblieben sind im Wesentlichen zwei Theorien, die zwei grundsätzlich verschiedene Annahmen über den primären Mechanismus des Riechens vertreten. Auf der einen Seite steht die zu den sterischen Theorien zählende Odotop-Theorie, die den Geruchseindruck eines Moleküls vom Zusammenwirken einzelner Molekülfragmente ableitet. Auf der anderen Seite steht die Schwingungstheorie, die davon ausgeht, dass der Geruchseindruck eines Moleküls von seinen Molekülschwingungen bestimmt wird.

1.6.1 Die sterischen Theorien

Abgeleitet vom in biologischen Systemen weit verbreiteten Schlüssel-Schloss-Prinzip geht die Odotop-Theorie davon aus, dass die molekulare Erkennung der Liganden durch die Rezeptoren auf sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen beruht. Aromastoffe können demnach dann wahrgenommen werden, wenn sie wie ein Schlüssel in ein dazu passendes Kompartiment - das Schloß - eines Rezeptors passen. Zusätzlich existieren elektrostatische Wechselwirkungen, die sowohl anziehender als auch abstoßender Natur sein können. Neben den sterischen Voraussetzungen wie Größe und Form eines Moleküls, die für eine mögliche Bindung zunächst gegeben sein müssen und so den Geruchscharakter bestimmen, wird also die Qualität der Bindung zwischen Aromastoff und Rezeptor - und damit die Geruchsschwelle - von Kräften wie chemischen Bindungen, Wasserstoffbrücken, Dipol-Wechselwirkungen oder schwachen Van-der-Waals-Kräften beeinflusst. Eine schematische Illustrierung der Odotop-Theorie zeigt Abbildung 9.

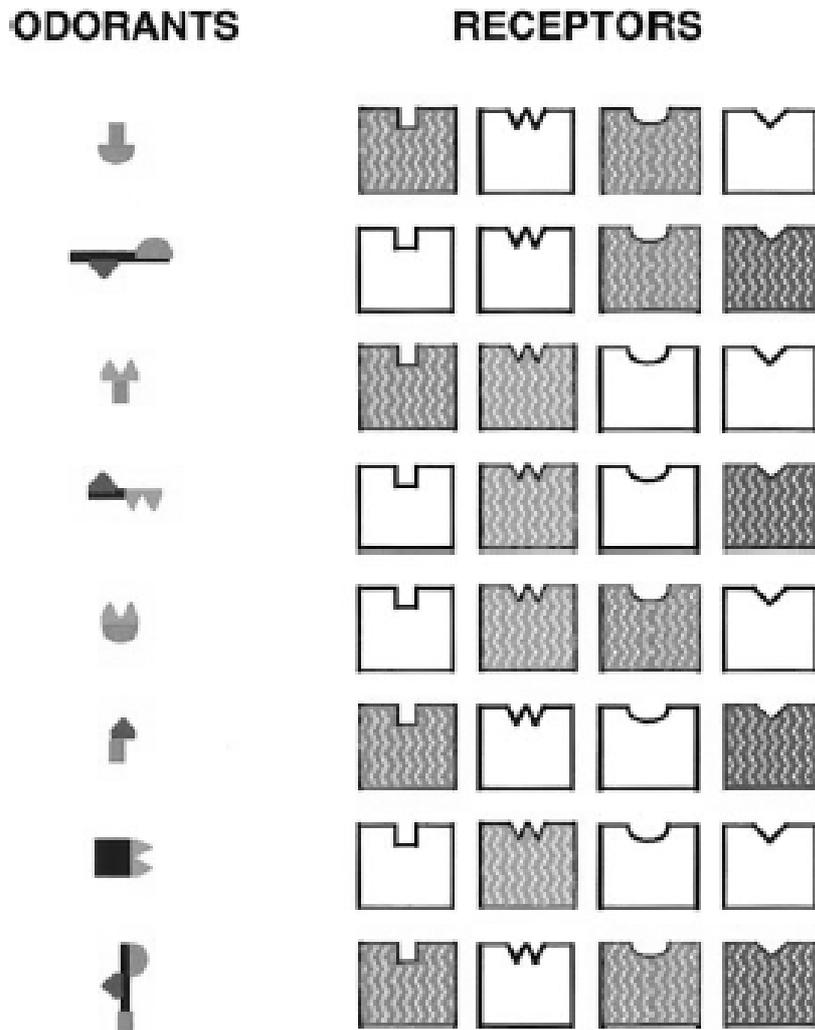


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Odotop-Theorie [aus: Malnic, B., Hirono, J., Sato, T., Buck L.B. (1999). "Combinatorial receptor codes for odors." *Cell* 96(5): 713-723.]

Die Theorie, dass die Form der Aromastoffe für ihre Geruchsqualität verantwortlich ist, wurde zum ersten Mal von Linus Pauling²⁰ 1946 aufgestellt. Pauling ging dabei von Enzym-Substrat-Kinetiken aus und vertrat die Meinung, dass es sich beim Vorgang des Riechens um ebensolche Mechanismen handeln müsse und der Geruchssinn damit nur eines von vielen Beispielen sei. Diese Theorie wurde im Folgenden weiter verfeinert. 1952 entwickelte Amoore²¹ die „stereochemische Theorie“ und führte das Konzept der sogenannten „Primärgerüche“ ein. Dieses vom Sehsinn inspirierte Konzept geht davon aus, dass alle möglichen Geruchseindrücke aus der Kombination weniger Primärgerüche gebildet werden können, so wie das Auge alle Farben durch Kombination von drei Primärfarben bilden kann. Er schlug

ausgehend von den am häufigsten in der Literatur auftretenden Begriffen die sieben Primärgerüche kampherartig, moschusartig, blumig, pfefferminzartig, etherisch, stechend und faulig vor. Der auf diesen Annahmen basierende Versuch der Vorhersage von Geruchsqualitäten bestand in der Konstruktion von Molekülmodellen, die dann mit den Modellen der Grundgerüche verglichen wurden.

Funktionelle Gruppen verleihen Aromastoffen teilweise eine für die Gruppe charakteristische Geruchsqualität. So haben die meisten Verbindungen, die eine Thiol-Gruppe enthalten, zumindest in höheren Konzentrationen einen schwefelartigen, fauligen, unangenehmen Geruch. Ähnliches gilt auch für Nitrile, Isonitrile, Nitroverbindungen, Alkohole oder Aldehyde. Dies und die Erkenntnis, dass ein Aromastoff mehrere Rezeptoren anregt, führte zur Erweiterung der stereochemischen Theorie hin zur Odotop-Theorie²². Danach erkennen verschiedene Rezeptortypen bestimmte funktionelle Gruppen oder charakteristische Teilstrukturen von Molekülen. Das aus der Anregung der Rezeptoren durch diese „Odotope“ entstehende Muster ergibt dann den Gesamteindruck. Ausgehend von der Odotop-Theorie berechneten Lancet et al.²³ unter Annahme der möglichen Bindungskonstanten für einen Aromastoff und der durchschnittlichen maximalen Affinität eines beliebigen Liganden zu seinem Rezeptor die Größe für das notwendige Geruchsrezeptor-Repertoire mit 300-1000. Dabei handelt es sich um einen Wert, der in guter Übereinstimmung mit der tatsächlich gefundenen Anzahl steht.

Es stellt sich allerdings die Frage, wie ein aus Aminosäuren bestehender Rezeptor die meist sehr kleinen funktionellen Gruppen mit absoluter Sicherheit erkennen können sollte, da allein aus sterischen Gründen beispielsweise nicht mehr als 2 Bindungen über Wasserstoffbrücken möglich sind. Daher sollten vor allem auch kleine Moleküle, insbesondere in hohen Konzentrationen, unspezifisch an weitere Rezeptortypen binden und damit eine Änderung ihres Geruchscharakters bewirken. Dieses Phänomen ist aber nicht bekannt. Darüber hinaus müssten nach der Odotop-Theorie alle Enantiomerenpaare immer unterschiedliche Geruchsqualitäten aufweisen, da sie von chiralen Rezeptoren nie identisch erkannt werden können. Auch dies trifft nicht zu. Die meisten Enantiomerenpaare weisen die gleichen Geruchsqualitäten²⁴ auf. Den wohl wichtigsten Einwand gegen die Odotop-Theorie

findet man, wenn man große Moleküle betrachtet. Da sie zwangsläufig über eine hohe Anzahl von Odotopen verfügen, sollten sie von einer großen Anzahl von Rezeptoren erkannt werden. Tatsächlich ist das Gegenteil der Fall: mit zunehmendem Molekulargewicht steigt die Zahl der Anosmien.

Ein weiteres Konzept aus der Reihe der sterischen Theorien ist das AH/B/X-Modell von Chastrette et al.²⁵. Es geht davon aus, dass sich die Wechselwirkungen zwischen aus Proteinen bestehenden Geruchsrezeptoren und Aromastoffen zum einen durch die polaren Teile der Aromastoffe, zum anderen durch die Beteiligung von Wasserstoffbrücken sowie von hydrophoben Wechselwirkungen beschreiben lassen. Formal wird dabei von einem Protonendonator (AH)–Protonenakzeptor (B)-System ausgegangen, das mit einer weiteren hydrophoben Gruppe (X) gekoppelt ist.

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, aus der Pharmazie stammende und auf dem Prinzip der Schlüssel-Schloss-Beziehung basierende Berechnungsmethoden zur Erstellung eines Modells für bestimmte Geruchsqualitäten zu übernehmen und mit Hilfe dieses Modells die Geruchsqualitäten von Verbindungen ausgehend von deren Struktur vorherzusagen. In der dabei verwendete CoMFA-Methode²⁶ (Comparative Molecular Field Analysis) werden strukturell ähnliche Moleküle mit vergleichbarer Geruchsqualität räumlich möglichst gleich ausgerichtet und übereinandergelegt. Anschließend werden die übereinander gelegten Strukturen formal in ein dreidimensionales Probegitter mit vorbestimmten Gitterpunktabständen gebracht. Abbildung 10 zeigt als Beispiel in einem derartigen Probegitter überlagerte Strukturen unverzweigter Allylalkohole. Auf jeden Gitterpunkt wird anschließend ein vorbestimmtes Probeatom gesetzt und dessen sterische und elektrostatische Wechselwirkungen mit den überlagerten Strukturen berechnet. Aus den so erhaltenen Ergebnissen können Bereiche um die überlagerten Strukturen mit bestimmten sterischen und elektrostatischen Eigenschaften ermittelt und entsprechende Rückschlüsse auf die konkrete Ausgestaltung einer zugeordneten Bindungstasche eines vermuteten Geruchsrezeptors gezogen werden. Anschließend können mit Hilfe der derart bestimmten Bindungstasche theoretische Bindungsversuche durchgeführt und Molekülen mit bislang unbekanntem Eigenschaften auf ihre Bindungsaffinität hin getestet werden. Moleküle mit einer hohen Bindungsaffinität sollten mit hoher

Wahrscheinlichkeit dieselbe Geruchsqualität wie die zur Ermittlung der Bindungstasche verwendeten Moleküle aufweisen.

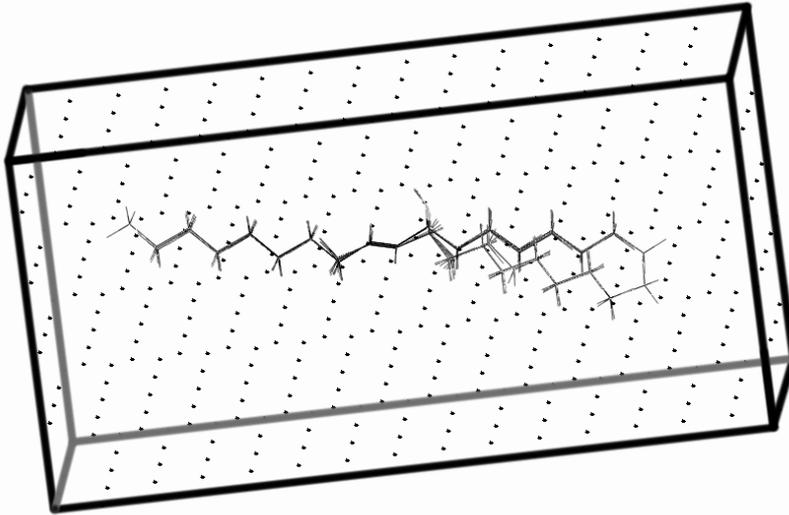


Abbildung 10: Überlagerte Molekülstrukturen homologer unverzweigter Allylalkohole in einem dreidimensionalen Probegitter

Obwohl in der Literatur Fälle veröffentlicht sind, in denen diese Berechnung zu einem gewissen Erfolg geführt hat²⁷, findet man für die meisten Versuche auch hier mehr Ausnahmen als Erfolge. Die ursprünglich erhoffte Berechnung eines umfassenden, allgemeingültigen Modells scheint jedenfalls mit diesem Konzept nicht möglich zu sein. Zu den Hauptproblemen gehört einerseits, dass es bis jetzt keinerlei Strukturdaten über Geruchsrezeptoren gibt und Aromastoffe immer mit mehreren unterschiedlichen Rezeptortypen wechselwirken. Daher kann ein solches Modell im besten Fall nur Rückschlüsse auf eine tatsächlich nicht existierende Mischstruktur aus mehreren Rezeptoren liefern. Zwar wurden Versuche unternommen, sowohl die dreidimensionale Struktur von Rezeptoren als auch ihre Wechselwirkungen mit Liganden zu berechnen²⁸, aber auch hier kam es zu keinem Durchbruch.

Ein weiteres grundlegendes Problem der sterischen Theorien besteht darin, dass im Gegensatz zu vielen pharmazeutischen Fragestellungen noch kein Geruchsantagonist gefunden wurde. Dem Prinzip nach sollte dieser Antagonist stärker an den „Aus“-Zustand eines Geruchsrezeptors binden als an den „An“-Zustand²⁹. Eine solche Verbindung ist in der Literatur allerdings noch nie

beschrieben worden, was bei der Anzahl an bekannten chemischen Verbindungen sehr verwunderlich ist. Auch dieser Befund spricht für einen abweichenden Mechanismus.

Obwohl also die olfaktorischen Rezeptoren zur Familie der G-Protein-gekoppelten 7-Transmembranhelixproteine gehören und somit die Vermutung nahe liegt, dass der grundlegende Funktionsmechanismus in Analogie zu anderen Vertretern dieser Familie über das Schlüssel-Schloss- oder Induced-Fit-Prinzip funktionieren sollte, liefern weder die darauf basierenden Theorien, noch die in anderen Forschungsfeldern erfolgreichen Berechnungsmethoden die Möglichkeit der Beschreibung oder gar der Vorhersage von Geruchsqualitäten. Alle Studien, die sich mit diesem Feld beschäftigen, beschreiben eher eine Sammlung von Ausnahmen als von Erfolgen. Entsprechend werden zum Beispiel Duftstoffe in der Industrie weiterhin überwiegend empirisch nach dem Trial-and-Error-Prinzip entwickelt.

1.6.2 Die Schwingungs-Theorien

Die Schwingungstheorien stehen im Gegensatz zur Annahme, dass die Molekülform für die Geruchsqualität verantwortlich ist, und postulieren stattdessen einen Zusammenhang zwischen Geruchsqualität und Molekülschwingungen. Die Nase wird demnach als optisches Spektroskop angesehen. Für die Idee eines spektroskopischen Mechanismus sprechen verschiedene Fakten. Ein Detektionssystem, das eine physikalische Eigenschaft - wie hier die Molekülschwingungen - einer Verbindung erkennt, ist im Prinzip auf jede mögliche Molekülstruktur vorbereitet und kann auch ihm bis dato unbekannte Verbindungen detektieren und bewerten. Weiterhin, da viele funktionelle Gruppen charakteristische Schwingungssignaturen oberhalb von 1000 cm^{-1} aufweisen, wäre die Beobachtung erklärt, dass die Anwesenheit dieser funktionellen Gruppen oft zu charakteristischen Geruchsqualitäten führen. Und abschließend deckt sich auch die Beobachtung, dass bis jetzt noch keine zwei unterschiedliche Verbindungen mit exakt demselben Geruch gefunden wurden, mit der Tatsache, dass auch die Schwingungsspektren von unterschiedlichen Molekülen nie identisch sind.

Die ursprüngliche Idee der Schwingungs-Theorie geht auf G. M. Dyson³⁰ zurück, der bereits 1938 feststellte, dass die Geruchsqualitäten von Aromastoffen besser mit ihren Infrarot-Spektren korreliert seien als mit ihrer Molekülform. Diese Idee wurde, als Infrarot-Spektroskope allgemein verfügbar wurden, ab 1954 von Wright³¹ in einer Reihe mehrerer Artikel aufgegriffen. Da ein optischer Detektionsmechanismus für aus Proteinen bestehende Rezeptoren nicht möglich ist, ging er davon aus, dass die Geruchsrezeptoren mechanische Sensoren sind und damit nur Schwingungen detektieren können, die bei Raum- beziehungsweise Körpertemperatur thermisch mit etwa $2kT$ angeregt werden. Mit dieser Annahme wurde allerdings der mögliche Detektionsbereich auf den Fingerprint-Bereich unter 600 cm^{-1} beschränkt. Wright konnte zwar so bei einigen Aromastoffen unter Ausklammerung unerwünschter „anosmischer“ Peaks einen gewissen Zusammenhang zwischen Geruchsqualität und Schwingungsspektrum zeigen, insgesamt erwiesen sich seine Theorien aber als wenig überzeugend und lieferten kein tragfähiges Konzept zur Vorhersage der Eigenschaften unbekannter Moleküle³².

Die Schwingungstheorie geriet in den folgenden Jahren in Vergessenheit, da verschiedene Erkenntnisse mit ihr nicht vereinbar schienen. Dazu zählte die Beobachtung, dass Enantiomere oft unterschiedliche Gerüche aufweisen, obwohl ihre Schwingungsspektren identisch sind. Weiterhin hätte unter der Annahme von mechanischen Schwingungssensoren nur der wenig aussagekräftige Schwingungsbereich unter 600 cm^{-1} detektiert werden können, welcher keine für funktionelle Gruppen charakteristische Banden umfasst. Das größte Problem bestand allerdings darin, dass kein in der Natur vorkommender Mechanismus bekannt ist, in welchem Proteine als Teile eines mechanischen Schwingungsspektroskops fungierten.

Die Theorie, dass Molekülschwingungen für die Geruchsqualität verantwortlich sind, wurde 1996 von Turin³³ wiederbelebt. Er schlug als möglichen Mechanismus des primären Schritts der Geruchserkennung das Konzept der unelastischen Elektronentunnelspektroskopie³⁴ vor. Es handelt sich dabei um eine nicht-optische Form der Schwingungsspektroskopie³⁵, bei der Elektronen über eine Lücke zwischen zwei metallischen Elektroden tunneln. Sobald ein Molekül in diese Lücke gebracht wird, werden die Elektronen von den Partialladungen des Moleküls gestreut und

verlieren Energie, indem sie Schwingungsmoden des Moleküls anregen. Die in die Lücke eingebrachten Moleküle stellen damit einen zusätzlichen Weg zur Verfügung, auf dem Elektronen zur zweiten Metallelektrode wandern können. Auf diese Weise wird der Stromkreis geschlossen und liefert ein entsprechendes Signal.

Auf das biologische System der Geruchsrezeptoren übertragen postuliert Turin, dass im leeren Geruchsrezeptor Elektronen einer bestimmten Energie nicht in der Lage sind, von einem Elektronendonorniveau über eine Lücke im aktiven Zentrum zum Elektronenakzeptor mit einem niedrigeren energetischen Niveau zu tunneln. Sobald ein Aromastoff im aktiven Zentrum des Rezeptors bindet, stellt er den Elektronen die Möglichkeit zur Verfügung, durch Anregung von Molekülschwingungen einer definierten Energie über diese Lücke zu tunneln. Dies ist allerdings nur dann möglich, wenn die betreffende Schwingungsmode des Aromastoffes genau der Energiedifferenz zwischen dem Energiedonor- und dem Energieakzeptor-Niveau des Rezeptors entspricht. Die Elektronen können dann durch das Protein fließen und über ein ebenfalls postuliertes Zink-Ion eine Disulfidbrücke zwischen Rezeptor und assoziiertem G_{olf} -Protein reduzieren. Damit wird die Second-Messenger-Kaskade ausgelöst, und es kommt zu einem Signal.

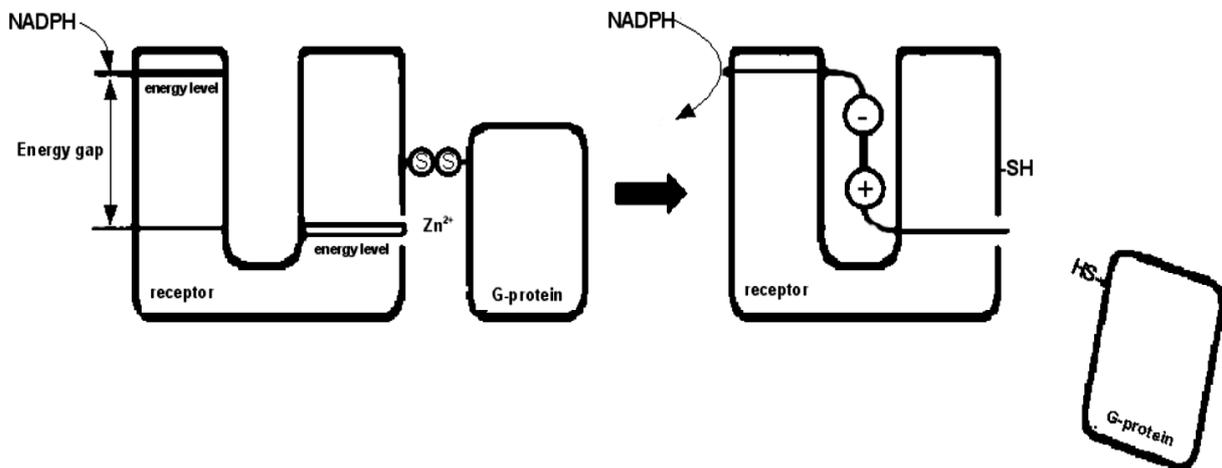


Abbildung 11: Prinzip der Detektion von Aromastoffen mittels unelastischer Elektronentunnelspektroskopie (IETS) [nach: Turin, L., Yoshii, F., Structure-odor relations: a modern perspective. http://www.flexitral.com/research/review_final.pdf]

Der Rezeptor funktioniert also als Spektrometer, das auf bestimmte Energiedifferenzen reagiert. So wie im Sehsinn durch die Kombination von vier

Rezeptortypen das gesamte visuelle Spektrum abgedeckt wird, wird im Geruchssinn durch die Zusammenschaltung mehrerer Rezeptortypen, die jeweils verschiedene Molekülschwingungsfrequenzen und damit verschiedene Energien detektieren, das gesamte Schwingungsspektrum abgedeckt. Im Gegensatz zum „mechanischen“ Modell ist die benötigte Energiemenge nur durch das Reduktionspotential der Elektronenquelle limitiert. Dieses Reduktionspotential wurde in biologischen Systemen auf etwa 500 mV geschätzt³⁶, so dass theoretisch das gesamte Schwingungsspektrum bis etwa 4000 cm⁻¹ detektierbar ist.

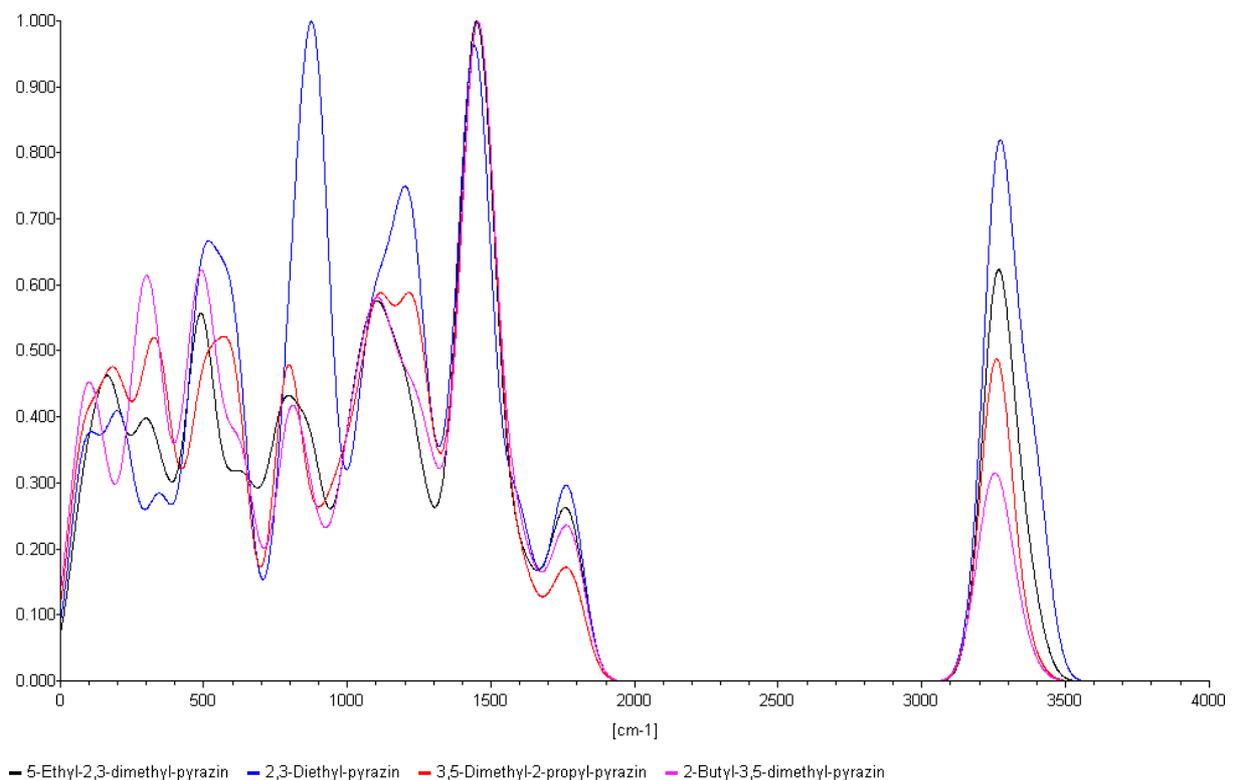


Abbildung 12: Vergleich der IETS-Spektren (MNDO-Hamiltonian) von 4 Pyrazinen mit erdiger Geruchsqualität (eigene Darstellung)

Mit diesem Konzept wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der zwar bisher noch nicht in der Natur beschrieben wurde, aber in sich plausibel ist und verschiedene Beobachtungen erklärt, die mit einer sterischen Theorie nicht vereinbar sind. Die Fähigkeit, funktionelle Gruppen detektieren zu können, wird somit durch deren spezifische Schwingungsfrequenzen erklärbar. Auch der geruchliche Unterschied von isosterischen Molekülen, bei denen z.B. C durch Si, Ge, oder Sn ersetzt wurde³⁷, ist eine immanente Eigenschaft der Schwingungstheorie. Der wichtigste Hinweis für einen auf Molekülschwingungen basierenden Mechanismus des Geruchssinnes ist

die Beobachtung, dass Isotopen-Substitution bei bestimmten Aromastoffen zu einer Änderung des Geruchscharakters führen kann. Dies konnte auch bei Experimenten an Insekten³⁸ und Hunden³⁹ beobachtet werden.

1.7 Die potenzielle Rolle von Zink für den Geruchssinn

Der menschliche Körper enthält auf die Organe und das Gewebe verteilt etwa 2 bis 3 Gramm Zink. Zink ist an mehr als 200 enzymatischen Prozessen beteiligt. Zu diesen Prozessen gehören für das Überleben zentrale Vorgänge wie Zellsynthese, Zellteilung und Zellreparatur in RNA und DNA. Zink kann vom Körper nur im Knochengewebe gespeichert werden. Das im Knochengewebe gespeicherte Zink ist dann aber für den Metabolismus nicht direkt verfügbar. Daher bedarf es einer regelmäßigen Aufnahme über die Nahrung, um Mangelerscheinungen vorzubeugen. Unterbleibt diese regelmäßige Aufnahme, stellen sich schnell verschiedene Mangelerscheinungen ein. Zu den schweren Mangelerscheinungen zählen dann zum Beispiel erhöhtes Risiko von Geburtsschäden, Anorexie, Depressionen, Wachstumsstörungen, Haarausfall, Wundheilungsprobleme⁴⁰ und geschwächte Abwehrkräfte^{41,42,43}. Ein frühes Anzeichen von Zinkmangel ist neben der beeinträchtigten visuellen Adaption bei Dunkelheit⁴⁴ (Nachtblindheit) und der erhöhten Anfälligkeit für Infektionskrankheiten vor allem eine reversibel auftretende Beeinträchtigungen sowohl des Geschmacks- als auch des Geruchssinnes^{45,46}.

Im Jahre 1996 fand Turin, ausgehend von der Beobachtung, dass Zink offenbar eine wichtige Rolle im Riechprozess spielt, in allen Geruchsrezeptoren die hochkonservierte Aminosäuren-Sequenz Cys-Gly-Ser-His-Leu. Es handelt sich dabei um eine Aminosäuresequenz, die auch schon als Zink-Bindungsmotiv in Insulinen⁴⁷ identifiziert wurde. Überraschenderweise fand Turin weiterhin, dass es sich bei dieser Sequenz um ein sehr seltenes Motiv handelt, das nur in 64 Proteinen gefunden wird, von denen 10 olfaktorische oder gustatorische Proteine und 51 Insuline oder Proinsuline sind. Später stellten auch Wang⁴⁸ et al. die Frage, ob es sich bei den olfaktorischen Proteinen um Zink-Metalloproteine handeln könne. Sie synthetisierten zur näheren Untersuchung ihrer Hypothese ein Pentapeptid mit der Konsensus-Sequenz der potenziellen Bindungsstelle für Zink im olfaktorischen Rezeptor und fanden, dass das Peptid nicht nur eine hohe Affinität für Zink-Ionen, sondern auch

nach Bindung an Zink²⁺ eine drastische Konformationsänderung hin zu einer α -helikalen Struktur aufwies.

Einen weiteren Hinweis auf eine mögliche zentrale Funktion von Zink im Riechprozess findet sich in dessen Komplexbildungseigenschaften. Laut dem Pearson'schen HSAB-Konzept gehört Zink²⁺ zu den eher „weichen“, leicht polarisierbaren Lewissäuren, die mit „weichen“ Liganden stabile, grenzorbitalkontrollierte und überwiegend kovalente Komplexe bilden können. Zu den weichen Liganden gehören dabei vor allem schwefelhaltige Verbindungen. Interessanterweise besitzen praktisch alle schwefelhaltigen Aromastoffe niedrige bis sehr niedrige Geruchsschwellen.

Tabelle 1: Geruchsschwellen schwefelhaltiger Aromastoffe

Aromastoff	Geruchsschwelle in Luft [ng/l]	Referenz
bis(2)-Furfuryl disulfide	0,00015-0,0006	Hofmann, Schieberle (1995): J. Agric. Food Chem. Vol. 43, No. 8, 2187-2194
2-Furfuryl-2-methyl-3-furyl-disulfide	0,0004-0,0016	Hofmann, Schieberle (1995): J. Agric. Food Chem. Vol. 43, No. 8, 2187-2194
2-Furfuryl-3-oxo-2-butyl-disulfide	0,004-0,016	Hofmann, Schieberle (1995): J. Agric. Food Chem. Vol. 43, No. 8, 2187-2194
2-Furfurylthiol	0,005	Schieberle P, Hofmann T, Münch P (2000), American Chemical Society, Washington DC, S.135-150
5-Acetyl-2,5-dihydro-1,4-thiazine	0,06	Schieberle P, Hofmann T, Münch P (2000), American Chemical Society, Washington DC, S.135-150
2-Acetyl-2-thiazolin	0,05	Hofmann, Schieberle (1997): J. Agric. Food Chem. 1997, 45, 898-906
3-Mercapto-2-butanon	0,2-0,8	Hofmann, Schieberle (1995): J. Agric. Food Chem. Vol. 43, No. 8, 2187-2194
3-Mercapto-2-pentanon	0,05-0,02	Hofmann, Schieberle (1995): J. Agric. Food Chem. Vol. 43, No. 8, 2187-2194
1-Mercapto-2-propanone	1,7-6,8	Hofmann, Schieberle (1995): J. Agric. Food Chem. Vol. 43, No. 8, 2187-2194
3-Mercapto-3-methylbutylformate	0,0002-0,0004	Blank I., Sen A., Grosch W. (1992) 195:239-245

2-(1-Mercaptoethyl)-furan	0,009	Hofmann, Schieberle (1997): J. Agric. Food Chem. 1997, 45, 898-906
Methional	0,08-0,16	Blank I., Sen A., Grosch W. (1992) 195:239-245
5-Methyl-2-furfurylthiol	0,006	Hofmann, Schieberle (1997): J. Agric. Food Chem. 1997, 45, 898-906
2-Thenylmercaptan	0,003-0,012	Hofmann, Schieberle (1995): J. Agric. Food Chem. Vol. 43, No. 8, 2187-2194

Ebenso werden von den bisher wenig auf ihren Geruch hin erforschten, ebenfalls als „weich“ eingestuften Selen-Verbindungen teilweise sehr niedrige Geruchsschwellen berichtet. Selendioxid besitzt beispielsweise eine Schwelle von 0,2 ng/l⁴⁹ in Luft. Es ist demnach durchaus vorstellbar, dass die Geruchsschwellen von Aromastoffen durch ihre Fähigkeit bestimmt werden, stabile Komplexe mit einem Zink-Ion im aktiven Zentrum des Geruchsrezeptorproteins bilden zu können.

1.8 Systematischer Ansatz zur Studie von Struktur-Wirkungs-Beziehungen

Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Struktur und Geruchsqualität wurden bereits früh durchgeführt. Die wenigsten davon verfolgten allerdings einen systematischen Ansatz und verwendeten häufig Geruchsschwellen aus verschiedenen Quellen. Da es sich bei Geruchsschwellen per definitionem um von Menschen bestimmte Messwerte handelt, ist eine Objektivierung problematisch. Für eine bestimmte Verbindung existieren daher in der Literatur oft Geruchsschwellenangaben, die teilweise mehrere Zehnerpotenzen auseinander liegen. So sind viele der in diesen Studien beschriebenen Ergebnisse und Theorien zumindest mit Vorsicht zu betrachten.

Besonders intensiv wurden gesättigte und ungesättigte Aldehyd- und Ketoverbindungen zur Untersuchung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen verwendet, da viele kommerziell verfügbar sind und so aufwendige und zeitintensive Synthesen entfallen. Namhafte Forscher auf diesem Gebiet waren Jongenotter und Meijboom⁵⁰ sowie Boelens und van Gemert⁵¹. Die Arbeitsgruppe um Belitz beschäftigte sich insbesondere mit Sauerstoff-Funktionen enthaltenden aliphatischen, alicyclischen

und aromatischen Verbindungen, darunter insbesondere Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren sowie Carbonsäureester⁵².

Der Schwerpunkt dieser Arbeiten lag auf Variation der funktionellen Gruppen, der Verlängerung und Verkürzung von Alkylketten und der Einführung von Verzweigungsstellen in die Molekülkette. Darüber hinaus wurden unter Variation der Doppelbindung zahlreiche ungesättigte Aldehyde einbezogen. Ein Vergleich der Geruchsschwellen von gesättigten Aldehyden mit ihren jeweiligen 4- oder 5-Oxoaldehyden ist bei Takeoka et al.⁵³ zu finden. Sie stellten fest, dass die Geruchsschwellen durch Einführung der Oxo-Gruppe besonders bei den kurzkettigen Aldehyden C₆-C₈ um ein Vielfaches anstiegen, der Anstieg aber um so niedriger ausfiel, je länger die Kohlenstoffkette wurde.

Neben Molekülreihen mit Sauerstofffunktionen wurden in verschiedenen Publikationen auch andere funktionelle Gruppen untersucht. Darunter fallen Arbeiten über Schwefelverbindungen wie Mercaptane⁵⁴ und Thiolactone⁵⁵ sowie zahlreiche andere aliphatische, alicyclische und aromatische Schwefelverbindungen⁵⁶. Eine weitere interessante Verbindungsgruppe sind die Pyrazine, die einige sehr potente aromaaktive Lebensmittelbestandteile stellen^{57,58,59}. Wagner, Czerny, Bielohradsky und Grosch synthetisierten und evaluierten die sensorischen Eigenschaften von 80 Alkylpyrazinen und drei Alkoxy-pyrazinen. Die ermittelten Geruchsqualitäten waren dabei stark vom Substitutionsmuster abhängig und reichten von nussartig, röstig, süß bis hin zu erdig. Die gleiche extreme Abhängigkeit vom Substitutionsmuster galt auch für die Luftschwellenwerte. Für diese wurden Werte zwischen 0,001 ng/l und >2000 ng/l gemessen.

1.9 Offenkettige Ketoverbindungen in Lebensmitteln

Zu den aromaaktivsten Verbindungen, die in der Natur und in verschiedenen Lebensmitteln zu finden sind, gehören verschiedene offenkettige Ketoverbindungen, die außerdem mindestens eine Doppelbindungsfunktion aufweisen. Besonders hervorzuheben sind dabei das pilzartig riechende 1-Octen-3-on⁶⁰ mit einer Schwelle von 0.04 ng/l in Luft sowie das nach Geranienblättern riechende (Z)-Octa-1,5-dien-3-on⁶¹ mit einer Schwelle von 0,005 ng/l in Luft. Weitere aromaaktive Alkenone sind

das ebenfalls nach Geranienblättern riechende 1-Hepten-3-on sowie das pilzartig riechende 1-Nonen-3-on, welches als Aromastoff in Yoghurt, Grapefruitsaft⁶² und Schaffleisch⁶³ nachgewiesen wurde.

Da diese Verbindungen alle über sehr niedrige Schwellen verfügen und damit schon in niedrigen Konzentrationen zum Gesamtaroma eines Lebensmittels beitragen können, kommt es oft zu Problemen bei ihrer Identifizierung. 1-Penten-3-on⁶⁴ und 1-Hexen-3-on⁶⁵ waren zum Beispiel schon seit längerer Zeit als wichtige Aromastoffe in Lebensmitteln bekannt. Ihre massenspektroskopische Identifizierung gelang aufgrund ihrer sehr niedrigen Konzentrationen aber erst durch Eingrenzung der möglichen Verbindungen. Diese Eingrenzung erfolgte zum einen durch Vergleich ihrer Retentionsindizes auf drei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität mit denen des bekannten 1-Octen-3-ons und der Bewertung ihrer Geruchseigenschaften durch Abriechen am Sniffing-Port des Gaschromatographen.

Büttner und Schieberle⁶⁶ synthetisierten die homologen Reihen der Alk-1-en-3-ole und Alk-1-en-3-one durch Verlängerung der Alkylkette unter Beibehaltung der endständigen vinylogenen Gruppe und bestimmten sowohl die analytischen Parameter als auch die Entwicklung der Geruchsqualität in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Geruchsqualitäten und Geruchsschwellen der Alk-1-en-3-one

Verbindung	Geruchsqualität	Geruchsschwelle [ng/l]
Pent-1-en-3-on	stechend, fischig	0,17
Hex-1-en-3-on	metallisch	0,02
Hept-1-en-3-on	fischig, geranienartig	0,08
Oct-1-en-3-on	pilzig, metallisch	0,04
Non-1-en-3-on	pilzig	0,008
Dec-1-en-3-on	pilzig, krautig	0,08
Undec-1-en-3-on	krautig, citrusartig	0,15
Dodec-1-en-3-on	krautig, citrusartig, seifig	33,00

Die Geruchsqualitäten der Verbindungen entwickelten sich mit steigender Kettenlänge von stechend und metallisch über pilzartig hin zu citrusartigen Noten bei

den längerkettigen Verbindungen. Die niedrigste Geruchsschwelle mit 0,008 ng/l wurde bei 1-Nonen-3-on mit einer Gesamtkohlenstoffzahl von 9 ermittelt und stieg bei weiterer Kettenverlängerung wieder stark an.

1.10 Aufgabenstellung

Um einen Beitrag zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Wirkung von Aromastoffen zu leisten, sollten - in Weiterführung der Vorarbeiten durch Büttner und Schieberle - in dieser Arbeit ausgehend vom 1-Octen-3-on unter Erhaltung des vinylogenen Strukturelements (C=C-C=O) verschiedene homologe Verbindungen mit einer Gesamtkohlenstoffzahl im Bereich von C₅ bis C₁₂ durch systematische Strukturvariationen synthetisiert und die Auswirkungen dieser Strukturvariationen auf die jeweiligen Geruchsqualitäten und Geruchsschwellen ermittelt werden.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, ausgehend vom 5-Methyl-(E)2-hepten-4-on (Filberton, Hazeltone), welches ebenfalls als potenter Aromastoff in verschiedenen Lebensmitteln zu finden ist und besagtes vinyloges Strukturelement umfasst, zur Alkohol- bzw. Keto-Funktion α -ständige Methylverzweigung einzuführen und die daraus resultierenden Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und sensorischen Eigenschaften zu untersuchen. Die analytischen Daten der Verbindungen sollten zudem mittels gängiger analytischer Methoden verifiziert und charakterisiert werden, um ihre Identifizierung in zukünftigen Untersuchungen zu erleichtern.

Da der primäre Mechanismus des Geruchssinnes bisher nicht verstanden ist, war es eine weitere Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die bestehenden Theorien mit Hilfe der betrachteten chemischen Strukturen sowie deren sensorischen Eigenschaften kritisch zu bewerten, auf ihre Plausibilität zu prüfen und gegebenenfalls zu verbessern.

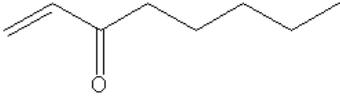
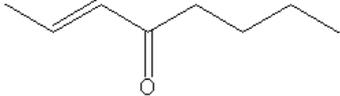
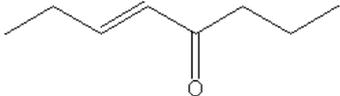
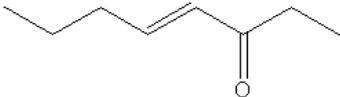
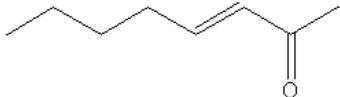
2 Ergebnisse

2.1 Nomenklatur

Zur besseren Übersicht und Verständlichkeit der verschiedenen Strukturen wurde die Benennung der einzelnen Verbindungen entgegen der von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) vorgeschlagenen Nomenklatur vorgenommen. Notwendig wurde dies aufgrund der höheren Priorität der Sauerstofffunktion gegenüber der Doppelbindung innerhalb der IUPAC-Nomenklatur. Diese Prioritätsregelung verhinderte jedoch bei den in dieser Arbeit betrachteten homologen Reihen eine logische und fortlaufende Nummerierung, da der Sauerstofffunktion die niedrigstmögliche Zahl zugewiesen werden müsste und sich so innerhalb einer homologen Reihe die Nummerierungsrichtung umkehren würde. Deshalb wurde der Doppelbindungsfunktion eine höhere Priorität gegenüber der Sauerstofffunktion eingeräumt und keine Anforderung an eine möglichst niedrige Nummerierung gestellt. Dadurch wird im Folgenden beispielsweise die nach IUPAC „(E)-Oct-5-en-4-on“ zu benennende Verbindung in Analogie zu den vorhergehenden Substanzen 1-Octen-3-on und 2-Octen-4-on als „3-Octen-5-on“ bezeichnet. Zur Verdeutlichung ist in Tabelle 3 exemplarisch die homologe Reihe der vinylogenen Octenone mit beiden Benennungsvarianten aufgeführt.

Sofern keine explizite Bezeichnung vermerkt ist, besaßen die Doppelbindungen der in dieser Arbeit behandelten Verbindungen (E)-Konfiguration. Verbindungen, die über ein oder mehrere chirale Zentren verfügen, lagen als Enantiomergemische vor.

Tabelle 3: Vergleich zwischen interner und offizieller IUPAC-Nomenklatur

Struktur	Interne Nomenklatur	IUPAC-Nomenklatur
	1-Octen-3-on	1-Octen-3-on
	2-Octen-4-on	(E)-Oct-2-en-4-on
	3-Octen-5-on	(E)-Oct-5-en-4-on
	4-Octen-6-on	(E)-Oct-4-en-3-on
	5-Octen-7-on	(E)-Oct-3-en-2-on

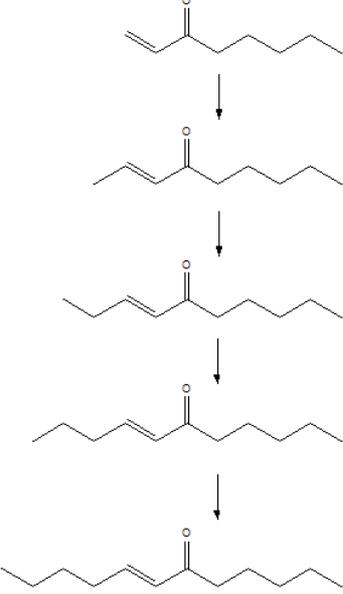
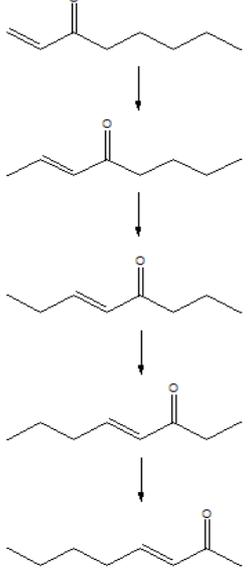
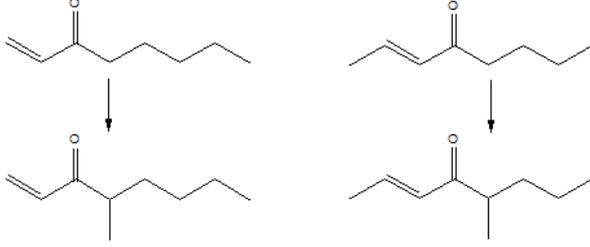
2.2 Strukturvariationen

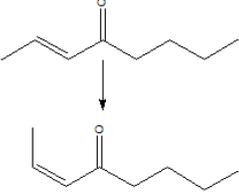
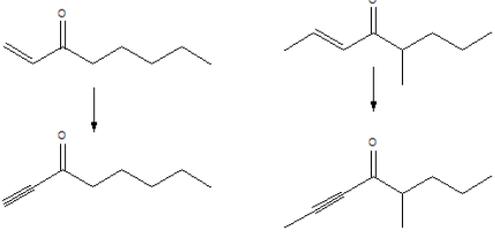
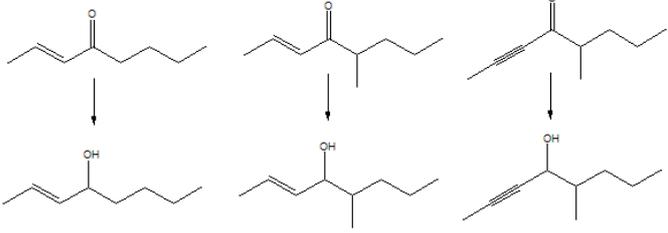
Die systematischen Strukturvariationen am vinylogenen Strukturelement umfassten sechs grundlegende Variationstypen, welche in Tabelle 4 schematisch abgebildet sind. Die Auswirkungen der einzelnen Strukturvariationen auf die jeweiligen Geruchsschwellen und Geruchsqualitäten der homologen Verbindungen wurden erfasst und in den folgenden Kapiteln im Einzelnen aufgeführt. Dabei wurden die Ergebnisse mit Ausnahme der sechsten Strukturvariation jeweils getrennt für die homologen Verbindungen mit Keto- oder Alkoholfunktion aufgelistet.

Für die erste Strukturvariation „Kettenverlängerung“ wurden zunächst die Kohlenwasserstoffketten der Alk-1-en-3-one von der endständigen Doppelbindungsfunktion ausgehend schrittweise im Bereich zwischen C₅ und C₁₂ verlängert. Die zweite Strukturvariation „Verschiebung des vinylogenen Strukturelements“ umfasste das formale Verschieben des vinylogenen Strukturelements entlang der Alkylkette unter Beibehaltung der Kettenlänge. Die dritte Strukturvariation „(E)/(Z)-Isomerisierung“ befasste sich mit den Auswirkungen der Isomerisierung von trans- zu cis-Doppelbindungen unter Erhaltung der Kettenlänge auf die Aromaqualitäten verschiedener homologer Verbindungen. Als vierte Strukturvariation

„Einführung einer Methylverzweigung“ wurde in α -Stellung zur Sauerstofffunktion des vinylogenen Strukturelements eine Methylverzweigung eingeführt und deren Auswirkung auf die Aromaqualitäten ermittelt. Die fünfte Strukturvariation „Dehydrierung von Doppel- zu Dreifachbindungen“ beinhaltete die formale Dehydrierung der Doppelbindungsfunktion des vinylogenen Strukturelements zu einer Dreifachbindung. Die sechste und letzte Strukturvariation „Wechsel von Ketonen zu Alkoholen“ umfasste die formale Reduktion der Ketofunktion des vinylogenen Strukturelements zu einer Alkoholfunktion.

Tabelle 4: Schematische Übersicht der sechs Strukturvariationstypen anhand jeweiliger Beispielreihen

1.) Kettenverlängerung	
2.) Verschiebung des vinylogenen Strukturelements	
3.) Einführung einer Methylverzweigung	

4.) (E)-/(Z)-Isomerisierung der Doppelbindungsfunktion	
5.) Dehydrierung von Doppel- zu Dreifachbindungen	
6.) Reduktion von Ketonen zu Alkoholen	

Die Geruchsschwellen der synthetisierten Verbindungen wurden mit Hilfe der HRGC/Olfactometrie in Luft bestimmt. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass keine Wechselwirkungen mit einer umgebenden Matrix wie beispielsweise Wasser auftraten und somit vergleichbare Werte erhalten werden konnten. Alle Geruchsschwellen wurden dabei gegen (E)2-Decenal gemessen, welches als interner Standard diente. Die Untersuchungen wurden auf einer FFAP-Kapillarsäule durchgeführt, die für die betrachteten Substanzgruppen eine gute Trennleistung besitzt.

Die Geruchsqualitäten wurden für alle Verbindungen standardmäßig zwei FD-Stufen über der ermittelten Geruchsschwelle durch Abriechen am Sniffing-Port des Gaschromatographen ermittelt. Zusätzlich wurden die Geruchsqualitäten der unverzweigten Allylalkohole und Allylketone durch Konsensbeschluss einer Gruppe dreier sensorisch geschulter Prüfer bestimmt. Da sowohl die alkoholischen als auch die methylverzweigten Verbindungen als Enantiomergemische vorlagen, waren die empfundenen Geruchsqualitäten teilweise sehr komplex und nicht immer mit wenigen assoziativen Begriffen in Gänze erfassbar. Die Geruchsqualitäten wurden

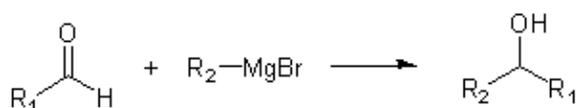
daher in der gewichteten Reihenfolge ihrer drei intensivsten Grundqualitäten aufgeführt.

2.3 Synthesewege

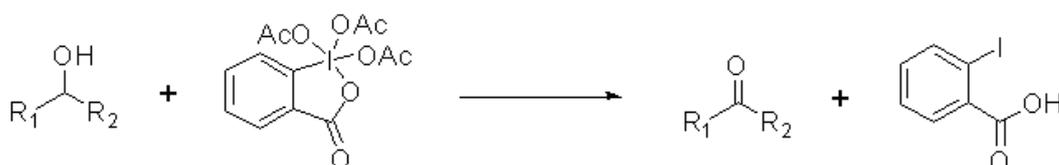
Obwohl die in dieser Arbeit behandelten homologen Verbindungen einen vergleichsweise einfachen strukturellen Aufbau besitzen und mittels weniger Synthesestufen herstellbar sind, waren lediglich 23 von insgesamt 140 im Folgenden charakterisierten Verbindungen kommerziell verfügbar. Da viele dieser 23 Verbindungen zudem nur von Spezialherstellern zu erheblichen Kosten bezogen werden konnten und für den überwiegenden Teil der betrachteten Verbindungen keine sensorischen und keine ausreichenden analytischen Daten vorlagen, wurden sämtliche 140 Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert. Einen Überblick über alle Verbindungen, etwaige kommerzielle Anbieter sowie bislang verfügbare experimentelle Daten gibt Tabelle 53 in Zusammenschau mit Tabelle 54.

Zur Synthese der homologen Verbindungen wurden dabei die folgenden drei Reaktionstypen verwendet:

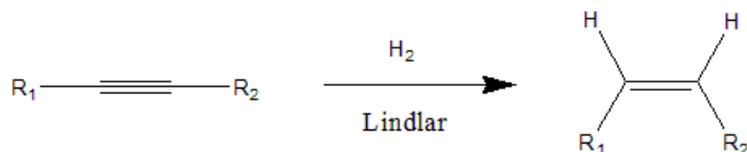
1. Addition von Grignard-Reagenzien an Aldehyde zur Bildung von sekundären Alkoholen:



2. Oxidation von sekundären Alkoholen zu Ketonen mittels Dess-Martin-Periodinane:



3. Cis-selektive Hydrierung von Alkinen zu (Z)-Alkenen mittels Lindlar-Katalysator:



2.4 Validierung der Synthesewege

Zur Validierung der verwendeten Synthesewege wurden von für die jeweiligen Reaktionswege exemplarische Verbindungen ¹H-NMR-Spektren sowie (EI)-Massenspektren aufgenommen und überprüft. Die zugehörigen Daten der einzelnen Verbindungen sind dabei tabellarisch in den Kapiteln 5.3 bzw. 5.4 des Anhangs aufgeführt.

2.4.1 Reaktionen des Grignard-Typs

Mit Hilfe der folgenden Untersuchungen von Oct-(E)2-en-4-ol und Oct-2-in-4-ol wurde der in dieser Arbeit verwendete Syntheseweg zur Darstellung von ungesättigten Alkoholen mit α -ständiger Doppel- oder Dreifachbindung mittels Reaktionen des Grignard-Typs validiert.

2.4.1.1 Oct-(E)2-en-4-ol

Oct-(E)2-en-4-ol wurde gemäß Abbildung 13 durch eine Grignard-Reaktion von (E)2-Butenal mit Butyl-Magnesiumbromid hergestellt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Oct-(E)2-en-4-ol ist in Abbildung 14 dargestellt.

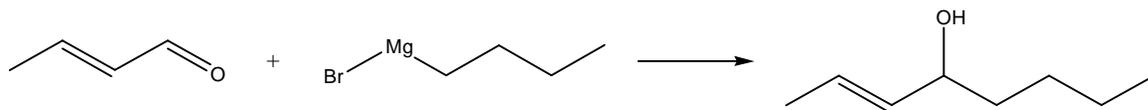


Abbildung 13: Syntheschema zur Darstellung von Oct-(E)2-en-4-ol

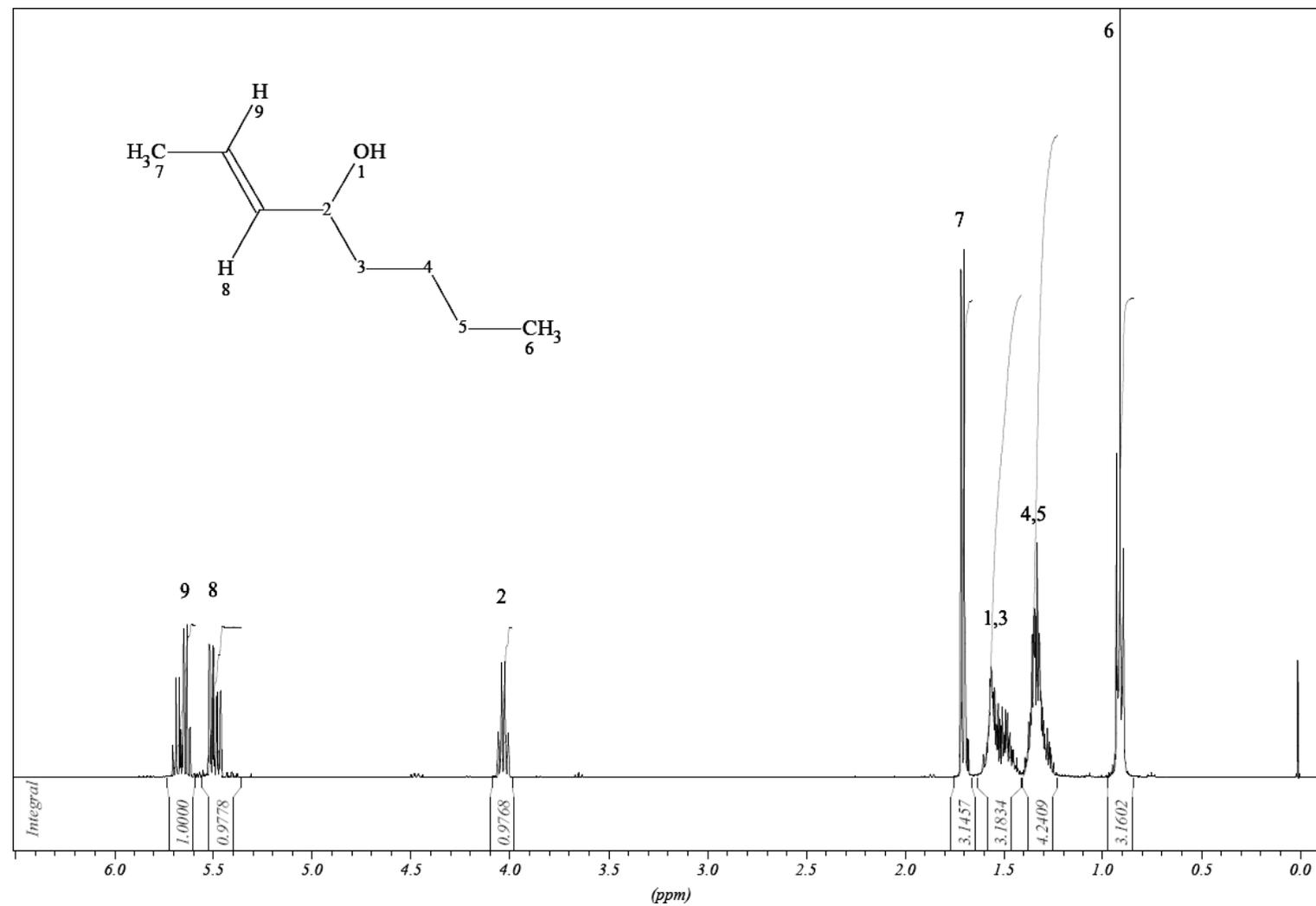


Abbildung 14: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Oct-(E)2-en-4-ol

Beginnend bei den hochfeldverschobenen Signalen fanden sich zwischen 0,9 ppm und 1,7 ppm die Signale der dreizehn Protonen H-1,3,4,5,6,7 wieder. Die Signale waren dabei aufgrund der komplexen Kopplungen höherer Ordnung mehrfach aufgespalten. So zeigten beispielsweise die bei einer chemischen Verschiebung von 1,7 ppm gefundenen Methyl-Protonen H-7 aufgrund der Kopplungen zweiter bis vierter Ordnung mit den Protonen H-7, H-8 und H-9 ein Doublett-Signal, welches zweifach weiter als Doublett aufgespalten war und demnach 8 Signalpeaks besaß. Das bei 4,0 ppm auftretende Methin-Proton H-2, welches mit den Protonen H-3,4,7,8,9 koppelt, erschien hingegen lediglich als Doppeldoublett mit vier getrennten Signalpeaks. Die stark tieffeldverschobenen Signalmultipletts der beiden Protonen H-8,9, welche zwischen 5,4 und 5,7 ppm auftraten, zeigten einen deutlichen Dacheffekt. Um die (E)-Konfiguration der Doppelbindungsfunktion zu bestätigen, wurde die vicinale Kopplungskonstante 3J der Protonen H-8,9 ermittelt, welche etwa zwischen 12 und 18 Hz liegen sollte. Wie für trans-Doppelbindungen zu erwarten, konnte dabei für $^3J(\text{H8-H9})$ ein Wert von 15,26 Hz bestimmt werden (Abbildung 15).

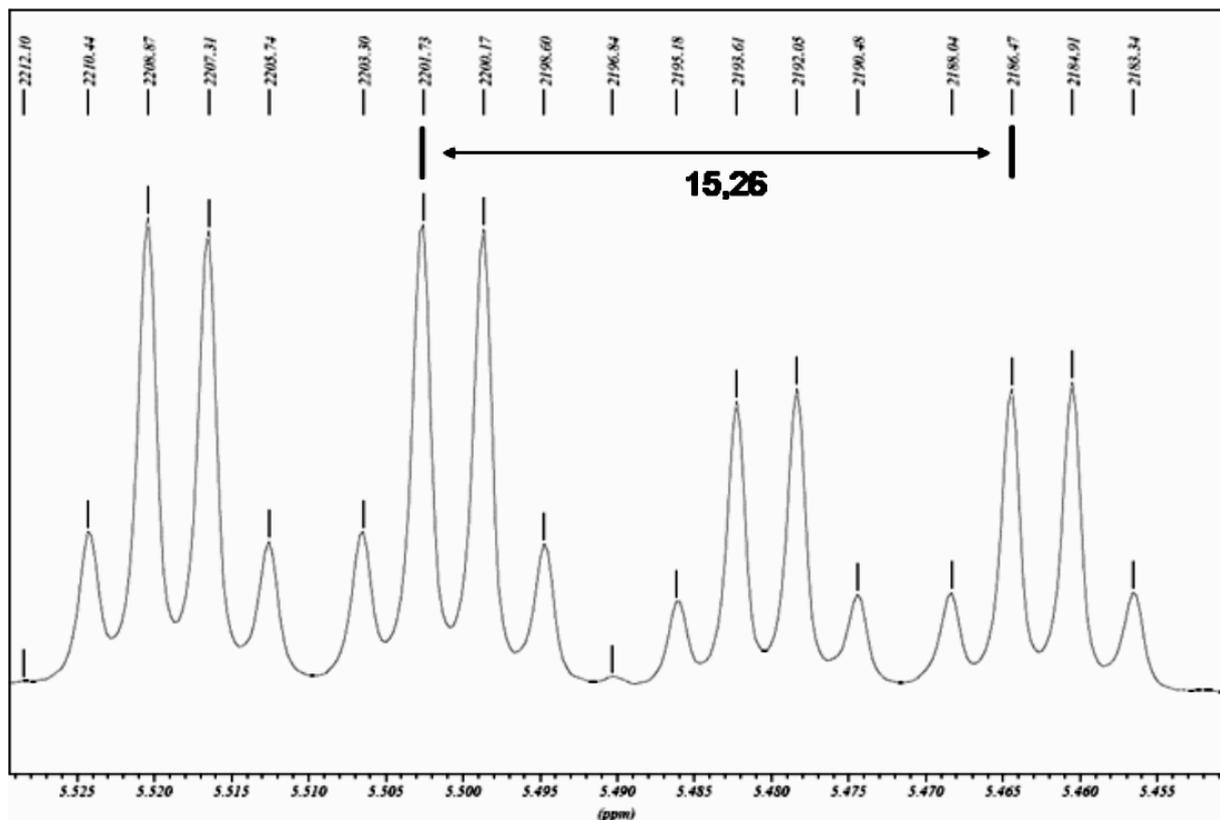
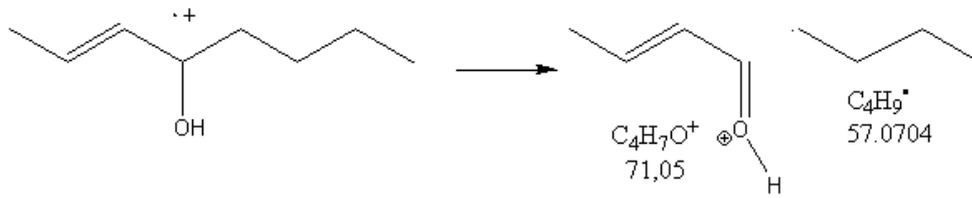


Abbildung 15: Signalmuster des Methin-Protons H-8 mit der vicinalen Kopplungskonstante $^3J(\text{H8-H9})$

Im (EI)-Massenspektrum (Abbildung 16) dominierte das Massenfragment 71 m/z, welches aus der Spaltung



resultierte. Die weiteren Fragmente besaßen lediglich geringe Intensitäten, welche im Wesentlichen unter 20% lagen.

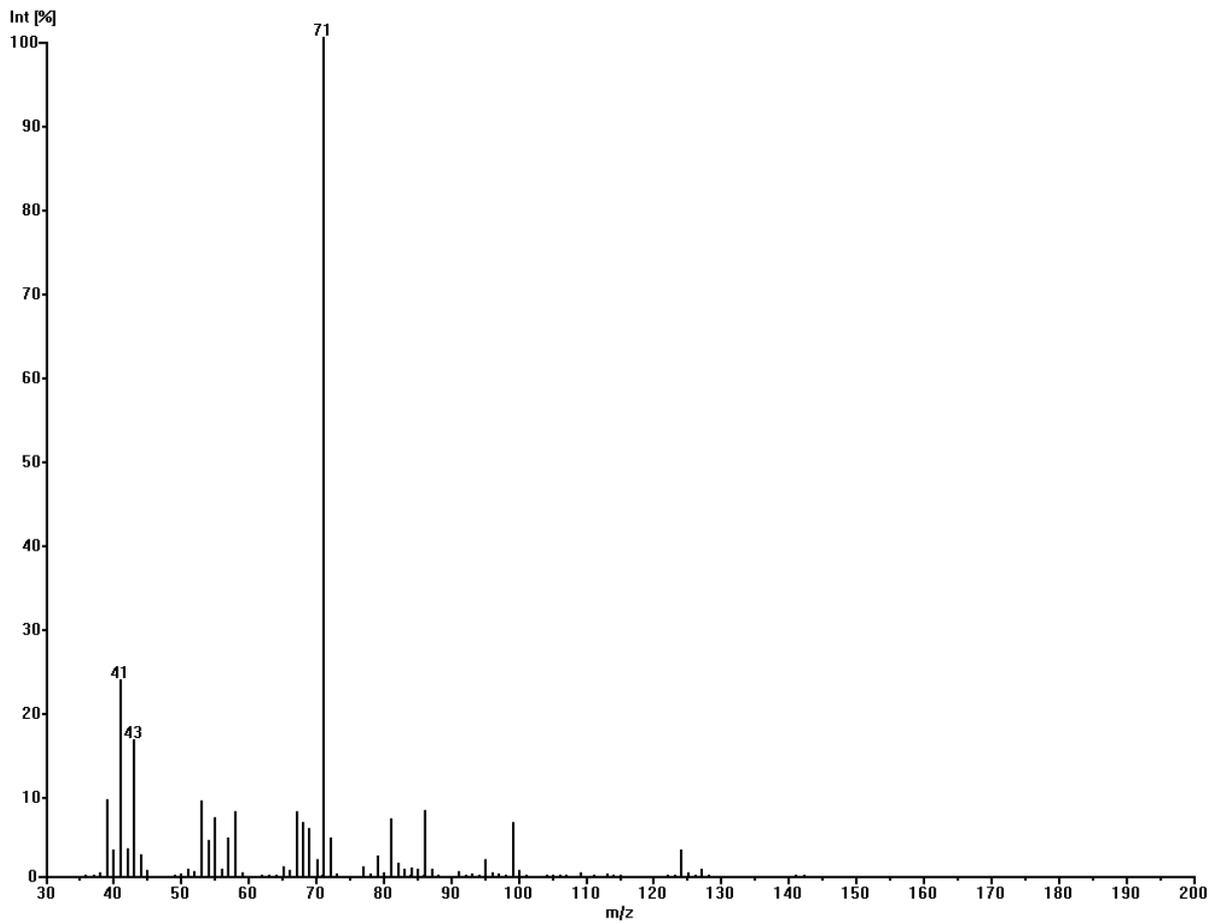


Abbildung 16: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)2-en-4-ol

2.4.1.2 Oct-2-in-4-ol

Oct-2-in-4-ol wurde gemäß Abbildung 17 durch Grignard-Reaktion von Pentanal mit 1-Propynylmagnesiumbromid hergestellt, wobei Abbildung 18 das zugehörige ^1H -NMR-Spektrum zeigt.

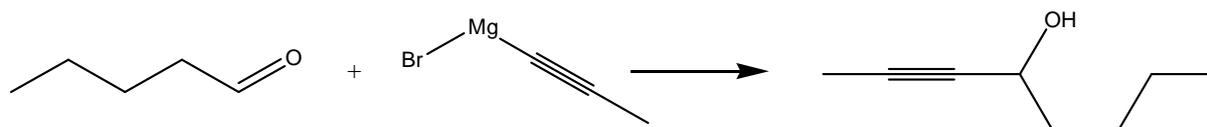


Abbildung 17: Syntheschema zur Darstellung von Oct-2-in-4-ol

Die Tieffeldverschiebung der Methyl-Protonen H-2 zu Werten von δ 1,86 ppm lag im erwarteten Bereich und begründete sich durch den anisotropen Effekt der benachbarten Ethin-Gruppe. Das Signal war aufgrund der Fernkopplungen mit H-3 und H-4 zu einem Doppeldoublett aufgespalten. Das Methin-Proton H-3 trat aufgrund des anisotropen Effekts der Ethin-Gruppe tieffeldverschoben bei 4,3-4,4 ppm auf. Das Signal des alkoholischen Protons H-2 war demgegenüber bei 1,8 ppm leicht hochfeldverschoben und zeigte keine erkennbare Signalaufspaltung.

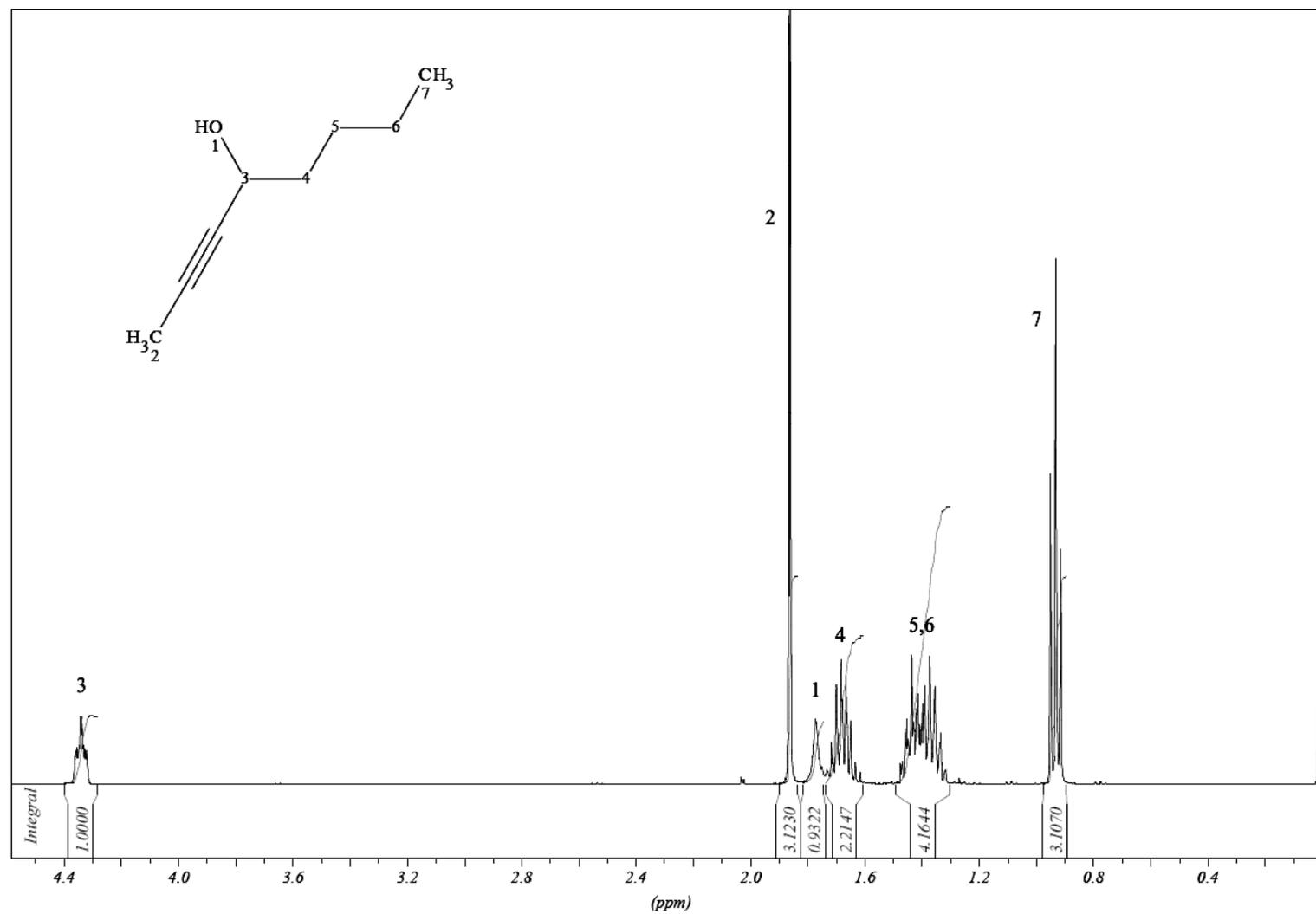
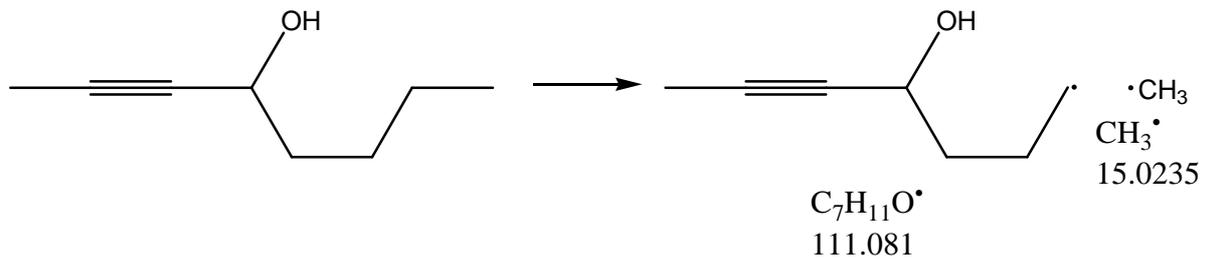


Abbildung 18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Oct-2-in-4-ol

Im (EI)-Massenspektrum, welches in Abbildung 19 gezeigt ist, spaltete Oct-2-in-4-ol sukzessive Methyl-Gruppen vom hinteren Molekülende gemäß dem Schema



ab, woraus die vier intensivitätsstärksten Massenpeaks mit Werten von 111, 97, 84 und 69 m/z resultierten.

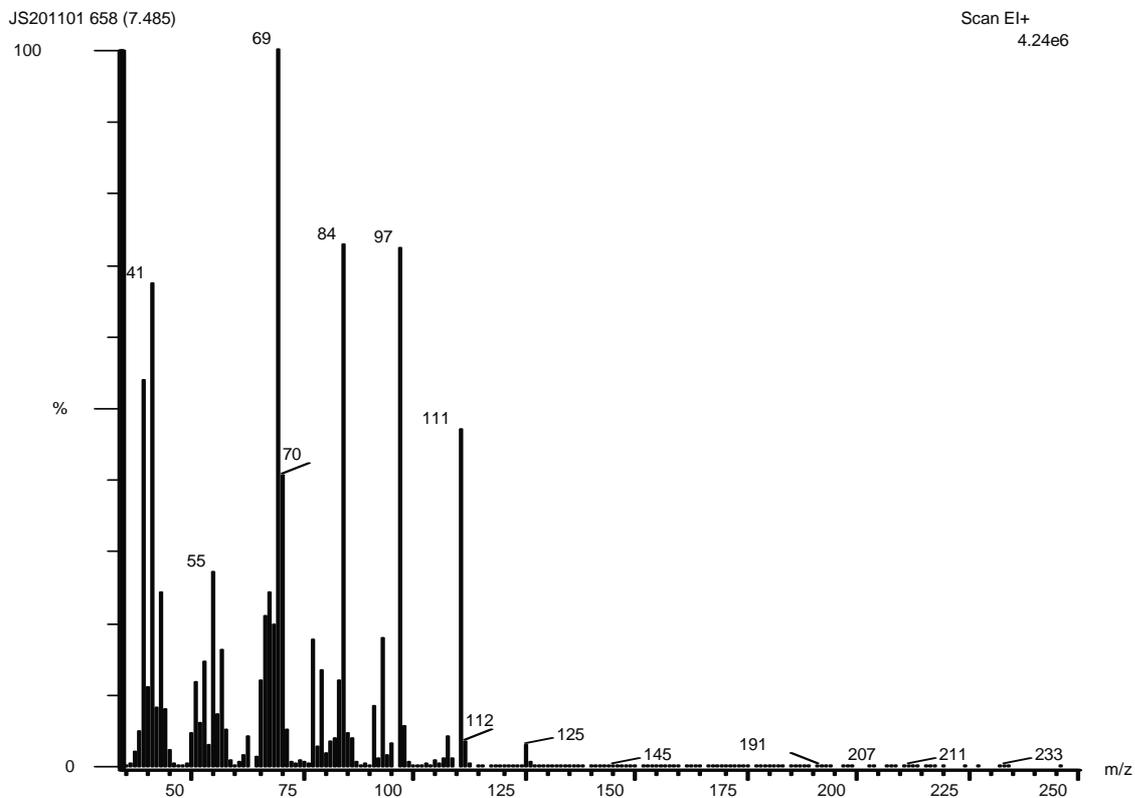


Abbildung 19: MS(EI)-Spektrum von Oct-2-in-4-ol

2.4.2 (Z)-selektive Hydrierungen an Lindlar-Katalysator

Mit Hilfe der folgenden spektroskopischen Untersuchungen von Oct-(Z)2-en-4-ol wurde der in dieser Arbeit verwendete Syntheseweg zur Darstellung von ungesättigten Alkoholen und Ketonen mit (Z)-Doppelbindung durch selektive Hydrierung mittels Lindlar-Katalysator validiert. Oct-(Z)2-en-4-ol wurde dabei gemäß

Abbildung 20 durch cis-selektive Hydrierung von Oct-2-in-4-ol an Lindlar-Katalysator (Pd/BaSO₄/Chinolin) hergestellt, wobei Abbildung 21 das zugeordnete ¹H-NMR-Spektrum zeigt.

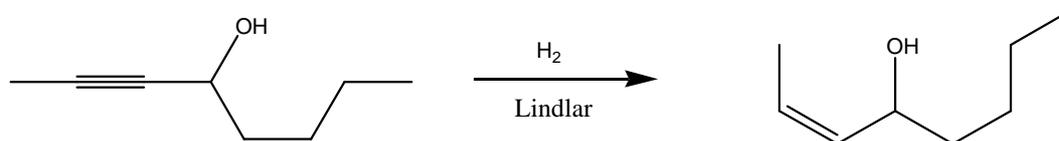
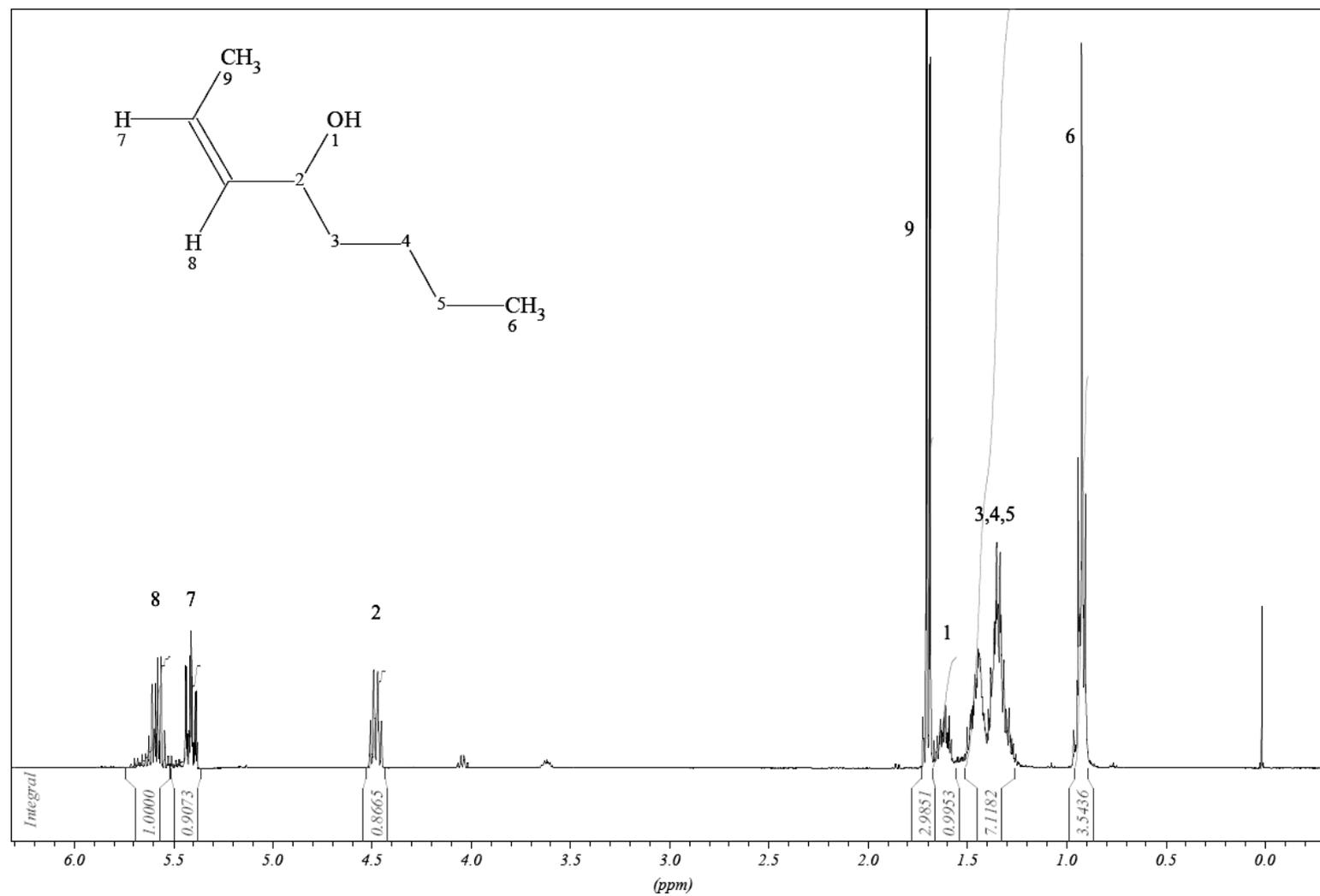


Abbildung 20: Syntheschema zur Darstellung von Oct-(Z)2-en-4-ol

Wie ein Vergleich mit Abbildung 14 zeigt, konnten (E)2- und (Z)2-Octen-4-ol eindeutig anhand ihrer Spektren unterschieden werden. So war beispielsweise das Methin-Proton H-2 der (Z)-Verbindung gegenüber dem (E)-Homologen um etwa 0,5 ppm tieffeldverschoben. Auch das Aufspaltungsmuster der doppelbindungsständigen Protonen H-7,8 unterschied sich deutlich, wobei die Werte der jeweiligen chemischen Verschiebungen im Wesentlichen identisch waren. Beim vorliegenden (Z)2-Octen-4-ol war ebenfalls ein deutlicher Dacheffekt der beiden miteinander koppelnden Doppelbindungsprotonen zu erkennen. Um die Konfiguration der Doppelbindungsfunktion eindeutig bestätigen zu können, wurde auch hier die zugeordnete Kopplungskonstante ³J(H7-H8) ermittelt, wobei das Kopplungsmuster des H-7 Protons beispielhaft in Abbildung 22 gezeigt ist. Mit einem Ergebnis von ³J(H7-H8)=10,96 Hz lag die vicinale Kopplungskonstante innerhalb des für cis-Doppelbindungen zu erwartenden Bereichs zwischen 7 und 11 Hz und unterschied sich zudem signifikant von der zuvor für (E)2-Octen-4-ol bestimmten Kopplungskonstante. Im Gegensatz zum in Abbildung 15 dargestellten Kopplungsmuster des H-8-Protons des (E)2-Octen-4-ols fielen im vorliegenden Fall die eigentlich eine Gruppe von 4 Doppeldoublets bildenden Kopplungssignale teilweise zusammen und ergaben ein zentrales Multiplett mit 5 Signalpeaks.

Abbildung 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Oct-(Z)2-en-4-ol

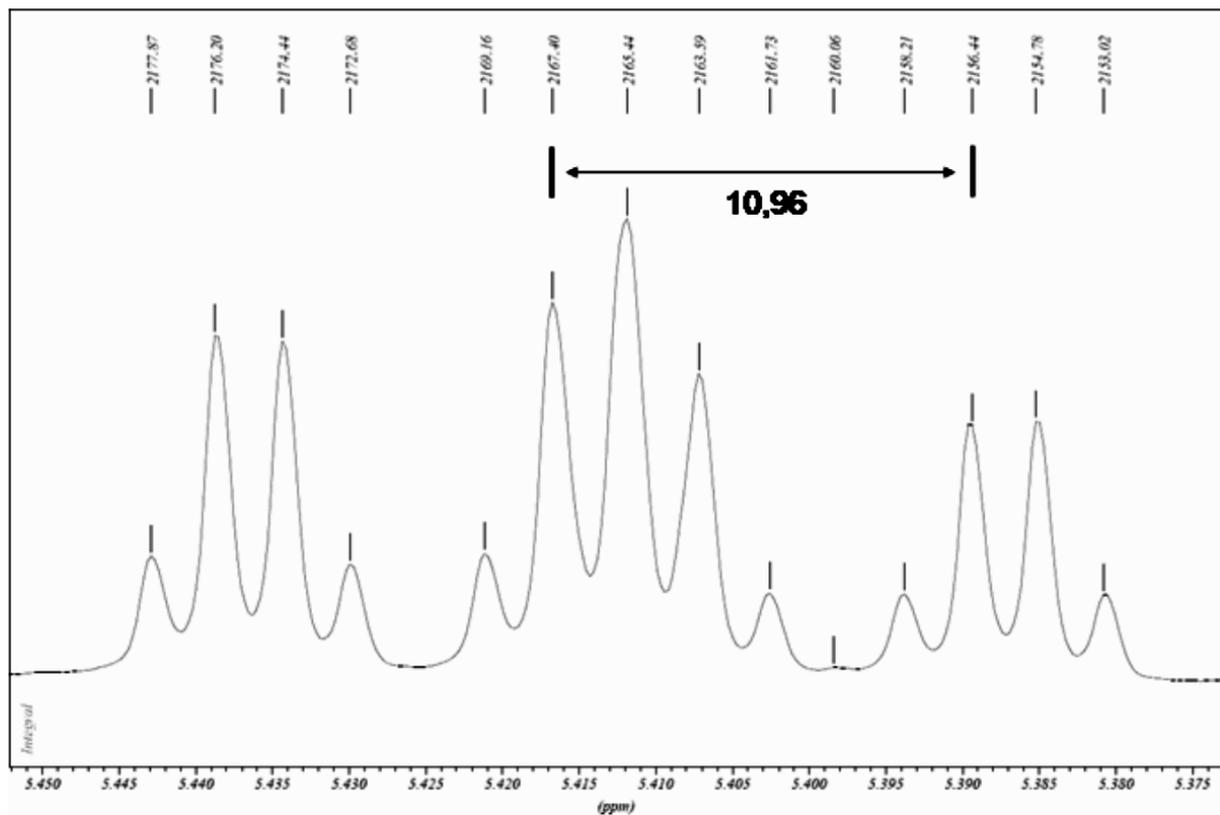


Abbildung 22: Signalmuster des Methin-Protons H7 mit der vicinalen Kopplungskonstante $^3J(\text{H7-H8})$

Das (EI)-Massenspektrum, welches in Abbildung 23 gezeigt ist, ähnelte dabei stark dem bereits aus Abbildung 16 bekannten Spektrum von Oct-(E)2-en-4-ol. Auch hier dominierte bei 71 m/z ein Massenpeak, während die übrigen Fragmente im Wesentlichen unter 20% Intensität blieben. Die (E)- und (Z)-Verbindungen konnten demnach nur mittels Kernresonanzspektroskopie zuverlässig voneinander unterschieden werden.

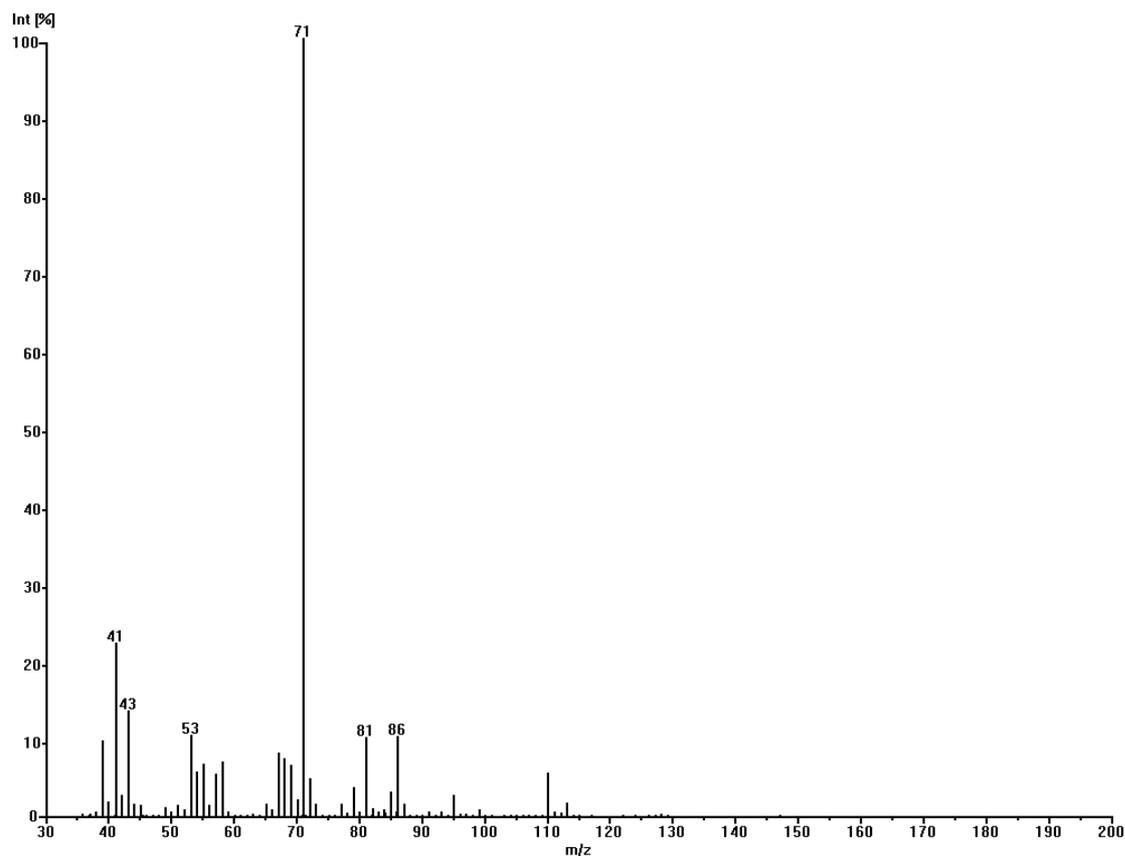


Abbildung 23: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)2-en-4-ol

2.4.3 Oxidationen mit Dess-Martin-Periodinane

Die folgenden Kernresonanz- und Massenspektren von Oct-(E)5-en-7-on dienten zur Validierung des in dieser Arbeit verwendeten Synthesewegs für die Darstellung von Ketonen durch Oxidation ihrer korrespondierenden Alkohole mittels Dess-Martin-Periodinane. Oct-(E)5-en-7-on wurde dabei gemäß Abbildung 24 durch Oxidation von Oct-(E)5-en-7-ol mit Dess-Martin-Periodinane hergestellt. Das zugehörige ^1H -NMR-Spektrum zeigt Abbildung 25.

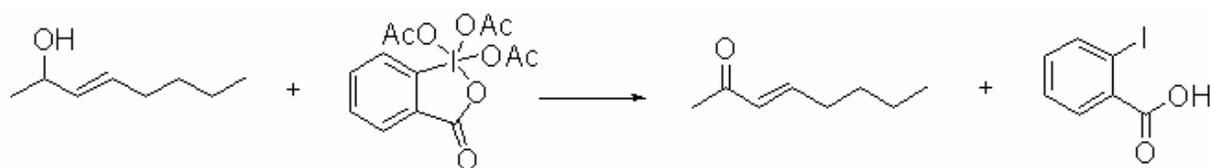
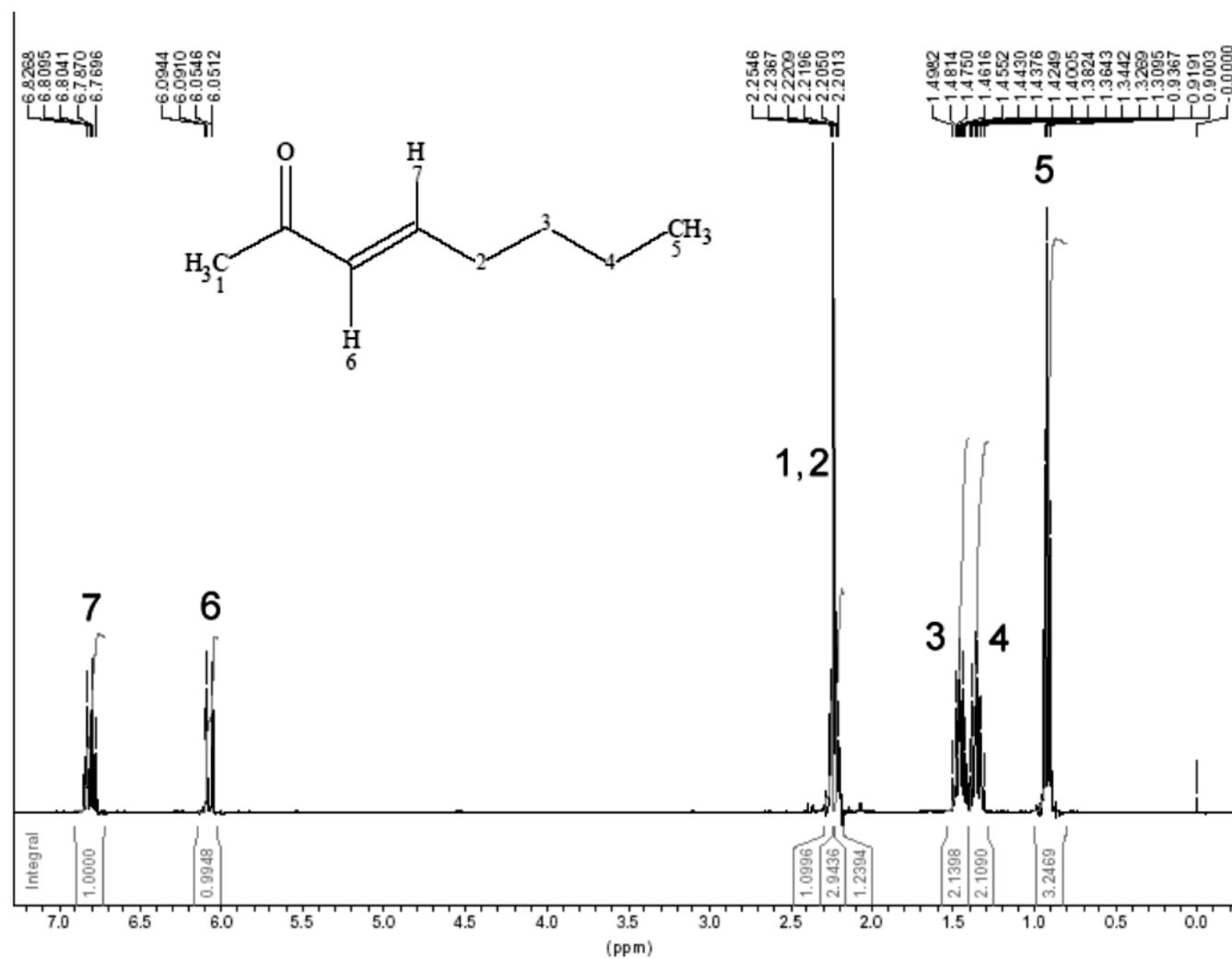


Abbildung 24: Syntheschema zur Darstellung von Oct-(E)5-en-7-on

Abbildung 25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Oct-(E)5-en-7-on

Das NMR-Spektrum von Oct-5-en-7-on war aufgrund der im Vergleich zu den alkoholischen Homologen reduzierten Komplexität des Kopplungsmusters deutlich einfacher strukturiert. Lediglich das Zusammenfallen der Protonensignale des Singulettts von H-1 und des Multipletts von H-2, die durch die Anisotropieeffekte der Ketofunktion einerseits und die π -Bindung andererseits deutlich tieffeldverschoben auftraten, erschwerte die Auswertung. Die (E)-Konfiguration der Doppelbindung konnte durch Bestimmung der Kopplungskonstanten der Signale der Methin-Protonen H-6 bei δ 6,08 ppm bzw. H-7 bei δ 6,81 ppm mit $J=15,94$ Hz bestätigt werden und lag im zu erwartenden Bereich für trans-Doppelbindungen.

Die stärkere Tieffeldverschiebung des Ethylenprotons H-7 gegenüber dem der Ketofunktion direkt benachbarten Ethylenproton H-6 ließ sich durch Formulierung der mesomeren Grenzstruktur der π -Akzeptorgruppe und der durch die positive Formalladung stärkeren Entschirmung erklären.

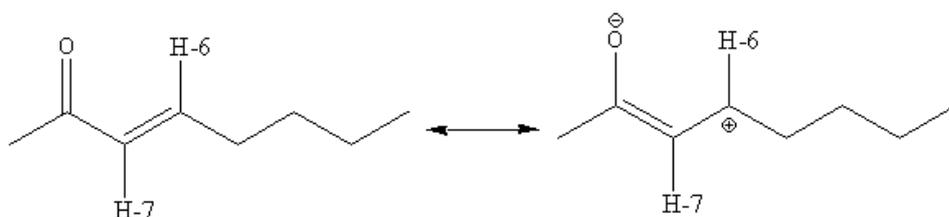


Abbildung 26: Konjugativer Effekt des π -Systems von Oct-(E)5-en-7-on

Das in Abbildung 27 gezeigte (EI)-Massenspektrum wurde von Signalpeaks dominiert, die durch Abspaltungen unterschiedlicher Alkyl-Fragmente gebildet wurden. Auch hier wurden, wie beispielhaft in Abbildung 28 gezeigt, die durch sukzessive CH_3^* -Abspaltungen erzeugten Fragmente 111, 97, 84 und 69 m/z gefunden.

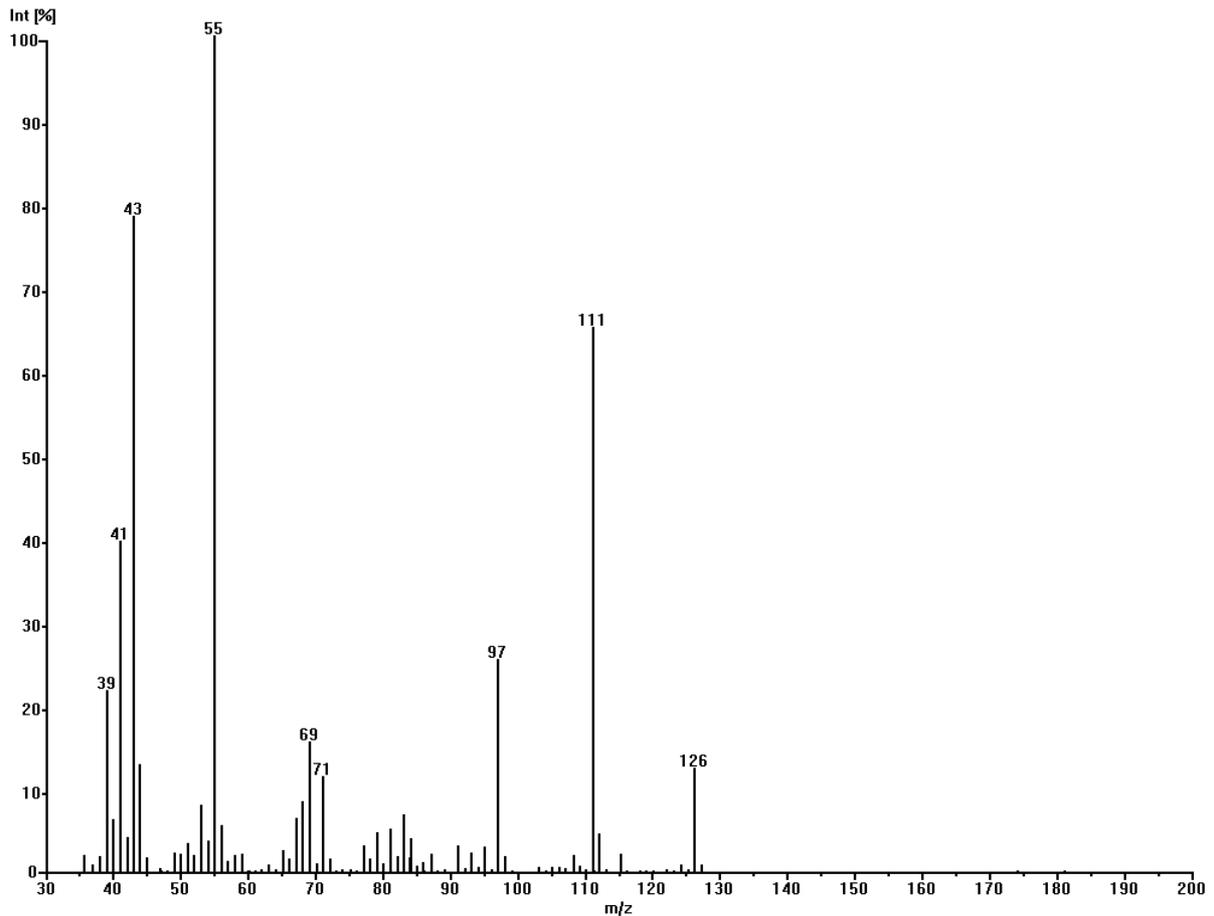


Abbildung 27: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)5-en-7-on

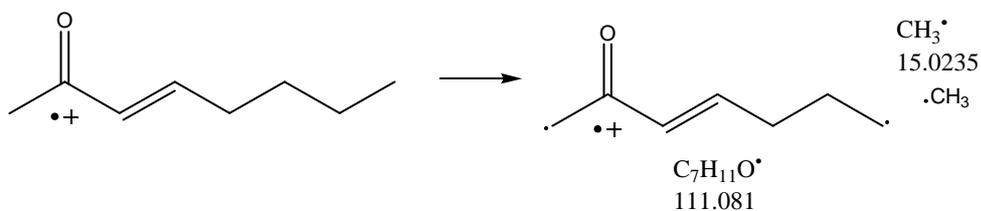


Abbildung 28: Fragmentierungsbeispiel von Oct-(E)5-en-7-on

2.5 Kettenverlängerung

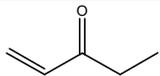
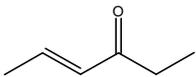
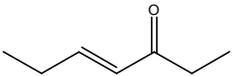
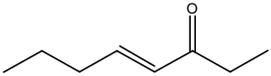
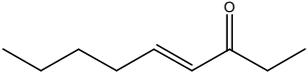
Um den Einfluss der Kettenlänge auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität beurteilen zu können, wurden im ersten Strukturvariationstyp die Kohlenwasserstoffketten der Alk-1-en-3-one bzw. Alk-1-en-3-ole von der endständigen Doppelbindungsfunktion ausgehend schrittweise verlängert, wobei alle Verbindungen im Bereich zwischen C_5 und C_{12} synthetisiert und charakterisiert

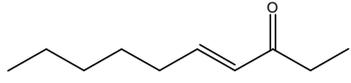
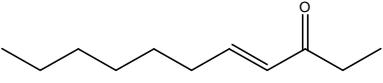
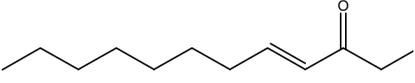
wurden. Im Folgenden wurden dabei aus Übersichtlichkeitsgründen lediglich ausgesuchte, für die jeweiligen Versuchsreihen charakteristische Beispiele aufgeführt. Die nicht angeführten Tabellen und Abbildungen der einzelnen Versuchsreihen können aus Kapitel 5.2 des Anhangs entnommen werden.

2.5.1 Ketone

In einer ersten Versuchreihe wurde ausgehend von der endständigen Doppelbindung des Pent-1-en-3-on eine schrittweise Verlängerung der Alkylkette durchgeführt und die Geruchsschwellen sowie –qualitäten der resultierenden homologen Verbindungen bis hin zu Dodec-8-en-10-on ermittelt. Die Ergebnisse fasst Tabelle 5 zusammen.

Tabelle 5: Effekt der Kettenverlängerung von Pent-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Pent-1-en-3-on	0,17	lösungsmittelartig
 Hex-2-en-4-on	148	lösungsmittelartig
 Hept-3-en-5-on	88	lösungsmittelartig, grün, Klebstoff
 Oct-4-en-6-on	44	fruchtig, krautig
 Non-5-en-7-on	55	grün, kümmelartig

	112	frisch, seifig
Dec-6-en-8-on		
	165	Gurke, fettig
Undec-7-en-9-on		
	147	frisch, fettig
Dodec-8-en-10-on		

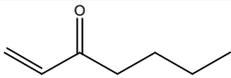
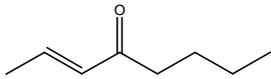
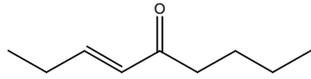
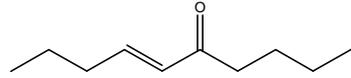
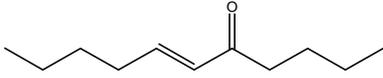
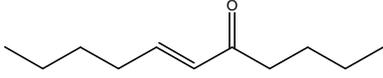
Die Geruchsqualitäten entwickelten sich mit steigender Kettenlänge von überwiegend lösungsmittelartig bei den Verbindungen mit 5-7 Kohlenstoffatomen über fruchtig, grün bei den Verbindungen mit 8 bzw. 9 Kohlenstoffatomen hin zu seifig bis fettig bei den Homologen mit einer Kettenlänge von 10-12 Kohlenstoffatomen. Im Gegensatz zu den Alk-1-en-3-onen traten keinerlei pilzartige Aromaeindrücke auf. Die längerkettigen Verbindungen Undec-7-en-9-on und Dodec-8-en-10-on wiesen im Gegensatz zu ihren korrespondierenden Homologen mit endständiger Doppelbindung eher fettige als citrusartige Geruchsqualitäten auf.

Alle homologen Verbindungen ohne endständige Doppelbindung besaßen sowohl gegenüber der Ausgangsverbindung Pent-1-en-3-on als auch gegenüber ihren jeweils entsprechenden homologen Alk-1-en-3-onen drastisch erhöhte Geruchsschwellen. Übereinstimmend mit der Reihe der Alk-1-en-3-one konnte hingegen gefunden werden, dass mit steigender Kettenlänge bei Oct-4-en-6-on bzw. Non-5-en-7-on - und damit ebenfalls bei Verbindungen mit 8 bzw. 9 Kohlenstoffatomen - ein zumindest lokales Geruchsschwellenminimum auftrat. Dieselbe Entwicklung hinsichtlich Geruchsqualitäten und Geruchsschwellen konnte auch bei der folgenden, von Hex-1-en-3-on ausgehenden Versuchsreihe festgestellt werden (s. Tabelle 55).

Gewisse Abweichungen traten ab der dritten, vom Hept-1-en-3-on ausgehenden Versuchsreihe auf. Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, folgte die Entwicklung der Geruchsqualitäten im Wesentlichen den bisherigen Ergebnissen, so dass die allgemeine Abfolge grün-fruchtig-seifig-fettig auch hier festgestellt werden konnte.

Oct-2-en-4-on wies darüber hinaus eine gewisse pilzartige Aromaqualität auf, welche jedoch nur untergeordnet wahrzunehmen war.

Tabelle 6: Effekt der Kettenverlängerung von Hept-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

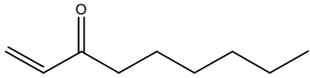
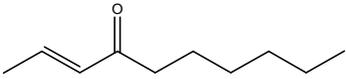
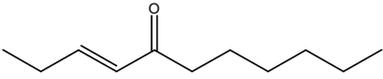
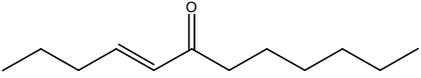
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Hept-1-en-3-on	0,08	grün
 Oct-2-en-4-on	52	fruchtig, leicht pilzartig
 Non-3-en-5-on	78	fruchtig, grün, leicht muffig
 Dec-4-en-6-on	80	seifig, fruchtig
 Undec-5-en-7-on	50	seifig, frisch
 Dodec-6-en-8-on	83	fettig, citrus

Von der vorherigen Geruchsschwellenentwicklung abweichend, trat bei Undec-5-en-7-on, welches eine mit der C₈-Verbindung Oct-2-en-4-on vergleichbare Geruchsschwelle offenbarte, ein weiteres lokales Minimum auf. Jedoch lagen die Geruchsschwellen aller homologen Verbindungen mit nicht-endständiger Doppelbindung in vergleichbaren Größenordnungen und zeigten keine signifikanten Abweichungen voneinander.

Trat das lokale C₁₁-Geruchsschwellenminimum auch bei der folgenden, von 1-Octen-3-on ausgehenden Strukturvariationsreihe auf (s. Tabelle 57), besaß Undec-3-en-5-on demgegenüber bei der nächsten, von 1-Nonen-3-on ausgehenden Versuchreihe

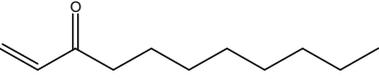
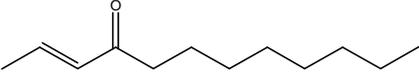
ein lokales Maximum (s. Tabelle 7). Die Entwicklung der Geruchsqualitäten blieb hingegen im Wesentlichen konstant, wobei Dodec-4-en-6-on neben dem fettigen Haupteindruck noch eine zusätzliche grüne Geruchsnote aufwies.

Tabelle 7: Effekt der Kettenverlängerung von Non-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Non-1-en-3-on	0,008	pilzartig, metallisch
 Dec-2-en-4-on	63	fruchtig, fettig
 Undec-3-en-5-on	85	fettig, citrus
 Dodec-4-en-6-on	65	fettig, grün

In der letzten, von Undec-1-en-3-on ausgehenden und lediglich Dodec-2-en-4-on als weitere Verbindung umfassenden Versuchsreihe verursachte die Kettenverlängerung ebenfalls keine Veränderung der resultierenden Geruchsqualitäten, so dass beide Verbindungen ihrer Kettenlänge entsprechend fettige Aromaeindrücke mit leicht citrusartigen Noten aufwiesen (s. Tabelle 8). In Analogie zur ersten, von Pent-1-en-3-on ausgehenden Versuchsreihe trat jedoch erstmals wieder eine Geruchsschwelle mit einem Wert über 100 ng/l auf.

Tabelle 8: Effekt der Kettenverlängerung von Undec-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Undec-1-en-3-on	0,15	fettig, citrus
 Dodec-2-en-4-on	109	fettig, citrus

2.5.2 Diskussion

Durch das Fehlen eines asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatoms besaßen die unverzweigten Ketone im Allgemeinen relativ eindeutige Geruchsqualitäten. Die Entwicklung der Geruchsqualitäten bei Verlängerung der Alkankette zeigt dabei eine eindeutige und übergreifende Tendenz: die kurzkettigen Verbindungen von C₅ bis C₇ besaßen hauptsächlich lösungsmittelartige Geruchseindrücke, welche von fruchtigen bis grünen Noten bei den C₈ bzw. C₉ Homologen gefolgt wurden. Ab einer Kettenlänge von 10 Kohlenstoffatomen schließlich wechseln die Geruchseindrücke von seifig zu fettig und citrusartig bei den C₁₁- und C₁₂-Ketonen.

Trotz der engen strukturellen Verwandtschaft konnte neben 1-Octen-3-on und 1-Nonen-3-on keine weitere Verbindung gefunden werden, welche über eine eindeutig pilzartige Geruchsqualität verfügte. Das Strukturelement der endständigen vinylogenen Gruppe stellt somit offenbar bezüglich der wahrgenommenen Geruchsqualitäten einen Sonderfall innerhalb der 44 möglichen unverzweigten Verbindungen dar. Die formale Substitution eines Wasserstoffatoms gegen eine Alkylgruppe an einer endständigen Doppelbindung hatte demnach zunächst einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Geruchsqualität. In der Folge zeigten aber alle homologen Verbindungen ohne endständige Doppelbindungsfunktion im Wesentlichen von der Kettenlänge abhängige Geruchsqualitäten, wobei festzuhalten ist, dass keine zwei Verbindungen mit absolut identischen Aromaeindrücken gefunden werden konnten.

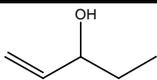
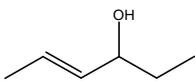
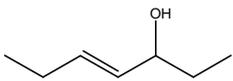
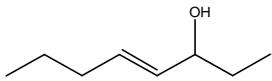
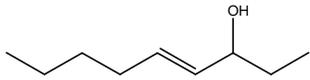
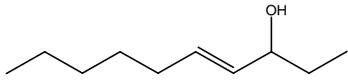
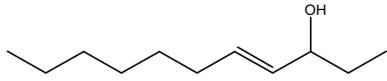
Bei der Betrachtung der Geruchsschwellen konnte zusammenfassend festgestellt werden, dass die Reihe der Alk-1-en-3-one und damit die Verbindungen mit endständiger Doppelbindungsfunktion erheblich niedrigere Schwellenwerte als die übrigen homologen Verbindungen besaßen. Die niedrigste Geruchsschwelle aller in diesem Vergleich behandelte Moleküle fand sich beim 1-Nonen-3-on mit einem Wert von 0,008 ng/l. Die formale Substitution eines Wasserstoffatoms an der endständigen Doppelbindung durch eine Methylgruppe führte in allen Fällen zu einem starken Ansteigen der Geruchsschwellen um mehrere Zehnerpotenzen. Weiteres Verlängern der substituierten Alkylkette führte demgegenüber zu lediglich geringen Änderungen der Geruchsschwellen. Das bei den Alk-1-en-3-onen beobachtete Minimum bei den C₈- bzw. C₉-Verbindungen konnte im Prinzip auch bei den unterschiedlichen Kettenverlängerungsreihen beobachtet werden, war jedoch deutlich schwächer ausgebildet.

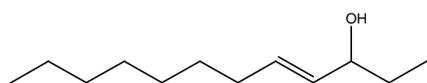
Als mögliche Ursache für diese Beobachtung konnte die Hypothese aufgestellt werden, dass zwei gegenläufige Effekte existieren, welche bei einer Gesamtkohlenstoffzahl von 8 bzw. 9 ein Optimum durchlaufen und zu einem lokalen Minimum führen. Diese beiden Effekte scheinen jedoch bei den vinylogenen Verbindungen mit endständiger Doppelbindung durch einen zusätzlichen dritten Effekt überlagert werden zu können, welcher die vorherigen Effekte um mehrere Größenordnungen übersteigt. Als ersten Effekt wird dabei die mit steigender Kettenlänge wachsende sterische Hinderung vermutet, durch welche länger-kettige Moleküle schwerer mit den jeweiligen Geruchsrezeptoren wechselwirken können. Der zweite Effekt umfasst gemäß der Hypothese das Ansteigen der Lipophilie und damit des logP-Wertes der homologen Verbindungen, so dass länger-kettige Moleküle einfacher mit den jeweiligen Geruchsrezeptoren wechselwirken können. Als dritter Effekt kann letztlich nur eine Auswirkung der elektronischen Eigenheiten der endständigen vinylogenen Gruppe vermutet werden, welche das einzig signifikante Unterscheidungsmerkmal gegenüber den übrigen Verbindungen darstellt.

2.5.3 Alkohole

In Analogie zu den Versuchreihen der homologen Ketone wurden entsprechende Versuche mit den korrespondierenden Alkoholen durchgeführt. In einer ersten Versuchsreihe wurde daher ausgehend von der endständigen Doppelbindung des Pent-1-en-3-ols eine schrittweise Verlängerung der Alkylkette durchgeführt. Die resultierenden Geruchsschwellen sowie –qualitäten der entsprechenden homologen Verbindungen fasst Tabelle 9 zusammen.

Tabelle 9: Effekt der Kettenverlängerung von Pent-1-en-3-ol auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Pent-1-en-3-ol	46	stechend
 Hex-2-en-4-ol	347	lösungsmittelartig, stechend
 Hept-3-en-5-ol	343	lösungsmittelartig, phenolisch
 Oct-4-en-6-ol	213	frisch, Birne
 Non-5-en-7-ol	246	muffig, würzig
 Dec-6-en-8-ol	324	grün, fettig
 Undec-7-en-9-ol	1479	Gurke, fettig, metallisch



Dodec-8-en-10-ol

484

rauchig, phenolisch

Da es sich bei allen alkoholischen Verbindungen um Enantiomerenpaare handelte, war es in der Regel nicht möglich, die Geruchsqualität der aufgeführten Verbindungen mit wenigen Grundbegriffen abschließend zu beschreiben.

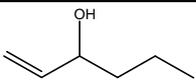
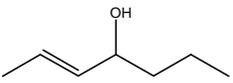
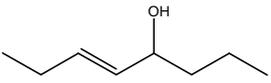
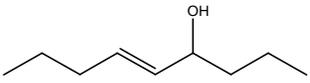
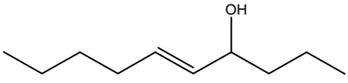
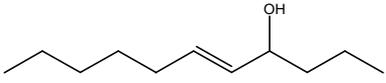
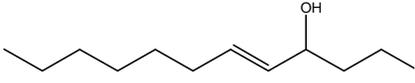
Wie bereits bei den korrespondierenden Ketonen konnte durch die Kettenverlängerung zunächst auch bei den Alkoholen eine deutliche Änderung der resultierenden Geruchsqualitäten festgestellt werden. Zwar besaßen die kurzkettigen Verbindungen C₅-C₇ ähnlich stechende bzw. lösungsmittelartige Aromaqualitäten wie die korrespondierenden Alk-1-en-3-ole, die pilzartigen Geruchsqualitäten von Oct-1-en-3-ol bzw. Non-1-en-3-ol fanden jedoch keine Wiederholung bei den entsprechenden C₈- bzw. C₉-Verbindungen Oct-4-en-6-ol bzw. Non-5-en-7-ol. Auch die längerkettigen Verbindungen C₁₀-C₁₂ wichen deutlich in ihren Geruchsqualitäten ab und zeigten grüne, fettige, gurkenartige und sogar rauchige Hauptnoten.

Auch bei den ermittelten Geruchsschwellen konnte eine ähnliche Entwicklung beobachtet werden, wie sie bereits zuvor bei den Ketonen auftrat. Alle Alkohole besaßen grundsätzlich gegenüber ihren jeweils korrespondierenden Ketonen teilweise stark erhöhte Geruchsschwellen. Formale Substitution eines Wasserstoffatoms der endständigen Doppelbindung von Pent-1-en-3-ol führte - wie bereits bei den Ketonen - auch bei den Alkoholen zu einer vergleichsweise geringen Erhöhung der Geruchsschwelle. Weiteres Verlängern der Alkylkette bewirkte auch hier ein lokales Geruchsschwellen-Minimum bei der C₈-Verbindung Oct-4-en-6-ol. Mit Undec-7-en-9-ol umfasste die Versuchsreihe allerdings auch eine Verbindung mit einer außergewöhnlich hohen Geruchsschwelle. War demnach die Entwicklung der Geruchsschwellen im Wesentlichen mit der der Ketone vergleichbar, stellte Undec-7-en-9-ol einen signifikanten Ausreißer dar, welcher keine Entsprechung bei den Ketonen hatte.

Die Geruchsqualitäten der nächsten, von Hex-1-en-3-ol ausgehenden Versuchsreihe, entsprachen weitgehend der vorherigen, wobei eine Intensivierung

der fruchtigen Geruchsqualitäten bei den C₈- bzw. C₉-Verbindungen sowie fettige Noten bei den längerkettigen C₁₁- bzw. C₁₂-Verbindungen festzustellen waren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

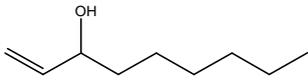
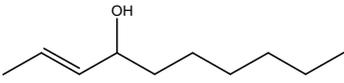
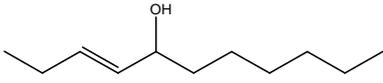
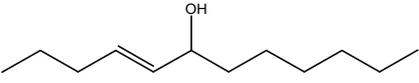
Tabelle 10: Effekt der Kettenverlängerung von Hex-1-en-3-ol auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Hex-1-en-3-ol	2,3	stechend, lösungsmittelartig
 Hept-2-en-4-ol	212	lösungsmittelartig, fruchtig, muffig
 Oct-3-en-5-ol	279	fruchtig, muffig
 Non-4-en-6-ol	278	fruchtig, holzig
 Dec-5-en-7-ol	317	grün, Banane
 Undec-6-en-8-ol	270	fettig, grün
 Dodec-7-en-9-ol	1498	fettig, würzig, phenolisch

Überraschenderweise besaß in diesem Fall Dodec-7-en-9-ol, welches bis zum vinylogenen Strukturelement mit Undec-7-en-9-ol strukturell identisch aufgebaut ist, eine ungewöhnlich hohe Geruchsschwelle, wohingegen Undec-6-en-8-ol sich in den allgemeinen Verlauf einreichte und sogar ein lokales Minimum bildete.

In den weiteren Versuchsreihen zeigten sich keine derartigen Auffälligkeiten mehr. Im Gegensatz zu den Ketonen wurden keine eindeutigen Minima im Bereich der C₈- oder C₉-Verbindungen gefunden. Tabelle 11 zeigt dazu beispielhaft die Entwicklung der Geruchsschwellen und –qualitäten der mit Non-1-en-3-ol beginnenden Strukturvariationen. Innerhalb der Alkohole konnten durch Variation der Kettenlänge einige Verbindungen gefunden werden, welche zumindest schwache pilzartige Nebenqualitäten aufwiesen. Dabei waren diese Verbindungen nicht auf C₈- oder C₉-Verbindungen beschränkt. So wies beispielsweise auch Dec-2-en-4-ol eine zumindest schwache pilzartige Nebennote auf. Verbindungen mit eindeutiger oder zumindest überwiegend pilzartiger Geruchsqualität konnten jedoch nicht gefunden werden.

Tabelle 11: Effekt der Kettenverlängerung von Non-1-en-3-ol auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Non-1-en-3-ol	2,7	pilzartig
 Dec-2-en-4-ol	193	frisch, anisartig, pilzartig
 Undec-3-en-5-ol	254	fruchtig, Banane, frisch
 Dodec-4-en-6-ol	308	fettig

Die an dieser Stelle nicht aufgeführten Ergebnisse der Kettenverlängerungseffekte für die von 1-Hepten-3-ol, 1-Octen-3-ol, 1-Decen-3-ol und 1-Undecen-3-ol ausgehenden Versuchsreihen sind aus Tabelle 59 bis Tabelle 62 zu entnehmen.

2.5.4 Diskussion

Grundsätzlich zeigten die Alkohole – wie bereits die Ketone - einen allgemeinen Trend hinsichtlich der Entwicklung ihrer Geruchsqualitäten in Abhängigkeit der Kettenverlängerung. Auch bei den Alkoholen stellten die Verbindungen mit endständiger Doppelbindung, die Reihe der Alk-1-en-3-ole, eine Sondergruppe dar, innerhalb welcher die einzigen überwiegend pilzartigen Geruchseindrücke zu finden waren. Die Geruchsqualitäten der weiteren Reihen waren hingegen im Wesentlichen von der Kettenlänge abhängig. Bei den kurzkettigen Verbindungen von C₅ bis C₇ dominierten dabei zunächst lösungsmittelartige und stechende Noten. Es folgten bei den C₈- und C₉-Verbindungen verschiedene fruchtige Aromaeindrücke, die oft entweder an überreife Bananen oder, durch zusätzliche grüne Noten, an unreifes Kernobst erinnerten, wobei die eindeutige Fruchtigkeit der jeweils zugrunde liegenden Ester fehlte. Die bei den C₉-Verbindungen teilweise bereits vorhandenen grünen Aromaeindrücke verstärkten sich bei den C₁₀-Verbindungen, die außerdem fettige Noten zeigten. Diese fettigen Noten fanden sich in der Folge bei den C₁₁-Verbindungen und wurden bei den C₁₂-Verbindungen teilweise von phenolischen bis rauchigen Aromaeindrücken begleitet.

Bei Betrachtung der Geruchsschwellen der homologen Alkohole wurde ebenfalls die Sonderstellung der Verbindungen mit endständiger Doppelbindung deutlich. Alle unverzweigten Alk-1-en-3-ole verfügten über deutlich niedrigere Geruchsschwellen als ihre homologen Verbindungen mit gleicher Anzahl von Kohlstoffatomen. Das formale Ersetzen eines Wasserstoffatoms an der endständigen Doppelbindungsfunktion durch eine Alkylgruppe führte demnach wie zuvor bei den Ketonen zu einer deutlichen Erhöhung der Schwelle, war in der Folge aber nur noch schwach von der Länge der Alkylkette abhängig. Im Gegensatz zum Einfluss der Strukturvariationen auf die Geruchsschwellen der Ketone waren die Erhöhungen jedoch vergleichsweise niedrig und lagen im Wesentlichen nur bei Faktoren zwischen fünf und zehn. Die einzige Ausnahme bildeten die drei Verbindungen Dec-7-en-9-ol, Undec-7-en-9-ol und Dodec-7-en-9-ol. Als Erklärung für diese Erkenntnis konnten sterische Effekte bei dieser spezifischen Gruppierung angenommen werden, welche zumindest bis zur vinylogenen Gruppe eine identische Struktur besitzen. Ein ausgeprägtes Minimum im Verlauf der Geruchsschwellen innerhalb einer homologen Gruppe konnte im Gegensatz zur Reihe der Alk-1-en-3-ole nicht festgestellt werden.

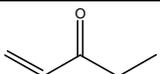
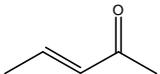
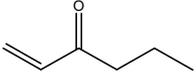
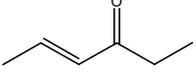
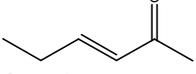
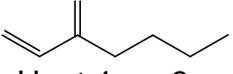
2.6 Verschiebung des vinylogenen Strukturelements

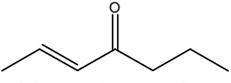
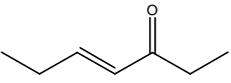
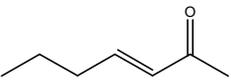
Der zweite Strukturvariationstyp umfasste das formale Verschieben des vinylogenen Strukturelements entlang der jeweiligen Alkylketten unter Beibehaltung der Kettenlänge. Auch hier sind aus Übersichtlichkeitsgründen im Folgenden lediglich ausgesuchte, für die vorliegende Strukturvariation bezeichnende Beispiele aufgeführt. Die an dieser Stelle nicht aufgeführten Tabellen und Abbildungen sind Kapitel 5.2.2 des Anhangs zu entnehmen.

2.6.1 Ketone

Aufgrund der geringen Anzahl an möglichen Strukturen wurden die Ergebnisse der Auswirkungen der vorgenommenen Strukturvariation auf die Geruchsqualitäten und –schwelle der homologen C₅- bis C₇-Ketone in Tabelle 12 zusammengefasst und werden im Folgenden gemeinsam diskutiert.

Tabelle 12: Effekt der Verschiebung des vinylogenen Strukturelements bei den homologen C₅- bis C₇-Ketonen auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

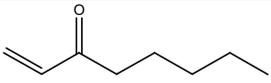
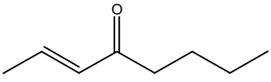
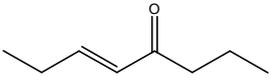
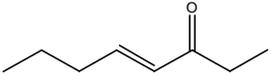
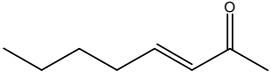
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Pent-1-en-3-on	0,17	lösungsmittelartig
 Pent-2-en-4-on	252	lösungsmittelartig, Klebstoff, Bittermandel
 Hex-1-en-3-on	0,02	lösungsmittelartig, metallisch
 Hex-2-en-4-on	148	lösungsmittelartig
 Hex-3-en-5-on	63	lösungsmittelartig, Klebstoff, Bittermandel
 Hept-1-en-3-on	0,08	grün

	117	leicht fruchtig, lösungsmittelartig
Hept-2-en-4-on		
	88	lösungsmittelartig, grün, Klebstoff
Hept-3-en-5-on		
	42	Klebstoff, lösungsmittelartig
Hept-4-en-6-on		

Wie aus Tabelle 12 ersichtlich, hatte die Verschiebung des vinylogenen Strukturelements bei den kurzkettigen Verbindungen keine signifikante Auswirkung auf die resultierenden Geruchsqualitäten. Alle Verbindungen besaßen im Wesentlichen lösungsmittelartige Aromahauptqualitäten, wobei ab den C₇-Ketonen zusätzliche grüne Nebennoten auftraten.

Die Entwicklung der Geruchsschwellen zeigte wie bereits bei der vorherigen Strukturvariation „Kettenverlängerung“, dass alle Verbindungen mit endständiger Doppelbindung wesentlich geringere Schwellenwerte besaßen als die übrigen Homologen ohne endständige Doppelbindung. Zwar variierten sich auch deren Geruchsschwellen innerhalb enger Grenzen, ein eindeutiger Trend ließ sich jedoch nicht beobachten. Signifikante Unterschiede in den Geruchsqualitäten traten ab den C₈-Ketonen auf (s. Tabelle 13).

Tabelle 13: Effekt der Verschiebung des vinylogenen Strukturelements bei den homologen C₈-Ketonen auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

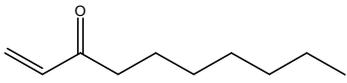
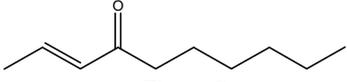
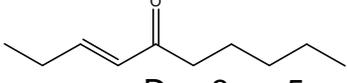
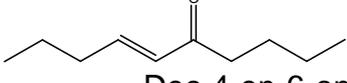
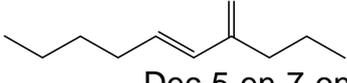
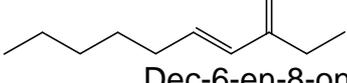
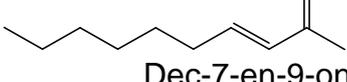
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Oct-1-en-3-on	0,04	pilzartig, metallisch
 Oct-2-en-4-on	52	fruchtig, leicht pilzartig
 Oct-3-en-5-on	56	fruchtig
 Oct-4-en-6-on	44	fruchtig, krautig
 Oct-5-en-7-on	43	fruchtig, muffig

Oct-1-en-3-on besaß wiederum als einzige Verbindung eine pilzartige Geruchsqualität. Das formale Verschieben des vinylogenen Strukturelements um eine Position innerhalb der Alkylkette führte zu einer drastischen Änderung dieser Qualität, war in der Folge aber von einem weiteren Verschieben weitgehend unabhängig. So offenbarten alle übrigen Homologen im Wesentlichen fruchtige Hauptaromen, welche von unterschiedlichen Nebennoten begleitet wurden. Oct-2-en-4-on besaß dabei als einzige Verbindung noch eine gewisse pilzartige Komponente, die allerdings als stark untergeordnet zu bewerten war. Es ist dabei zu betonen, dass die als „fruchtig“ bezeichneten Aromaqualitäten grundsätzlich an unreifes Kernobst erinnerten, also auch leicht grüne Qualitäten besaßen.

Wie bereits bei der vorherigen Strukturvariation beobachtet, stellten sämtliche Verbindungen mit endständiger Doppelbindung einen Sonderfall sowohl innerhalb der jeweiligen Gruppe als auch hinsichtlich aller übrigen unverzweigten homologen

Ketone dar. Weiteres Verschieben des Strukturelements führte demnach zu keiner Veränderung der Schwellenwerte. Wenige nennenswerte Ausnahmen traten lediglich bei den homologen Verbindungen mit 10 bis 12 Kohlenstoffatomen auf, deren sensorische Eigenschaften aus Tabelle 14 ersichtlich sind. Dabei zeigten sich die Auffälligkeiten weniger in den ermittelten Geruchsqualitäten als in den Geruchsschwellen.

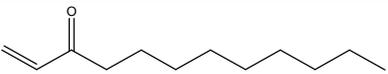
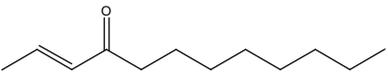
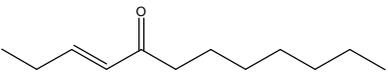
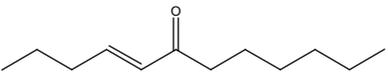
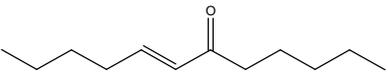
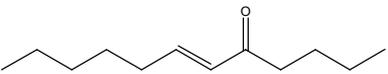
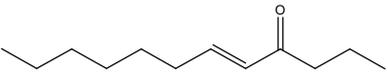
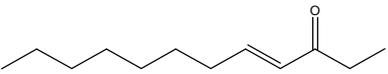
Tabelle 14: Effekt der Verschiebung des vinylogenen Strukturelements bei den homologen C₁₀-Ketonen auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

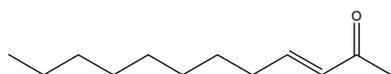
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Dec-1-en-3-on	0,08	seifig
 Dec-2-en-4-on	63	fruchtig, fettig
 Dec-3-en-5-on	81	seifig, citrus
 Dec-4-en-6-on	80	seifig, fruchtig
 Dec-5-en-7-on	48	fettig, würzig
 Dec-6-en-8-on	112	frisch, seifig
 Dec-7-en-9-on	180	fettig, Gurke

Die Geruchsqualitäten schwankten zwar zwischen überwiegend seifigen und überwiegend fettigen Eindrücken, zeigten aber dennoch eine grundlegende Abhängigkeit von der Kettenlänge und weniger von der Position des vinylogenen Strukturelements. Die resultierenden Schwellenwerte offenbarten jedoch insbesondere mit Dec-7-en-9-on eine Verbindung mit einer innerhalb der Reihe ungewöhnlich hohen Geruchsschwelle von 180 ng/l.

Dieser Effekt einer ungewöhnlich hohen Schwelle trat ebenfalls bei der nächsten homologen Verbindung Undec-7-en-9-on auf (s. Tabelle 63), die mit einer Schwelle von 165 ng/l ebenfalls ein Maximum innerhalb der C₁₁-Verbindungen bildete. Bei den C₁₂-Ketonen der letzten Versuchsreihe, deren sensorische Daten in Tabelle 15 aufgeführt sind, konnten bei allen Verbindungen weitgehend einheitlich fettige Geruchseindrücke ermittelt werden.

Tabelle 15: Effekt der Verschiebung des vinylogenen Strukturelements bei den homologen C₁₂-Ketonen auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Dodec-1-en-3-on	33	fettig, citrus-artig
 Dodec-2-en-4-on	109	fettig, citrus-artig
 Dodec-3-en-5-on	84	fettig, frisch
 Dodec-4-en-6-on	65	fettig, grün
 Dodec-5-en-7-on	66	fettig, citrus-artig
 Dodec-6-en-8-on	83	fettig, citrus-artig
 Dodec-7-en-9-on	89	fettig, citrus-artig
 Dodec-8-en-10-on	147	frisch, fettig



Dodec-9-en-11-on

82

fettig, grün

In dieser Reihe besaß Dodec-7-en-9-on mit 89 ng/l eine dem allgemeinen Trend entsprechende Schwelle. Jedoch stellte die Schwelle seines nächsten Homologen, Dodec-8-en-10-on, mit einer Schwelle von 147 ng/l das Maximum innerhalb der Versuchreihe dar.

2.6.2 Diskussion

Wie bereits bei der vorherigen Strukturvariation „Kettenverlängerung“ konnte auch beim Verschieben des vinylogen Strukturelements eine absolute Sonderstellung der Alk-1-en-3-one sowohl hinsichtlich Geruchsqualitäten als auch Geruchsschwellen festgestellt werden. Alle übrigen Ketone besaßen im Wesentlichen von der Kettenlänge und nicht von der Position des Strukturelements innerhalb der formalen Alkankette abhängige Geruchsqualitäten, welche sich von lösungsmittelartig über grün und fruchtig hin zu seifig bis fettig bei den langkettigen C₁₁- und C₁₂-Homologen entwickelten.

Auch bei den Geruchsschwellen besaßen alle Alk-1-en-3-one gegenüber allen Homologen ohne endständige Doppelbindung deutlich niedrigere Geruchsschwellen. Das Verschieben des Strukturelements um eine Position führte mit anderen Worten zu einer Erhöhung der Geruchsschwelle um teilweise mehrere Zehnerpotenzen. Weiteres Verschieben zeigte demgegenüber nur vereinzelte und zudem deutlich schwächere Effekte. Als allgemeine Tendenz konnte jedoch beobachtet werden, dass Verbindungen, bei denen das vinyloge Strukturelement in die Mitte der Alkankette verschoben wurde, lokale Minima ausbildeten. Demgegenüber zeigten Verbindungen, bei welchen die Sauerstofffunktion des vinylogen Strukturelements in einem Endbereich der Alkankette angeordnet war - insbesondere bei den längerkettigen Verbindungen - Maximalwerte innerhalb ihrer jeweiligen Reihe.

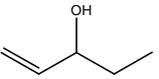
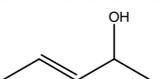
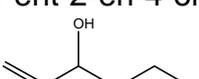
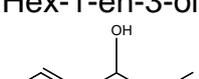
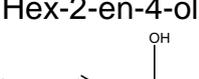
Da alle Verbindungen innerhalb einer Reihe identische logP-Werte besaßen, konnten als Ursache für diese Beobachtungen zunächst die besonderen elektrostatischen

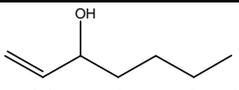
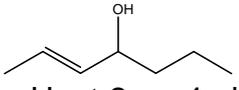
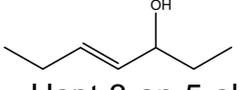
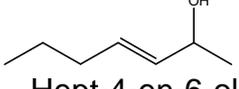
Eigenschaften der endständigen Doppelbindungsfunktion angenommen werden, welche die Verbindungsklasse der Alk-1-en-3-one gegenüber allen weiteren auszeichnet. Die Unterschiede der Geruchsschwellen bei den übrigen Verbindungen können demgegenüber letztlich nur auf sterische Effekte zurückzuführen sein.

2.6.3 Alkohole

In Analogie zu den Versuchsreihen der homologen Ketone wurde die vorliegende Strukturvariation auch bei den entsprechenden Alkoholen durchgeführt. Ausgehend von den jeweiligen Alk-1-en-3-olen wurde das vinyloge Strukturelement schrittweise entlang der formalen Alkankette verschoben. Aufgrund der geringen Anzahl an möglichen Strukturen sind die Ergebnisse der Auswirkungen der vorgenommenen Strukturvariation auf die Geruchsqualitäten und –schwellen der homologen C₅- bis C₇-Alkohole in Tabelle 16 zusammengefasst und werden im Folgenden gemeinsam abgehandelt werden. Wie bereits bei den korrespondierenden Ketonen zeigten alle Verbindungen im Wesentlichen lösungsmittelartige Geruchseindrücke, wobei Hept-1-en-3-ol als einzige Verbindung eine grüne Aromaqualität offenbarte.

Tabelle 16: Effekt der Verschiebung des vinylogen Strukturelements bei den homologen C₅- bis C₇-Alkohole auf Geruchsschwelle und -qualität

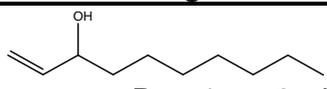
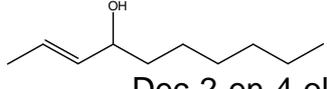
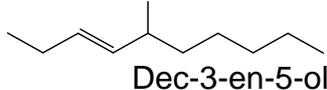
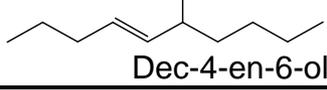
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Pent-1-en-3-ol	46	stechend
 Pent-2-en-4-ol	374	lösungsmittelartig, stechend, Klebstoff
 Hex-1-en-3-ol	2,3	stechend, lösungsmittelartig
 Hex-2-en-4-ol	347	lösungsmittelartig, Klebstoff, leicht stechend
 Hex-3-en-5-ol	440	stechend, lösungsmittelartig, geranienartig

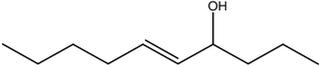
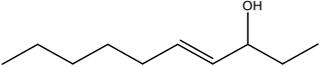
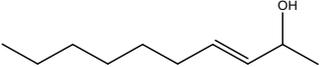
	40	grün, metallisch
Hept-1-en-3-ol		
	212	lösungsmittelartig, fruchtig (Banane), muffig
Hept-2-en-4-ol		
	343	lösungsmittelartig, phenolisch
Hept-3-en-5-ol		
	220	lösungsmittelartig, phenolisch
Hept-4-en-6-ol		

Hinsichtlich der Geruchsschwellen traten wieder absolute, deutlich tiefer liegende Minima bei den Verbindungen mit endständiger Doppelbindung auf. Im Unterschied zu der bei den entsprechenden Ketonen beobachteten Entwicklung zeigten allerdings die direkt folgenden homologen Alk-2-en-4-ole innerhalb ihrer jeweiligen Reihen die höchsten Schwellenwerte.

Im Wesentlichen entsprach jedoch die Entwicklung sowohl der Geruchsqualitäten als auch der Geruchsschwellen der zuvor bei den Ketonen beobachteten. Auffälligkeiten zeigten sich in den Reihen der C₁₀- bis C₁₂- Alkohole. Im Gegensatz zu den eher seifigen und fettigen Aromaqualitäten der Ketone besitzen die entsprechenden Alkohole teilweise grüne Noten, die vielmehr bei den C₈- bzw. C₉-Verbindungen erwartet worden wären. Tabelle 17 fasst die ermittelten Ergebnisse zusammen.

Tabelle 17: Entwicklung der Geruchsschwellen und –qualitäten in Abhängigkeit der Position des vinylogenen Strukturelements bei den C₁₀-Alkoholen

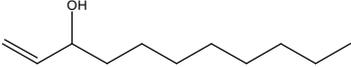
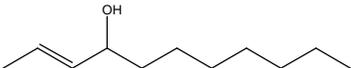
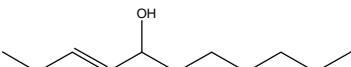
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
	20	krautig, citrus-artig
Dec-1-en-3-ol		
	193	frisch, anisartig, pilzartig
Dec-2-en-4-ol		
	274	fruchtig, kirschartig, frisch
Dec-3-en-5-ol		
	314	fettig, frisch, citrus
Dec-4-en-6-ol		

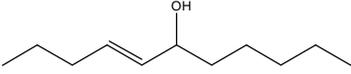
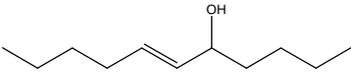
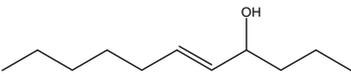
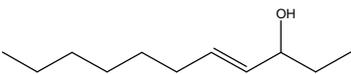
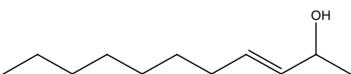
 Dec-5-en-7-ol	317	grün, Banane
 Dec-6-en-8-ol	324	grün, fettig
 Dec-7-en-9-ol	1473	fettig, citrus

Wie bereits bei Dec-7-en-9-on trat auch bei seinem korrespondierenden Alkohol Dec-7-en-9-ol ein Geruchsschwellenmaximum innerhalb der Reihe auf. Dabei war die Schwelle mit 1473 ng/l gegenüber den Schwellenwerten der restlichen Verbindungen stark erhöht.

Auch bei den beiden letzten Versuchsreihen dieses Strukturvariationstyps traten mit Undec-7-en-9-ol (1479 ng/l) und Dodec-7-en-9-ol (1498 ng/l, s. Tabelle 66) innerhalb der betreffenden Reihen Geruchsschwellenmaxima bei den Alk-7-en-9-olen auf. Tabelle 18 zeigt die Ergebnisse für die Reihe der Undecenole. Bei diesen Verbindungen konnten zudem untypische und deutlich von der Position des vinylogenen Strukturelements innerhalb der Alkankette abhängige Geruchsqualitäten ermittelt werden, da Undec-3-en-5-ol, Undec-5-en-7-ol sowie Undec-7-en-9-ol fruchtige bzw. gurkenartige Geruchsqualitäten besitzen.

Tabelle 18: Effekt der Verschiebung des vinylogenen Strukturelements bei den homologen C₁₁-Alkoholen auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Undec-1-en-3-ol	22	krautig, citrusartig
 Undec-2-en-4-ol	259	fettig, metallisch
 Undec-3-en-5-ol	254	fruchtig, Banane, frisch

	348	fettig, fruchtig, leicht pilzartig
Undec-4-en-6-ol		
	320	fruchtig, leicht pilzartig
Undec-5-en-7-ol		
	270	fettig, grün
Undec-6-en-8-ol		
	1479	Gurke, fettig, metallisch
Undec-7-en-9-ol		
	306	phenolisch, rauchig , ranzig
Undec-8-en-10-ol		

2.6.4 Diskussion

Die Ergebnisse der Alkohole folgten im Wesentlichen denen ihrer korrespondierenden Ketone. Jedoch zeigten sich innerhalb der verschiedenen Reihen mit gleicher Kettenlänge deutlichere und stärker von der Position des vinylogenen Strukturelements abhängige Geruchsqualitäten mit teilweise untypischen Noten. Eine Ursache dafür bestand möglicherweise in der fehlenden Enantiomerenreinheit der Alkohole, wodurch diese gegenüber den Ketonen komplexere und schwerer fassbare Aromaeindrücke besaßen. Außergewöhnlich waren zudem die deutlichen Erhöhungen der Geruchsschwellen bei den Alk-7-en-9-olen, so dass vermutet werden muss, dass diese Verbindungen sterische Hinderungen bei der Interaktion mit ihren zugeordneten Rezeptortypen erfahren.

Ansonsten zeigten sich auch bei diesem Strukturvariationstyp die Alk-1-en-3-ole sowohl hinsichtlich ihrer Geruchsqualitäten wie auch ihrer Geruchsschwellen als Ausnahmen. Die außergewöhnliche Wirkung des Strukturelements einer endständigen Doppelbindungsfunktion konnte somit weiter untermauert werden.

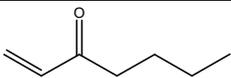
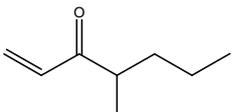
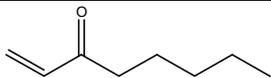
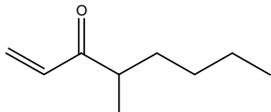
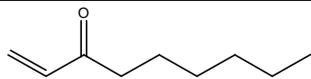
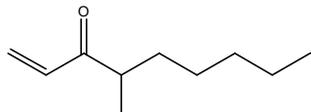
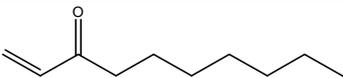
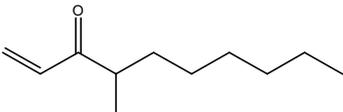
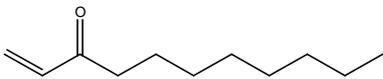
2.7 Effekt der Einführung einer Methylverzweigung

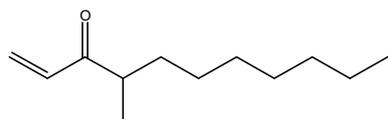
Zur Untersuchung der Auswirkung einer eingeführten Methylverzweigung auf die sensorischen Eigenschaften der entstehenden Verbindungen wurden die beiden Reihen der 4-Methyl-alk-1-en-3-one und der 5-Methyl-alk-2-en-4-one sowie deren korrespondierende Alkohole synthetisiert und untersucht. Als Ausgangsreihe der 4-Methyl-alk-1-en-3-one dienten dabei die Alk-1-en-3-one, deren Sonderstellung innerhalb der Menge der homologen Verbindungen bereits ausführlich dargelegt wurde. Stellvertretend für die übrigen Reihen der unverzweigten Alkenone ohne endständige Doppelbindungsfunktion wurden - ausgehend von den Alk-2-en-4-onen - die entsprechenden 5-Methyl-alk-2-en-4-one synthetisiert.

2.7.1 Ketone

Die erste Versuchreihe umfasste die Einführung einer Methylverzweigung bei der Reihe der Alk-1-en-3-one. Die sich hieraus ergebenden sensorischen Daten sind aus Tabelle 19 zu entnehmen, wobei die unverzweigten und verzweigten Homologen jeweils paarweise aufgeführt sind. Die Einführung der Methylverzweigung hatte auf die Geruchsqualitäten der Alk-1-en-3-one im Wesentlichen den gleichen Effekt wie das zuvor beschriebene Verschieben des vinylogenen Strukturelements. Die Geruchsqualitäten der 4-Methyl-alk-1-en-3-one waren mit anderen Worten grundsätzlich mit der Reihe der Alk-2-en-4-one vergleichbar und entwickelten sich von lösungsmittelartigen und grünen Aromaeindrücken hin zu citrusartigen und seifigen Geruchsqualitäten. Wesentliche Unterschiede gegenüber den Alk-1-en-3-onen bestanden im Fehlen eindeutig pilzartiger und fettiger Aromaqualitäten bei den verzweigten Homologen.

Tabelle 19: Effekt der Einführung einer Methylverzweigung auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität bei der homologen Reihe der Alk-1-en-3-one

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Hept-1-en-3-on	0,08	grün
 4-Methyl-1-hepten-3-on	109	lösungsmittelartig, leicht haselnussartig
 Oct-1-en-3-on	0,04	pilzartig, metallisch
 4-Methyl-1-octen-3-on	39	grün, muffig
 Non-1-en-3-on	0,008	pilzartig, metallisch
 4-Methyl-1-nonen-3-on	64	citrusartig, leicht pilzartig
 Dec-1-en-3-on	0,08	seifig
 4-Methyl-1-decen-3-on	77	citrusartig, seifig
 Undec-1-en-3-on	0,15	fettig, citrus



82

citrusartig, seifig

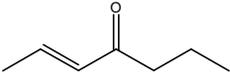
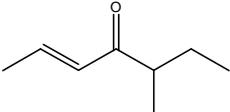
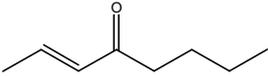
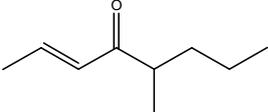
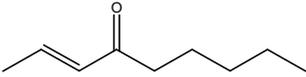
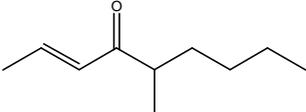
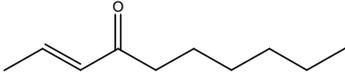
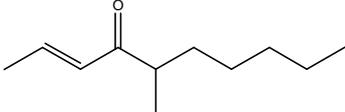
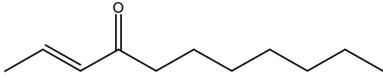
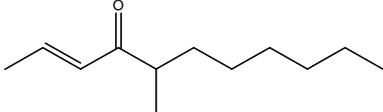
4-Methyl-1-undecen-3-on

Auch auf die Geruchsqualitäten hatte die Einführung der Methylverzweigung eine ähnliche Auswirkung wie das Verschieben des vinylogenen Strukturelements: Die 4-Methyl-alk-1-en-3-one besaßen Schwellenwerte, welche eher mit denen der Alk-2-en-4-one vergleichbar waren und um mehrere Zehnerpotenzen über denen der Alk-1-en-3-one lagen. Mit 4-Methyl-1-octen-3-on wies jedoch wiederum eine C₉-Verbindung das Geruchsschwellenminimum innerhalb seiner homologen Reihe auf.

Da die Einführung einer Methylverzweigung einen derartigen Effekt auf die Geruchsqualitäten und –schwellen der Alk-1-en-3-one zeigte, wurden in einer zweiten Versuchreihe die entsprechenden Auswirkungen auf die Reihe der Alk-2-en-4-one untersucht. Wie aus Tabelle 20 ersichtlich, ähnelten die Geruchsqualitäten der Alk-2-en-4-one sowohl den hier aufgeführten 5-Methyl-alk-(E)2-en-4-one als auch den zuvor beschriebenen 4-Methyl-alk-1-en-3-onen, wobei die verzweigten Verbindungen grundsätzlich eher eine Tendenz zu blumigen bzw. citrusartigen und damit etwas frischeren Aromaqualitäten besaßen. Fundamentale Unterschiede konnten jedoch nicht festgestellt werden.

Tabelle 20: Effekt der Einführung einer Methylverzweigung auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität bei der homologen Reihe der Alk-(E)2-en-4-one

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Hex-(E)2-en-4-on	148	lösungsmittelartig
 5-Methyl-(E)2-hexen-4-on	81	lösungsmittelartig, leicht holzig

 Hept-(E)2-en-4-on	117	leicht fruchtig, Lösungsmittelartig
 5-Methyl-(E)2-hepten-4-on	87	haselnussartig, fruchtig
 Oct-(E)2-en-4-on	52	fruchtig (Birne), leicht pilzartig
 5-Methyl-(E)2-octen-4-on	65	citrusartig, leicht haselnussartig
 Non-(E)2-en-4-on	57	fruchtig, leicht muffig, grün
 5-Methyl-(E)2-nonen-4-on	118	blumig, seifig
 Dec-(E)2-en-4-on	63	fruchtig, fettig
 5-Methyl-(E)2-decen-4-on	66	seifig, blumig
 Undec-(E)2-en-4-on	57	seifig, citrus
 5-Methyl-(E)2-undecen-4-on	150	seifig, muffig

Bei den Geruchsschwellen ergab sich ein uneinheitliches Bild. Während die kürzerkettigen verzweigten Homologen sogar niedrigere Schwellen als die korrespondierenden unverzweigten Verbindungen zeigten, besaßen die längerkettigen verzweigten Verbindungen höhere Schwellen. Jedoch bewegten sich die Unterschiede insbesondere im Vergleich zu den Alk-1-en-3-onen in einem engen Rahmen. Auch hier wurde ein Minimum innerhalb der Reihe bei der C₉-Verbindung 5-Methyl-(E)2-octen-4-on gefunden.

2.7.2 Diskussion

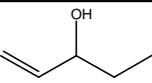
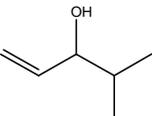
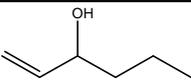
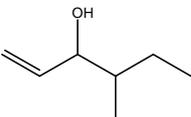
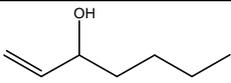
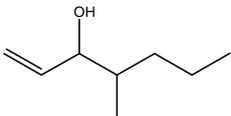
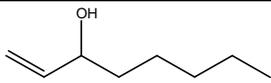
Wie bereits erwähnt, waren die Auswirkungen des Strukturvariationstyps „Einführung einer Methylverzweigung“ vergleichbar mit dem Strukturvariationstyp „Verschieben des vinylogenen Strukturelements“. Während die unverzweigten Alk-1-en-3-one ihre Sonderstellung weiterhin untermauerten, ähnelten sowohl die 4-Methyl-alk-1-en-3-one mit endständiger Doppelbindung als auch die 5-Methyl-alk-(E)2-en-4-one sowohl hinsichtlich der Geruchsqualitäten als auch der Geruchsschwellen eher den unverzweigten Ketonen ohne endständige Doppelbindung. Auch bei den vorliegenden Reihen wurden bei den Verbindungen mit einer Gesamtkohlenstoffzahl von 8 oder 9 jeweils Geruchsschwellenminima innerhalb ihrer jeweiligen Reihen gefunden. Das Einführen einer Methylverzweigung scheint demnach die Ausbildung einer besonders festen Bindung zwischen Ligand und Geruchsrezeptor, wie sie offensichtlich bei den Alk-1-en-3-onen möglich ist, zu unterbinden und damit die resultierende Geruchsschwelle zu erhöhen.

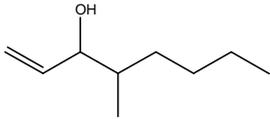
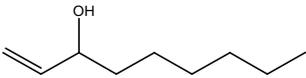
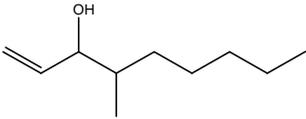
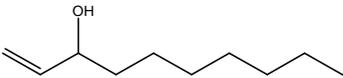
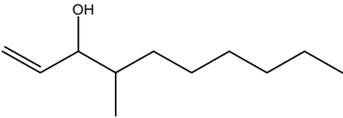
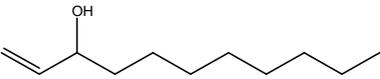
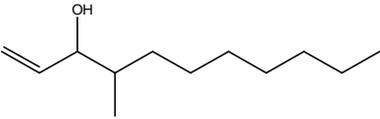
2.7.3 Alkohole

Die außergewöhnlichen Geruchsqualitäten der kurzkettigen 4-Methyl-alk-1-en-3-one konnten in dieser Form bei den korrespondierenden 4-Methyl-alk-1-en-3-olen nicht gefunden werden. Tabelle 21 zeigt die ermittelten sensorischen Daten im paarweisen Vergleich mit den entsprechenden unverzweigten Homologen. So besaßen alle Verbindungen von 4-Methyl-1-penten-3-ol bis 4-Methyl-1-hepten-3-ol überwiegend lösungsmittelartige Aromaqualitäten, welche im Wesentlichen denen der unverzweigten Homologen entsprachen. 4-Methyl-1-octen-3-ol besaß demgegenüber

ein eher holziges anstelle eines pilzartigen Aromas. Die weiteren Verbindungen wiesen wiederum die für die Kettenlänge üblichen seifigen, citrusartigen oder fettigen Geruchsqualitäten auf, so dass die vorgenommene Strukturvariation keine fundamentalen Änderungen der resultierenden Geruchsqualitäten verursachte.

Tabelle 21: Effekt der Einführung einer Methylverzweigung auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität bei der homologen Reihe der Alk-1-en-3-ole

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Pent-1-en-3-ol	46	stechend
 4-Methyl-1-penten-3-ol	729	lösungsmittelartig, geranienartig
 Hex-1-en-3-ol	2,3	stechend, lösungsmittelartig
 4-Methyl-1-hexen-3-ol	710	lösungsmittelartig, leichte Fruchtnote
 Hept-1-en-3-ol	40	grün, metallisch
 4-Methyl-1-hepen-3-ol	718	muffig, lösungsmittelartig
 Oct-1-en-3-ol	52	pilzartig

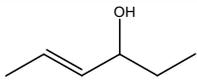
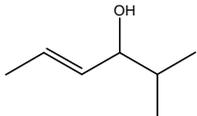
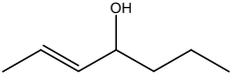
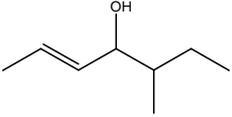
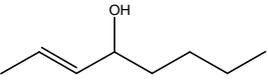
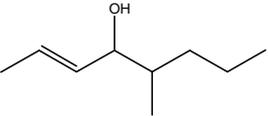
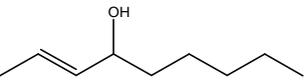
 4-Methyl-1-octen-3-ol	339	holzig, leicht fruchtig
 Non-1-en-3-ol	2,7	pilzartig
 4-Methyl-1-nonen-3-ol	515	citrusartig, leicht fruchtig
 Dec-1-en-3-ol	20	krautig, citrus-artig
 4-Methyl-1-decen-3-ol	612	seifig, citrusartig
 Undec-1-en-3-ol	22	krautig, citrus-artig
 4-Methyl-1-undecen-3-ol	447	seifig, fettig

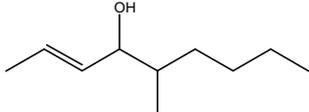
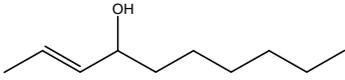
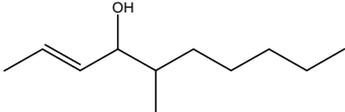
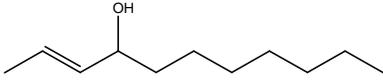
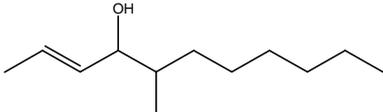
Hinsichtlich der Geruchsschwellen verursachte die Methylverzweigung ein deutliches Ansteigen der Schwellenwerte, wobei die relativen Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungspaaren geringer ausfielen als zuvor bei den Ketonen. Wie bei den vorherigen Strukturvariationen konnte auch in diesem Fall ein Geruchsschwellenminimum bei 4-Methyl-1-octen-3-ol und damit bei einer C₉-Verbindung ermittelt werden.

Die folgende Versuchsreihe, welche den Vergleich zwischen den Alk-2-en-4-olen und den 5-Methyl-alk-2-en-4-olen umfasste, entsprach wiederum im Grundsatz dem zuvor bei den korrespondierenden Ketonen gefundenen Trend. So unterschieden

sich die Geruchsqualitäten zumindest bei den C₈- bis C₁₀-Verbindungen erheblich von denen der unverzweigten Verbindungen. Insbesondere traten wieder holzige und eher muffige Aromaqualitäten auf, welche bei den unverzweigten Verbindungen völlig fehlten. Jedoch zeigten die längerkettigen Homologen erneut die bereits bekannten seifigen Geruchseindrücke. Tabelle 22 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 22: Effekt der Einführung einer Methylverzweigung auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität bei der homologen Reihe der Alk-(E)2-en-4-ole

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Hex-(E)2-en-4-ol	347	lösungsmittelartig, leicht stechend
 5-Methyl-(E)2-hexen-4-ol	679	lösungsmittelartig, pfeffrig
 Hept-(E)2-en-4-ol	212	lösungsmittelartig, fruchtig, muffig
 5-Methyl-(E)2-hepten-4-ol	579	haselnussartig
 Oct-(E)2-en-4-ol	272	fruchtig, grün, muffig
 5-Methyl-(E)2-octen-4-ol	448	muffig, leicht holzig
 Non-(E)2-en-4-ol	269	fruchtig, grün, pilzartig

	294	muffig, leicht holzig
5-Methyl-(E)2-nonen-4-ol		
	193	frisch, anisartig, pilzartig
Dec-(E)2-en-4-ol		
	306	seifig, citrusartig, grün
5-Methyl-(E)2-decen-4-ol		
	259	fettig, metallisch
Undec-(E)2-en-4-ol		
	604	seifig
5-Methyl-(E)2-undecen-4-ol		

Die methylverzweigten Homologen zeigten sowohl bei den kurz- wie auch bei den langkettigeren Verbindungen deutlich höhere Geruchsschwellen als die unverzweigten Alkohole. Die vorgenommene Strukturvariation führte jedoch erneut zur Ausbildung eines Geruchsschwellenminimums, das allerdings in diesem Fall bei der C₁₀-Verbindung 5-Methyl-(E)2-nonen-4-ol lokalisiert war.

2.7.4 Diskussion

Die Entwicklung der Geruchsqualitäten bei den methylverzweigten Alkoholen entsprach im Wesentlichen der Entwicklung der unverzweigten Alkohole. Neben wenigen Ausnahmen zeigten auch die methylverzweigten Alkohole daher grundsätzlich von der Kettenlänge abhängige Aromaeindrücke, wobei sich die 4-Methyl-alk-1-en-3-ole und die 5-Methyl-alk-2-en-4-ole deutlich stärker ähnelten als die unverzweigten Alk-1-en-3-ole und Alk-2-en-4-ole. Die Methylverzweigung wirkte demnach wie eine Maskierung der endständigen Doppelbindungsfunktion.

Auch hinsichtlich der Geruchsschwellen wiederholten sich die Ergebnisse der Ketone wieder. So hatte die Einführung einer Methylverzweigung einen vergleichbaren Effekt wie das formale Verschieben des vinylogenen Strukturelements von der „1-En-3-ol“- in die „2-En-4-ol“-Position. Jedoch zeigten die methylverzweigten Verbindungen eine stärkere Ausbildung von Geruchsschwellenminima innerhalb ihrer jeweiligen Reihen. Dies weist auf die gegenüber den unverzweigten Verbindungen höheren sterischen Anforderungen der Methylverzweigung hin, so dass die zuvor entwickelte Hypothese der widerstrebenden Effekte zwischen Sterik und Lipophilie weiter gestärkt werden konnte.

2.8 Effekt der (E)-/(Z)- Isomerisierung

Als dritte Strukturvariation wurde eine formale Isomerisierung der Doppelbindungsfunktion des vinylogenen Strukturelements durchgeführt. Dabei wurden formal die (E)- bzw. trans-ständigen Doppelbindungen verschiedener homologer Verbindungsgruppen zu (Z)- bzw. cis-ständigen Doppelbindungen umgewandelt und die Auswirkungen auf die resultierenden sensorischen Eigenschaften ermittelt. Die behandelten Verbindungsgruppen umfassten vorliegend die unverzweigten C₈-Ketone bzw. -Alkohole sowie, in Vorgriff zum folgenden Strukturvariationstyp, die Reihe der 5-Methyl-alk-2-en-4-one und -ole.

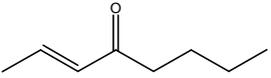
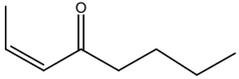
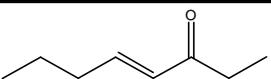
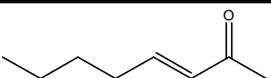
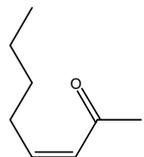
2.8.1 Ketone

In einer ersten Versuchreihe innerhalb des betrachteten Strukturvariationstyps wurden zunächst die homologen (Z)-Octenone synthetisiert. Tabelle 23 fasst die ermittelten Qualitäten und Schwellenwerte zusammen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Verbindungen dabei paarweise mit ihren jeweiligen (E)-Homologen aufgelistet. Es ist dabei zu beachten, dass die Verbindung Oct-(Z)-3-en-5-on aufgrund der Nichtverfügbarkeit der erforderlichen Vorstufe 1-Butin nicht synthetisiert wurde.

Wie ersichtlich, führte die vorgenommene Strukturvariation zu keinen fundamentalen Veränderungen hinsichtlich der resultierenden Geruchsqualitäten. Sowohl die (E)- als

auch (Z)-Octenone besaßen Aromaqualitäten, welche im Wesentlichen an unreifes Kernobst erinnerten und damit fruchtige Hauptqualitäten aufzeigten. Zwar unterschieden sich alle Verbindungen in ihren Nebengeruchsqualitäten, jedoch konnten keine speziell für (Z)-Verbindungen charakteristischen Eigenschaften gefunden werden.

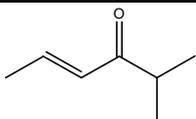
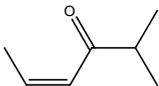
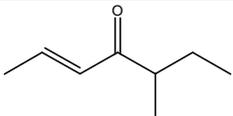
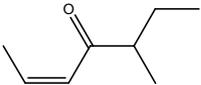
Tabelle 23: Effekt der (E)-/(Z)-Isomerisierung der Doppelbindungsfunktion auf die Geruchsschwellen und Geruchsqualitäten der unverzweigten C₈-Ketone

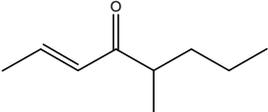
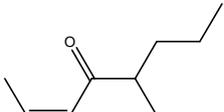
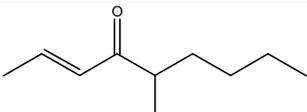
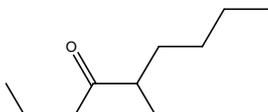
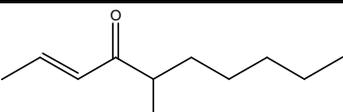
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Oct-(E)2-en-4-on	52	fruchtig, leicht pilzartig
 Oct-(Z)2-en-4-on	54	lösungsmittelartig, fruchtig
 Oct-(E)4-en-6-on	44	fruchtig, krautig
 Oct-(Z)4-en-6-on	63	fruchtig, minzartig, metallisch
 Oct-(E)5-en-7-on	43	fruchtig, muffig
 Oct-(Z)5-en-7-on	49	fruchtig, pilzartig

Auch bei den Geruchsschwellen lagen die ermittelten Werte eng beieinander, wobei die (Z)-Verbindungen tendenziell leicht höhere Schwellenwerte als ihre korrespondierenden (E)-Homologen zeigten.

Um weitere Daten und Hinweise auf die Auswirkungen der vorliegenden Strukturvariation auf die resultierenden Geruchsqualitäten und –schwelen zu erhalten, wurde auch von der zuvor behandelten Reihe der 5-Methyl-alk-(E)2-en-4-one die entsprechende Reihe der 5-Methyl-alk-(Z)2-en-4-one synthetisiert. Die zugehörigen Ergebnisse sind erneut paarweise mit den entsprechenden (E)-Homologen in Tabelle 24 aufgeführt. Im Gegensatz zu der zuvor behandelten Reihe der (Z)-Octenone zeigten insbesondere die längerkettigen Vertreter der 5-Methyl-alk-(Z)2-en-4-one gegenüber ihren (E)-Homologen teilweise deutlich abweichende Geruchsqualitäten. Ab einer Gesamtkohlenstoffzahl von 9 überwogen demnach bei den (Z)-Homologen eher muffige Aromaeindrücke, wohingegen die korrespondierenden (E)-Homologen blumig bis seifig rochen. Interessanterweise besaß 5-Methyl-(Z)2-hepten-4-on gegenüber der natürlich vorkommenden Verbindung 5-Methyl-(E)2-hepten-4-on (Filberton) eine vergleichbare, von verschiedenen Testern sogar als angenehmer empfundene haselnussartige Hauptgeruchsnote.

Tabelle 24: Effekt der (E)-/(Z)-Isomerisierung der Doppelbindungsfunktion auf Geruchsschwellen und Geruchsqualitäten der verzweigten 5-Methyl-alk-2-en-4-one

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 5-Methyl-(E)2-hexen-4-on	81	lösungsmittelartig, leicht holzig
 5-Methyl-(Z)2-hexen-4-on	983	muffig, stechend
 5-Methyl-(E)2-hepten-4-on	87	haselnussartig, fruchtig
 5-Methyl-(Z)2-hepten-4-on	108	haselnussartig, fruchtiger

	65	citrusartig, leicht haselnussartig
5-Methyl-(E)2-octen-4-on		
	47	leicht nussig, fruchtig, muffig
5-Methyl-(Z)2-octen-4-on		
	118	blumig, seifig
5-Methyl-(E)2-nonen-4-on		
	288	muffig
5-Methyl-(Z)2-nonen-4-on		
	66	seifig, blumig
5-Methyl-(E)2-decen-4-on		
	507	muffig
5-Methyl-(Z)2-decen-4-on		

Im Gegensatz zu den (Z)-Octenonen zeigten die 5-Methyl-(Z)2-alken-4-one eine deutliche Abhängigkeit der Geruchsschwelle von der Kettenlänge. Zeigten die 5-Methyl-(E)2-alken-4-one noch weitgehend vergleichbare Geruchsschwellen mit einem eher marginalen lokalen Minimum bei der C₉-Verbindung 5-Methyl-(E)2-octen-4-on, so war dieses lokale Minimum bei den 5-Methyl-(Z)2-alken-4-onen deutlich stärker ausgebildet und ebenfalls bei der C₉-Verbindung zu finden. 5-Methyl-(Z)2-octen-4-on wies darüber hinaus eine niedrigere Schwelle als seine homologe Verbindung 5-Methyl-(E)2-octen-4-on auf.

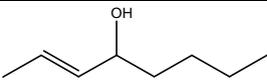
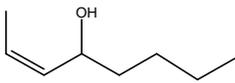
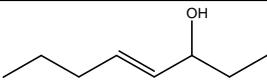
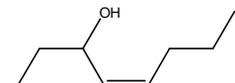
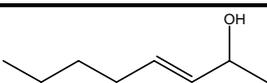
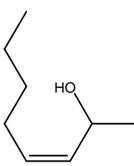
2.8.2 Diskussion

Die Isomerisierung der Doppelbindungsfunktion von (E) nach (Z) ließ keinen grundlegenden Trend der resultierenden Geruchsqualitäten erkennen. Die meisten Homologen hatten jeweils ähnliche Qualitäten, wobei die verzweigten Verbindungen deutliche Unterschiede aufwiesen. Dies scheint eher auf die zusätzliche Gegenwart einer Verzweigung als auf die Geometrie der Doppelbindungsfunktion zurückzuführen zu sein, wobei der Einfluss der Methylverzweigung im Folgenden eingehender behandelt wird. Gleiches gilt für die Entwicklung der Geruchsschwellen. Bei den unverzweigten Verbindungen scheinen die (Z)-Verbindungen aufgrund ihrer stärker gewinkelten Strukturen leicht erhöhte Geruchsschwellen zu besitzen. Demgegenüber verursachte die Kombination der (Z)-Doppelbindungsfunktion mit einer Methylverzweigung offenbar eine sterisch besonders anspruchsvolle Struktur, welche bei den betrachteten Ketonen zu ungewöhnlich hohen Schwellenwerten führte. Jedoch kann aufgrund der geringen Anzahl an betrachteten unverzweigten (Z)-Homologen keine generelle Aussage getroffen werden. Wie aus der Reihe der 5-Methyl-alk-2-en-4-one ersichtlich, traten zudem bei den C₈- und C₉-Verbindungen – siehe vorherige Strukturvariation - Geruchsschwellenminima auf, wodurch die Hypothese gegenläufiger Effekte von Sterik und Lipophilie weiter untermauert wurde.

2.8.3 Alkohole

Im Gegensatz zu den vorab beschriebenen Ketonen wiesen die Alkohole deutliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Geruchsqualitäten auf, wobei Tabelle 25 die diesbezüglichen Ergebnisse zusammenfasst. Insbesondere Oct-(Z)5-en-7-ol zeigte mit einem fettigen Aromaeindruck ein für die vorliegende Kettenlänge untypisches Hauptaroma. Zusätzlich konnte bei dieser Verbindung eine pilzartige Nebennote festgestellt werden, welche jedoch deutlich geringer ausfiel als beim korrespondierenden Oct-1-en-3-ol.

Tabelle 25: Effekt der (E)-/(Z)-Isomerisierung der Doppelbindungsfunktion auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität bei den unverzweigten C₈-Alkoholen

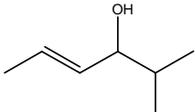
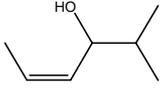
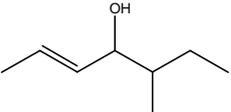
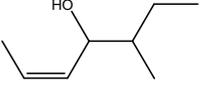
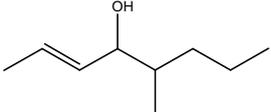
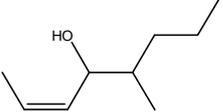
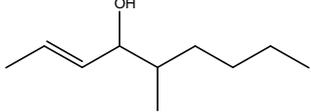
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Oct-(E)2-en-4-ol	272	fruchtig, grün, muffig
 Oct-(Z)2-en-4-ol	348	fruchtig, muffig
 Oct-(E)4-en-6-ol	213	frisch, kühl, fruchtig
 Oct-(Z)4-en-6-ol	209	ethanolisch, metallisch
 Oct-(E)5-en-7-ol	210	fruchtig, kühl
 Oct-(Z)5-en-7-ol	216	fettig, pilzartig

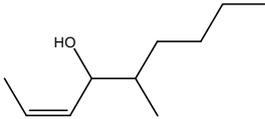
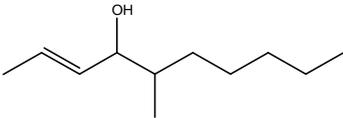
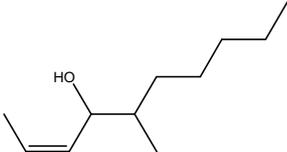
Im Gegensatz zu den unterschiedlichen Aromaqualitäten besaßen die Geruchsschwellen nur eine geringe Abhängigkeit von der Geometrie der Doppelbindungsfunktion, so dass lediglich das Paar (E)-/(Z)-Oct-2-en-4-ol merkliche Unterschiede offenbarte.

Wie bereits die unverzweigten (Z)-Octenole zeigten auch die 5-Methyl-alk-(Z)2-en-4-ole teilweise von den entsprechenden (E)-Homologen abweichende Geruchsqualitäten. Dabei hatten vor allem die kurzkettigen Verbindungen mit einer Gesamtkohlenstoffzahl von 7 bis 9 bislang nicht beobachtete terpenartige bzw. holzige Geruchsqualitäten, welche sich ebenfalls deutlich von den Geruchsqualitäten ihrer zugehörigen Keto-Verbindungen unterschieden. Demgegenüber zeigten die

längerkettigen Verbindungen bis 5-Methyl-(Z)2-decen-4-ol wieder charakteristische seifige oder fettige Aromaeindrücke. Tabelle 26 gibt einen Überblick über die sensorischen Eigenschaften.

Tabelle 26: Effekt der (E)-/(Z)-Isomerisierung der Doppelbindungsfunktion auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität bei den verzweigten 5-Methyl-alk-2-en-4-olen

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 5-Methyl-(E)2-hexen-4-ol	679	lösungsmittelartig, pfeffrig
 5-Methyl-(Z)2-hexen-4-ol	4477	stechend, campherartig
 5-Methyl-(E)2-hepten-4-ol	579	haselnussartig
 5-Methyl-(Z)2-hepten-4-ol	4794	stechend, terpenartig
 5-Methyl-(E)2-octen-4-ol	448	muffig, leicht holzig
 5-Methyl-(Z)2-octen-4-ol	5023	holzig, fruchtig, muffig
 5-Methyl-(E)2-nonen-4-ol	294	muffig, leicht holzig

	264	citrus, fettig
5-Methyl-(Z)2-nonen-4-ol		
	306	seifig, citrusartig, grün
5-Methyl-(E)2-decen-4-ol		
	478	seifig
5-Methyl-(Z)2-nonen-4-ol		

Überraschenderweise besaßen die zuvor genannten kürzerkettigen Verbindungen bis 5-Methyl-oct-(Z)2-en-4-ol neben den ungewöhnlichen Aromaqualitäten auch außergewöhnlich hohe Geruchsschwellen mit Werten zwischen 4000 ng/l und 5000 ng/l. Die beiden restlichen Homologen der Reihe, 5-Methyl-(Z)2-nonen-4-ol und 5-Methyl-(Z)2-nonen-4-ol, zeigten demgegenüber keinerlei Auffälligkeiten und lagen mit ihren Schwellenwerten nahe bei denen ihrer korrespondierenden (E)-Verbindungen.

2.8.4 Diskussion

Wie bereits zuvor erwähnt, handelte es sich bei den Alkoholen stets um Enantiomergemische zwischen (R)- und (S)-Alkenolen, so dass im Vergleich zu den Ketonen teilweise deutlich abweichende und komplexere Aromaeindrücke auftraten. Dies lässt vermuten, dass die enantiomerenreinen Alkohole mit zumindest teilweise unterschiedlichen Geruchsrezeptortypen wechselwirken. Eine Aufschlüsselung der sensorischen Eigenschaften der jeweiligen Enatiomere wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Sowohl die ungewöhnlichen Geruchsqualitäten als auch die ungewöhnlichen Geruchsschwellen der drei Verbindungen 5-Methyl-(Z)2-hexen-4-ol, 5-Methyl-(Z)2-hepten-4-ol und 5-Methyl-(Z)2-octen-4-ol lassen ebenfalls nur den Schluss zu, dass

diese mit gegenüber den übrigen Verbindungen unterschiedlichen Geruchsrezeptortypen wechselwirken. Wie allerdings die klare Schnittlinie zwischen 5-Methyl-(Z)2-octen-4-ol und 5-Methyl-(Z)2-nonen-4-ol, welches sowohl hinsichtlich Geruchsqualität als auch Geruchsschwelle keine nennenswerten Auffälligkeiten mehr zeigt, durch den letztlich geringen strukturellen Unterschied einer Methylgruppe zu begründen ist, ist bislang unklar. Auch die zuvor ermittelten Ergebnisse hinsichtlich Kettenverlängerung bzw. Verschiebung des vinylogen Strukturelements lieferten keine dahin gehenden Erkenntnisse. Jedoch scheint dieses Phänomen ebenfalls eher auf der Kombination aus Methylverzweigung und (Z)-Doppelbindung als auf dem Effekt der (E)-/(Z)-Isomerisierung zu beruhen.

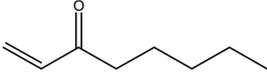
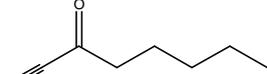
2.9 Effekt der Dehydrierung von Doppel- zu Dreifachbindungen

Um zusätzliche Aussagen über die Bedeutung der Doppelbindungsfunktion des vinylogen Strukturelements auf die jeweils resultierenden Geruchsqualitäten und –schwelen treffen zu können, umfasste ein weiterer Strukturvariationstyp die formale Dehydrierung der Doppelbindung verschiedener Allylketone und Allylalkohole zur entsprechenden Dreifachbindung.

2.9.1 Ketone

In einer ersten Versuchsreihe wurde 1-Octen-3-on formal zu 1-Octin-3-on dehydriert. Wie aus Tabelle 27 entnehmbar, wechselte hierbei die Geruchsqualität von pilzartig zu stechend bzw. lösungsmittelartig, wobei es sich um Aromaqualitäten handelte, die bisher nur bei den C₅- bis C₇-Verbindungen aufgetreten waren.

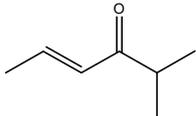
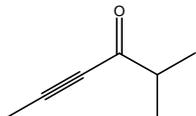
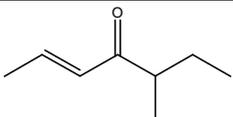
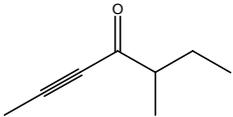
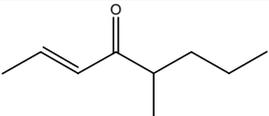
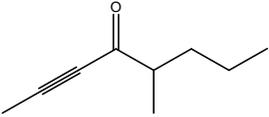
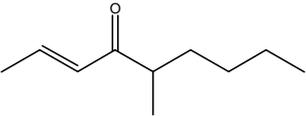
Tabelle 27: Effekt des Austauschs der Doppelbindungs- gegen eine Dreifachbindungsfunktion auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität von 1-Octen-3-on

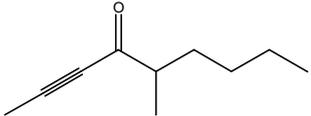
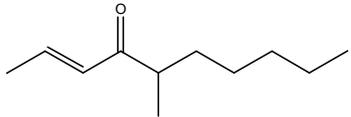
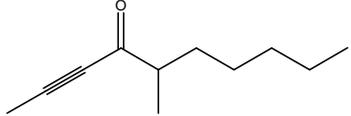
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Oct-1-en-3-on	0,04	pilzartig, metallisch
 1-Octin-3-on	238	stechend, lösungsmittelartig

Die Geruchsschwelle stieg durch die formale Dehydrierung der Doppelbindungsfunktion um das sechstausendfache und damit deutlich stärker als beispielsweise durch Kettenverlängerung oder Verschieben des vinylogenen Strukturelements einer Verbindung gleicher oder ähnlicher Kettenlänge.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Effekt des Austauschs einer Doppelbindungs- gegen eine Dreifachbindungsfunktion auf die sensorischen Qualitäten mit dem durch das Einführen einer Methylverzweigung verursachten Effekt kombiniert. Die daraus resultierenden sensorischen Ergebnisse fasst Tabelle 28 zusammen. Die kurzkettigen 5-Methyl-alk-2-in-4-one besaßen dabei bis zu einer Gesamtkohlenstoffzahl von C₉ vergleichbare lösungsmittelartige, stechende Geruchsqualitäten. Die bei den korrespondierenden 5-Methyl-alk-(E)2-en-4-onen auftretenden haselnussartigen, fruchtigen oder citrusartigen Aromaqualitäten fehlten vollständig. Demgegenüber zeigte 5-Methyl-non-2-in-4-on ein bislang nicht aufgetretenes gewürznelkenartiges Aroma. Das unmittelbar folgende 5-Methyl-dec-2-in-4-on besaß hingegen eine seiner Kettenlänge entsprechende seifenartige Geruchsqualität.

Tabelle 28: Effekt des Austauschs der Doppelbindungs- gegen eine Dreifachbindungsfunktion auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität der verzweigten 5-Methyl-alk-(E)2-en-4-one

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 5-Methyl-(E)2-hexen-4-on	81	lösungsmittelartig, leicht holzig
 5-Methyl-hex-2-in-4-on	953	muffig, lösungsmittelartig
 5-Methyl-(E)2-hepten-4-on	87	haselnussartig, fruchtig
 5-Methyl-hept-2-in-4-on	16	stechend, fruchtig, lösungsmittelartig
 5-Methyl-(E)2-octen-4-on	65	citrusartig, leicht haselnussartig
 5-Methyl-oct-2-in-4-on	13	stechend, lösungsmittelartig, muffig
 5-Methyl-(E)2-nonen-4-on	118	blumig, seifig

	794	gewürznelkenartig
5-Methyl-non-2-in-4-on		
	66	seifig, blumig
5-Methyl-(E)2-decen-4-on		
	938	seifig
5-Methyl-dec-2-in-4-on		

Der Verlauf der Geruchsschwellenwerte innerhalb der Reihe der 5-Methyl-alk-2-in-4-one zeigte verschiedene Auffälligkeiten sowie eine extrem starke Abhängigkeit von der Kettenlänge bzw. Gesamtkohlenstoffzahl. Mit 5-Methyl-hept-2-in-4-on bzw. 5-Methyl-oct-2-in-4-on trat zwar erneut ein Geruchsschwellenminimum bei den C₈- bzw. hier C₉-Verbindungen auf. Auffällig war dabei, dass beide Verbindungen niedrigere Schwellen aufwiesen als ihre entsprechenden Homologen mit Doppelbindung. Weiterhin fiel auf, dass die Geruchsschwellen der übrigen acetylenischen Verbindungen gegenüber diesen beiden Verbindungen ungewöhnlich deutlich erhöht waren. Mit Werten um 1000 ng/l stellten sie zudem diejenigen Ketone mit den höchsten Schwellenwerten aller in dieser Arbeit behandelten Verbindungen dar.

2.9.2 Diskussion

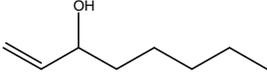
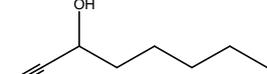
Durch die Dreifachbindung wurde die zuvor gewinkelte Struktur der Doppelbindungsfunktion in eine lineare und damit sterisch offenbar anspruchsvollere Struktur umgewandelt, welche zudem stark abweichende elektronische Eigenschaften besitzt. Das formale Dehydrieren der Doppelbindungsfunktion des vinylogenen Strukturelements zu einer acetylenischen Dreifachbindung ergab dabei ein uneinheitliches Bild hinsichtlich des Effekts auf die sensorischen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen. So führte die formale Dehydrierung von 1-Octen-3-on in die unverzweigte Verbindung 1-Octin-3-on zu einer drastischen Erhöhung der

Geruchsschwelle. Demgegenüber wiesen die beiden C₈- bzw. C₉-Verbindungen 5-Methyl-hept-2-in-4-on und 5-Methyl-oct-2-in-4-on sowohl innerhalb ihrer Reihe als auch gegenüber ihren korrespondierenden Homologen 5-Methyl-hept-(E)2-en-4-on und 5-Methyl-oct-(E)2-en-4-on niedrigere Schwellenwerte auf. Die Reihe der 5-Methyl-alk-2-in-4-one zeigte weiterhin eine bislang nicht beobachtete Abhängigkeit der Geruchsschwellen von der Kettenlänge. Auch hinsichtlich der Geruchsqualitäten waren die Ergebnisse uneinheitlich. Die acetylenischen Ketone zeigten im Wesentlichen unangenehm stechende und lösungsmittelartige Aromaqualitäten, umfassten mit 5-Methyl-non-2-in-4-on aber auch eine Verbindung mit einem interessanten und untypischen gewürznelkenartigen Aroma. Die unmittelbar folgende Verbindung 5-Methyl-dec-2-in-4-on besaß wiederum eine für die Kettenlänge typische seifige Geruchsqualität.

2.9.3 Alkohole

Wie bei den vorherigen Strukturvariationstypen wurden auch bei der vorliegenden Strukturvariation die Auswirkungen auf die sensorischen Eigenschaften der zu den Ketonen korrespondierenden Alkohole untersucht. Tabelle 29 zeigt dabei die ermittelten Eigenschaften von Oct-1-en-3-ol und der entsprechend variierten Verbindung 1-Octin-3-ol. Diese Strukturvariation führte gegenüber dem pilzartigen Aroma von 1-Octen-3-ol zu einem völligen Wechsel der Geruchsqualität. 1-Octin-3-ol unterschied sich zudem mit seiner eher angenehmen grünen und leicht fruchtigen Note deutlich von der zuvor bei 1-Octin-3-on beobachteten lösungsmittelartigen Aromaqualität.

Tabelle 29: Effekt des Austauschs der Doppelbindungs- gegen eine Dreifachbindungsfunktion auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität von 1-Octen-3-ol

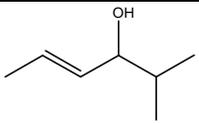
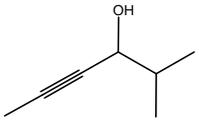
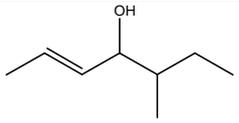
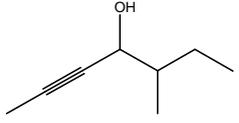
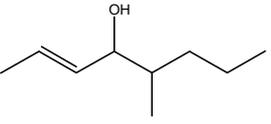
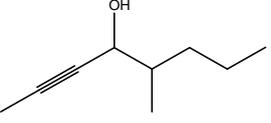
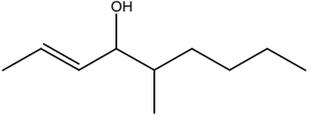
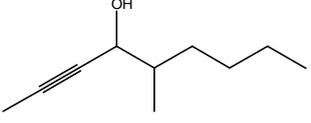
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Oct-1-en-3-ol	52	pilzartig
 1-Octin-3-ol	343	grün, leicht fruchtig

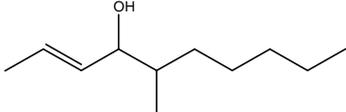
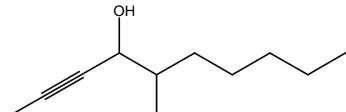
Die resultierende Geruchsschwelle lag mit 343 ng/l deutlich über der zugehörigen Schwelle von 1-Octen-3-ol.

In Analogie zu den zuvor behandelten 5-Methyl-alk-2-in-4-onen wurden in einer weiteren Versuchsreihe die entsprechenden sensorischen Eigenschaften der 5-Methyl-alk-2-in-4-ole bestimmt. Die ermittelten Geruchsqualitäten wichen dabei deutlich von den bisherigen Ergebnissen der übrigen homologen Alkohole ab und sind

Tabelle 30 zu entnehmen. Besonders hervorzuheben ist das gänzliche Fehlen lösungsmittelartiger Geruchsqualitäten. Dagegen zeigten mehrere Verbindungen gewürznelkenartige bzw. rauchige Geruchsqualitäten, wie sie von phenolischen Aromastoffen wie Eugenol (4-Allyl-2-methoxyphenol) oder Guaiacol (2-Methoxyphenol) bekannt sind.

Tabelle 30: Effekt des Austauschs der Doppelbindungs- gegen eine Dreifachbindungsfunktion auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität der verzweigten 5-Methyl-alk-(E)2-en-4-one

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 5-Methyl-(E)2-hexen-4-ol	679	lösungsmittelartig, pfeffrig
 5-Methyl-hex-2-in-4-ol	84	rauchig
 5-Methyl-(E)2-hepten-4-ol	579	haselnussartig
 5-Methyl-hept-2-in-4-ol	41	fruchtig
 5-Methyl-(E)2-octen-4-ol	448	muffig, leicht holzig
 5-Methyl-oct-2-in-4-ol	23	gewürznelkenartig
 5-Methyl-(E)2-nonen-4-ol	294	muffig, leicht holzig
 5-Methyl-non-2-in-4-ol	59	gewürznelkenartig, würzig

	306	seifig, citrusartig, grün
5-Methyl-(E)2-decen-4-ol		
	149	citrusartig
5-Methyl-dec-2-in-4-ol		

Auch die gemessenen Geruchsschwellenwerte fielen somit aus dem bisher beobachteten Schema und lagen deutlich niedriger als die Schwellenwerte der korrespondierenden 5-Methyl-alk-(E)2-en-4-ole.

2.9.4 Diskussion

Das formale Dehydrieren der Doppelbindungsfunktion des vinylogenen Strukturelements zu einer acetylenischen Dreifachbindung ergab im Gegensatz zu den korrespondierenden Ketonen ein weitgehend einheitliches Bild hinsichtlich des Effekts auf die sensorischen Eigenschaften der betreffenden Alkohole, welche im Wesentlichen angenehme Geruchsqualitäten aufwiesen. Dabei verschwand das pilzartige Aroma von 1-Octen-3-ol vollständig und wandelte sich bei 1-Octin-3-ol zu einer fruchtig, grünen Note. Bei den verzweigten 5-Methyl-alk-2-in-4-olen trat demgegenüber keine pilzartige Aromaqualität auf. Zudem war keine eindeutige Abhängigkeit zwischen Geruchsqualität und Kettenlänge erkennbar. Mit ihren diversen gewürznelkenartigen oder rauchigen Geruchsqualitäten, welche an unterschiedliche phenolische Verbindungen - wie beispielsweise 4-Allyl-2-methoxyphenol oder 2-Methoxyphenol - erinnerten, stellten sie zudem unter den in dieser Arbeit betrachteten Verbindungen eine absolute Ausnahme dar. Die Kombination aus Methylverzweigung und Dreifachbindung schien daher zu Verbindungen zu führen, die mit unterschiedlichen Rezeptortypkombinationen wechselwirken und hierdurch ein Erregungsmuster erzeugen, das offenbar demjenigen der genannten phenolischen Verbindungen ähnelt.

Die Umwandlung des unverzweigten 1-Octen-3-ols zu 1-Octin-3-ol führte wie zuvor bei den Ketonen auch bei den Alkoholen zu einer deutlichen Erhöhung der Geruchsschwelle. Demgegenüber besaßen alle verzweigten 5-Methyl-alk-2-in-4-ol, welche den vorliegenden Strukturvariationseffekt mit der Strukturvariation der Methylverzweigung kombinierten, gegenüber ihren korrespondierenden Homologen mit Doppelbindungsfunktion stark erniedrigte Schwellenwerte. Die bei den 5-Methyl-alk-(E)2-en-4-olen beobachtete Ausbildung eines Geruchsschwellenminimums trat auch bei den 5-Methyl-alk-2-in-4-olen in Erscheinung. Dabei verschob sich das zuvor bei der C₁₀-Verbindung 5-Methyl-(E)2-nonen-4-ol erkannte Minimum durch die Dreifachbindungsfunktion zur entsprechenden C₉-Verbindung 5-Methyl-oct-2-in-4-ol, die zudem einen etwa zehnfach niedrigeren Schwellenwert aufwies.

Die Kombination von Methylverzweigung und Dreifachbindung führte demnach zu einer deutlich stabileren Bindung zwischen Rezeptor und Ligand, wohingegen der einfache Wechsel der Doppelbindungs- gegen eine Dreifachbindungsfunktion eine Schwächung der Bindung verursachte. Da der Geruchsschwellenverlauf der 5-Methyl-alk-2-in-4-ole ansonsten ebenfalls die Ausbildung eines Minimums umfasste, musste davon ausgegangen werden, dass die bereits postulierten gegenläufigen Effekte zwischen Sterik und Lipophilie auch bei dieser Verbindungsklasse wirksam waren. Die beobachtete Bindungsstabilisierung wurde daher in Analogie zur Reihe der Alk-1-en-3-one offenbar von einem dritten, noch nicht identifizierten Effekt verursacht.

2.10 Effekt der Reduzierung von Ketonen zu Alkoholen

Der Effekt der formalen Reduzierung von Ketonen zu Alkoholen ist implizit bereits den vorherigen Ausführungen zu den einzelnen Strukturvariationstypen zu entnehmen. Es ist dabei zu betonen, dass kein einheitlicher Effekt festzustellen war und der Effekt der formalen Reduzierung der Keto-Verbindungen auf die sensorischen Eigenschaften der resultierenden Alkohole vom Vorhandensein anderer Strukturelemente abhängig war. Weiterhin muss beachtet werden, dass die hier behandelten Alkohole stets als Enantiomergemische vorlagen und diese daher zumindest theoretisch konfigurationsabhängige Geruchsqualitäten und Geruchsschwellen besitzen konnten.

Als beispielhafte erste Gruppe konnte dabei die Reihe der Alk-1-en-3-one und ihrer korrespondierenden Alk-1-en-3-ole ermittelt werden. Bei diesen unverzweigten Verbindungen mit endständiger Doppelbindungsfunktion führt die formale Reduktion der Ketone bei den Alkoholen lediglich zu geringen Unterschieden bezüglich der Geruchsqualitäten. Tabelle 31 stellt die sensorischen Eigenschaften beider Reihen gegenüber. Nennenswerte Unterschiede traten dabei lediglich bei den C₁₀- bis C₁₂-Verbindungen auf, bei welchen die Alkohole anstelle fettiger eher krautige Aromaqualitäten aufwiesen.

Diese Strukturvariation führte demnach zu einem deutlichen Ansteigen der Geruchsschwellenwerte der Alkohole. Der Geruchsschwellen beider Reihen verliefen jedoch im Wesentlichen parallel zueinander. Als Effekt der Strukturvariation auf die Geruchsschwellen der unverzweigten Homologen mit endständiger Doppelbindung konnte ein von der Kettenlänge unabhängiger Anstieg der Schwellenwerte festgestellt werden.

Die zweite Gruppe umfasste die unverzweigten Ketone ohne endständige Doppelbindungsfunktion, wobei beispielhaft die sensorischen Eigenschaften der Alk-2-en-4-one sowie ihrer korrespondierenden Alkohole in Tabelle 32 aufgeführt sind. Dabei zeigte die Strukturvariation auch hier nur einen geringen Einfluss auf die resultierenden Geruchsqualitäten, so dass für die Ketone und Alkohole im Wesentlichen identische oder vergleichbare Aromaeindrücke ermittelt wurden.

Tabelle 31: Vergleich der sensorischen Eigenschaften der korrespondierenden Alk-1-en-3-one und Alk-1-en-3-ole

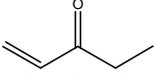
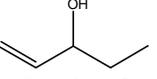
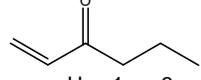
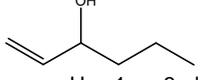
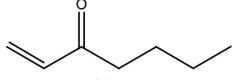
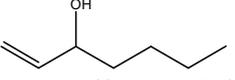
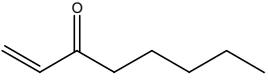
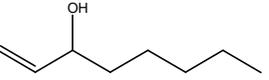
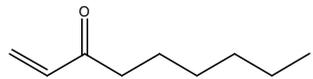
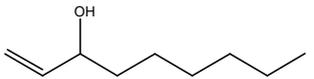
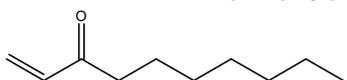
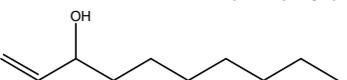
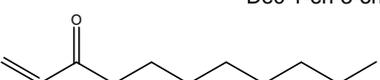
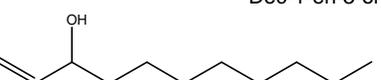
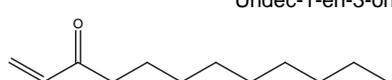
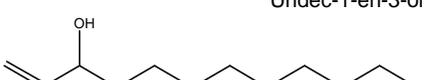
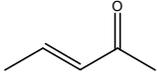
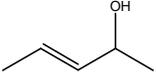
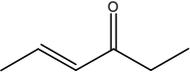
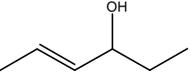
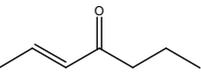
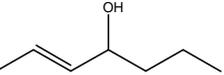
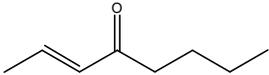
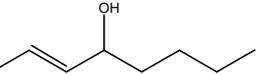
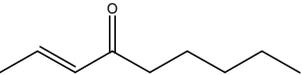
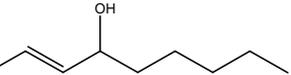
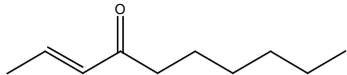
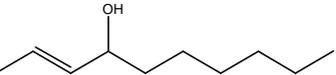
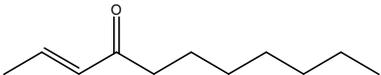
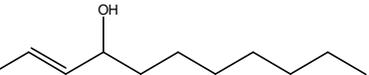
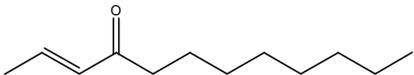
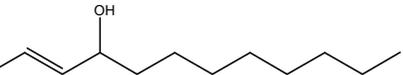
Keton	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität	Alkohol	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Pent-1-en-3-on	0,17	lösungsmittelartig	 Pent-1-en-3-ol	46	stechend
 Hex-1-en-3-on	0,02	lösungsmittelartig, metallisch	 Hex-1-en-3-ol	2,3	stechend, lösungsmittelartig
 Hept-1-en-3-on	0,08	grün	 Hept-1-en-3-ol	40	grün, metallisch
 Oct-1-en-3-on	0,04	pilzartig, metallisch	 Oct-1-en-3-ol	52	pilzartig
 Non-1-en-3-on	0,008	pilzartig, metallisch	 Non-1-en-3-ol	2,7	pilzartig
 Dec-1-en-3-on	0,08	seifig	 Dec-1-en-3-ol	20	krautig, citrus-artig
 Undec-1-en-3-on	0,15	fettig, citrus	 Undec-1-en-3-ol	22	krautig, citrus-artig
 Dodec-1-en-3-on	33	fettig, citrus	 Dodec-1-en-3-ol	285	krautig, citrus-artig

Tabelle 32: Vergleich der sensorischen Eigenschaften der korrespondierenden Alk-2-en-4-one und Alk-2-en-4-ole

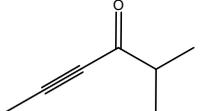
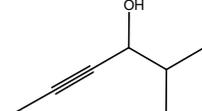
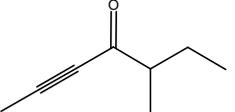
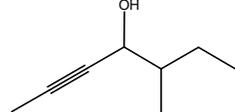
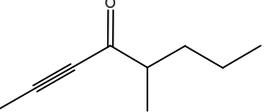
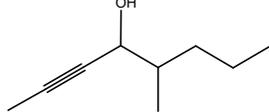
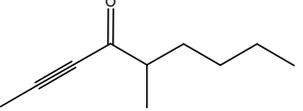
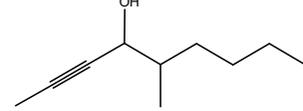
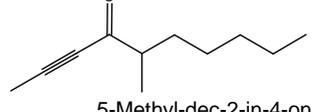
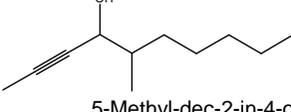
Keton	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität	Alkohol	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Pent-2-en-4-on	252	lösungsmittelartig, Klebstoff	 Pent-2-en-4-ol	374	lösungsmittelartig, stechend, Klebstoff
 Hex-2-en-4-on	148	lösungsmittelartig	 Hex-2-en-4-ol	347	lösungsmittelartig, Klebstoff, leicht stechend
 Hept-2-en-4-on	117	fruchtig, lösungsmittelartig	 Hept-2-en-4-ol	212	lösungsmittelartig, fruchtig, muffig
 Oct-2-en-4-on	52	fruchtig, leicht pilzartig	 Oct-2-en-4-ol	272	fruchtig, grün, muffig
 Non-2-en-4-on	57	fruchtig, leicht muffig, grün	 Non-2-en-4-ol	269	fruchtig, grün, Pilz
 Dec-2-en-4-on	63	fruchtig, fettig	 Dec-2-en-4-ol	193	frisch, anisartig, pilzartig
 Undec-2-en-4-on	57	seifig, citrus	 Undec-2-en-4-ol	259	fettig, metallisch
 Dodec-2-en-4-on	109	fettig, citrus	 Dodec-2-en-4-ol	224	fettig, citrusartig

Wie bereits bei der ersten Beispielgruppe der Alk-1-en-3-one/-ole ergab sich auch bei den Geruchsschwellen der Ketone und Alkohole ein im Wesentlichen vergleichbarer, von der Kettenlänge abhängiger Verlauf, wobei auch hier die Alkohole stets höhere Werte als die jeweils entsprechenden Ketone gleicher Kettenlänge besaßen. Im Unterschied zur ersten Gruppe führte die Strukturvariation jedoch insgesamt zu einer vergleichsweise geringeren Erhöhung der Schwellenwerte der Alkohole.

Die dritte Gruppe zeigte deutliche Unterschiede zwischen den sensorischen Eigenschaften der Ketone und ihrer korrespondierenden Alkohole. Dabei wurde die Gruppe von den 5-Methyl-alk-2-in-4-onen/-olen gebildet, welche sowohl eine Methylverzweigung als auch eine Dreifachbindungsfunktion umfassten. Wie aus Tabelle 33 ersichtlich, wichen sowohl die Ergebnisse der Geruchsqualitäten als auch der Geruchsschwellen deutlich von denen der übrigen Homologen ab. Hinsichtlich der Geruchsqualitäten führte die vorgenommene Strukturvariation zu signifikanten Unterschieden zwischen Ketonen und Alkoholen. Lediglich die Paarung 5-Methyl-non-2-in-4-on/-ol verfügte grundsätzlich über eine ähnliche gewürznelkenartige Geruchsqualität, welche an Eugenol (4-Allyl-2-methoxyphenol) erinnerte. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die vorliegenden Alkohole aufgrund der Methylverzweigung ein zusätzliches asymmetrisches Zentrum und demnach vier mögliche Enantiomere besaßen.

Der Effekt der vorliegenden Strukturvariation auf die resultierenden Schwellenwerte der 5-Methyl-alk-2-en-4-one/-ole zeigte eine besondere Auffälligkeit: Hatten bereits 5-Methyl-hept-2-in-4-ol und 5-Methyl-oct-2-in-4-ol Schwellenwerte, die dicht an den entsprechenden Schwellenwerten ihrer korrespondierenden Ketone lagen, konnten mit 5-Methyl-non-2-in-4-ol sowie 5-Methyl-dec-2-in-4-ol erstmals zwei Alkohole gefunden werden, die signifikant niedrigere Schwellenwerte als ihre entsprechenden Ketone 5-Methyl-non-2-in-4-on bzw. 5-Methyl-dec-2-in-4-on aufwiesen.

Tabelle 33: Vergleich der sensorischen Eigenschaften der korrespondierenden 5-Methyl-alk-2-en-4-one und 5-Methyl-alk-2-en-4-ole

Keton	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität	Alkohol	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 5-Methyl-hex-2-in-4-on	953	muffig, lösungsmittelartig	 5-Methyl-hex-2-in-4-ol	84	rauchig
 5-Methyl-hept-2-in-4-on	16	stechend, fruchtig, lösungsmittelartig	 5-Methyl-hept-2-in-4-ol	41	fruchtig
 5-Methyl-oct-2-in-4-on	13	stechend, lösungsmittelartig, muffig	 5-Methyl-oct-2-in-4-ol	23	gewürznelkenartig
 5-Methyl-non-2-in-4-on	794	gewürznelkenartig	 5-Methyl-non-2-in-4-ol	59	gewürznelkenartig, würzig
 5-Methyl-dec-2-in-4-on	938	seifig	 5-Methyl-dec-2-in-4-ol	149	citrusartig

2.10.1 Diskussion

Die gewonnenen Ergebnisse zur Strukturvariation „Reduktion von Ketonen zu Alkoholen“ erlauben verschiedene Rückschlüsse. Die erzielten Effekte sind dabei grundsätzlich vom Vorhandensein verschiedener Strukturelemente bzw. zusätzlicher Strukturvariationstypen abhängig. So besitzt die Gruppe der unverzweigten Alk-1-en-3-ole zwar ähnliche Geruchsqualitäten wie die Gruppen der entsprechenden Ketone und etwas niedrigere Schwellen als die Gruppen der unverzweigten Alkenole ohne endständige Doppelbindungsfunktion. Jedoch fällt der bei den unverzweigten Ketonen deutliche Unterschied zwischen Verbindungen mit endständiger Doppelbindungsfunktion und denjenigen ohne endständige Doppelbindungsfunktion wesentlich stärker aus als dies bei den Alkoholen der Fall ist. So führt die vorliegende Strukturvariation bei diesen Verbindungen immer zu einem deutlichen Anstieg der Geruchsschwellen, welcher im weiteren Verlauf ebenfalls von der Kettenlänge der betreffenden Verbindungen abhängig ist. Unter Berücksichtigung der bislang entwickelten Hypothese besitzen Alkohole naturgemäß eine deutlich niedrigere Lipophilie als ihre entsprechenden Ketone, so dass ein grundsätzlicher Anstieg der Geruchsschwellen nicht überrascht. Dieser erste Effekt wirkt im Weiteren mit dem gegenläufigen sterischen Effekt zusammen, wodurch es auch bei den Alkoholen bei Verbindungen mit einer Gesamtkohlenstoffzahl von 8 bis 9 zur Ausbildung von Geruchsschwellenminima innerhalb der jeweiligen Reihen kommt.

Der bislang unbekannteste dritte Effekt, welcher sich nicht allein durch sterische oder lipophile Effekte erklären lässt, scheint jedoch ebenfalls eine zentrale Rolle zu spielen und die Bindung zwischen Rezeptor und Ligand bei den Alkoholen im Vergleich zu den Ketonen grundsätzlich zu erschweren. Dies zeigt sich darin, dass der Unterschied zwischen den Schwellenwerten der Alk-1-en-3-ole und beispielsweise der Alk-2-en-4-ole deutlich geringer ausfällt als bei den korrespondierenden Ketonen.

Ein völlig anderes Bild zeigt sich beim gleichzeitigen Vorhandensein einer Dreifachbindung sowie einer Methylverzweigung und demnach bei der Reihe der

5-Methyl-alk-2-in-4-ole, welche teilweise niedrigere Geruchsschwellen als die entsprechenden Ketone aufwiesen.

Dieser Effekt ist bislang noch nicht beschrieben worden. Die betreffenden Verbindungen scheinen demnach nicht nur mit unterschiedlichen Rezeptortypgruppen wechselzuwirken und dadurch unterschiedliche Aromaqualitäten zu besitzen, sondern auch trotz ihres sterisch anspruchsvolleren Aufbaus eine bessere Bindung zu demjenigen oder denjenigen aktiven Zentren der entsprechenden Geruchsrezeptoren ausbilden zu können. Dieser Effekt ist mit der Odotop-Theorie insbesondere im Hinblick auf die Ergebnisse der übrigen Strukturvariationen nicht hinreichend erklärbar.

2.11 Massenspektroskopie

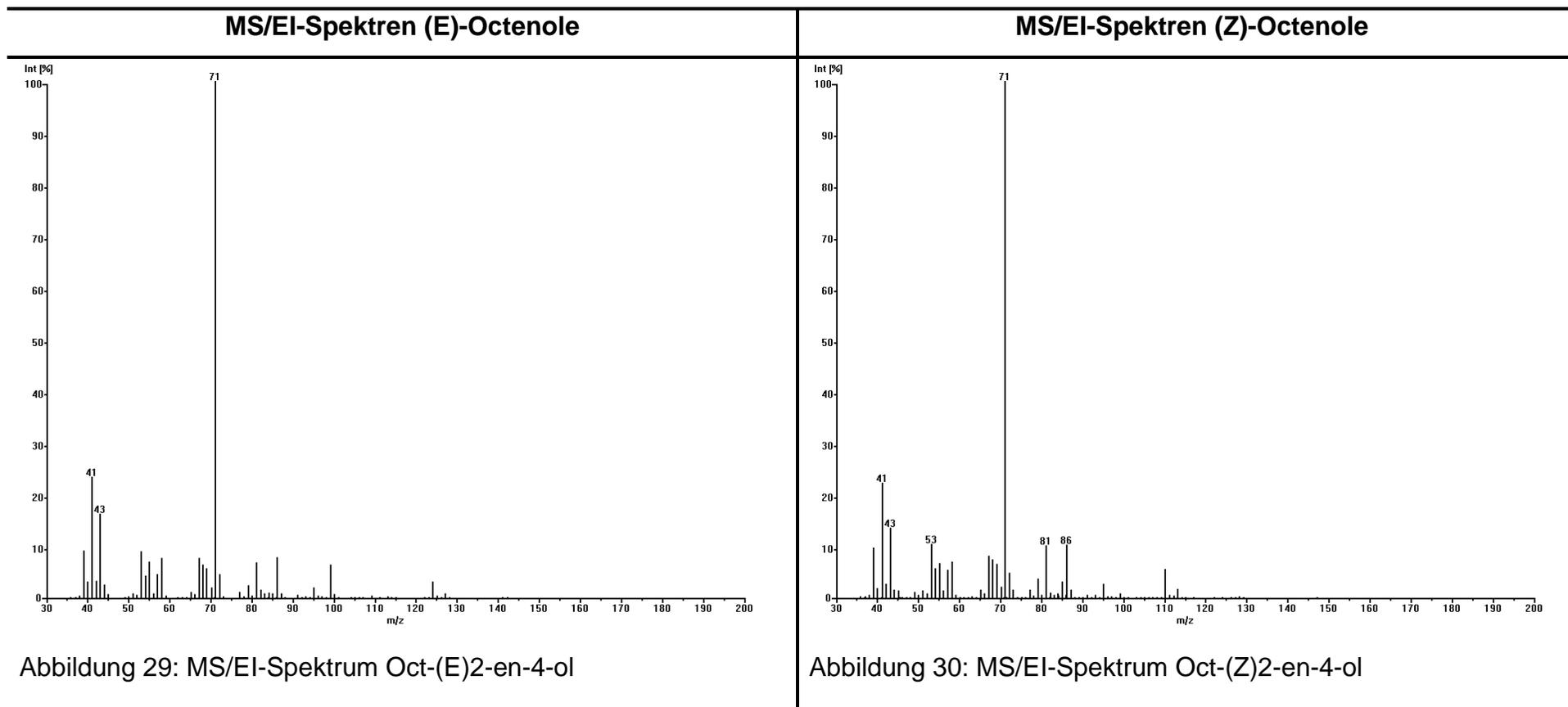
Eine Betrachtung der Massenspektren der verschiedenen homologen Reihen machte deutlich, dass eine Identifizierung einer unbekannt Substanz nur anhand von MS-Daten oft problematisch und fehlerhaft sein kann. Andererseits spiegelten sich strukturelle Charakteristika innerhalb einer homologen Reihe teilweise deutlich in den zugeordneten spektroskopischen Daten wieder. In den folgenden Kapiteln wurden daher charakteristische Unterschiede und Gemeinsamkeiten für bestimmte Gruppen beispielhaft aufgeführt und näher erläutert.

2.11.1 (E)- und (Z)-Alkohole

Da die Synthese von Oct-(Z)3-en-5-ol nicht möglich war, wurden im Folgenden die drei Paarungen (E)/(Z)-Oct-2-en-4-ol, (E)/(Z)-Oct-4-en-6-ol und (E)/(Z)-Oct-5-en-7-ol beispielhaft für die charakteristischen Unterschied und Gemeinsamkeiten der (E)- und (Z)-Alkenole miteinander verglichen.

Wie aus Tabelle 34 ersichtlich, unterschieden sich die Massenspektren nur geringfügig bezüglich ihrer Signalmuster bzw. ihrer relativen Signalintensitäten. Die alleinige Messung eines MS/EI-Spektrums stellte somit keine sichere Methode dar, um fragliche Strukturen bei Kenntnis der Summenformel eindeutig identifizieren zu können.

Tabelle 34: Vergleich der MS/EI-Spektren der homologen (E)- und (Z)-Octenole



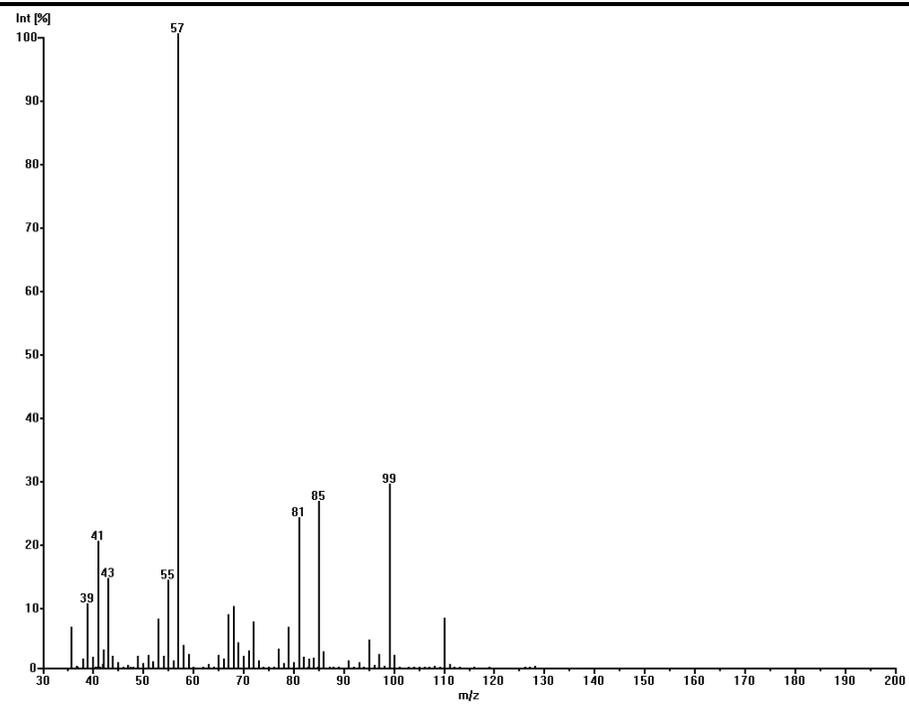


Abbildung 31: MS/EI-Spektrum Oct-(E)4-en-6-ol

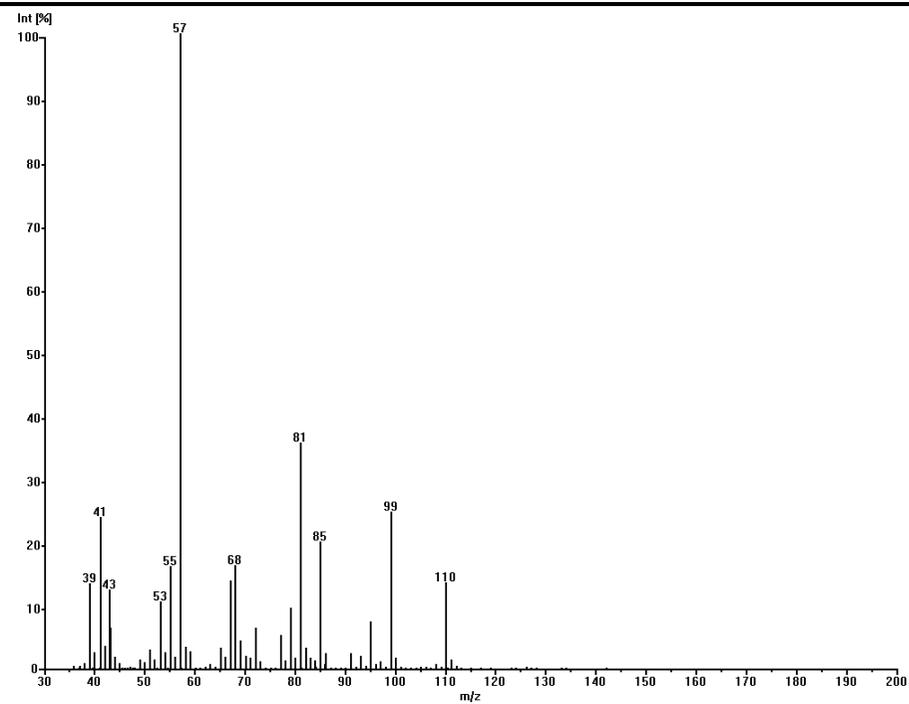


Abbildung 32: MS/EI-Spektrum Oct-(Z)4-en-6-ol

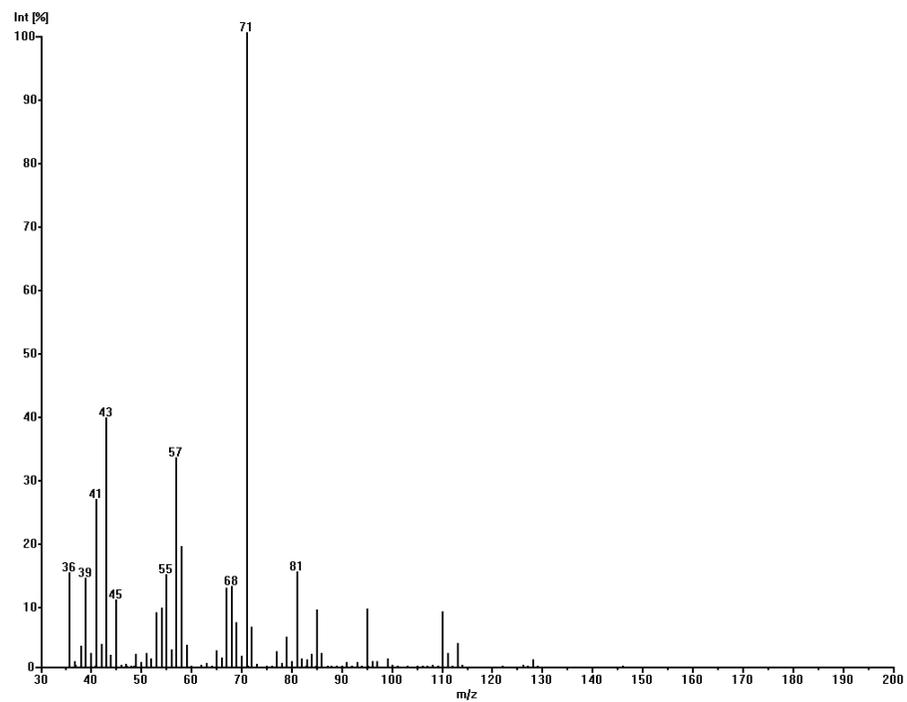


Abbildung 33: MS/EI-Spektrum Oct-(E)5-en-7-ol

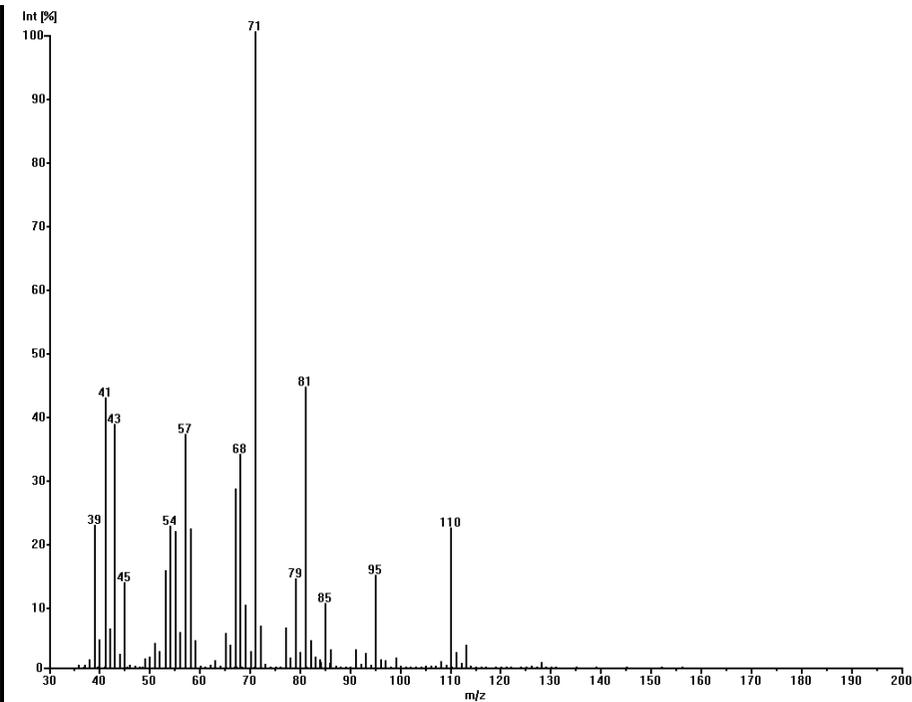
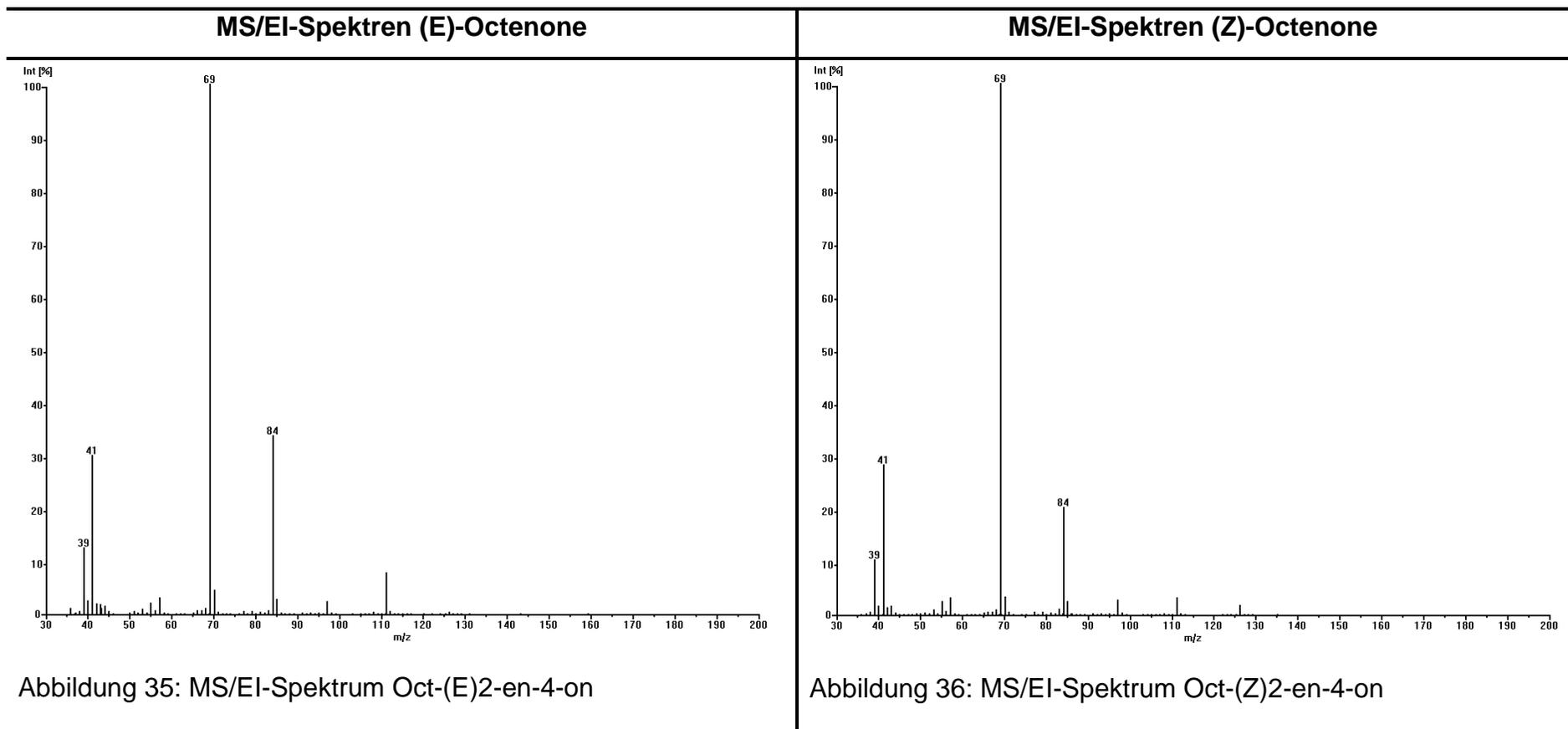


Abbildung 34: MS/EI-Spektrum Oct-(Z)5-en-7-ol

2.11.2 (E)- und (Z)-Ketone

Da die homologen Reihen der (Z)-Octenole als Vorstufe für die Synthese der (Z)-Octenone dienten, war ein Vergleich zwischen den Spektren von Oct-(E)3-en-5-on und Oct-(Z)3-en-5-on aufgrund des Fehlens von Oct-(Z)3-en-5-ol nicht möglich. Tabelle 35 stellt die zugehörigen Spektren den einzelnen Verbindungen einander paarweise gegenüber. Die meisten Spektren wiesen dabei im Gegensatz zu ihren alkoholischen Homologen einen deutlichen M^+ -Peak bei m/z 126 auf. Zudem unterschieden sich die Spektren der Keto-Verbindungen bezüglich ihrer relativen Signalintensitäten in ausreichendem Maße, um bei bekannter Summenformel einer unbekanntem Verbindung die jeweiligen Stellungsisomere relativ zuverlässig voneinander unterscheiden zu können. Es ist dabei jedoch zu betonen, dass eine sichere Identifizierung auch in diesem Fall nur durch das Hinzuziehen weiterer analytischer Methoden möglich war.

Tabelle 35: Vergleich der MS/EI-Spektren der homologen (E)- und (Z)-Octenone



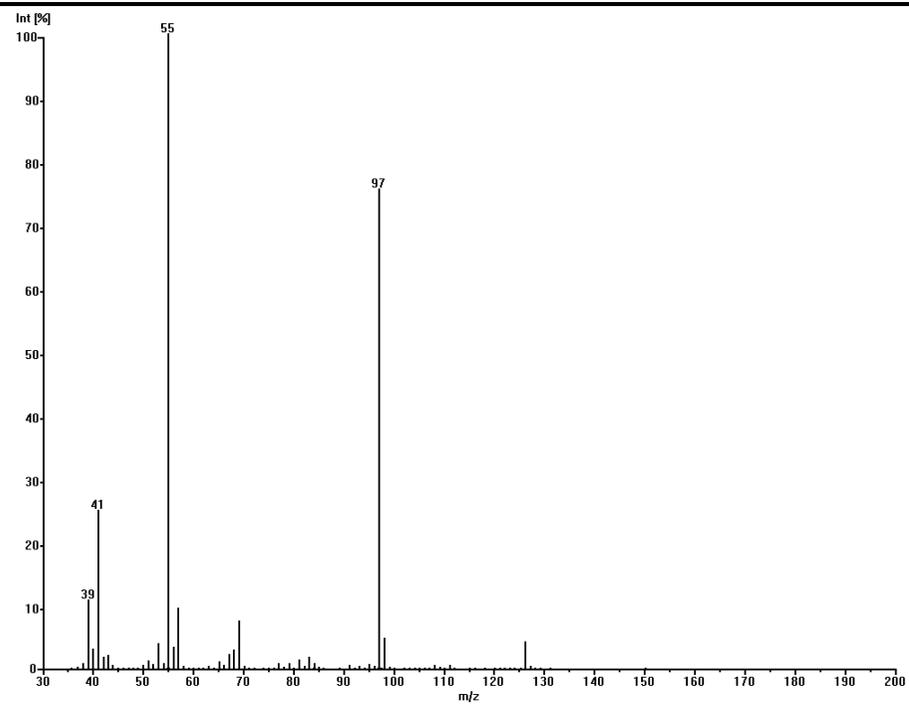


Abbildung 37: MS/EI-Spektrum Oct-(E)4-en-6-on

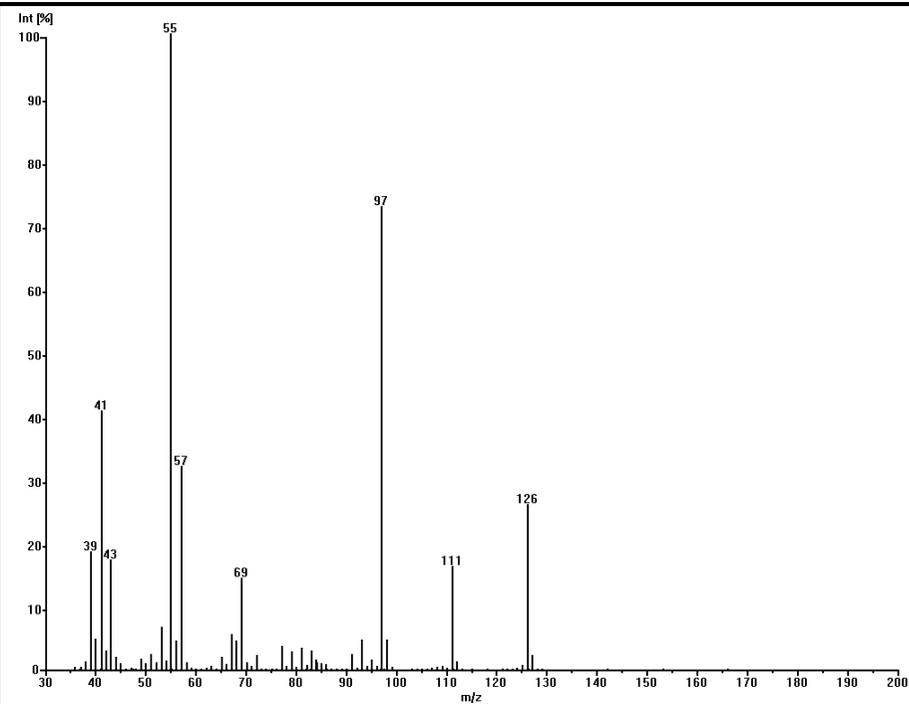


Abbildung 38: MS/EI-Spektrum Oct-(Z)5-en-7-on

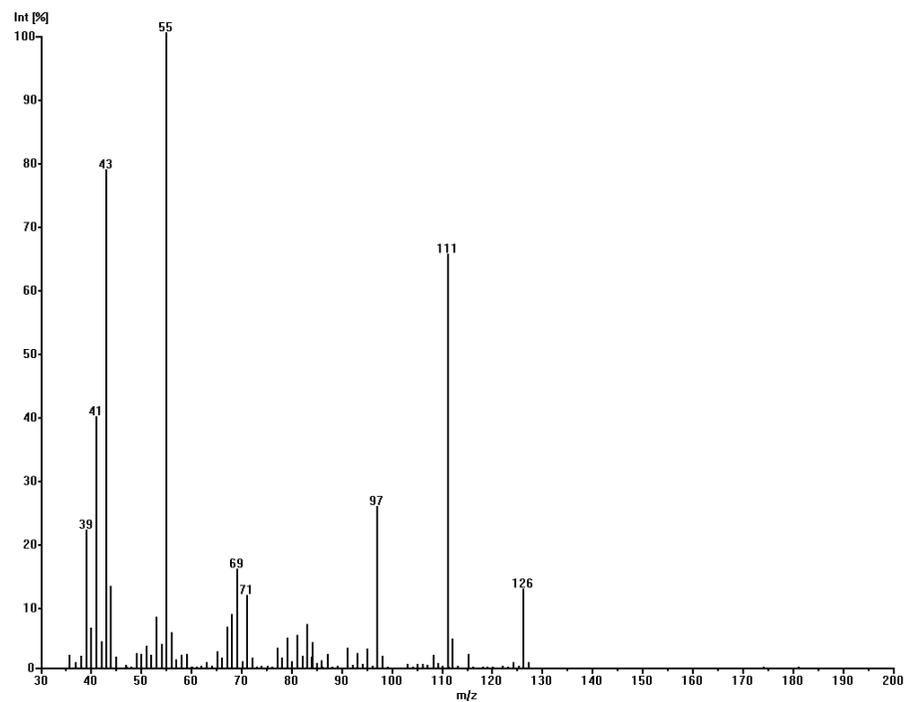


Abbildung 39: MS/EI-Spektrum Oct-(E)5-en-7-on

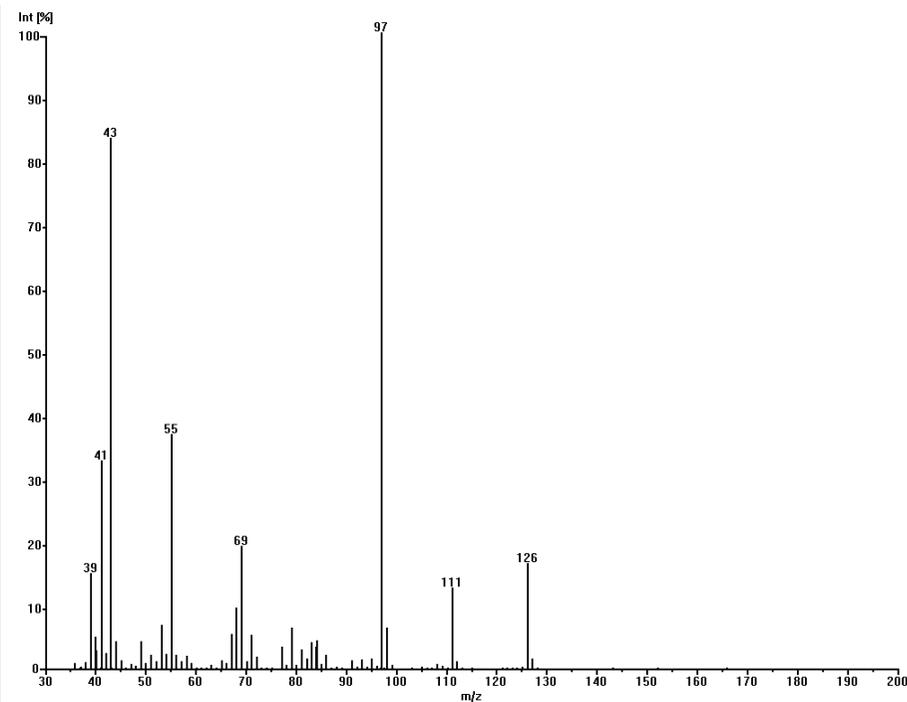


Abbildung 40: MS/EI-Spektrum Oct-(Z)5-en-7-on

2.11.3 Alkohole

Stellvertretend für die in dieser Arbeit behandelten Alkohole wurden im Folgenden die vier homologen Octenole (E)2-Octen-4-ol, (E)5-Octen-7-ol, (E)3-Octen-5-ol und (E)4-Octen-6-ol untersucht, deren jeweilige Massenspektren in Tabelle 37 aufgeführt sind. Bei praktisch allen Massenspektren der homologen Alkenole ergaben sich Massenpeaks mit relativen Intensitätswerten unter 2%. Die Spaltungsmuster aller Verbindungen deuteten auf ein gemeinsames Spaltungsschema hin: zusätzlich zum Verlust eines Protons und Hydroxylradikals verloren demnach alle Alkohole ihre Alpha-Alkylgruppe und bildeten sowohl Alkylradikale als auch die entsprechenden Oxonium-Ionen. Bei den Octenolen liefen hierbei beispielsweise die in Tabelle 36 gezeigten Fragmentierungsreaktionen ab.

Tabelle 36: Fragmentierungsreaktionen der homologen Octenole

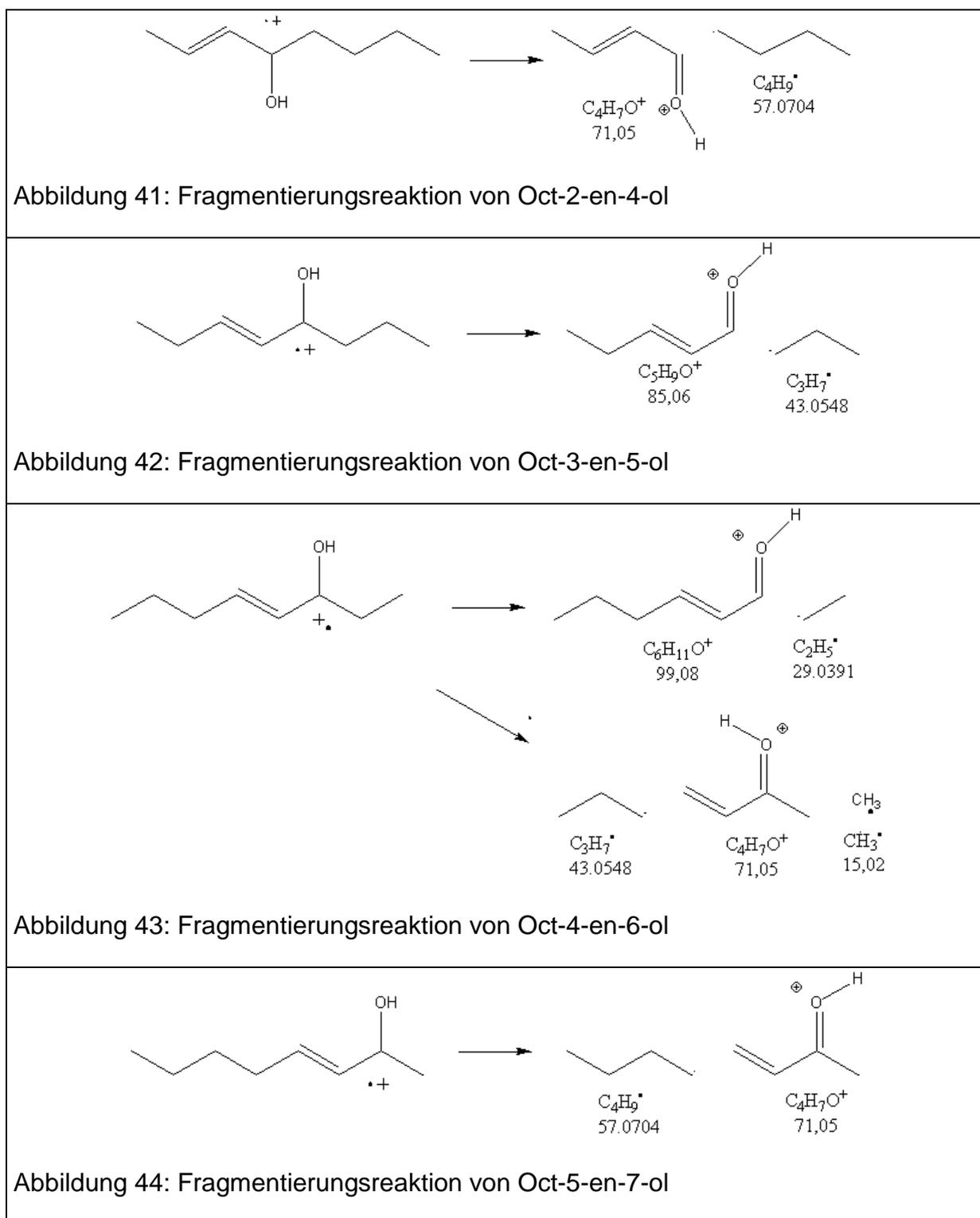


Tabelle 37: Vergleich der MS/EI-Spektren der homologen (E)-Octenole

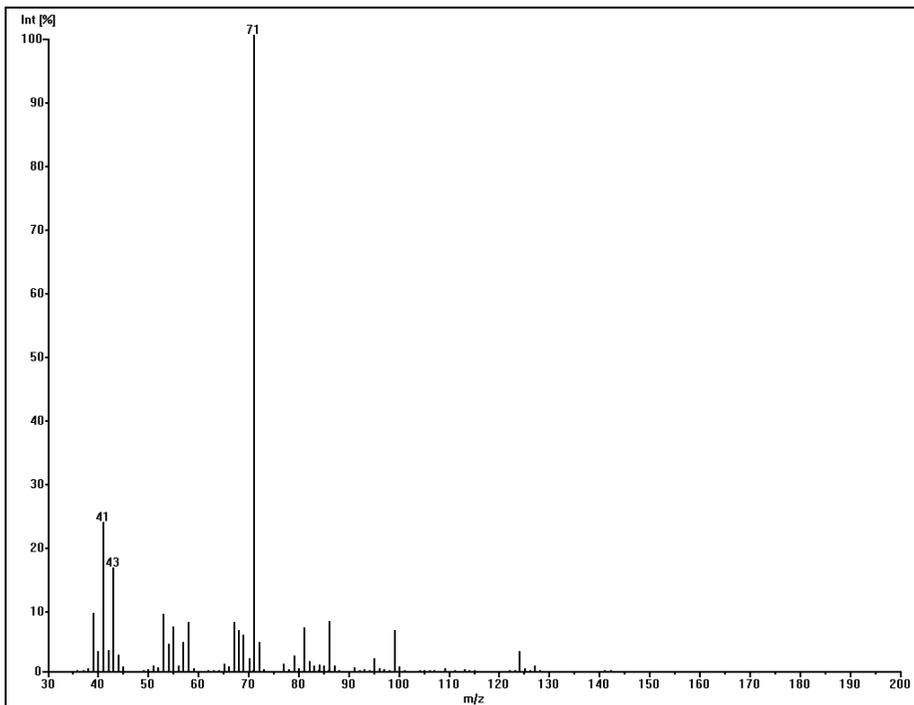


Abbildung 45: MS/EI-Spektrum von (E)2-Octen-4-ol

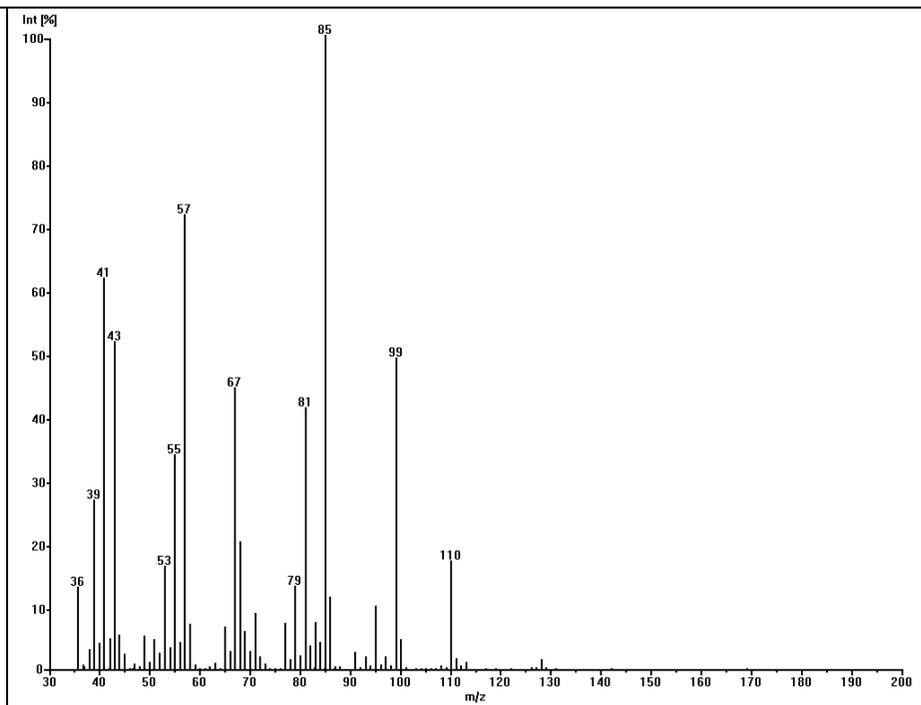


Abbildung 46: MS/EI-Spektrum von (E)3-Octen-5-ol

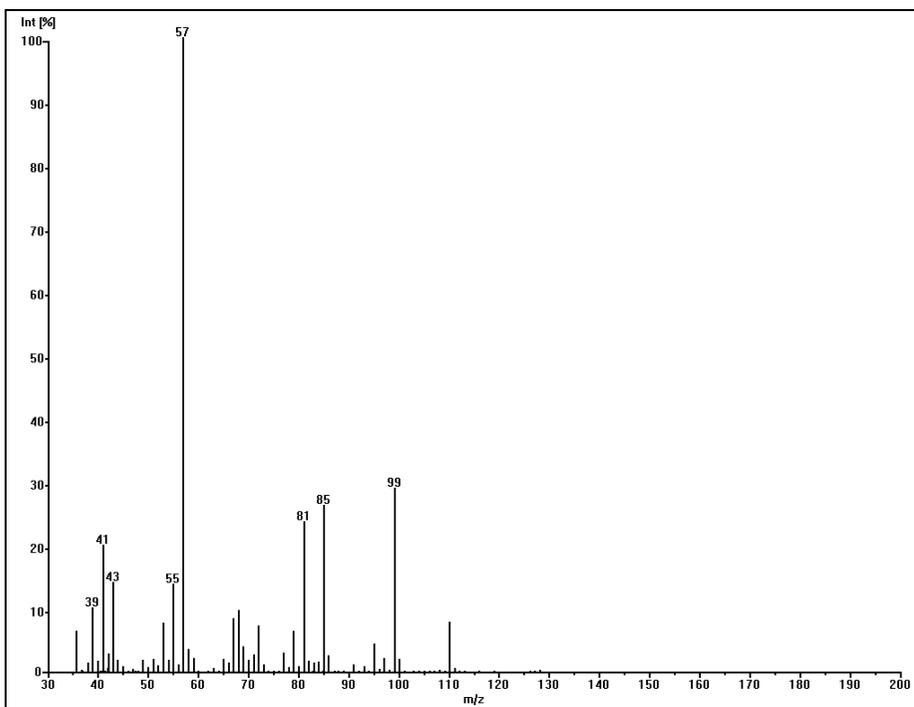


Abbildung 47: MS/EI-Spektrum von (E)4-Octen-6-ol

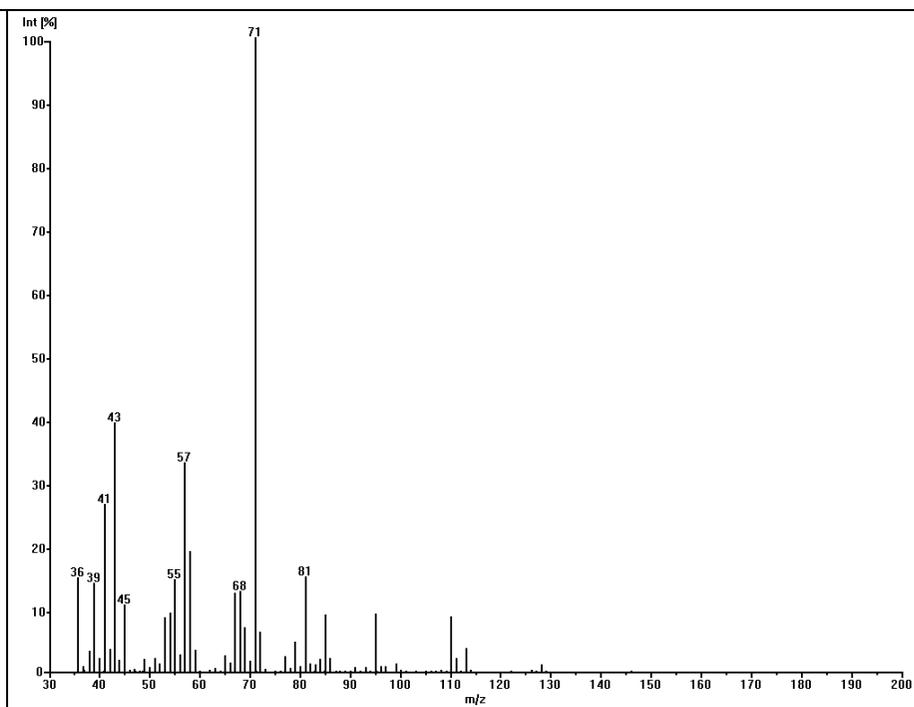


Abbildung 48: MS/EI-Spektrum von (E)5-Octen-7-ol

Die Spektren von (E)2-Octen-4-ol und (E)5-Octen-7-ol bzw. (E)3-Octen-5-ol und (E)4-Octen-6-ol unterschieden sich zwar hinsichtlich der relativen Intensitäten ihrer Massenpeaks, wiesen ansonsten aber große Ähnlichkeiten auf. Dies lag am nahezu symmetrischen Aufbau der beiden Paare, die sich nur in der Orientierung der funktionellen Einheiten ‚Doppelbindung‘ und ‚Alkoholfunktion‘ des gemeinsamen Strukturelements innerhalb der C₈-Kette unterschieden:

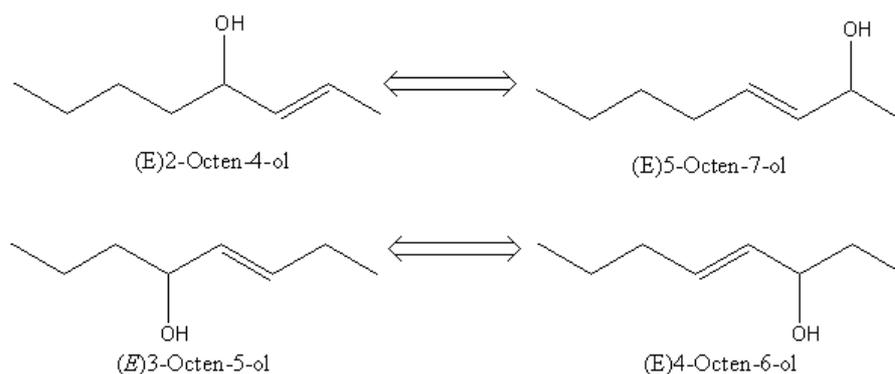


Abbildung 49: Strukturelle Verwandtschaft der beiden Octenol-Paare

Eine eindeutige Identifizierung einer der vier behandelten Verbindungen ausschließlich anhand des MS/EI-Spektrums war demnach ebenfalls mit einer hohen Fehlerwahrscheinlichkeit behaftet.

2.11.4 Ketone

Stellvertretend für die charakteristischen Unterschiede und Gemeinsamkeiten der in dieser Arbeit behandelten Ketone wurden die in Tabelle 38 aufgeführten Massenspektren der acht Keto-Verbindungen (E)2-Decen-4-on, (E)3-Decen-5-on, (E)4-Decen-6-on, (E)5-decen-7-on, (E)6-Decen-8-on, (E)7-Decen-9-on, 4-Methyl-1-nonen-3-on und 5-Methyl-(E)2-nonen-4-on untersucht. Alle Verbindungen besaßen dabei die gleiche Summenformel $C_{10}H_{18}O$ und demnach ein einheitliches Molekülgewicht von 154 g/mol.

Zwei typische Reaktionen von Ketonen nach Ionisierung und Radikalbildung durch Elektronenbeschuss im Massenspektrometer sind einerseits die in in Abbildung 50 gezeigte α -Spaltung zu einem Acylium-Ion mit anschließender CO-Abspaltung und andererseits die in Abbildung 51 gezeigte McLafferty⁶⁷-Umlagerung.

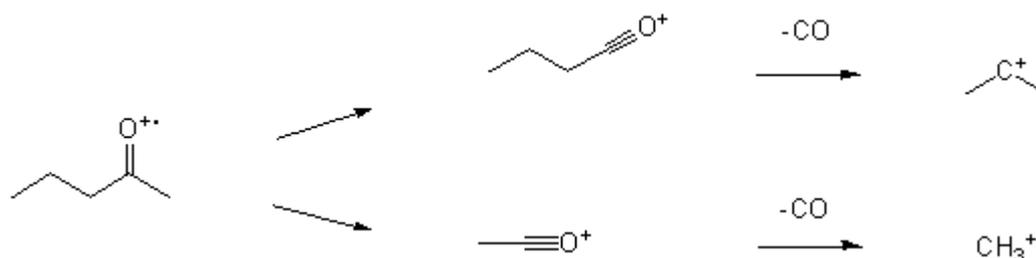


Abbildung 50: Schema der α -Spaltung

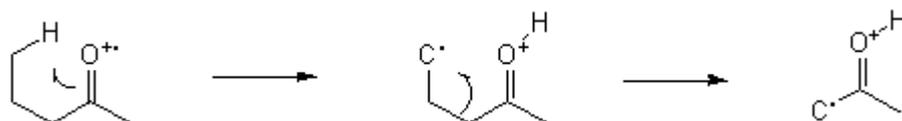


Abbildung 51: Schema der McLafferty-Umlagerung

Untersuchte man die Spektren der besagten C_{10} -Verbindungen, stellte man fest, dass zwar bei jeder Verbindung die α -Spaltung zu finden war, in den Spektren von (E)6-Decen-8-on und (E)7-Decen-9-on im Gegensatz zu den restlichen Verbindungen jedoch keine McLafferty-Umlagerung auftrat.

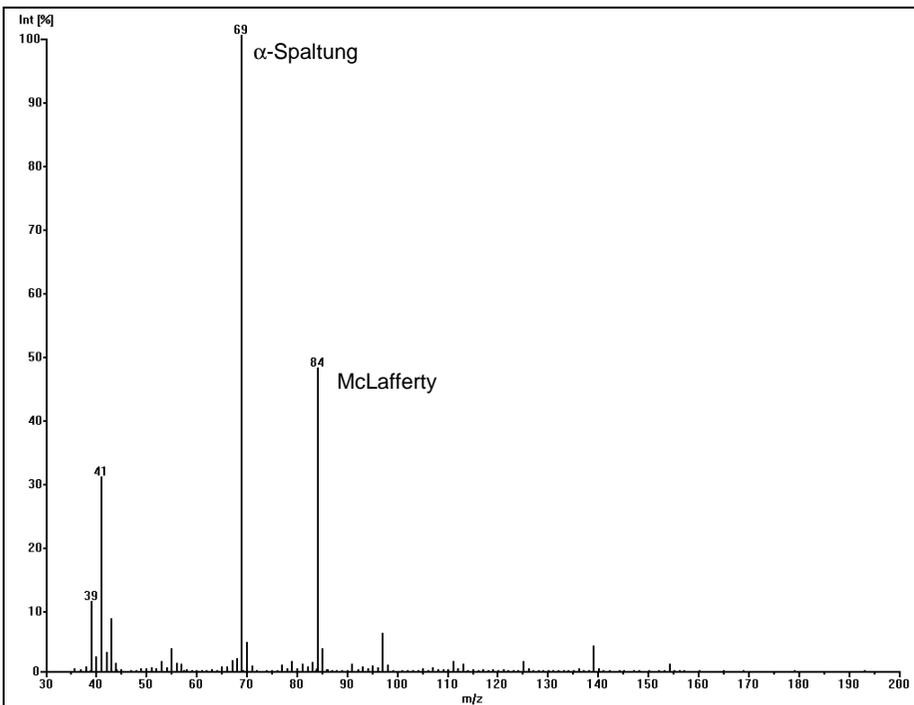
Tabelle 38: Vergleich der MS/EI-Spektren der (E)-C₁₀ Keto-Verbindungen

Abbildung 52: MS/EI-Spektrum von (E)2-Decen-4-on

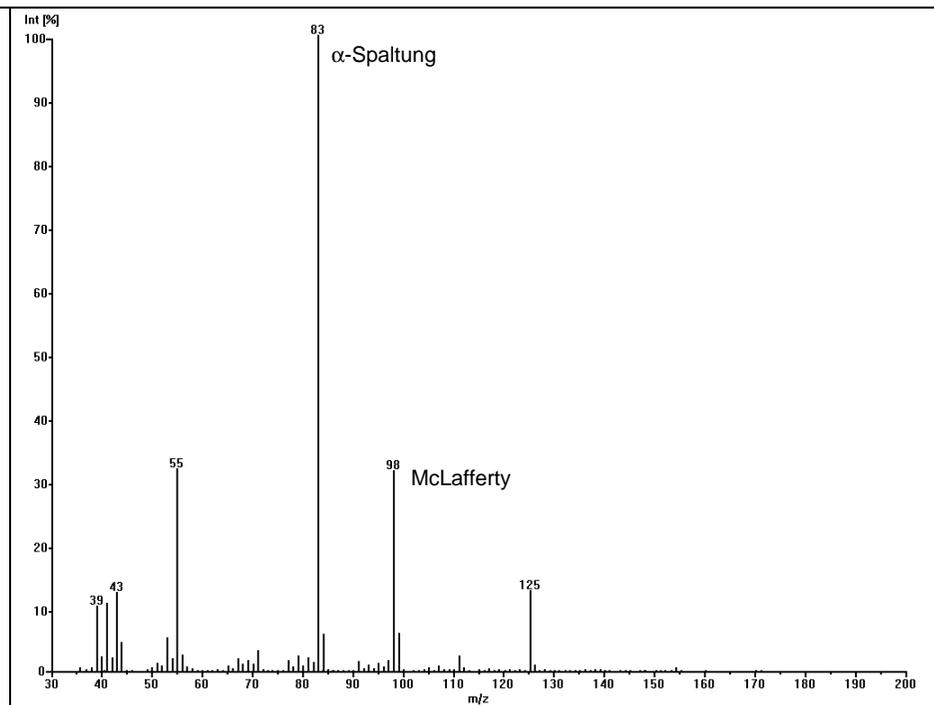


Abbildung 53: MS/EI-Spektrum von (E)3-Decen-5-on

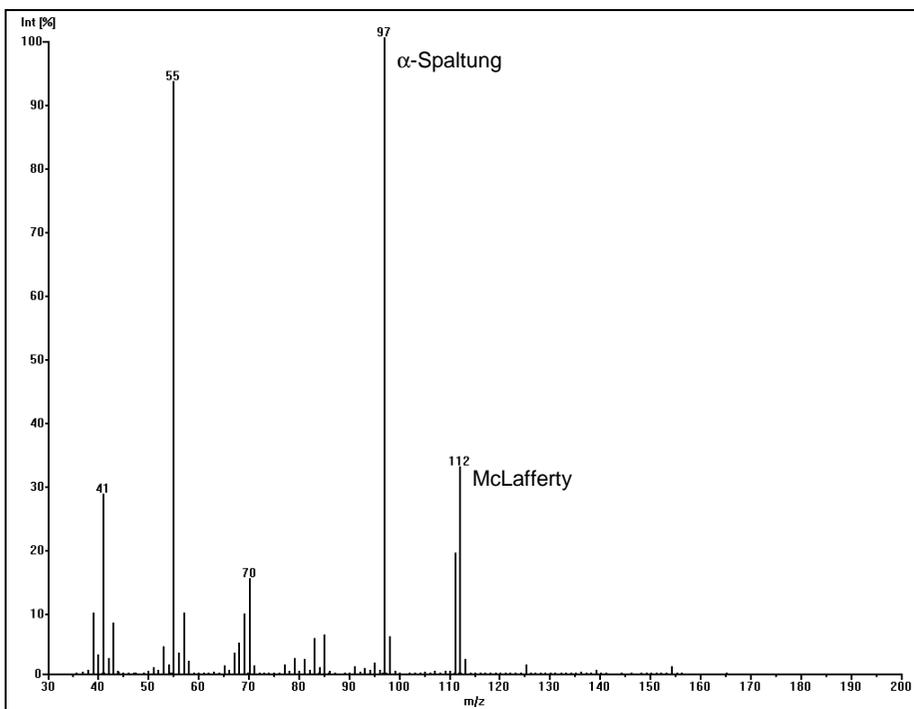


Abbildung 54: MS/EI-Spektrum von (E)4-Decen-6-on

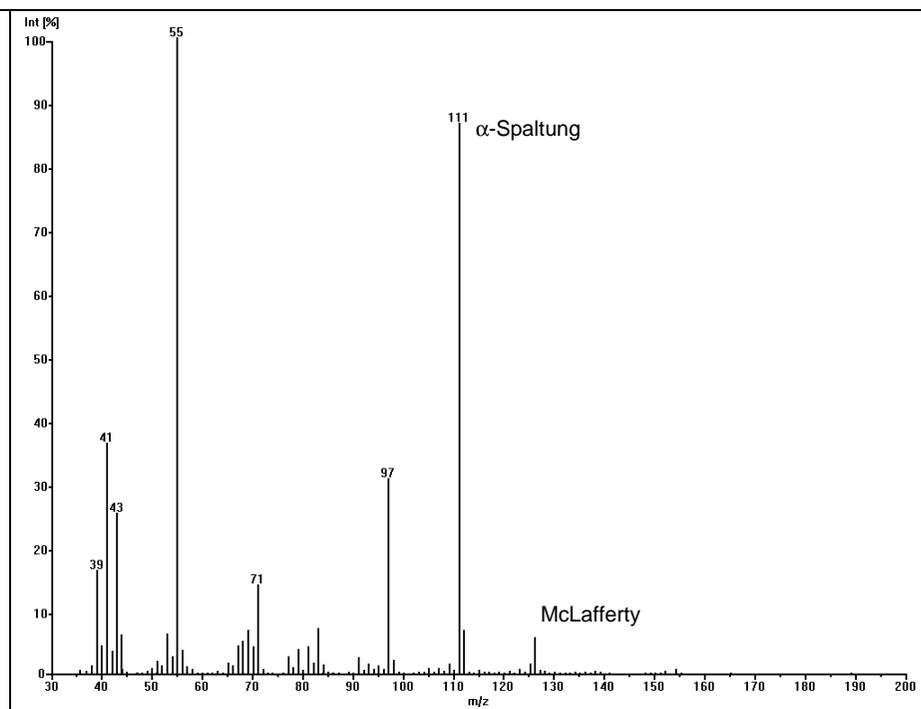


Abbildung 55: MS/EI-Spektrum von (E)5-Decen-7-on

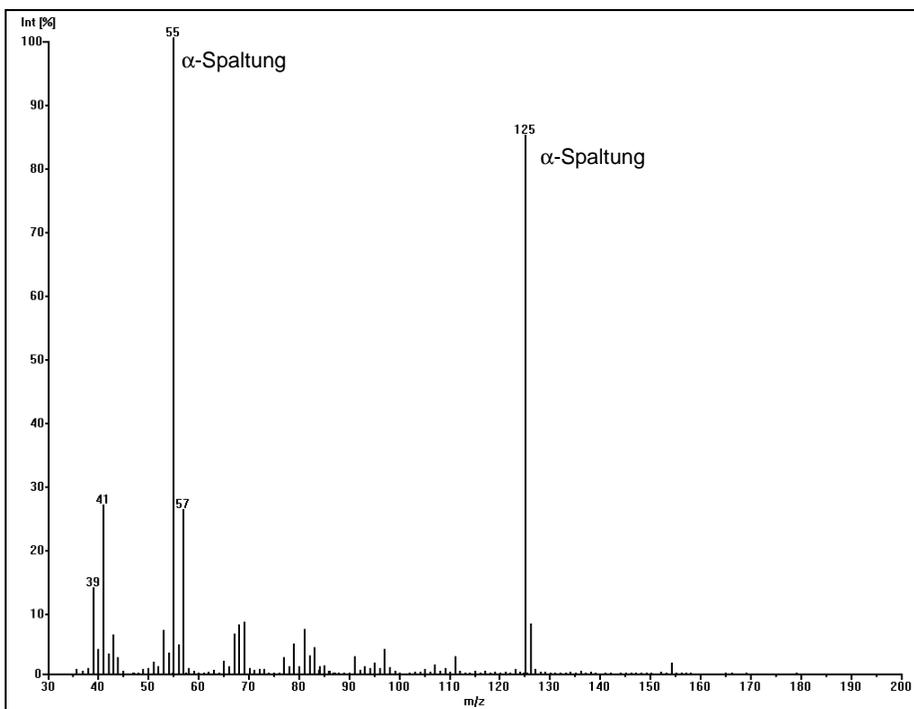


Abbildung 56: MS/EI-Spektrum von (E)6-Decen-8-on

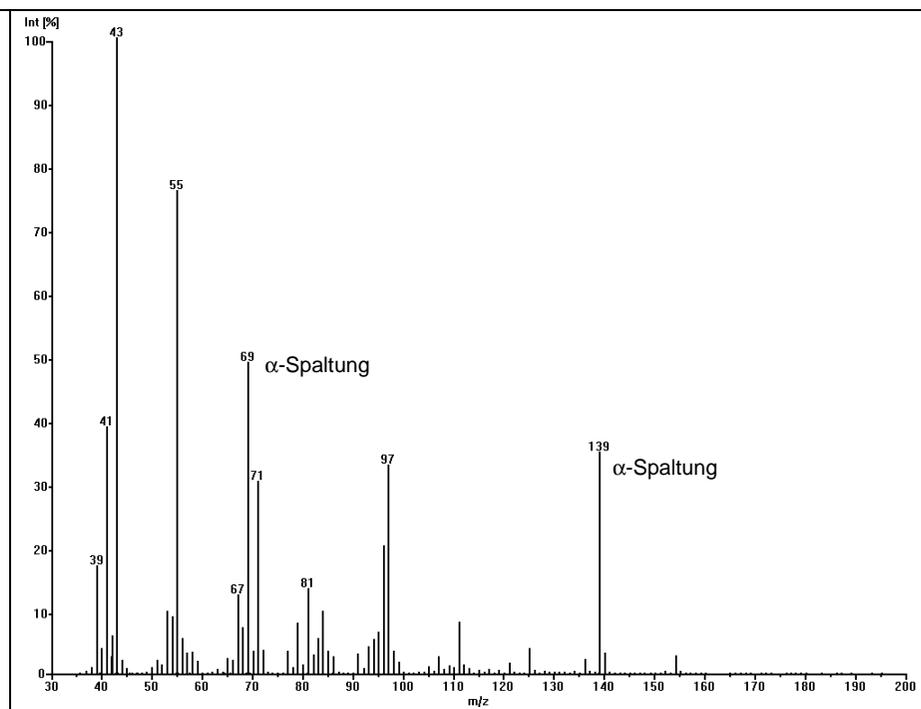


Abbildung 57: MS/EI-Spektrum von (E)7-Decen-9-on

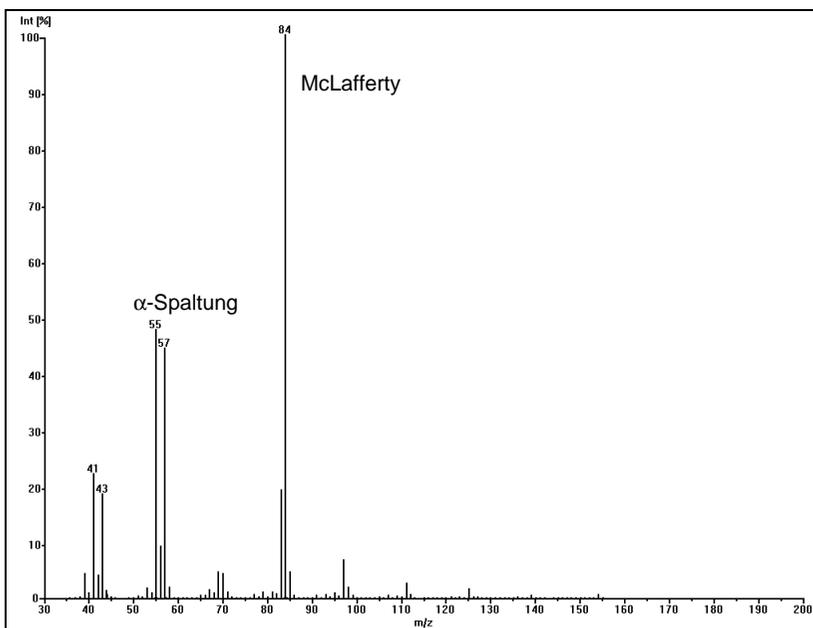


Abbildung 58: MS/EI-Spektrum von 4-Methyl-1-nonen-3-on

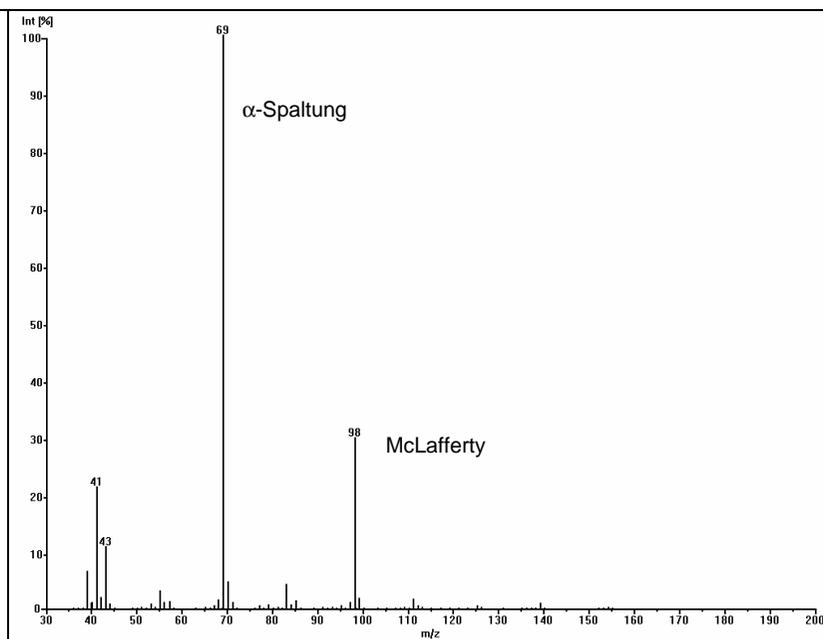


Abbildung 59: MS/EI-Spektrum von 5-Methyl-(E)2-nonen-4-on

Diese in Tabelle 39 zusammengefassten Merkmale konnten dadurch erklärt werden, dass das Vorhandensein eines γ -Wasserstoffatoms eine Grundvoraussetzung für die McLafferty-Umlagerung darstellt und der für die Umlagerung typische sechsgliedrige Übergangszustand gebildet werden kann:

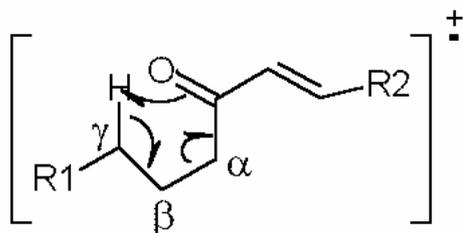


Tabelle 39: Übersicht über die unterschiedlichen Spaltungsmuster

α -Spaltung, keine McLafferty-Umlagerung	α -Spaltung und McLafferty-Umlagerung
<p>(E)6-Decen-8-on</p>	<p>(E)2-Decen-4-on</p>
<p>(E)7-Decen-9-on</p>	<p>(E)3-Decen-5-on</p>
	<p>(E)4-Decen-6-on</p>
	<p>(E)5-Decen-7-on</p>

Im Prinzip verfügen zwar alle C_{10} -Verbindungen über ein solches Wasserstoffatom, aufgrund der zur Ketofunktion α -ständigen trans-Doppelbindung war jedoch die Bildung des Übergangszustandes aus sterischen Gründen nur über den gesättigten Alkylrest möglich. Da (E)6-Decen-8-on und (E)7-Decen-9-on jedoch kein

γ -Wasserstoffatom am gesättigten Alkylrest besitzen, war die McLafferty-Umlagerung ausgeschlossen, so dass beide Verbindungen leicht von den übrigen C₁₀-Ketoverbindungen unterschieden werden können. Dieses Schema konnte bei alle homologen Verbindungen beobachtet werden. Lediglich Verbindungen, die über die notwendige Kohlenstoffanzahl zu Bildung eines 6-gliedrigen Übergangszustandes verfügten und bei denen dieser Übergangszustand auch sterisch möglich war, zeigten durch McLafferty-Umlagerung gebildete Molekülfragmente.

2.12 Retentionsindizes

Der erste Schritt zur Bestimmung der Zusammensetzung von Substanzgemischen erfolgte durch die gaschromatographische Auftrennung in die Einzelsubstanzen und die erste Eingrenzung der möglichen Substanzen anhand des Vergleichs der Retentionsindizes. Zur Vereinfachung der Identifizierung wurden von den in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen die Retentionsindizes nach Van den Dool und Kratz⁶⁸ auf zwei Säulen unterschiedlicher Polarität gemessen. Es handelte sich bei den Säulen um eine unpolare DB-5 Säule mit Phenylmethylpolysiloxan als stationäre Phase sowie um eine polare FFAP Säule, bei der Nitroterephthalsäure-modifiziertes Polyethenglykol als stationäre Phase dient. Die Ergebnisse wurden in der folgenden Tabelle 40 zusammengefasst.

Tabelle 40: Retentionsindizes der unverzweigten homologen Allylalkohole und Allylketone

Unverzweigte Alkohole	RI		Unverzweigte Ketone	RI	
	[FFAP]	RI [DB5]		[FFAP]	RI [DB5]
Pent-(E)2-en-4-ol	1167	710	Pent-(E)2-en-4-on	1133	745
Hex-(E)2-en-4-ol	1242	803	Hex-(E)2-en-4-on	1196	834
Hex-(E)3-en-5-ol	1254	800	Hex-(E)3-en-5-on	1212	838
Hept-(E)2-en-4-ol	1338	893	Hept-(E)2-en-4-on	1269	919
Hept-(E)3-en-5-ol	1335	893	Hept-(E)3-en-5-on	1277	932
Hept-(E)4-en-6-ol	1335	886	Hept-(E)4-en-6-on	1319	932
Oct-(E)2-en-4-ol	1438	990	Oct-(E)2-en-4-on	1394	1022
Oct-(E)3-en-5-ol	1427	984	Oct-(E)3-en-5-on	1385	1016
Oct-(E)4-en-6-ol	1415	984	Oct-(E)4-en-6-on	1388	1028
Oct-(E)5-en-7-ol	1446	987	Oct-(E)5-en-7-on	1400	1034
Non-(E)2-en-4-ol	1537	1091	Non-(E)2-en-4-on	1485	1125
Non-(E)3-en-5-ol	1526	1084	Non-(E)3-en-5-on	1458	1122
Non-(E)4-en-6-ol	1507	1078	Non-(E)4-en-6-on	1469	1116
Non-(E)5-en-7-ol	1526	1084	Non-(E)5-en-7-on	1469	1134

Non-(E)6-en-8-ol	1544	1091	Non-(E)6-en-8-on	1519	1138
Dec-(E)2-en-4-ol	1646	1197	Dec-(E)2-en-4-on	1589	1223
Dec-(E)3-en-5-ol	1621	1184	Dec-(E)3-en-5-on	1559	1223
Dec-(E)4-en-6-ol	1604	1175	Dec-(E)4-en-6-on	1567	1217
Dec-(E)5-en-7-ol	1613	1178	Dec-(E)5-en-7-on	1544	1220
Dec-(E)6-en-8-ol	1621	1191	Dec-(E)6-en-8-on	1581	1230
Dec-(E)7-en-9-ol	1642	1191	Dec-(E)7-en-9-on	1621	1243
Undec-(E)2-en-4-ol	1742	1293	Undec-(E)2-en-4-on	1696	1325
Undec-(E)3-en-5-ol	1725	1283	Undec-(E)3-en-5-on	1671	1325
Undec-(E)4-en-6-ol	1704	1277	Undec-(E)4-en-6-on	1679	1318
Undec-(E)5-en-7-ol	1713	1277	Undec-(E)5-en-7-on	1646	1321
Undec-(E)6-en-8-ol	1713	1283	Undec-(E)6-en-8-on	1663	1314
Undec-(E)7-en-9-ol	1721	1290	Undec-(E)7-en-9-on	1688	1336
Undec-(E)8-en-10-ol	1746	1290	Undec-(E)8-en-10-on	1754	1346
Dodec-(E)2-en-4-ol	1848	1396	Dodec-(E)2-en-4-on	1804	1428
Dodec-(E)3-en-5-ol	1822	1389	Dodec-(E)3-en-5-on	1779	1424
Dodec-(E)4-en-6-ol	1804	1375	Dodec-(E)4-en-6-on	1788	1417
Dodec-(E)5-en-7-ol	1809	1375	Dodec-(E)5-en-7-on	1754	1424
Dodec-(E)6-en-8-ol	1809	1386	Dodec-(E)6-en-8-on	1767	1421
Dodec-(E)7-en-9-ol	1809	1382	Dodec-(E)7-en-9-on	1763	1421
Dodec-(E)8-en-10-ol	1822	1389	Dodec-(E)8-en-10-on	1822	1438
Dodec-(E)9-en-11-ol	1843	1393	Dodec-(E)9-en-11-on	1887	1452

Wie erwartet zeigten die Alkohole auf der polaren FFAP-Säule größere Retentionsindizes im Vergleich zu ihren homologen Ketonen. Umgekehrt waren die RI-Werte der Alkohole auf der unpolaren DB5-Säule niedriger als die ihrer korrespondierenden Ketone. Als allgemeines Prinzip konnte festgestellt werden, dass innerhalb einer Reihe homologer Verbindungen gleicher Kettenlänge jeweils die beiden Verbindungen mit endständigem vinylogem Strukturelement die höchsten RI-Werte innerhalb der Gruppe besaßen und damit die übrigen Vertreter mit zur Molekülmitte hin verschobenem vinylogem Strukturelement flankierten. Molekülpaare aus der Mitte einer homologen Reihe - wie z.B. Dodec-(E)4-en-6-ol und Dodec-(E)5-en-7-ol - besaßen in der Regel identische oder nahezu identische RI-Werte auf beiden Säulentypen.

Zur eindeutigen Identifizierung einzelner Verbindungen ist folglich die Messung der Retentionsindizes auf beiden Säulentypen zwingend notwendig, in mehreren Fällen jedoch nicht hinreichend. Innerhalb geringer Schwankungen betrug die Differenz zwischen einer homologen Reihe und ihrer nachfolgenden, um eine CH₂-Gruppe verlängerten Reihe jeweils etwa 100 Einheiten.

Wie Tabelle 41 zeigt, waren die RI-Werte der methylverzweigten Verbindungen sowohl auf der DB5- als auch auf der FFAP-Säule stets niedriger als die ihrer unverzweigten Homologen. Dies beruhte vermutlich auf der sterischen Abschirmung der Alkoholfunktion durch die benachbarte Methylgruppe. Die Reihen der 4-Methylverzweigten Alkohole und Ketone besaßen dabei stets niedrigere Retentionsindizes als die entsprechenden 5-Methylverzweigten Homologen.

Tabelle 41: Retentionsindizes der methylverzweigten (E)- und (Z)-Allylalkohole und -ketone

Alkohole	RI	RI	Ketone	RI	RI
	[FFAP]	[DB5]		[FFAP]	[DB5]
4-Methyl-1-penten-3-ol	1132	755			
4-Methyl-1-hexen-3-ol	1233	861			
5-Methyl-(E)2-hexen-4-ol	1279	867	5-Methyl-(E)2-hexen-4-on	1204	885
5-Methyl-(Z)2-hexen-4-ol	1305	870	5-Methyl-(Z)2-hexen-4-on	1120	837
4-Methyl-1-hepten-3-ol	1321	948	4-Methyl-1-hepten-3-on	1201	947
5-Methyl-(E)2-hepten-4-ol	1379	969	5-Methyl-(E)2-hepten-4-on	1283	975
5-Methyl-(Z)2-hepten-4-ol	1406	972	5-Methyl-(Z)2-hepten-4-on	1200	929
4-Methyl-1-octen-3-ol	1383	1050	4-Methyl-1-octen-3-on	1290	1032
5-Methyl-(E)2-octen-4-ol	1466	1063	5-Methyl-(E)2-octen-4-on	1366	1106
5-Methyl-(Z)2-octen-4-ol	1487	1063	5-Methyl-(Z)2-octen-4-on	1280	1018
4-Methyl-1-nonen-3-ol	1470	1139	4-Methyl-1-nonen-3-on	1389	1121
5-Methyl-(E)2-nonen-4-ol	1554	1158	5-Methyl-(E)2-nonen-4-on	1458	1165
5-Methyl-(Z)2-nonen-4-ol	1577	1161	5-Methyl-(Z)2-nonen-4-on	1457	1160
4-Methyl-1-decen-3-ol	1567	1252	4-Methyl-1-decen-3-on	1485	1223
5-Methyl-(E)2-decen-4-ol	1651	1255	5-Methyl-(E)2-decen-4-on	1554	1261

5-Methyl-(Z)2-decen-4-ol	1665	1760	5-Methyl-(Z)2-decen-4-on	1590	1757
4-Methyl-1-undecen-3-ol	1662	1830	4-Methyl-1-undecen-3-on	1585	1821
5-Methyl-(E)2-undecen-4-ol	1749	1854	5-Methyl-(E)2-undecen-4-on	1651	1861

Sowohl die Konstitutions- als auch die Konfigurations-Isomere der Alkohole wiesen auf der DB5-Säule sehr ähnliche Retentionsindizes auf und konnten nur durch den Vergleich mit ihren RI-Werten auf der FFAP-Säule eindeutig unterschieden werden. Zudem waren auch bei dieser Versuchsreihe die RI-Werte der Alkohole und ihrer korrespondierenden Ketone auf der DB5-Säule sehr ähnlich. Die einzelnen Verbindungen konnten daher nur durch die zusätzliche Bestimmung der FFAP-RI-Werte eindeutig zugeordnet werden. Die Differenz zwischen den Retentionsindizes aufeinanderfolgender homologer Verbindungen schwankte insbesondere bei den Alkoholen und betrug selten exakt 100 Einheiten.

Tabelle 42: Retentionsindizes der methylverzweigten Alkinalkohole und -ketone

Methylverzweigte Alkinole	RI [FFAP]	RI [DB5]	Methylverzweigte Alkinone	RI [FFAP]	RI [DB5]
5-Methyl-hex-2-in-4-ol	1463	916	5-Methyl-hex-2-in-4-on	1330	919
5-Methyl-hept-2-in-4-ol	1558	1038	5-Methyl-hept-2-in-4-on	1419	1012
5-Methyl-oct-2-in-4-ol	1655	1106	5-Methyl-oct-2-in-4-on	1502	1103
5-Methyl-non-2-in-4-ol	1736	1203	5-Methyl-non-2-in-4-on	1844	1200
5-Methyl-dec-2-in-4-ol	1844	1300	5-Methyl-dec-2-in-4-on	1947	1297

Die Retentionsindizes der methylverzweigten Homologen mit Dreifachbindungen waren auf der FFAP-Säule teilweise um bis zu 200 Einheiten größer als die RI-Werte ihrer korrespondierenden verzweigten und unverzweigten Homologen mit Doppelbindung. Demgegenüber waren die RI-Werte auf der DB5-Säule lediglich um etwa 50 Einheiten erhöht. Wie in den beiden vorangegangenen Untersuchungen konnten auch in dieser Versuchsreihe Alkohole und Ketone auf der DB5-Säule de-facto nicht getrennt werden und würden in der Praxis vermutlich koeluiieren.

Zusammenfassend müssen zur Auftrennung und eindeutigen Identifizierung eines der aufgeführten Moleküle in Verbindung mit der Bestimmung des Massenspektrums beide Säulentypen verwendet werden, um sowohl Alkohole von ihren

korrespondierenden Ketonen als auch homologe Verbindungen gleicher Summenformel zuverlässig voneinander trennen zu können.

2.13 Theoretische Untersuchungen zu Struktur-Wirkungs-Beziehungen

Die theoretischen Untersuchungen zu Struktur-Wirkungs-Beziehungen von Aromastoffen lassen sich in die zwei Kategorien „Geruchsqualität“ und „Geruchsschwelle“ trennen. Aufgrund der Auswertung der in dieser Arbeit synthetisierten und sensorisch bewerteten Verbindungen konnten verschiedene Rückschlüsse auf den dem Geruchssinn zugrunde liegenden Mechanismus gezogen und Erklärungen für die manchmal willkürlich erscheinenden Unterschiede zwischen Struktur und biologischer Wirkung der betrachteten Verbindungen formuliert werden.

2.13.1 Berechnungen zur Vorhersage von Geruchsqualitäten

Um von den praktischen Ergebnissen der Synthesen und sensorischen Bewertungen der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen Rückschlüsse auf den dem Riechen zugrunde liegenden Prozess zu machen, wurde zunächst der klassische und bisher in der Wissenschaft favorisierte Ansatz der auf der Molekülform basierten Struktur-Wirkungs-Beziehung von Aromastoffen in Anlehnung an die Schlüssel-Schloss-Theorie angewandt. Rechnerische Aussagen über den Zusammenhang zwischen Struktur und Geruchsqualität sind allerdings grundsätzlich höchst problematisch, da nicht klar ist, wie die Geruchsqualität sinnvoll in numerischen Aktivitätswerten angegeben werden kann.

Unabhängig von dieser Problematik verbot sich die Anwendung der CoMFA-Methode auf die homologen Reihen von Allylalkoholen und Allylketonen jedoch schon im ersten Schritt. Da sämtliche hier betrachteten Verbindungen über eine große Anzahl drehbarer Bindungen verfügen und daher besonders die längerkettigen Vertreter sehr unterschiedliche energetisch minimierte Konformationen einnehmen können, war es nicht möglich, die Grundvoraussetzung für die Anwendung der CoMFA-Methode, die gleichmäßige Ausrichtung der Moleküle in einem dreidimensionalen Gitter, zu verwirklichen. Dieses Problem wird durch Abbildung 60 verdeutlicht.

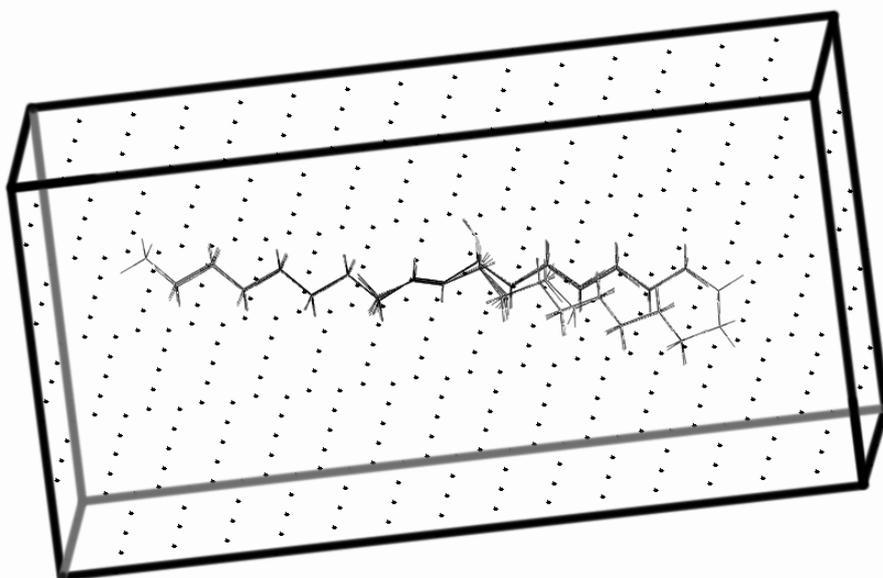


Abbildung 60: Ausrichtung verschiedener Allylalkohole in einem dreidimensionalen Punktgitter

Man erkennt deutlich, dass es nicht möglich ist, bei Ausrichtung der einzelnen Moleküle am gemeinsamen Element der Alkenol-Gruppierung auch die Überlappung der Alkylreste zu beiden Seiten des Strukturelements zu verwirklichen. Diese Abweichungen würden bei Verwendung der so überlagerten Verbindungen in einer Modellrechnung durch falsche Bewertung des sterischen Beitrags zu falschen Ergebnissen führen.

Da der klassische QSAR-Ansatz mit Hilfe der CoMFA-Methode aus technischen Gründen nicht verfolgt werden konnte und er unabhängig davon auch unter theoretischen Aspekten fragwürdig hinsichtlich seiner prinzipiellen Eignung, aussagekräftige Ergebnisse liefern zu können, erschien, wurde versucht, den Zusammenhang zwischen Struktur und wahrgenommener Geruchsqualität mit Hilfe der auf der Schwingungstheorie basierenden Turin-Methode zu erforschen. Der Vorteil hierbei bestand neben dem interessanten theoretischen Ansatz der Methode vor allem darin, dass weder eine numerische Zuordnung der Qualität „Geruchscharakter“ noch eine bestimmte räumliche Anordnung der Moleküle erforderlich ist.

Ein zentraler Nachteil der Methode besteht in der problematischen Auswertung der erhaltenen Spektren. Eine Auswertung ist nur durch paarweisen Vergleich des Spektrums des zu betrachtenden Aromastoffes mit dem Spektrum einer Referenzverbindung sinnvoll. Ähneln sich die Spektren, sollten die Verbindungen gemäß der Theorie auch vergleichbare Geruchsqualitäten besitzen.

Eine weitere Problematik der Methode zeigte sich ebenfalls schnell. Die Berechnung der Molekülschwingungsfrequenzen und Übergangsdipolmomente mit Hilfe des MOPAC-Programmes unter Verwendung des semi-empirischen MNDO-Hamiltonians führte zum Ergebnis, dass die in Abbildung 61 dargestellten Spektren der sehr unterschiedlich riechenden Verbindungen 1-Octen-3-on, (E)2-Octen-4-on und 4-Methylhept-1-en-3-on nahezu identisch waren.

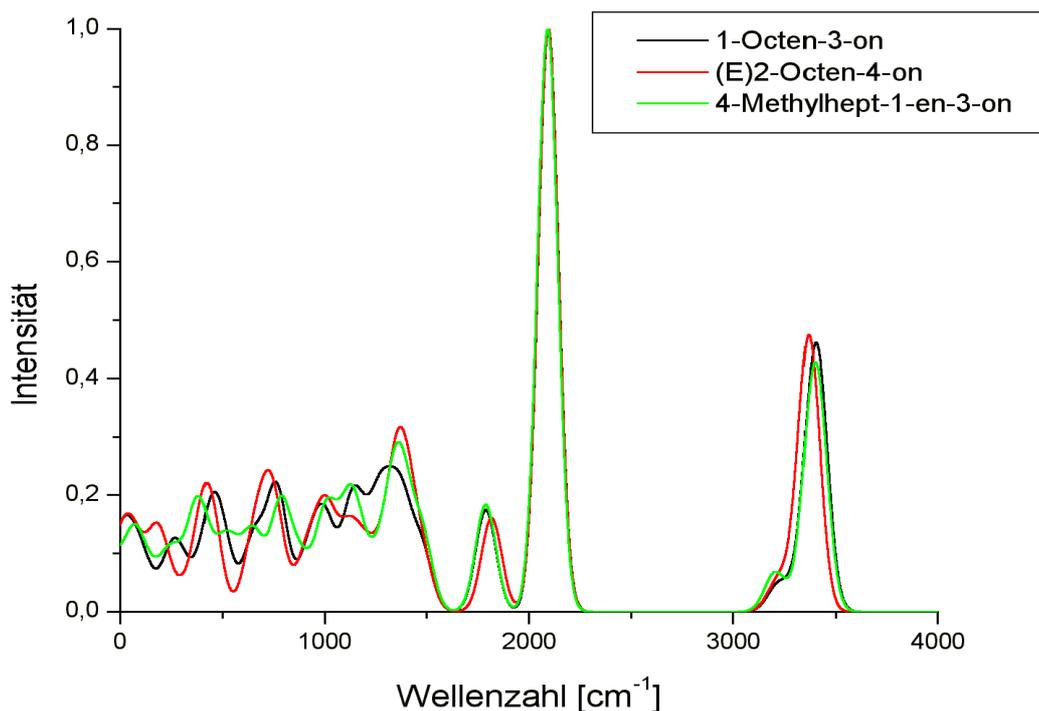


Abbildung 61: Vergleich theoretischer Elektronentunnelspektren

Die berechneten Spektren unterschieden sich nur geringfügig im sog. Fingerprint-Bereich unter 1000 cm⁻¹. Eine Bewertung der zu erwartenden Geruchsqualitäten auf Basis der so berechneten Spektren würde demnach zur bekanntlich falschen Annahme nahezu identischer Geruchsqualitäten führen. Eine Verwertung dieses

Ergebnisses im Rahmen einer QSAR-Analyse war somit weder möglich noch sinnvoll. Eine Ursache für diesen Umstand war zunächst in der Genauigkeit der verwendeten semi-empirischen Methode zu suchen. Das Maximum der Schwingungsfrequenzen der Carbonylfunktionen aller drei Moleküle wird von MNDO mit etwa 2100 cm^{-1} berechnet und liegt damit rund 400 cm^{-1} über den charakteristischen IR-Frequenzen für diese Molekülfunktion.

Verwendete man anstelle der semi-empirischen MNDO-Methode die ab-initio ähnliche Density Functional Theory-Methode (DFT) mit dem Orbitalbasissatz 6-31G* für die Berechnung der Schwingungsfrequenzen, begannen die Spektren, wie aus Abbildung 62 ersichtlich wird, deutlichere Unterschiede aufzuweisen.

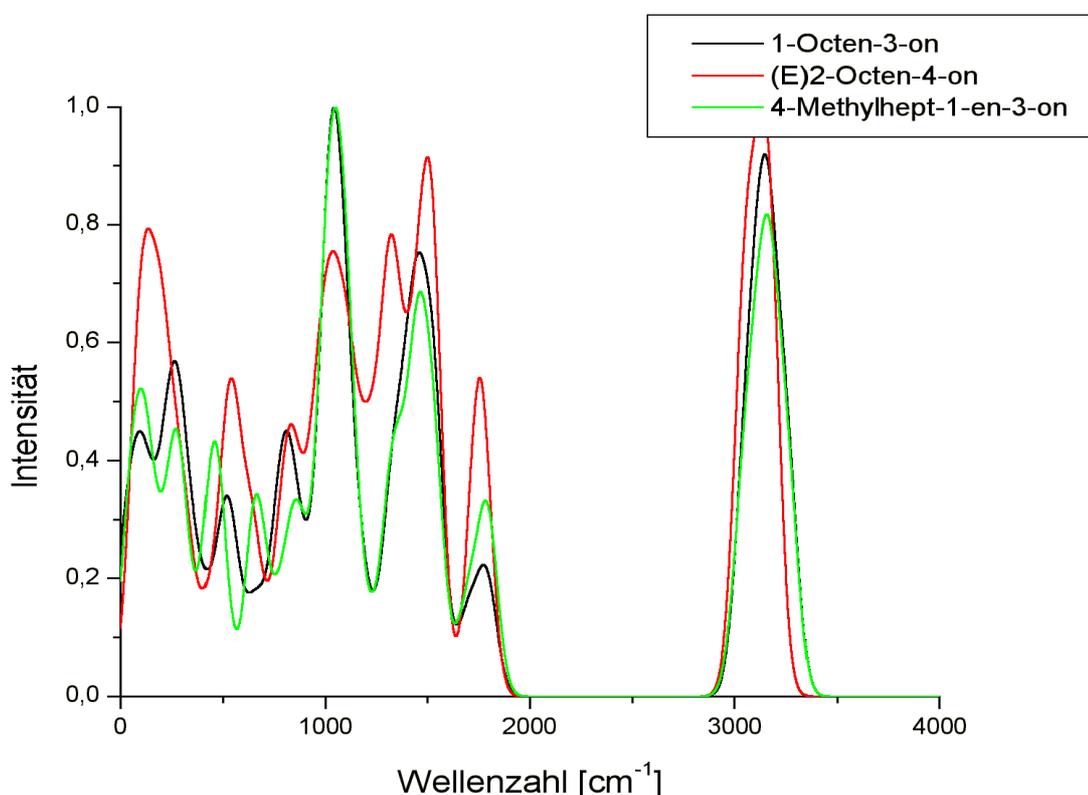


Abbildung 62: Vergleich der theoretischen Elektronentunnelspektren (DFT-6-31G*)

Die drei Spektren zeigten dabei insbesondere unterhalb von 1500 cm^{-1} signifikante Unterschiede, wobei (E)2-Octen-4-on am deutlichsten aus der Reihe abwich. Die Frequenzen der Carbonylschwingungen lagen nunmehr mit Werten zwischen 1738 und 1780 cm^{-1} in realistischen Größenordnungen.

Eine Auswertung der mit Hilfe der DFT-Methode berechneten Spektren führte zur Annahme unterschiedlicher Geruchsqualitäten für die drei Verbindungen; eine Annahme, die sich mit den Ergebnissen der sensorischen Bewertung deckte.

Die durchweg signifikanten Unterschiede der beiden Berechnungsmethoden werden in Abbildung 63 bis Abbildung 65 für jede der drei Verbindungen illustriert.

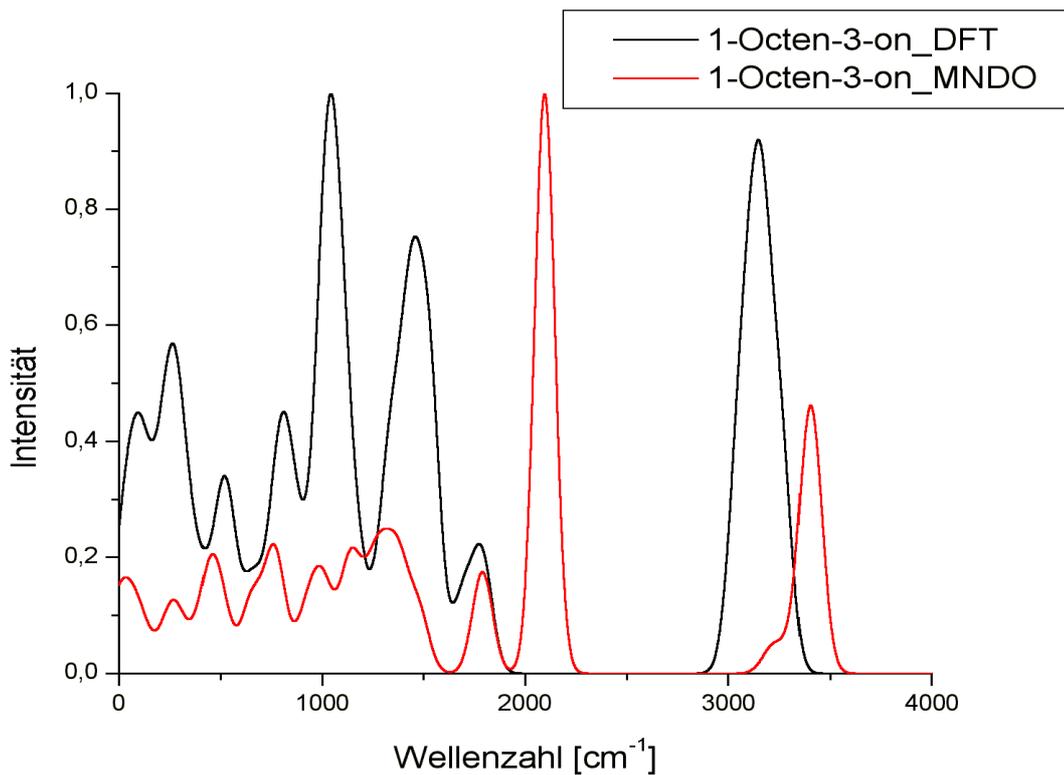


Abbildung 63: Vergleich der mittels MNDO und DFT (6-31G*) errechneten theoretischen Elektronentunnelspektren von 1-Octen-3-on

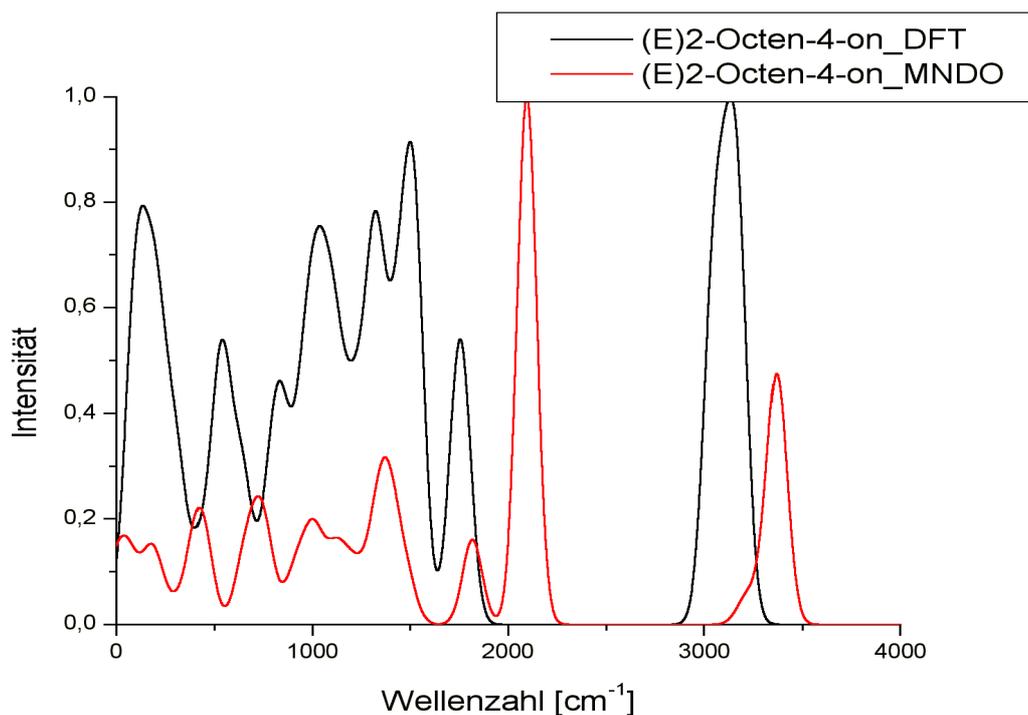


Abbildung 64: Vergleich der mittels MNDO und DFT (6-31G*) errechneten theoretischen Elektronentunnelspektren von (E)2-Octen-4-on

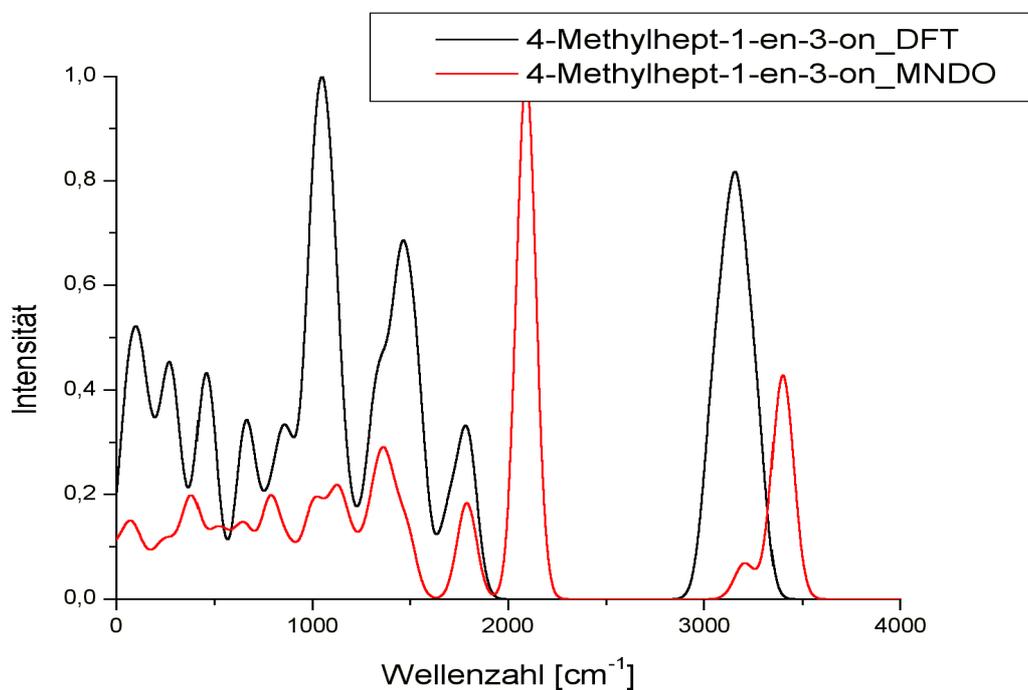


Abbildung 65: Vergleich der mittels MNDO und DFT (6-31G*) errechneten theoretischen Elektronentunnelspektren von 4-Methylhept-1-en-3-on

Eine weitere Betrachtung der mittels MNDO errechneten Spektren war folglich ungeeignet, um intensive Studien zu den Struktur-Wirkungsbeziehungen der homologen Aromastoffe durchzuführen. Da das zur Berechnung der Spektren verwendete Programm „Sybyl“^{*} jedoch keine Möglichkeit zur Durchführung von ab-initio Berechnungen bot, wurde die Methode gemäß Turin im Rahmen dieser Arbeit weder abschließend verifiziert noch falsifiziert.

2.13.2 Diskussion

Die theoretischen Berechnungen zur Aufklärung des Zusammenhanges zwischen molekularer Struktur und wahrgenommener Geruchsqualität von Aromastoffen erlaubten es zusammenfassend nicht, tiefere Einblicke in den primären Mechanismus der Geruchswahrnehmung zu gewähren. Weder der auf dem Schlüssel-Schloss-Prinzip und der Molekülform basierende CoMFA-Ansatz noch die auf der Schwingungstheorie basierende Methode konnten aus jeweils unterschiedlichen Gründen erfolgreich zur Anwendung gebracht werden. Trotz des hier verfolgten Ansatzes der systematischen Variierung des Substitutionsmusters an einem definierten Strukturelement bleibt der erste Schritt des zugrunde liegenden biologischen Prinzips weiter unklar.

Das der CoMFA-Methode immanente Problem der unabdingbaren räumlichen Gleichrichtung der betrachteten Moleküldatenbank macht eine Verwendung der Methode nur bei wenigen homologen Reihen von Aromastoffen möglich, die im Idealfall ein fixiertes Grundgerüst mit einer möglichst geringen Anzahl an Substituenten mit wenigen drehbaren Bindungen besitzen. Darüber hinaus ist es erforderlich, dass diese Verbindungen über möglichst ähnliche Geruchsqualitäten verfügen, um die Problematik der numerischen Angabe der Qualität zu vermeiden. Für die QSAR-Studie können nur die Geruchsschwellen als zumindest annähernd objektivierbarer biologischer Aktivitätswert hinzugezogen werden. Die wenigen bislang veröffentlichten, die CoMFA-Methode verwendenden Studien beschränken sich daher auf Verbindungsklassen mit vergleichbaren Geruchsqualitäten wie zum Beispiel substituierte Pyrazine⁶⁹ oder verschiedene Ambergris-Aromastoffe⁷⁰.

^{*} Sybyl 6.7, Tripos Inc. St. Louis, USA

Hoffnungsvolle Weiterentwicklungen oder Alternativansätze zur CoMFA-Methodik, wie beispielsweise die Self-Organizing Molecular Field Analysis (SOMFA)⁷¹ oder die Verwendung künstlicher neuronaler Netzwerke⁷² zur Korrelation von Struktur und Wirkung, bieten zwar die Chance auf neue Erkenntnisse, müssen ihre Übertragbarkeit auf die besondere Problematik der Geruchswahrnehmung aber erst noch unter Beweis stellen.

Dass der primäre Mechanismus des Geruchssinnes tatsächlich nur auf der Erkennung der Molekülform basiert und deshalb über CoMFA-ähnliche Studien entschlüsselt werden kann, darf jedoch bezweifelt werden. Alleine die Tatsache, dass trotz intensiver Bemühungen mit Hilfe einer umfangreichen Aromastoffdatenbank weltweit bisher kaum relevante Ergebnisse erzielt werden konnten, unterstreicht die fehlende Übertragbarkeit der Methode aus dem pharmazeutischen Bereich hin zur Erforschung des Geruchssinnes.

Die Alternative zur auf der Schlüssel-Schloss-Theorie basierenden CoMFA-Methode stellt die Schwingungstheorie dar. Obwohl sie ein interessantes und in sich schlüssiges Konzept präsentiert, konnte auch sie letztlich nicht bestätigt werden. Eine Ursache dafür liegt in der grundsätzlichen Einschränkung, dass, um Prognosen über den zu erwartenden Geruchseindruck treffen zu können, das errechnete Spektrum einer bisher nicht evaluierten Verbindung mit dem Spektrum einer Referenzsubstanz verglichen werden muss. Unterscheiden sich die beiden Spektren, ist es nicht möglich, unmittelbare Rückschlüsse auf eine alternative Struktur mit einer besseren Übereinstimmung zu ziehen. In aller Regel wäre demnach in Ermangelung einer übereinstimmenden Referenzverbindung nur eine Negativaussage über die zu erwartende Geruchsqualität möglich.

Ein weiterer Grund liegt in der problematischen Auswahl der quantenmechanischen Berechnungsgrundlagen für die Molekülschwingungen und Übergangsdipolmomente. Grundsätzlich führen ab-initio Methoden mit hochwertigen Orbitalbasissätzen zu besseren Ergebnissen als die kompromissbeladenen und viele Vereinfachungen beinhaltenden semi-empirischen Methoden. Gravierender Nachteil der ab-initio Methoden ist die exponentiell mit der Atomanzahl steigende Rechendauer. Zwar haben die Berechnungen von Aromastoffen den Vorteil, dass es sich prinzipbedingt

nur um vergleichsweise kleine Verbindungen mit einem maximalen Molekulgewicht von etwa 300 g/mol handeln kann. Da aber für hochwertige ab-initio Rechnungen schon Benzol ein sehr großes Molekül darstellt, nehmen die Berechnungen für eine einzige Verbindung mit mehr als 20 Atomen abhängig von der verwendeten Methode mehrere Stunden bis Tage in Anspruch. Da schließlich das vorliegend verwendete Programm „Sybyl“ nicht die Möglichkeit bot, ab-initio Berechnungen durchzuführen und die Ergebnisse der semi-empirischen Berechnungen offenbar keine verwendbaren Ergebnisse für die Molekülschwingungen liefern konnten, war ein tieferes Vordringen in diese Methode nicht möglich.

2.13.3 Berechnungen zur Vorhersage von Geruchsschwellen

Nachdem die Anwendung der CoMFA-Methode zur Berechnung eines Modells zur Vorhersage von Geruchsschwellen aus den bereits diskutierten Gründen nicht möglich war, bestand Bedarf an einem von der räumlichen Ausrichtung der Moleküle unabhängigen Deskriptor. Als Lösung bot sich die Eigenvalue-Methode (EVA) an, da bei dieser Methode die exakte Ausrichtung der Verbindungen im Raum nicht relevant ist und in der Literatur bereits erfolgreiche QSAR-Studien mit dieser Methode beschrieben waren⁷³. Diese Studien befassten sich allerdings nicht mit dem Bereich der Geruchserforschung, so dass die Übertragbarkeit der Methode aufgrund des ungeklärten primären Mechanismus des Riechens fraglich war.

Mit Hilfe der EVA-Methode konnte jedoch zunächst ein Modell zur Vorhersage der Geruchsschwellen der unverzweigten Allylalkohole und Allylketone entwickelt werden⁷⁴. Abbildung 66 stellt die errechneten den gemessenen molaren Geruchsschwellen gegenüber.

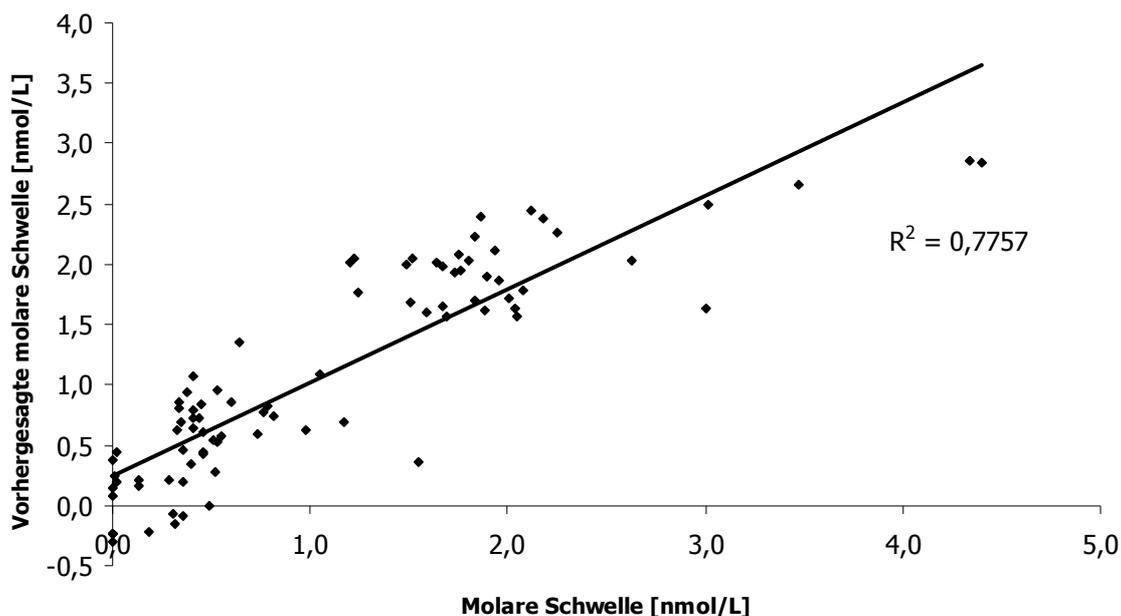


Abbildung 66: Vergleich zwischen gemessenen und vorhergesagten molaren Schwellen der unverzweigten Allylalkohole und Allylketone mit Hilfe der EVA-Methode

Die lineare Regression mit einem Bestimmtheitswert R^2 von 0,7757 verdeutlicht, dass alle vorhergesagten Werte im Vergleich mit den gemessenen in die richtige Größenordnung fallen. Allerdings verursachen die rechnerischen Abweichungen bei der Vorhersage der niedrigen Geruchsschwellen teilweise negative Ergebnisse, was physiologisch unsinnig ist.

Es stellte sich allerdings heraus, dass das errechnete Modell nicht auf andere Verbindungen außerhalb der homologen Reihen der unverzweigten Allylalkohole und Allylketone übertragbar war. Die beobachtete Korrelation war demnach lediglich innerhalb der strukturell eng verwandten Molekülstrukturen vorhanden und hierbei nur bei Verbindungen ohne endständige Doppelbindung.

Betrachtet man also die Entwicklungen der Geruchsschwellen in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster an der vinylogenen Gruppe, fällt es zunächst schwer, den Grund für die auftretenden Sprünge und die zahlreichen - scheinbar beliebigen - Unterschiede aus den Molekülstrukturen abzuleiten. Vergleicht man beispielsweise die Strukturdaten und die physikalischen Eigenschaften dreier in dieser Arbeit

behandelten C₈-Verbindungen, stellt sich die Frage, ob es überhaupt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Struktur und Wirkung geben kann. Abbildung 67 stellt hierzu beispielhaft die energieminierten (MNDO) Strukturen von 1-Octen-3-on, (E)2-Octen-4-on und 4-Methylhept-1-en-3-on dar. Die zugehörigen physikalischen Daten sind in Tabelle 43 zusammengefasst.

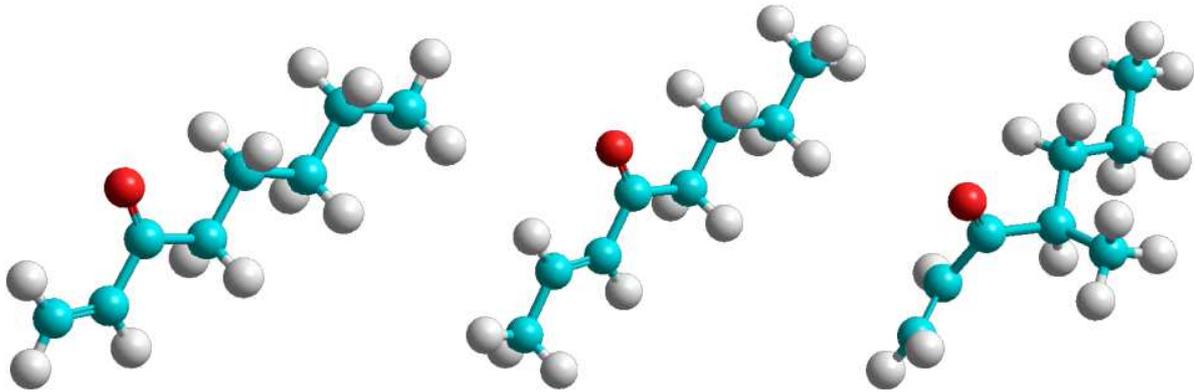


Abbildung 67: Energieminimierte Strukturen von 1-Octen-3-on, Oct-(E)2-en-4-on und 4-Methylhept-1-en-3-on

Tabelle 43: Physikalische Daten von 1-Octen-3-on, Oct-(E)2-en-4-on und 4-Methylhept-1-en-3-on

	1-Octen-3-on	Oct-(E)2-en-4-on	4-Methylhept-1-en-3-on
Masse [g/mol]	126	126	126
Molekülvolumen [Å³]	144,55	144,39	144,56
LogP (Sybyl)	2,22	2,22	2,22
LogP (SciFinder)	2.165±0.196	2.157±0.193	1.981±0.204
Schwelle [ng/l]	0,5	42	100
Geruchsqualität	pilzartig	fruchtig, leicht pilzartig	lösungsmittelartig, leicht haselnussartig

Die drei Verbindungen verfügen demnach nicht nur über identische Molmassen und vergleichbare Molekülvolumina, sondern auch über sehr ähnliche LogP-Werte. Wie aber kann unter diesen Umständen erklärt werden, dass nicht nur die Geruchsqualitäten stark voneinander abweichen, sondern auch die jeweiligen Geruchsschwellen fast drei Zehnerpotenzen auseinander liegen? Mit anderen Worten: Welche Moleküleigenschaft ist ausschlaggebend für die biologische

Wirkung? Da es sich offenbar um keine emanente Molekül-Eigenschaft handeln kann - ansonsten sollte eine Zuordnung der Geruchsqualitäten und -schwellen zumindest in erster Näherung durch bloßen Vergleich der Strukturformel möglich sein - muss es sich, sofern man vom Vorhandensein eines sinnvollen Zusammenhangs zwischen Struktur und Wirkung ausgeht, zwangsläufig um eine immanente Eigenschaft der Moleküle handeln. Die einzigen Moleküleigenschaften, durch die sich alle drei Verbindungen nennenswert unterscheiden und welche auch im später postulierten Mechanismus eine wichtige Rolle spielen werden, sind Geometrie und energetische Aufspaltung der Molekülorbitale, insbesondere des höchsten besetzten Orbitals (HOMO).

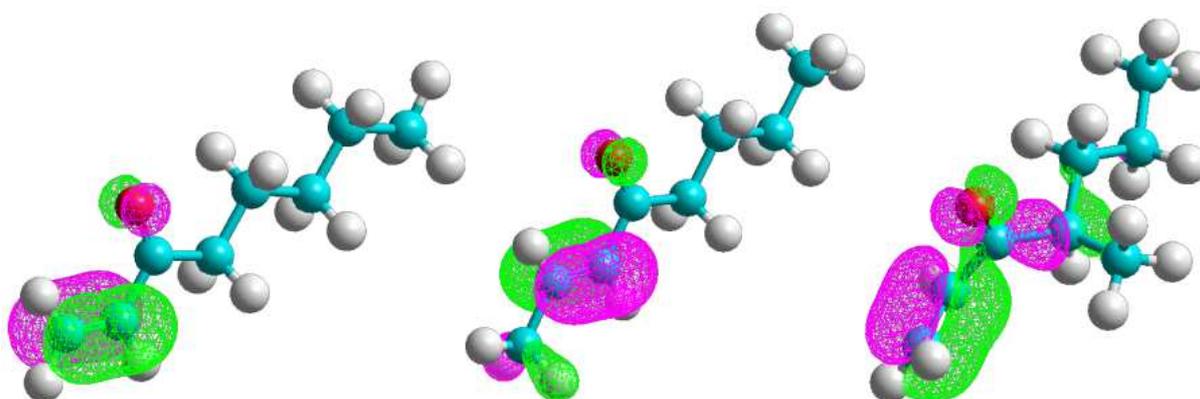


Abbildung 68: Geometrien der HOMOs von 1-Octen-3-on, (E)2-Octen-4-on und 4-Methylhept-1-en-3-on

Wie aus Abbildung 68 deutlich wird, besitzt 1-Octen-3-on eine stark lokalisierte Elektronendichte an einer sterisch gut zugänglichen Position des Moleküls. Formales Verschieben der vinylogenen Gruppe innerhalb der Alkankette zum (E)2-Octen-4-on führt zu einer wesentlich stärkeren Delokalisierung der Elektronendichte über das Molekül und zu einer Verschlechterung der sterischen Zugänglichkeit. Die Einführung einer Methylgruppe beim 4-Methylhept-1-en-3-on zwingt schließlich die Doppelbindung aus der Konjugation mit der Ketogruppe und führt sowohl zu einer weiter erhöhten Delokalisation als auch zu einer weiteren Verschlechterung der sterischen Zugänglichkeit der Elektronendichte.

Man erkennt unschwer, dass die ermittelten Geruchsschwellen mit dem Grad der Delokalisierung und der geometrischen Anordnung der Orbitale korrelieren.

1-Octen-3-on mit seinem stark lokalisierten und sterisch gut zugänglichen HOMO besitzt mit 0,5 ng/l eine wesentlich niedrigere Geruchsschwelle als (E)2-Octen-4-on mit 42 ng/l, dessen HOMO demgegenüber eine stärkere Delokalisierung aufweist. 4-Methylhept-1-en-3-on schließlich besitzt mit 100 ng/l in Luft die höchste Schwelle der drei Verbindungen und weist gleichzeitig das am stärksten delokalisierte HOMO auf, welches zudem sterisch vergleichsweise schwer zugänglich ist.

Berücksichtigt man sowohl die verschiedenen Hinweise in der Literatur, die auf eine wichtige Rolle von Zink für den Geruchssinn hinweisen (siehe Einleitung), als auch die offenbar zentrale Rolle der Grenzorbitalgeometrie eines Aromastoffs auf seine Geruchsschwelle, führt dies unweigerlich zu der Annahme, dass der erste Schritt der Geruchsrezeptor-Ligand-Wechselwirkung in einer Komplexbildung zwischen einem im aktiven Zentrum des Rezeptors postulierten Zink-Ion und dem HOMO des Aromastoffes besteht.

Anhand dieser Annahme konnte durch das Aufstellen mehrerer Postulate und mit Hilfe der in dieser Arbeit ermittelten Strukturen und Geruchsschwellen eine Faustregel zur Abschätzung der Geruchsschwellen bisher ungetesteter Moleküle entwickelt werden. Die Postulate lauten dabei:

- 1) Je größer ein Molekül ist, umso schwerer kann es in einen Rezeptor eindringen, um dort an dessen aktives Zentrum zu binden;
- 2) je lipophiler ein Molekül ist, umso leichter kann es in den Rezeptor eindringen; und
- 3) ein Molekül kann umso stärker an das aktive Zentrum des Rezeptors binden, je konzentrierter sein HOMO an einer sterisch gut zugänglichen Position des Molekülgerüsts lokalisiert ist.

Relativ kleine, aber dennoch ausreichend lipophile Moleküle mit einem stark lokalisierten HOMO an einer sterisch gut zugänglichen Stelle - wie beispielsweise 1-Octen-3-on - besitzen danach eine sehr niedrige Geruchsschwelle. Große, hydrophile Verbindungen mit einem stark delokalisierten HOMO weisen umgekehrt

eine hohe Schwelle auf. Mit anderen Worten besitzen kleine Aromastoffe mit einem geringen Volumen zwar einen sterischen Vorteil, verfügen aber umgekehrt über einen niedrigen LogP-Wert, wodurch eine Wechselwirkung mit dem aktiven Zentrum des Rezeptors erschwert wird. Umgekehrt besitzen große Aromastoffe zwar einen großen LogP-Wert, sind jedoch aufgrund ihres Volumens sterisch anspruchsvoller, wodurch eine Wechselwirkung mit dem aktiven Zentrum des Rezeptors wiederum erschwert wird. Den größten Effekt auf die Geruchsschwelle besitzt jedoch das HOMO des Aromastoffs, da dieses letztlich für die Stabilität der Bindung im aktiven Zentrum des Rezeptors verantwortlich ist.

Bei der Bestimmung des Orbital-Beitrags ist derzeit unklar, welche Rezeptoren bzw. welche Rezeptortypen von einem bestimmten Aromastoff angeregt werden. Darüber hinaus liegen bislang keinerlei Röntgenstrukturdaten über die betreffenden Geruchsrezeptoren vor. Dadurch sind weder die Berechnung des Überlappungsgrades zwischen dem HOMO des Aromastoffes mit den Orbitalen des postulierten Zink-Ions, noch eine Aussage über den sterischen Beitrag möglich, wodurch eine „in-silico“-Abschätzung der Geruchsschwellen erheblich erschwert wird. Um dennoch Aussagen über die zu erwartende Geruchsschwelle eines Aromastoffs treffen zu können, ob und wie gut dieser in der Lage sein wird, über sein HOMO eine Bindung mit einem postulierten Zink-Ion im aktiven Zentrum des Rezeptors auszubilden, wurde über Referenzverbindungen eine Skala zur Abschätzung des elektronischen Beitrags definiert.

2.13.4 Referenzverbindungen und Skala

Da wie bereits erwähnt keine exakten Werte für den Beitrag des HOMOs der Moleküle zur gesamten Bindungsenergie errechnet werden konnten, musste der jeweilige Beitrag anhand von Referenzverbindungen abgeschätzt werden. Da eine Skala, die nur durch Vergleichsverbindungen definiert wird und eine Ablesung per Augenmaß verlangt, nur wenige Eichpunkte besitzen darf, wurde ein Zahlenraum zwischen 1 und 5 gewählt, welcher einerseits eine ausreichend genaue Vorhersage erlaubt, andererseits aber noch gut handhabbar ist. Die einzelnen „HOMO-Qualitätsstufen“ wurden daher wie folgt definiert:

1. HOMO-Qualität „1“:

Bei diesen Molekülen ist die Elektronendichte des HOMO stark über das Molekülgerüst delokalisiert und geometrisch ungünstig für eine Bindung mit dem Zink-Ion über das Molekül verteilt. Es handelt sich außerdem um - für den Aromabereich - große Moleküle mit einer Molekülmasse über 200 g/mol. Als Resultat kann sich sowohl aus elektrostatischen wie auch aus sterischen Gründen nur eine schwache Bindung ausbilden und das Molekül besitzt daher eine hohe Geruchsschwelle, die in der Regel deutlich über 500 ng/l in Luft liegt. Molekülen, die über ähnliche Eigenschaften wie das in Abbildung 69 aufgeführte Referenzmolekül (1S,11S,12R,14R)-12,14-Dimethyl-13-oxa-bicyclo[9.3.1]pentadecan verfügen, wird somit für die HOMO-„Qualität“ der Wert „1“ zugeordnet.

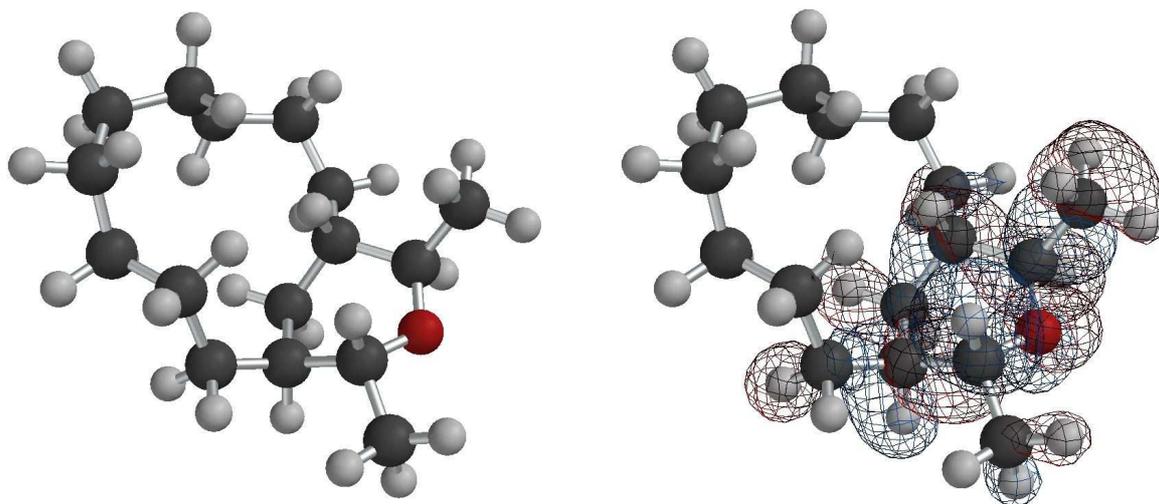


Abbildung 69: (1S,11S,12R,14R)-12,14-Dimethyl-13-oxa-bicyclo[9.3.1]pentadecan, HOMO-Qualität „1“

2. HOMO-Qualität „1,5“:

Auch bei dieser Molekülgruppe findet sich ein stark über das Molekülgerüst delocalisiertes HOMO. Da diese Moleküle jedoch sowohl Molekülmassen unter 200 g/mol und damit ein geringeres Molekülvolumen als die Qualitäts-Gruppe „1“ besitzen als auch eine vorteilhaftere Geometrie der Elektronendichte aufweisen, erhalten sie als Wert für die HOMO-Qualität „1,5“. Es folgen daraus allerdings immer

noch relativ hohe Schwellen, die sich in der Regel nur wenig unterhalb von 500 ng/l in Luft bewegen. Als Referenzbeispiel zeigt Abbildung 70 die Verbindung (E)4-Hepten-6-ol.

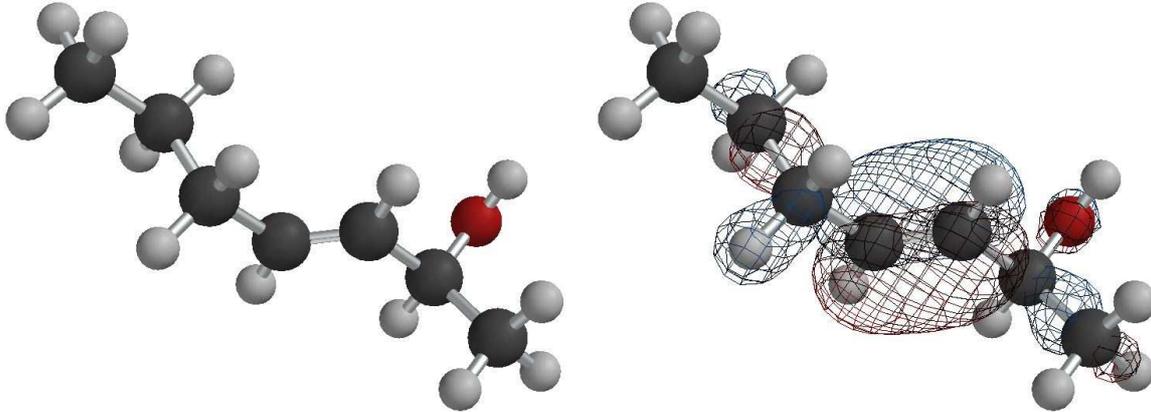


Abbildung 70: (E)4-Hepten-6-ol, HOMO-Qualität „1,5“

3. HOMO-Qualität „2“:

Moleküle, die den Qualitätswert „2“ erhalten sollen, besitzen eine relativ konzentrierte HOMO-Elektronendichte, die über höchstens 8 Atome delokalisiert und sterisch gut zugänglich ist. Die Moleküle besitzen darüber hinaus eine Molekülmasse unter 200 g/mol. In diesen Fällen ist mit Geruchsschwellen unter 200 g/mol in Luft zu rechnen. Ein Beispiel für eine derartige Verbindung ist mit (E)2-Hepten-4-on in Abbildung 71 gezeigt.

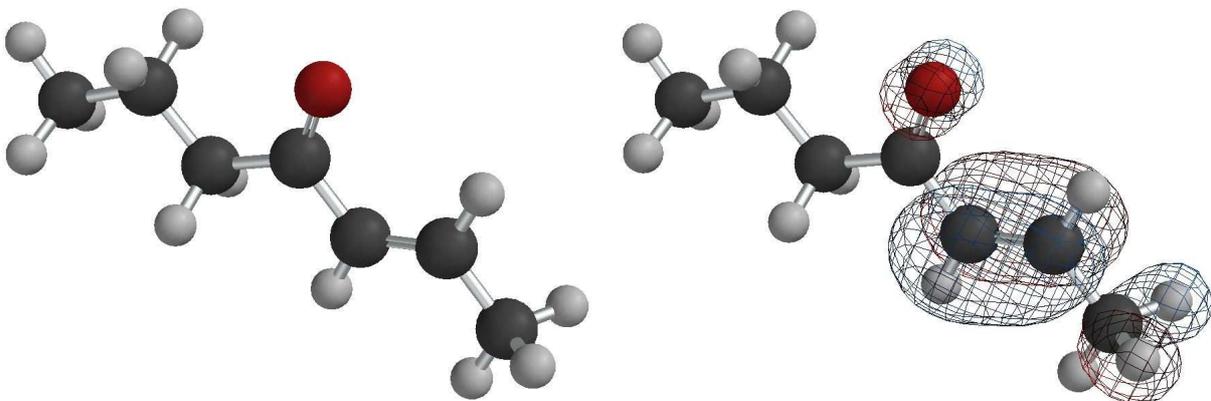


Abbildung 71: (E)2-Hepten-4-on, HOMO-Qualität „2“

4. HOMO-Qualität „4“:

Bei Molekülen, welche den Qualitätswert „4“ erhalten, ist das HOMO an einer sterisch gut zugänglichen Stelle des Moleküls konzentriert. Das Molekül besitzt zudem eine Molekülmasse unter 200 g/mol und ein entsprechend geringes Volumen, das eine gute Adaption im aktiven Zentrum eines Rezeptors ermöglicht. Durch die d-Orbital-ähnliche Geometrie der Elektronendichte besteht die Möglichkeit zur Chelatbindung. Daraus resultiert eine sehr niedrige Geruchsschwelle in Luft von deutlich unter 50 ng/l. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist das in Abbildung 72 gezeigte 1-Octen-3-on.

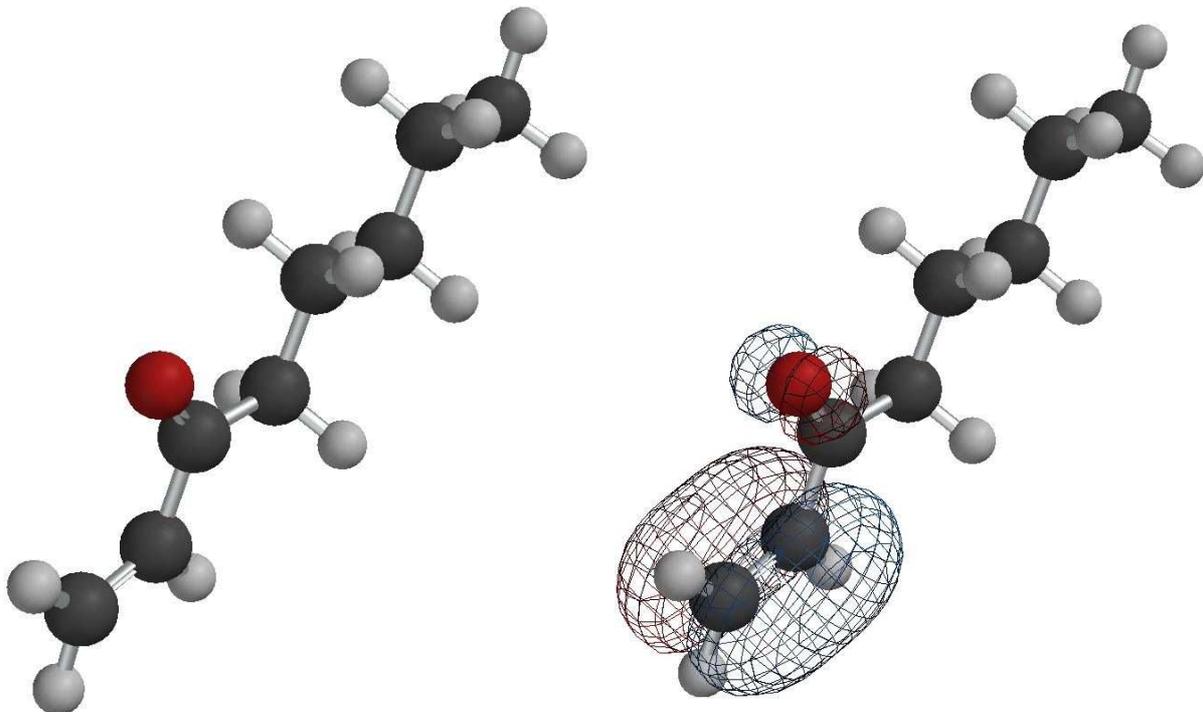


Abbildung 72: 1-Octen-3-on, HOMO-Qualität „4“

5. HOMO-Qualität „5“:

Das Molekül besitzt eine Molekülmasse, die unter 200 g/mol liegt, und damit ein relativ geringes Volumen. Im Gegensatz zur Qualitätsstufe „4“ ist die Elektronendichte des HOMO an einem stark polarisierbaren, „weichen“ Schwefel-Atom lokalisiert. Dies führt auch gemäß des HSAB-Konzeptes von Pearson zu einer

besonders festen Bindung mit dem ebenfalls als „weich“ eingestuftem Zink. Es resultieren sehr niedrige Geruchsschwellen in Luft von unter 10 ng/l. Ein Beispiel für ein dieser Gruppe zuzuordnendes Molekül ist das in Abbildung 73 gezeigte 3-(Methylthio)propanal (Methional).

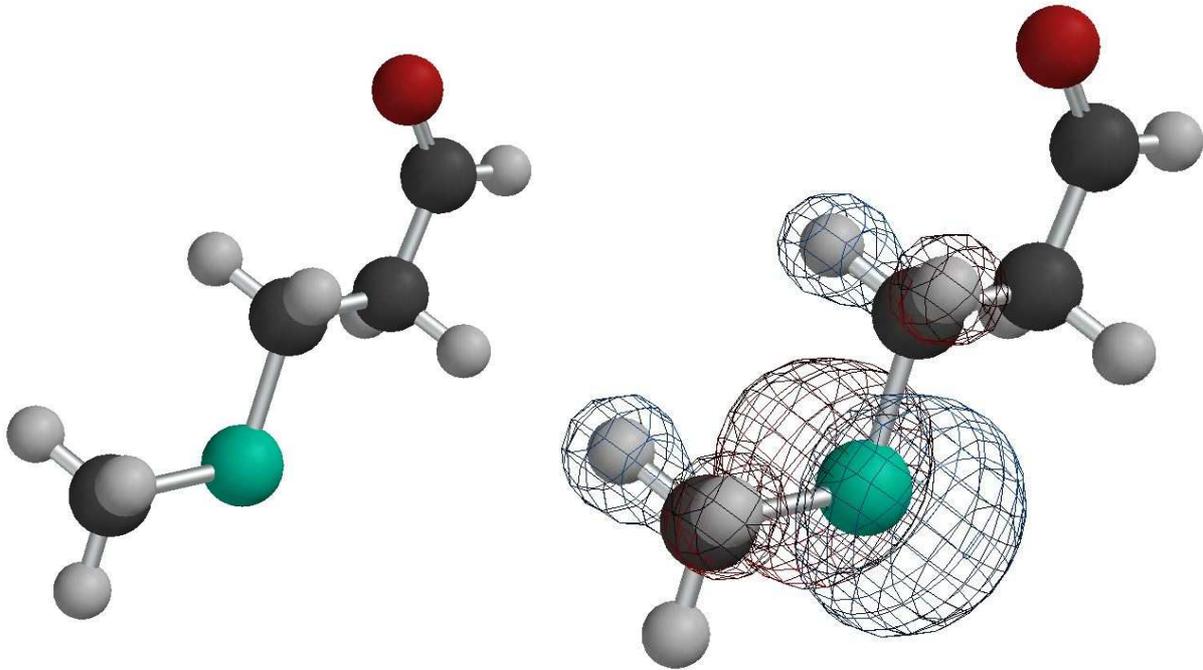


Abbildung 73: 3-(Methylthio)propanal, HOMO-Qualität „5“

2.13.5 Faustregel zur Abschätzung von Geruchsschwellen in Luft

Nachdem nunmehr der elektrostatische Beitrag eines Aromastoffes zur Bindung im Rezeptor abgeschätzt werden konnte, wurde die folgende empirische Formel ermittelt, in welcher die zuvor aufgeführten Randbedingungen berücksichtigt werden:

$$\text{Schwelle [ng/L]} = 0,76 * \frac{VOL * FG}{(\text{LogP} + 1) * HOMO^6}$$

Gleichung 1: Formel zum Abschätzen von Geruchsschwellen in Luft

mit:

Vol: Van-der-Waals Molekülvolumen [\AA^3]

LogP: Logarithmus des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten P

FG: Molekülgewicht [g/mol]

HOMO: „Qualität“ des HOMO-Orbitals auf einer Skala von 1-5

Mit Hilfe dieser Formel wurden die Geruchsschwellen in Luft für viele Aromastoffe aus unterschiedlichen chemischen Verbindungsklassen abgeschätzt und ihren gemessenen Schwellen gegenübergestellt. Die Ergebnisse dieser Gegenüberstellungen sind in Tabelle 44 bzw. in Abbildung 74 dargestellt. Alle aufgeführten Werte für die Molekülmasse (FG), das van-der-Waals Molekülvolumen (VOL) und den Logarithmus des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten P (LogP) wurden dabei mit Hilfe des Molecular-Modelling-Programmes Hyperchem¹ berechnet.

¹ Hyperchem 7.5., © 2003 Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, FL 32601 USA

Tabelle 44: Vergleich zwischen gemessenen und errechneten Geruchsschwellen in Luft für die homologen Verbindungen

Verbindung	FG [g/mol]	VOL [Å ³]	LOGP	HOMO- Qualität	Gemessene Geruchsschwelle [ng/l]	Berechnete Geruchsschwelle [ng/l]
1-OCTEN-3-ON	126,2	144,65	2,22	4	0,5	1
4-METHYL-1-OCTEN-3-ON	140,2	160,7	2,74	2	39	72
UNDEC-5-EN-7-ON	168,3	194,84	3,78	2	50	81
DEC-5-EN-7-ON	154,3	177,74	3,26	2	48	76
UNDEC-4-EN-6-ON	168,3	194,56	3,78	2	54	81
NON-4-EN-6-ON	140,2	160,57	2,74	2	46	71
OCT-5-EN-7-ON	126,2	143,62	2,22	2	43	67
UNDEC-2-EN-4-ON	168,3	194,6	3,78	2	57	81
OCT-4-EN-6-ON	126,2	143,46	2,22	2	44	67
DODEC-4-EN-6-ON	182,3	211,71	4,3	2	65	86
DODEC-5-EN-7-ON	182,3	211,78	4,3	2	66	87
HEPT-4-EN-6-ON	112,2	126,54	1,7	2	42	62
5-METHYL-2-DECEN-4-ON	168,3	193,52	3,78	2	66	81
NON-5-EN-7-ON	140,2	160,53	2,74	2	55	71
4-METHYL-1-NONEN-3-ON	154,3	177,74	3,26	2	64	76
DEC-2-EN-4-ON	154,3	177,75	3,26	2	63	76
NON-2-EN-4-ON	140,2	160,54	2,74	2	57	71
NON-6-EN-8-ON	140,2	160,67	2,74	2	57	72
OCT-2-EN-4-ON	126,2	143,51	2,22	2	52	67
OCT-3-EN-5-ON	126,2	143,52	2,22	2	56	67

4-METHYL-1-UNDECEN-3-ON	182,3	211,52	4,3	2	82	86
DODEC-9-EN-11-ON	182,3	211,92	4,3	2	82	87
4-METHYL-1-DECEN-3-ON	168,3	194,94	3,78	2	77	81
5-METHYL-2-OCTEN-4-ON	140,2	159,49	2,74	2	65	71
DODEC-3-EN-5-ON	182,3	211,66	4,3	2	84	86
DODEC-6-EN-8-ON	182,3	211,75	4,3	2	83	86
UNDEC-6-EN-8-ON	168,3	194,73	3,78	2	77	81
DODEC-7-EN-9-ON	182,3	211,77	4,3	2	89	87
UNDEC-3-EN-5-ON	168,3	194,7	3,78	2	85	81
DEC-4-EN-6-ON	154,3	177,71	3,26	2	80	76
DEC-3-EN-5-ON	154,3	177,55	3,26	2	81	76
NON-3-EN-5-ON	140,2	160,55	2,74	2	78	71
DODEC-2-EN-4-ON	182,3	211,6	4,3	2	109	86
HEX-3-EN-5-ON	98,1	109,51	1,18	2	63	59
5-METHYL-2-HEPTEN-4-ON	126,2	142,75	2,22	2	87	66
5-METHYL-2-HEXEN-4-ON	112,2	125,97	1,7	2	81	62
DEC-6-EN-8-ON	154,3	177,61	3,26	2	112	76
5-METHYL-2-NONEN-4-ON	154,3	176,74	3,26	2	118	76
UNDEC-8-EN-10-ON	168,3	194,91	3,78	2	128	81
HEPT-3-EN-5-ON	112,2	126,47	1,7	2	88	62
DODEC-8-EN-10-ON	182,3	211,52	4,3	2	147	86
5-METHYL-2-UNDECEN-4-ON	182,3	210,43	4,3	2	150	86

4-METHYL-1-HEPTEN-3-ON	126,2	143,56	2,22	2	109	67
UNDEC-7-EN-9-ON	168,3	194,53	3,78	2	165	81
HEPT-2-EN-4-ON	112,2	126,54	1,7	2	117	62
DEC-7-EN-9-ON	154,3	177,66	3,26	2	180	76
DODEC-9-EN-11-OL	184,3	215,56	4,36	1,5	220	495
DODEC-2-EN-4-OL	184,3	215,2	4,36	1,5	224	494
DEC-2-EN-4-OL	156,3	183,76	3,32	1,5	193	444
UNDEC-3-EN-5-OL	170,3	198,37	3,84	1,5	254	466
HEX-2-EN-4-ON	98,1	109,41	1,18	2	148	58
UNDEC-2-EN-4-OL	170,3	198,39	3,84	1,5	259	466
UNDEC-6-EN-8-OL	170,3	198,37	3,84	1,5	270	466
OCT-5-EN-7-OL	128,2	149,5	2,28	1,5	210	390
OCT-4-EN-6-OL	128,2	147,91	2,28	1,5	213	386
DODEC-4-EN-6-OL	184,3	215,19	4,36	1,5	308	494
DODEC-5-EN-7-OL	184,3	215,21	4,36	1,5	312	494
NON-5-EN-7-OL	142,2	164,74	2,8	1,5	246	411
DEC-3-EN-5-OL	156,3	181,56	3,32	1,5	274	438
NON-6-EN-8-OL	142,2	165,1	2,8	1,5	250	412
5-METHYL-2-DECEN-4-OL	170,3	200,24	3,84	1,5	306	470
UNDEC-8-EN-10-OL	170,3	198,38	3,84	1,5	306	466
DODEC-6-EN-8-OL	184,3	215,19	4,36	1,5	336	494
NON-3-EN-5-OL	142,2	164,59	2,8	1,5	260	411
HEPT-2-EN-4-OL	114,2	131,11	1,76	1,5	212	362
5-METHYL-2-NONEN-4-OL	156,3	183,44	3,32	1,5	294	443
UNDEC-5-EN-7-OL	170,3	198,37	3,84	1,5	320	466

NON-2-EN-4-OL	142,2	164,71	2,8	1,5	269	411
1-OCTIN-3-ON	124,2	139,86	1,59	1,5	238	447
HEPT-4-EN-6-OL	114,2	131,46	1,76	1,5	220	363
NON-4-EN-6-OL	142,2	164,74	2,8	1,5	278	411
DEC-4-EN-6-OL	156,3	181,48	3,32	1,5	314	438
DEC-5-EN-7-OL	156,3	181,49	3,32	1,5	317	438
UNDEC-4-EN-6-OL	170,3	198,39	3,84	1,5	348	466
DEC-6-EN-8-OL	156,3	181,5	3,32	1,5	324	438
OCT-2-EN-4-OL	128,2	149,61	2,28	1,5	272	390
OCT-3-EN-5-OL	128,2	149,58	2,28	1,5	279	390
DODEC-3-EN-5-OL	184,3	215,2	4,36	1,5	415	494
4-METHYL-1-OCTEN-3-OL	142,2	166,63	2,8	1,5	339	416
4-METHYL-1-UNDECEN-3-OL	184,3	217,72	4,36	1,5	447	500
DODEC-8-EN-10-OL	184,3	215,18	4,36	1,5	484	494
1-OCTIN-3-OL	126,2	145,46	1,65	1,5	343	462
PENT-2-EN-4-ON	84,1	92,46	0,66	2	252	56
HEPT-3-EN-5-OL	114,2	131,1	1,76	1,5	343	362
5-METHYL-2-OCTEN-4-OL	142,2	166,35	2,8	1,5	448	415
5-METHYL-2-UNDECEN-4-OL	184,3	217,29	4,36	1,5	604	499
4-METHYL-1-NONEN-3-OL	156,3	183,65	3,32	1,5	515	443
HEX-2-EN-4-OL	100,2	114,29	1,24	1,5	347	341
4-METHYL-1-DECEN-3-OL	170,3	200,76	3,84	1,5	612	471
PENT-2-EN-4-OL	86,1	97,84	0,72	1,5	374	327

HEX-3-EN-5-OL	100,2	114,3	1,24	1,5	440	341
5-METHYL-2-HEPTEN-4-OL	128,2	149,26	2,28	1,5	579	389
4-METHYL-1-HEPTEN-3-OL	128,2	149,57	2,28	1,5	718	390
5-METHYL-2-HEXEN-4-OL	114,2	132,1	1,76	1,5	679	365
4-METHYL-1-HEXEN-3-OL	114,2	132,51	1,76	1,5	710	366
4-METHYL-1-PENTEN-3-OL	100,2	116,08	1,24	1,5	729	346

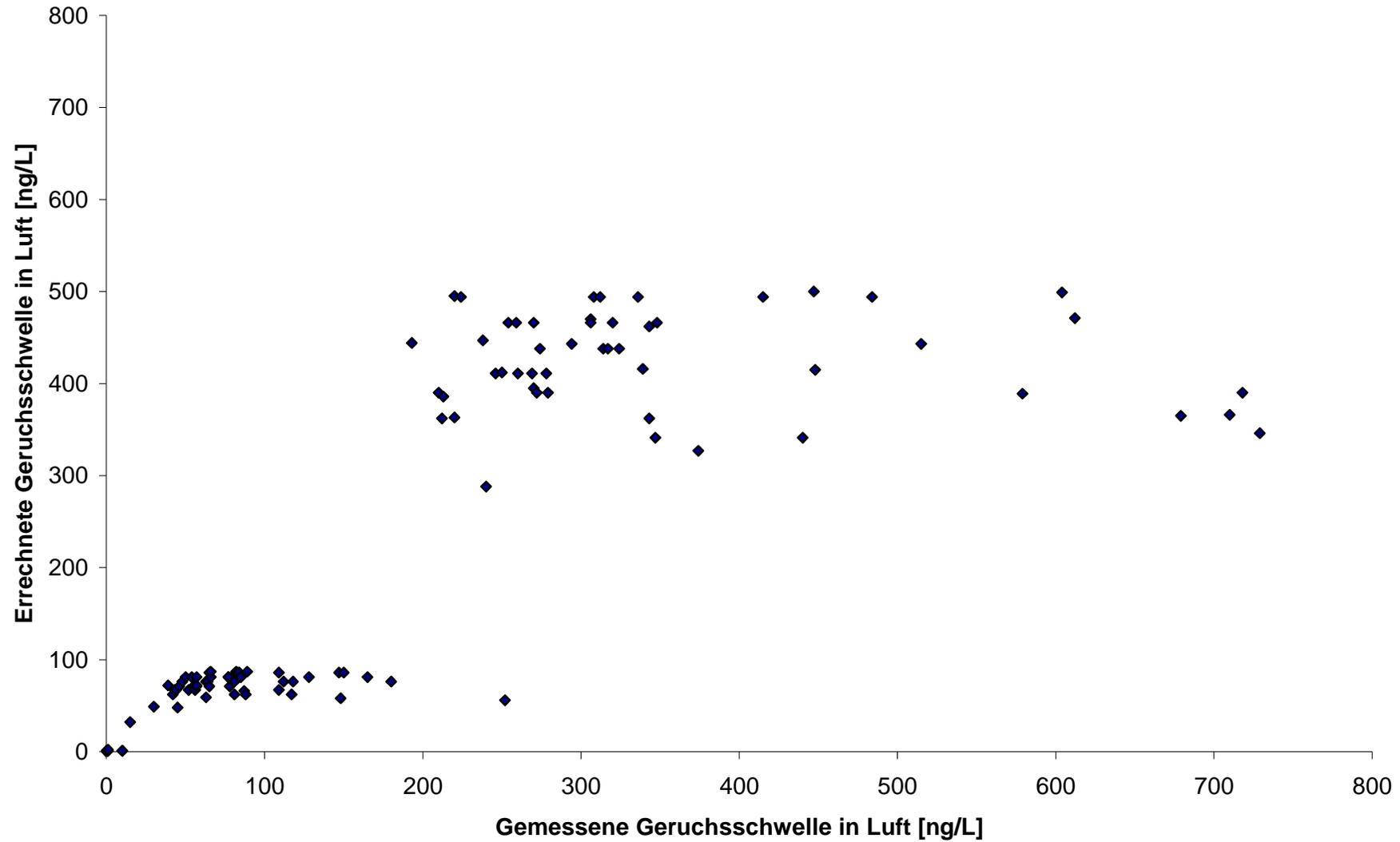


Abbildung 74: Vergleich zwischen gemessenen und errechneten Geruchsschwellen

Auch für Verbindungen, welche deutliche strukturelle Unterschiede zu den in dieser Arbeit behandelten Allylkoholen und Allylketonen aufweisen, konnten mit Hilfe des Berechnungsverfahrens – wie Tabelle 45 zeigt – zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden.

Tabelle 45: Vergleich zwischen gemessenen und errechneten Geruchsschwellen unterschiedlicher Aromastoffe

Verbindung	FG [g/mol]	VOL [Å ³]	LOGP	HOMO- Qualität	Gemessene Geruchsschwelle [ng/l]	Berechnete Geruchsschwelle [ng/l]
(E)2-NONENAL	140,2	159,66	3,18	4	0,1	1
(E,E)-2,4- DECADIENAL	152,2	171,14	3,51	4	0,1	1
DECANAL	156,3	182,95	3,89	4	1	1
NONANAL	142,2	165,94	3,37	4	10	1
OCTANAL	128,2	148,99	2,85	4	10	1
HEXANAL	100,2	114,90	1,81	2	30	49
METHIONAL	104,2	98,87	0,87	5	0,2	0,01
VANILLIN	152,1	135,14	1,08	4	1	2
DIACETYL	86,1	82,90	1,67	2	15	32
MYRCEN	136,2	164,94	4,59	2	45	48
ZIMTALDEHYD	132,2	133,35	1,98	1,5	270	395
BENZALDEHYD	106,1	104,62	1,57	1,5	240	288

2.13.6 Diskussion

Trotz des relativ einfachen Aufbaus der Formel, in der sicherlich mehrere Parameter nicht oder unzutreffend berücksichtigt sind, liegen alle berechneten Geruchsschwellenwerte im Wesentlichen im Bereich der gemessenen Schwellen. Bei vielen Ergebnissen ist die Abweichung dabei sogar innerhalb der Messgenauigkeit für Geruchsschwellenwerte. Berücksichtigt man außerdem, dass gemessene Geruchsschwellen oft individuellen Schwankungen unterliegen und letztlich keine absoluten Größen darstellen, erhält man mit Hilfe der Formel bereits in der vorliegenden Form befriedigende und zumindest für eine erste Abschätzung der zu erwartenden Schwelle ausreichend aussagekräftige Ergebnisse. Im Gegensatz zu den in der Literatur veröffentlichten und auf CoMFA- oder EVA-Studien basierenden Modellen ermöglicht die hier entwickelte Formel die Vorhersage von Geruchsschwellen über abgegrenzte Molekülklassen hinweg und bietet dem Forscher damit ein wesentlich flexibleres Werkzeug.

Da bislang keine dreidimensionalen Strukturdaten von Geruchsrezeptoren verfügbar sind, ist eine solide Bewertung sterischer Beiträge derzeit noch nicht möglich. Darüber hinaus müssten hierbei auch sämtliche Rezeptortypstrukturen bekannt sein, mit welchen der jeweilige Aromastoff wechselwirkt. Die hier aufgestellte Formel lieferte daher erfahrungsgemäß nur sinnvolle Ergebnisse bei Molekülen, die ein Formelgewicht von ca. 200 g/mol nicht übersteigen und keine sterisch anspruchsvollen Gruppen besitzen. Nur von diesen Verbindungen kann angenommen werden, dass sie durch Konformationsänderungen im Rezeptor ihre Form den sterischen Gegebenheiten zu einem gewissen Grad anpassen und dadurch eine feste Bindung ermöglichen können. Ist eine Überlappung zwischen den Zinkorbitalen und dem HOMO des Aromastoffes aus sterischen Gründen nicht möglich, kann ein Aromastoff daher trotz potenziell guter Bindungsfähigkeit eine sehr hohe Geruchsschwelle besitzen oder sogar vollständig geruchlos sein.

Aus Abbildung 74 wird deutlich, dass die Formel grundsätzlich einen zu sprunghaften und zu „flachen“ Kurvenverlauf erzeugt. Insbesondere der Sprung bei Werten um etwa 200 ng/l resultiert hauptsächlich aus der groben Rasterung der Skala für die

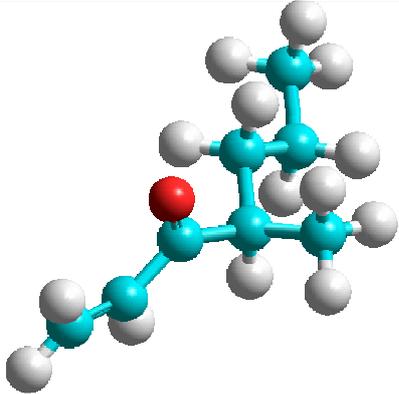
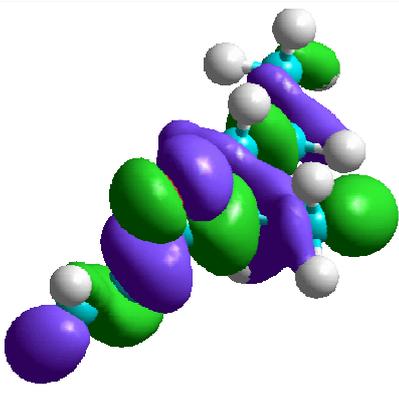
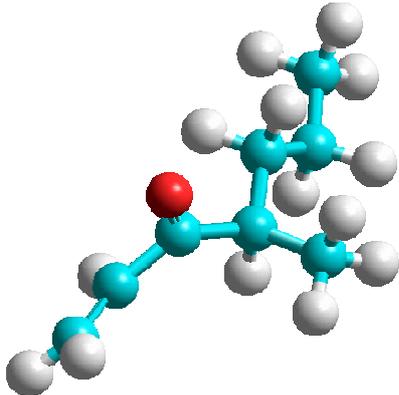
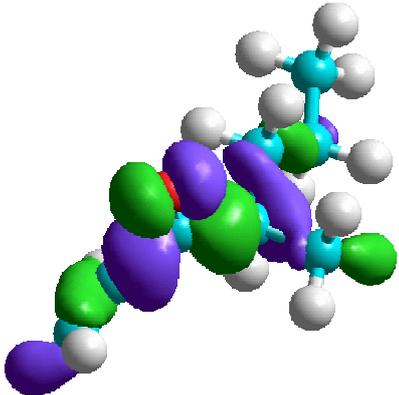
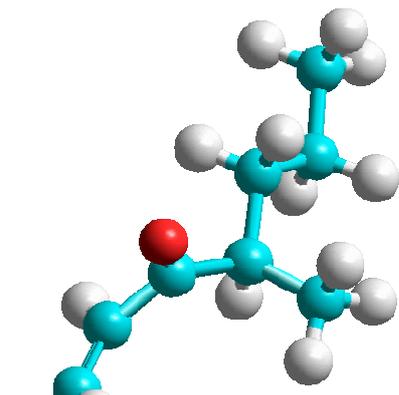
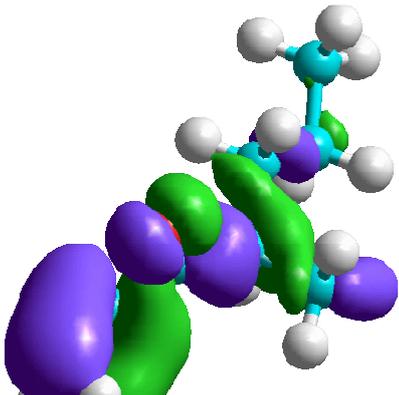
HOMO-Qualität. Leider handelt es sich bei der HOMO-Qualität einerseits um den Wert, der das Ergebnis der Rechnung am stärksten beeinflusst, der andererseits aber auch am ungenauesten bestimmt werden kann. Dieses Problem wird sich in Zukunft sicher durch den Einsatz verbesserter Berechnungstechniken und die dadurch mögliche exaktere Bestimmung lösen lassen. Sobald Röntgenstrukturdaten über Geruchsrezeptoren verfügbar werden, sollten auch Rezeptor-Ligand-Bindungsstudien möglich sein, die sowohl ein - wahrscheinlich an einem Histidin - im aktiven Zentrum des Rezeptors gebundenes Zink-Ion als auch sterische Beiträge während der Bindung berücksichtigen können.

Mit Ausnahme des Werts für die HOMO-Qualität lassen sich alle anderen für die Formel notwendigen Werte mit Hilfe von Molecular-Modelling-Programmen relativ zuverlässig ermitteln. Es können sich allerdings auch hier unterschiedliche Werte durch die Verwendung verschiedener Algorithmen für das Van-der-Waals-Molekülvolumen und besonders für den LogP-Wert einer Verbindung ergeben. Dies kann ebenfalls zu abweichenden Ergebnissen führen, wobei die Abweichungen aber erfahrungsgemäß gegenüber der Ungenauigkeit des HOMO-Wertes zweitrangig sind.

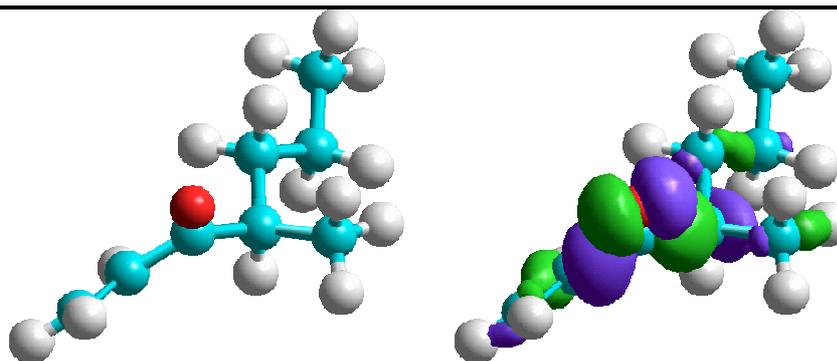
Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich durch die zu treffende Auswahl aus verschiedenen quantenmechanischen Berechnungsmethoden. Neben diversen semi-empirischen Modellen existieren zusätzlich verschiedene ab-initio und ab-initio-ähnliche Rechenmethoden, für die alle zusätzlich unterschiedliche Konvergenzkriterien und Orbitalbasissätzen ausgewählt werden müssen. Dadurch ergeben sich für ein und dasselbe Molekül teilweise extrem abweichende Berechnungsergebnisse sowohl hinsichtlich der Orbitalenergien als auch der Orbitalgeometrien.

Zur Illustrierung dieser Problematik wurde die Struktur von 4-Methylhept-1-en-3-on mit fünf verschiedenen Berechnungsmethoden energetisch minimiert und das resultierende HOMO berechnet.

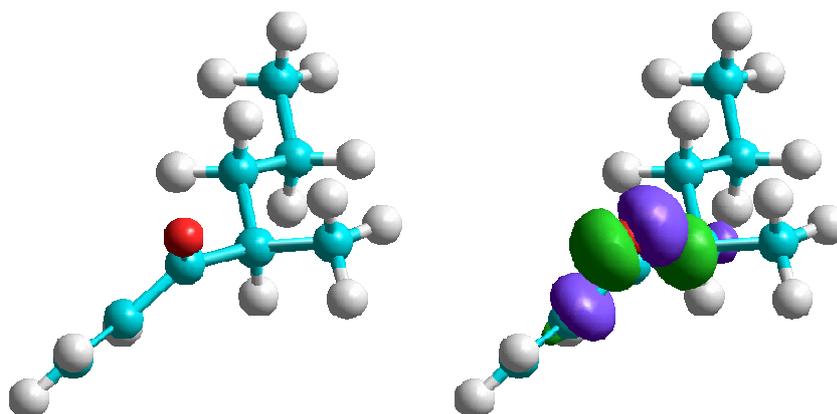
Tabelle 46: Vergleich der Ergebnisse verschiedener semi-empirischer und ab-initio Berechnungsmethoden

Berechnungsmethode	Minimierte Struktur	HOMO
AM1 ⁷⁵ , Spin-Paarung RHF, Polak-Riviere Algorithmus		
MINDO/3 ⁷⁶ , Spin-Paarung RHF, Polak-Riviere Algorithmus		
MNDO ⁷⁷ , Spin-Paarung RHF, Polak-Riviere Algorithmus		

PM3⁷⁸, Spin-Paarung
RHF, Polak-Riviere
Algorithmus



DFT⁷⁹, B3LYP/6-
31G*, Polak-Riviere
Algorithmus



Die Unterschiede der Berechnungen sind augenfällig. Sowohl die Geometrien der energetisch minimierten Molekülmodelle als auch die resultierenden HOMOs unterscheiden sich teilweise stark voneinander. Im Gegensatz zu verschiedenen physikalischen Eigenschaften von Molekülen, die sich durch empirische Versuche verifizieren lassen, kann die Geometrie des HOMOs nicht direkt ermittelt werden, wodurch die Auswahl der besten Methode zusätzlich erschwert wird.

Die semi-empirische Methode AM1 und die Density Functional Theory-Methode errechnen zwar ähnliche räumliche Strukturen, bei denen jeweils die vinyloge Gruppe C=C-C=O in einer Ebene und damit in Konjugation liegt. Die resultierenden HOMOs aber, die für die in dieser Arbeit vorgestellte Methode zur Abschätzung von Geruchsschwellen von zentraler Bedeutung sind, unterscheiden sich fundamental. Würden diese beiden Orbitale für die Geruchsschwellenabschätzung verwendet werden, würden sie einerseits im Fall von AM1 zu einer extrem hohen und andererseits bei DFT zu einer sehr niedrigen Geruchsschweleneinstufung führen. Weder das eine noch das andere Ergebnis wird in der Praxis beobachtet.

Die tatsächliche Geruchsschwelle lässt sich bei Verwendung der Ergebnisse der übrigen drei semi-empirischen Methoden deutlich praxisnaher bestimmen. MINDO/3,

MNDO und PM3 berechnen übereinstimmend die Drehung der Doppelbindung aus der Konjugation mit der Carbonylfunktion. Grund dafür ist die zur Carbonylfunktion α -ständige Methylfunktion. Abbildung 75 illustriert die sterischen Gegebenheiten:

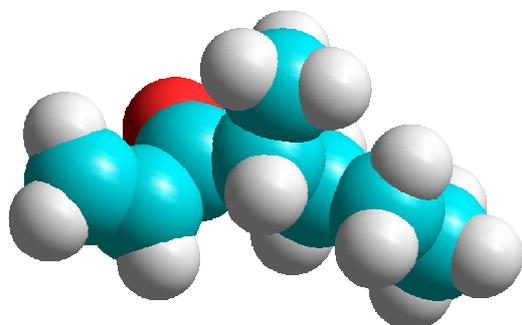


Abbildung 75: Kalottenmodell von 4-Methylhept-1-en-3-on (MNDO)

Ohne eine Verdrehung der Doppelbindungsfunktion würde es entweder zu einer sterischen Beeinträchtigung zwischen den Wasserstoffatomen an C_2 und C_4 oder zu Problemen zwischen der Methylverzweigung und dem Keto-Sauerstoffatom kommen. Dieses zunächst überraschende Ergebnis wird durch die Berechnung des unverzweigten 1-Octen-3-on bestätigt:

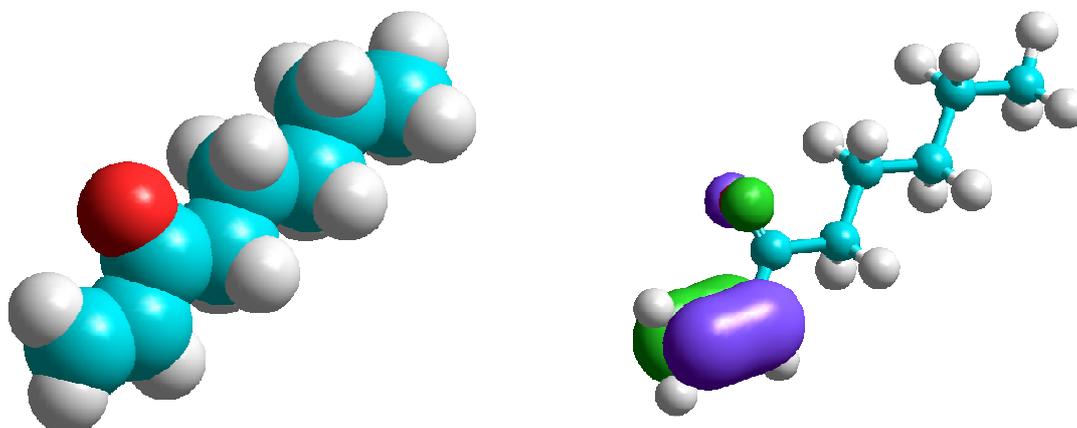


Abbildung 76: Kalottenmodell und HOMO von 1-Octen-3-on (MNDO)

Ohne die Methylverzweigung kann das Molekül eine durchgehend gestaffelte Konformation einnehmen. Dies führt dazu, dass die Doppelbindung und die Ketogruppe in einer Ebene und damit in Konjugation stehen können. Das HOMO ist daher komplett an der vinylogenen Gruppe lokalisiert. In die Formel zur Geruchsschwellenabschätzung eingesetzt, führt dieses Ergebnis zur Vorhersage

einer sehr niedrigen Geruchsschwelle, was durch die sensorische Prüfung in der Praxis bestätigt wird.

In der Praxis zeigte sich die MNDO-Methode als in der Regel ausreichend zuverlässige und zudem schnelle Methode zur Bestimmung der HOMO-Qualitäten der betrachteten Aromastoffe. Mit Hilfe der Betrachtung der HOMOs liessen sich auch die Beobachtungen erklären, dass die 5-Methyl-alk-2-in-4-one im Vergleich zu ihren homologen 5-Methyl-alk-2-en-4-onen teilweise wesentlich höhere Schwellen aufwiesen und dass für einige ihrer korrespondierenden Alkohole untypischerweise niedrigere Schwellenwerte.

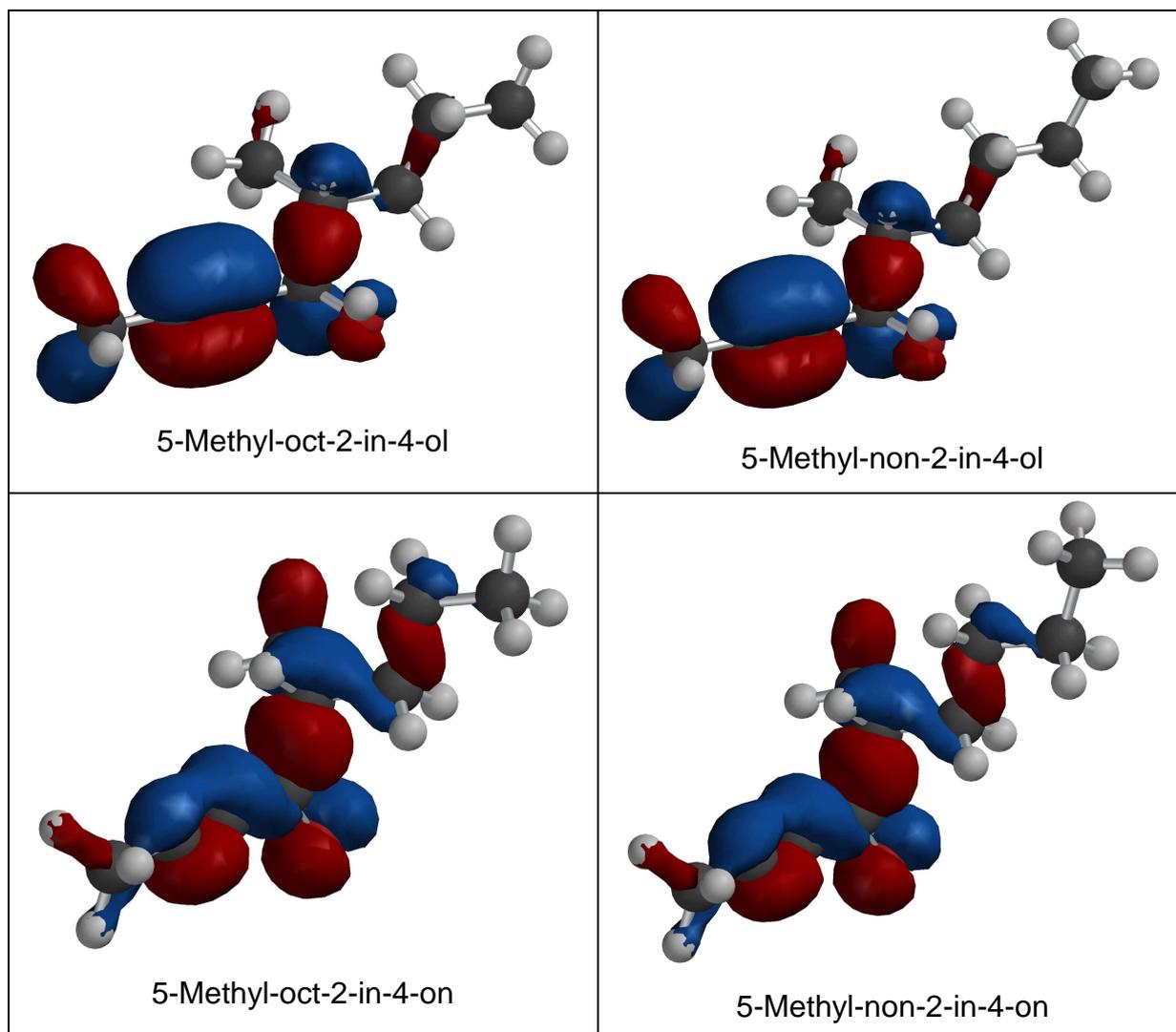


Abbildung 77: Vergleich der HOMO-Geometrien von 5-Methyl-alk-2-in-4-olen und 5-Methyl-alk-2-in-4-onen

Man erkennt in Abbildung 77 deutlich, dass beide Alkohole über eine stärker lokalisierte und sterisch besser zugängliche Elektronendichte als ihre korrespondierenden Ketone verfügen. Dies führt gemäß der vorliegenden Theorie zu einer besseren Überlappung mit dem angenommenen Zink-Ion im aktiven Zentrum des Geruchsrezeptors und somit zu einer insgesamt niedrigeren Geruchsschwelle. Auf diese Weise konnte anhand dieser Ergebnisse die bereits zuvor erläuterte Vermutung weiter gestützt werden, dass Zink - und damit die Bildung eines Metall-Ligand-Komplexes - eine zentrale Rolle für den primären Mechanismus des Geruchssinnes spielt.

2.14 Theorie über den Mechanismus des Geruchssinnes

Durch Auswertung der Entwicklungen der Geruchsschwellen und Geruchsqualitäten der homologen Reihen der verzweigten und unverzweigten Allylalkohole und Allylketone nach Synthese und sensorischer Bewertung sowie der dazu angestrebten theoretischen Berechnungen verschiedener Parameter und Moleküleigenschaften konnte eine neue Theorie des primären Schritts der olfaktorischen Wahrnehmung und dem Zusammenhang zwischen Struktur und Geruchsschwelle eines Aromastoffes formuliert werden.

Der Mechanismus der Geruchswahrnehmung beginnt zunächst unter sterischer und elektrostatischer Kontrolle mit dem Eindringen eines Aromastoffes in den Geruchsrezeptor. Dort findet eine grenzorbitalkontrollierte Bindung zwischen dem HOMO des Aromastoffes und einem im aktiven Zentrum koordinierten Zink-Atom statt. Dieses Prinzip wird für die drei Verbindungen 1-Octen-3-on, (E)2-Octen-4-on und 4-Methylhept-1-en-3-on in den folgenden Prinzipdarstellungen (s. Abbildung 78-Abbildung 80) illustriert:

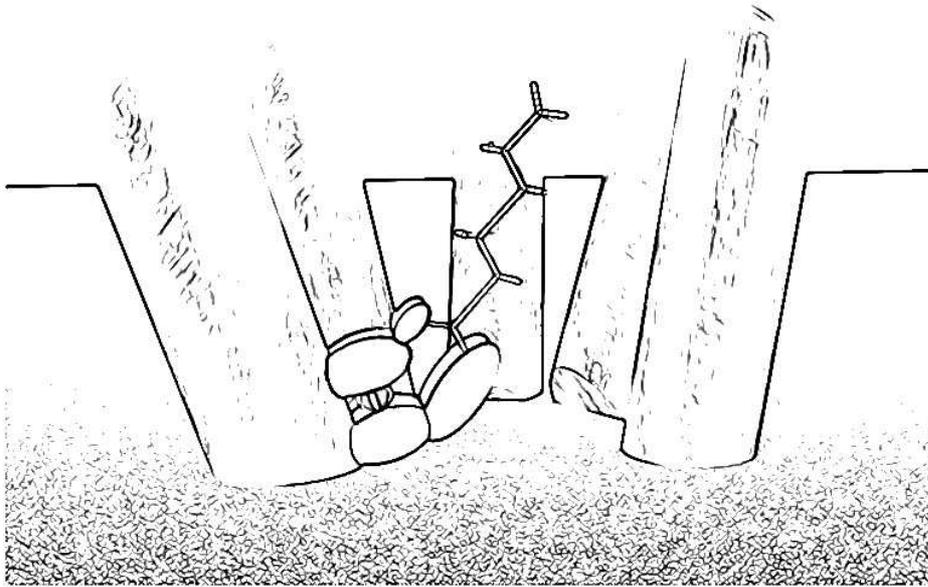


Abbildung 78: Schematische Darstellung der Bindung von 1-Octen-3-on an Zink im Geruchsrezeptor

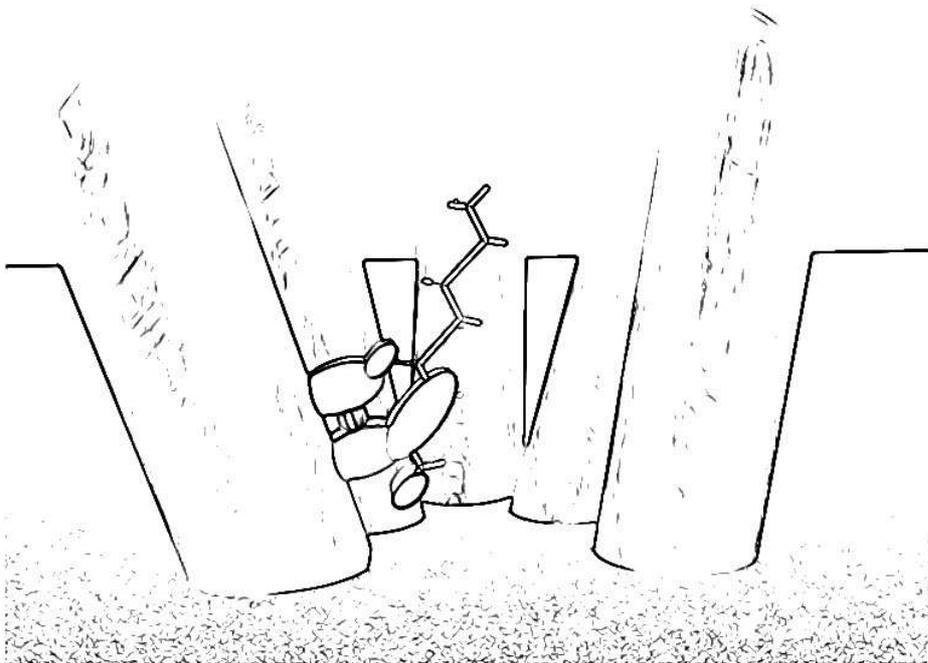


Abbildung 79: Schematische Darstellung der Bindung von (E)2-Octen-4-on an Zink im Geruchsrezeptor

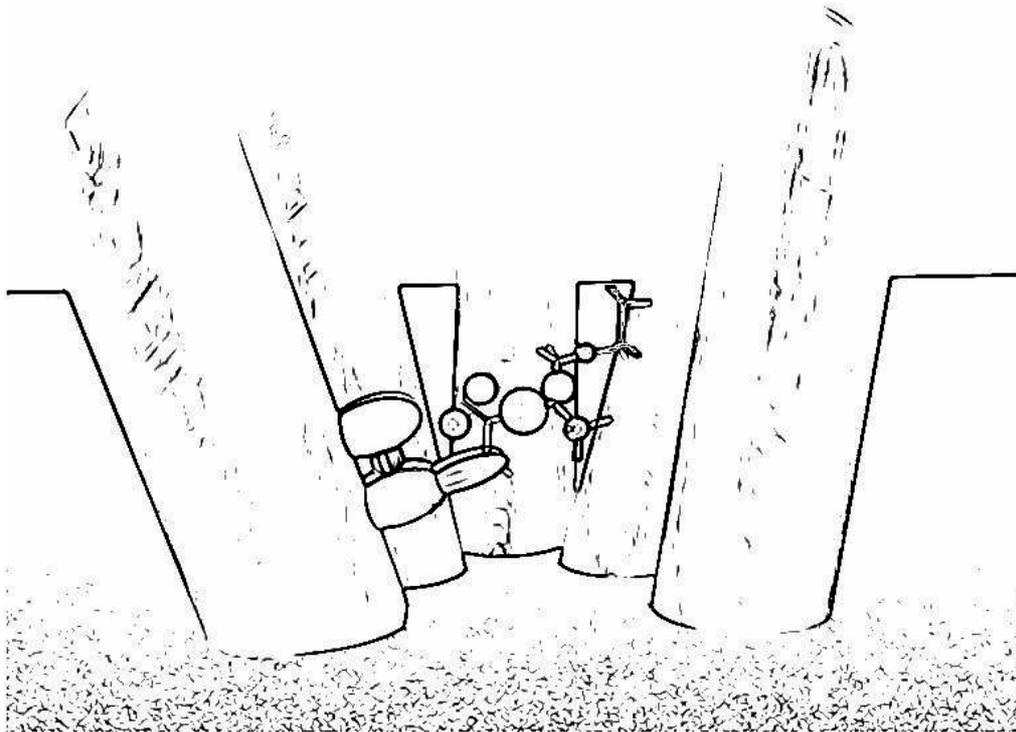


Abbildung 80: Schematische Darstellung der Bindung von 4-Methyl-hept-1-en-3-on an Zink im Geruchsrezeptor

Die resultierende Geruchsschwelle ergibt sich aus der Kombination der sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen. Je leichter ein Aromastoff aufgrund hoher Lipophilie und geringem sterischen Anspruch in den Rezeptor eindringen kann und je fester er im Rezeptor eine koordinative Komplexbindung an das dort lokalisierte Zinkatom ausbilden kann, umso niedriger ist seine Geruchsschwelle. Auf diese Weise ist die Beobachtung erklärbar, dass man bei gleichen Grenzorbtalgeometrien innerhalb einer homologen Reihe oft ein Minimum der Geruchsschwellen bei Verbindungen mit acht oder neun Kohlenstoffatomen findet. Dies findet seine Ursache in den beiden gegeneinander laufenden Moleküleigenschaften: Molekülgröße und Lipophilie. Die durch zunehmende Kohlenstoffanzahl steigende Molekülgröße geht mit höherer Lipophilie einher und erleichtert damit das Eindringen des Moleküls in den Rezeptor. Dies führt zu einer niedrigen Geruchsschwelle. Andererseits erschwert aber die zunehmende Molekülgröße aus sterischen Gründen das Eindringen und Ausrichten des Moleküls im Rezeptor, was wiederum zu einer steigenden Geruchsschwelle führt. Das Optimum dieser widerstrebenden Prinzipien - und somit ein Minimum der Geruchsschwelle - wird bei einer Gesamtkohlenstoffzahl zwischen acht und neun erreicht. Im aktiven Zentrum entscheidet dann die Fähigkeit

zur orbitalkontrollierten Komplexbildung über die endgültige Geruchsschwelle. Ist eine Überlappung der Orbitale von Zink und Ligand dort nicht möglich, besitzt das Molekül trotz der grundsätzlich erfüllten sterischen und elektronischen Voraussetzungen eine hohe Geruchsschwelle. Das geruchliche Potential einer unbekanntes Verbindung läßt sich demnach durch Berechnung seiner Grenzorbitale, seines Molekülvolumens und seines LogP-Wertes in gewissem Rahmen vorhersagen, sofern ein Molekülgewicht von etwa 200 g/mol nicht überschritten wird und keine sterisch anspruchsvollen Gruppen vorhanden sind. Die „Gestalt“ eines Aromastoffes spielt demnach durchaus eine wichtige Rolle, die sich aber andere Auswirkungen besitzt, als durch die sterischen Theorien bislang vermutet wird.

Aussagen über die zu erwartende Geruchsqualität sind dagegen derzeit nicht möglich. Als Theorie über den Mechanismus der biologischen Verschlüsselung des Geruchseindruckes in der Struktur eines Moleküls kann vermutet werden, dass sich dieser vermutlich aus einer Kombination von sterischen Effekten und den Schwingungsfrequenzen des Aromastoffs zusammensetzt. Da es sich bei allen biologischen Rezeptoren um Proteine handelt, die aus chiralen Aminosäuren aufgebaut sind, muss ein Aromastoff bestimmte sterische Voraussetzungen erfüllen, um in die Tasche des Rezeptors gelangen zu können. Hier findet in jedem Fall eine Vorauswahl der möglichen Bindungspartner durch die unterschiedlichen Rezeptortypen statt, die zunächst unabhängig von den Schwingungsfrequenzen des Aromastoffes ist. Da das olfaktorische System nur über eine begrenzte Anzahl verschiedener Rezeptortypen und damit über ein begrenztes Auflösungsvermögen verfügt, können sich so für manche Enantiomerenpaare, die im Idealfall eines unendlichen Auflösungsvermögens gleich riechen müssten, aus sterischen Gründen unterschiedliche Geruchseindrücke ergeben.

3 Experimenteller Teil

3.1 Chemikalien

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien werden von den angegebenen Quellen in der jeweils höchstmöglichen Reinheitsstufe bezogen.

3.1.1 Referenzaromastoffe

1-Octen-3-ol, Aldrich, Steinheim

1-Octen-3-on, Lancaster, Mühlheim

(E)2-Octen-4-on, Lancaster, Mühlheim

3.1.2 Reagenzien

Für den synthetischen und den analytischen Teil wurden die in Tabelle 47 aufgeführten Reagenzien verwendet. Alle verwendeten Aldehyde wurden vor Gebrauch frisch destilliert.

Tabelle 47: Kommerziell bezogene Chemikalien

Reagenz	Hersteller
(E)2-Butenal	Aldrich, Steinheim
(E)2-Heptenal	Aldrich, Steinheim
(E)2-Hexenal	Lancaster, Mühlheim
(E)2-Octenal	Aldrich, Steinheim
(E)2-Pentenal	Lancaster, Mühlheim
(E)2-Propenal	Aldrich, Steinheim
1-Heptin	Lancaster, Mühlheim
1-Hexin	Lancaster, Mühlheim
1-Nonin	Lancaster, Mühlheim

1-Octen-3-ol	Aldrich, Steinheim
1-Octen-3-on	Lancaster, Mühlheim
1-Octin	Lancaster, Mühlheim
1-Pentin	Lancaster, Mühlheim
2-Brombutan	Lancaster, Mühlheim
2-Bromheptan	Aldrich, Steinheim
2-Bromhexan	Aldrich, Steinheim
2-Bromnonan	Aldrich, Steinheim
2-Bromoctan	Aldrich, Steinheim
2-Brompentan	Aldrich, Steinheim
2-Brompropan	Fluka, Steinheim
2-Brompropan	Fluka, Steinheim
2-Butenal	Lancaster, Mühlheim
2-Iodobenzoesäure	Lancaster, Mühlheim
2-Propenal	Aldrich, Steinheim
Acetaldehyd	Fluka, Neu-Ulm
Ammoniumchlorid	Merck, Darmstadt
Butyl-Magnesiumbromid	Aldrich, Steinheim
Chinolin	Aldrich, Steinheim
Dess-Martin-Periodinane	Lancaster, Mühlheim
Dichlormethan	Merck, Darmstadt
Diethylether	Merck, Darmstadt
Diethylether (wasserfrei)	Merck, Darmstadt
Essigsäure	Aldrich, Steinheim
Ethanol	Merck, Darmstadt
Ethenyl-Magnesiumbromid	Aldrich, Steinheim
Ethynylmagnesiumbromid	Fluka, Steinheim
Ethyl-Magnesiumbromid	Aldrich, Steinheim
Hexanal	Aldrich, Steinheim
Kieselgel, z.A. für die Flash- Chromatographie	J.T.Baker, Deventer, Holland
Lindlar-Katalysator (Pd, CaCO ₃ , Pb)	Merck, Darmstadt
Magnesium	Aldrich, Steinheim
Methanol	Merck, Darmstadt

Methyl-Magnesiumbromid	Aldrich, Steinheim
Natrium	Fluka, Steinheim
Natriumchlorid	Merck, Darmstadt
Natriumhydrogencarbonat	Merck, Darmstadt
Natriumhydrogensulfit	Merck, Darmstadt
Natriumsulfat, wasserfrei	Merck, Darmstadt
Paraformaldehyd	Lancaster, Mühlheim
Pentan	Merck, Darmstadt
Pentanal	Lancaster, Mühlheim
Pentyl-Magnesiumbromid	Aldrich, Steinheim
Kaliumperoxomonosulfat (Oxon)	Acros, New Jersey, USA
Propanal	Lancaster, Mühlheim
Propinyl-Magnesiumbromid	Aldrich, Steinheim
Propyl-Magnesiumbromid	Aldrich, Steinheim
p-Touloisulfonsäure*H ₂ O	Lancaster, Mühlheim
Quarzsand für die Flash-Chromatographie	Macherey-Nagel, Düren
Salzsäure, 37%	Merck, Darmstadt
Seesand, gereinigt	Merck, Darmstadt
Silanisierte Glasfaserwatte	Macherey-Nagel, Düren
Stickstoff, 5.0	Messer Griesheim, Olching
Stickstoff, flüssig	Linde, München
Toluol	Merck, Darmstadt
Vinylmagnesiumbromid	Fluka, Steinheim
Essigsäureanhydrid	Lancaster, Mühlheim
Wasserstoff, 5.0	Messer Griesheim, Olching

3.2 Synthesen

3.2.1 Absolutieren von Diethylether

Zur Absolutierung von Diethylether lässt man diesen mehrere Stunden über Calciumchlorid stehen, filtriert ab und presst Natriumdraht ein. Anschließend wird 2 Stunden am Rückfluß gekocht und der trockene Diethylether abdestilliert.

3.2.2 Darstellung von Dess-Martin-Periodinan

Das relativ teure und während dieser Arbeit intensiv verwendete Dess-Martin-Periodinan lässt sich problemlos in größeren Mengen aus vergleichsweise günstigen Edukten in zwei einfachen Stufen synthetisieren^{80,81}. Die Synthese erfolgt gemäß dem allgemeinen Schema:

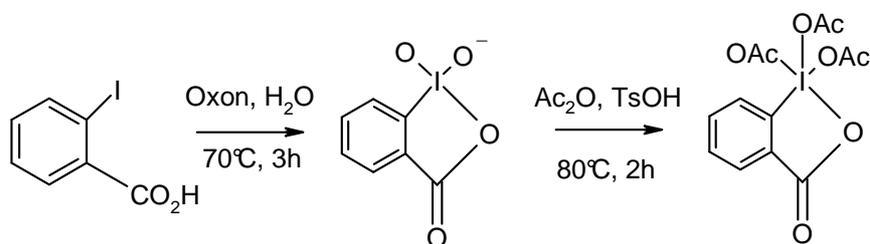


Abbildung 81: Syntheschema zur Darstellung von Dess-Martin-Periodinane

3.2.2.1 Darstellung von 1-Hydroxy-1,2-benziodoxol-3(1H)-one-1-oxid

0,02 mol (5,0 g) 2-Iodobenzoesäure werden zusammen mit 0,03 mol (18,1 g) Kaliumperoxomonosulfat in 150 mL H₂O auf 70-73°C erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Mischung wechselt dabei morphologisch vom anfänglichen dickflüssigen Brei zu einer fein verteilten, leicht rührbaren Suspension. Die Suspension wird dann auf 5°C gekühlt und 90 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt. Anschließend filtriert man durch eine Glasfritte (Größe 3), wäscht

sechsmal mit jeweils 20 mL H₂O und anschließend zweimal mit 20 mL Aceton. Die weißen Kristalle werden bei Raumtemperatur getrocknet und gewogen. Man erhält 1-Hydroxy-1,2-benziodoxol-3(1H)-one-1-oxid in Reinheiten über 95%. Die Identifizierung erfolgt durch die Bestimmung des Schmelzpunkts von 233°C (lit. 232-233°C).

3.2.2.2 Darstellung von 1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1H)-on

10 g 1-Hydroxy-1,2-benziodoxol-3(1H)-one-1-oxid werden in einem Rundkolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr mit 50 mL Essigsäureanhydrid und 0,1 g p-Toulolsulfonsäure*H₂O versetzt und 2 Stunden unter Rühren auf 80°C erhitzt. Anschließend wird der Kolben im Eisbad gekühlt und die kalte Mischung durch eine Glasfritte (Größe 3) filtriert. Das Filtrat wird 5 Mal mit jeweils 10 mL wasserfreiem Diethylether gewaschen, die weißen Kristalle schnell in eine verschließbare, mit Argon gespülte Glasflasche überführt und im Gefrierschrank bei -20°C gelagert. Der Schmelzpunkt des 1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1H)-ons (Dess-Martin-Periodinan) beträgt 134°C.

3.2.3 Synthese der unverzweigten (E)-Allylalkohole

Die Synthese der unverzweigten (E)-Allylalkohole erfolgte nach folgendem Schema:

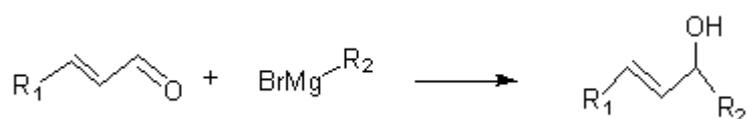


Abbildung 82: Syntheschema der unverzweigten (E)-Allylalkohole

Zur Darstellung der (E)-Alkenole werden 0,025 mol der entsprechende Grignard-Verbindung⁸² in 15 mL absolutem, wasserfreiem Diethylether gelöst. Unter Rühren tropft man langsam 0,02 mol frisch destillierte Carbonyl-Verbindung in 15 mL absolutem, wasserfreiem Diethylether zu. Anschließend wird 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges Grignard-Reagenz durch Zugabe von 10 g zerstoßenem Eis hydrolysiert. Man tropft so viel gesättigte

Ammoniumchlorid-Lösung zu, dass sich der gebildete Niederschlag gerade löst. Die etherische Schicht wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Portionen von jeweils 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden nacheinander mit gesättigter Natriumhydrogensulfit-Lösung, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Der gewaschene Extrakt wird einige Stunden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Produktreinheit wird am Gaschromatographen überprüft. Es wurden auf diese Weise die in Tabelle 48 aufgeführten Verbindungen hergestellt:

Tabelle 48: Synthese der unverzweigten homologen (E)-Allylalkohole

Edukt 1	Einwaage [g]	Edukt 2	Einwaage [g]	Produkt	Ausbeute [g]	% d. Th.
Methyl- Magnesiumbromid	5,10	(E)2-Butenal	2,00	Pent-(E)2-en-4-ol	1,77	72
Methyl- Magnesiumbromid	4,25	(E)2-Pentenal	2,00	Hex-(E)2-en-4-ol	1,69	71
Ethyl-Magnesiumbromid	5,70	(E)2-Butenal	2,00	Hex-(E)3-en-5-ol	1,94	68
Propyl- Magnesiumbromid	6,30	(E)2-Butenal	2,00	Hept-(E)2-en-4-ol	2,61	80
Ethyl-Magnesiumbromid	4,75	(E)2-Pentenal	2,00	Hept-(E)3-en-5-ol	2,04	75
Methyl- Magnesiumbromid	3,64	(E)2-Hexenal	2,00	Hept-(E)4-en-6-ol	1,74	75
Butyl-Magnesiumbromid	6,44	(E)2-Butenal	2,24	Oct-(E)2-en-4-ol	2,42	59
Propyl- Magnesiumbromid	5,88	(E)2-Pentenal	2,69	Oct-(E)3-en-5-ol	2,42	59
Ethyl-Magnesiumbromid	2,66	(E)2-Hexenal	1,57	Oct-(E)4-en-6-ol	1,66	81
Methyl- Magnesiumbromid	2,38	(E)2-Heptenal	1,79	Oct-(E)5-en-7-ol	1,29	63
Ethenyl- Magnesiumbromid	3,93	Hexanal	2,00	1-Octen-3-ol	2,10	82
Heptenyl- Magnesiumbromid	20,10	Methanal	2,00	(E)2-Octen-1-ol	7,04	55
Pentyl-Magnesiumbromid	7,00	(E)2-Butenal	2,00	Non-(E)2-en-4-ol	2,76	68
Butyl-Magnesiumbromid	6,44	(E)2-Pentenal	2,00	Non-(E)3-en-5-ol	2,50	74
Propyl- Magnesiumbromid	5,88	(E)2-Hexenal	2,00	Non-(E)4-en-6-ol	2,14	74
Ethyl-Magnesiumbromid	5,32	(E)2-Heptenal	2,00	Non-(E)5-en-7-ol	2,03	80
Methyl- Magnesiumbromid	4,76	(E)2-Octenal	2,00	Non-(E)6-en-8-ol	1,83	81
Hexyl-Magnesiumbromid	7,56	(E)2-Butenal	2,00	Dec-(E)2-en-4-ol	3,03	68

Pentyl-Magnesiumbromid	7,00	(E)2-Pentenal	2,00	Dec-(E)3-en-5-ol	2,75	74
Butyl-Magnesiumbromid	6,44	(E)2-Hexenal	2,00	Dec-(E)4-en-6-ol	2,23	70
Propyl-Magnesiumbromid	5,88	(E)2-Heptenal	2,00	Dec-(E)5-en-7-ol	2,23	80
Ethyl-Magnesiumbromid	5,32	(E)2-Octenal	2,00	Dec-(E)6-en-8-ol	1,86	75
Methyl-Magnesiumbromid	4,72	(E)2-Nonenal	2,00	Dec-(E)7-en-9-ol	1,67	75
Heptyl-Magnesiumbromid	8,12	(E)2-Butenal	2,00	Undec-(E)2-en-4-ol	3,30	68
Hexyl-Magnesiumbromid	7,56	(E)2-Pentenal	2,00	Undec-(E)3-en-5-ol	2,71	67
Pentyl-Magnesiumbromid	7,00	(E)2-Hexenal	2,00	Undec-(E)4-en-6-ol	2,60	75
Butyl-Magnesiumbromid	6,44	(E)2-Heptenal	2,00	Undec-(E)5-en-7-ol	2,49	82
Propyl-Magnesiumbromid	5,88	(E)2-Octenal	2,00	Undec-(E)6-en-8-ol	1,89	70
Ethyl-Magnesiumbromid	5,32	(E)2-Nonenal	2,00	Undec-(E)7-en-9-ol	1,58	65
Methyl-Magnesiumbromid	4,72	(E)2-Decenal	2,00	Undec-(E)8-en-10-ol	1,44	65
Octyl-Magnesiumbromid	8,68	(E)2-Butenal	2,00	Dodec-(E)2-en-4-ol	3,15	60
Heptyl-Magnesiumbromid	8,12	(E)2-Pentenal	2,00	Dodec-(E)3-en-5-ol	2,72	62
Hexyl-Magnesiumbromid	7,56	(E)2-Hexenal	2,00	Dodec-(E)4-en-6-ol	2,82	75
Pentyl-Magnesiumbromid	7,00	(E)2-Heptenal	2,00	Dodec-(E)5-en-7-ol	2,30	70
Butyl-Magnesiumbromid	6,44	(E)2-Octenal	2,00	Dodec-(E)6-en-8-ol	1,99	68
Propyl-Magnesiumbromid	5,88	(E)2-Nonenal	2,00	Dodec-(E)7-en-9-ol	1,58	60
Ethyl-Magnesiumbromid	5,32	(E)2-Decenal	2,00	Dodec-(E)8-en-10-ol	1,67	70
Methyl-Magnesiumbromid	4,72	(E)2-Undecenal	2,00	Dodec-(E)9-en-11-ol	1,42	65

3.2.4 Synthese der verzweigten und unverzweigten Alkinole

Die Synthese der verzweigten und unverzweigten Alkinole erfolgte nach folgendem Schema:

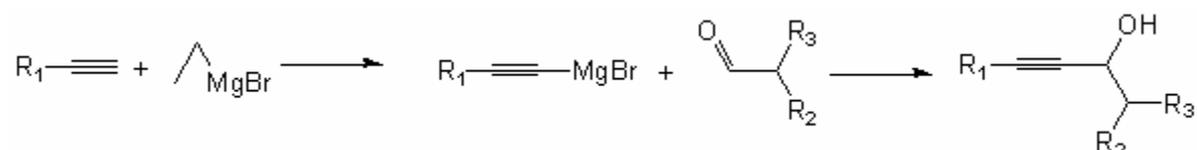


Abbildung 83: Syntheschema zur Darstellung der methylverzweigten und unverzweigten Alkinole

Zur Darstellung der Alkinole⁸³ wird ein trockener Dreihalskolben mit Rührer, Druckausgleichszutropftrichter, einem Aceton/Trockeneiskühler sowie einem Gaseinleitungsrohr mit trockenem Stickstoff gespült. Man gibt 0,025 mol Ethylmagnesiumbromid in 20 mL Diethylether zu und tropft 0,05 mol des Alkins langsam in das Reaktionsgefäß zu. Je nach Flüchtigkeit des eingesetzten Alkins muss dieses vorher im Aceton/Trockeneiskühler vorkondensiert werden. Nach beendeter Zugabe wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Kühlung der folgenden Reaktion wird das Reaktionsgefäß mit einem Eisbad gekühlt. Unter kräftigem Rühren wird jetzt 0,025 mol des frisch destillierten Aldehyds in 50 mL Diethylether innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Der Aceton/Trockeneiskühler wird durch einen Wasserkühler ersetzt und das ganze Gemisch 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Im Anschluß gibt man so viel einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung zu, dass sich der gebildete Niederschlag gerade auflöst. Die wässrige Phase wird zweimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt im Vakuum abdestilliert. Man erhält ein Alkinol, das durch stereoselektive Hydrierung mit Lindlar-Katalysator weiter zum (Z)-Alkenol umgesetzt werden kann. Es wurden auf diese Weise die in Tabelle 49 aufgeführten Verbindungen hergestellt:

Tabelle 49: Synthese der verzweigten und unverzweigten Alkinole

Edukt 1	Einwaage [g]	Edukt 2	Einwaage [g]	Produkt	Ausbeute [g]	% d. Th.
Ethynyl-Magnesiumbromid	3,87	Hexanal	2,00	1-Octin-3-ol	1,89	75
Propinyl-Magnesiumbromid	3,58	Pentanal	1,72	Oct-2-in-4-ol	1,76	70
Pentynyl-Magnesiumbromid	18,81	Propanal	14,50	Oct-4-in-6-ol	5,29	42
Hexinyl-Magnesiumbromid	20,35	Ethanal	22,00	Oct-5-in-7-ol	6,55	52
Heptinyl-Magnesiumbromid	21,89	Paraformaldehyd	15,00	Oct-2-in-1-ol	6,55	52
Propinyl-Magnesiumbromid	5,96	2-Methylpropanal	2,00	5-Methyl-hex-2-in-4-ol	2,64	85
Propinyl-Magnesiumbromid	4,99	2-Methylbutanal	2,00	5-Methyl-hept-2-in-4-ol	2,34	80
Propinyl-Magnesiumbromid	4,99	2-Methylbutanal	2,00	5-Methyl-oct-2-in-4-ol	3,71	76
Propinyl-Magnesiumbromid	3,76	2-Methylhexanal	2,00	5-Methyl-non-2-in-4-ol	3,28	81
Propinyl-Magnesiumbromid	3,35	2-Methylheptanal	2,00	5-Methyl-dec-2-in-4-ol	1,84	70

3.2.5 Darstellung der methylverzweigten (E)-Allylalkohole

Die Darstellung der methylverzweigten (E)-Allylalkohole erfolgte nach diesem Schema:

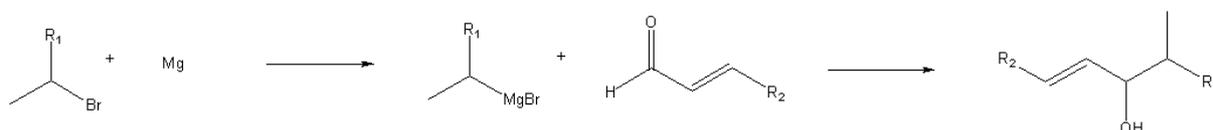


Abbildung 84: Syntheschema zur Darstellung der methylverzweigten (E)-Allylalkohole

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Septum und einem Rückflußkühler, der mit einem Calciumchloridrohr versehen ist, werden Magnesiumspäne mit 50 mL abs. Diethylether übergossen und unter Rühren mit ein paar Tropfen des 2-Alkylbromids versetzt. Sollte die Reaktion nicht anspringen, was sich durch eine helle Trübung und Erwärmung des Ethers bemerkbar macht, wird gelinde erwärmt. Nach dem Anspringen der Reaktion wird die restliche Menge des 2-Alkylbromids, in 30 mL abs. Diethylether gelöst, langsam zugetropft. Nach beendetem Zutropfen kocht man noch ca. 30 Minuten am Rückfluß, bis sich praktisch alles Magnesium gelöst hat. In die Grignard-Reagens-Lösung tropft man vorsichtig in abs. Diethylether gelösten, vor

Gebrauch frisch destillierten Aldehyd zu und kocht anschließend 2 Stunden am Rückfluß.

Das Reaktionsgemisch wird mit Hilfe eines Eisbades gekühlt und das Magnesiumalkoholat durch Zutropfen von Wasser hydrolytisch gespalten. Man tropft so lange halbkonzentrierte Salzsäure zu, bis sich der entstandene Niederschlag gerade gelöst hat. Im Schütteltrichter trennt man die wässrige von der organischen Phase, schüttelt noch zweimal mit Diethylether aus und wäscht die vereinigten organischen Phasen sukzessive mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und gesättigter NaCl -Lösung.

Die etherische Lösung wird mit NaSO_4 getrocknet, abfiltriert und der Ether abgezogen. Man erhält den Allylalkohol durch Destillation und anschließende Aufreinigung über Kieselgel. Es wurden auf diese Weise die in Tabelle 50 aufgeführten Verbindungen hergestellt:

Tabelle 50: Synthese der methylverzweigten (E)-Allylalkohole

Edukt 1	Einwaage	Edukt 2	Einwaage	Produkt	Ausbeute	% d. Th.
	[g]		[g]		[g]	
2-Brompropan	4,39	2-Propenal	2,00	4-Methyl-1-penten-3-ol	2,25	63
2-Brombutan	7,34	2-Propenal	2,00	4-Methyl-1-hexen-3-ol	2,77	68
2-Brompentan	8,09	2-Propenal	2,00	4-Methyl-1-hepen-3-ol	4,87	71
2-Bromhexan	8,84	2-Propenal	2,00	4-Methyl-1-octen-3-ol	5,33	70
2-Bromheptanal	9,59	2-Propenal	2,00	4-Methyl-1-nonen-3-ol	3,90	70
2-Bromoctan	10,34	2-Propenal	2,00	4-Methyl-1-decen-3-ol	4,37	72
2-Bromnonan	11,09	2-Propenal	2,00	4-Methyl-1-undecen-3-ol	4,40	67
2-Brompropan	5,27	(E)2-Butenal	2,00	5-Methyl-(E)2-hexen-4-ol	2,02	62
2-Brombutan	5,87	(E)2-Butenal	2,00	5-Methyl-(E)2-hepten-4-ol	4,11	75
2-Brompentan	6,47	(E)2-Butenal	2,00	5-Methyl-(E)2-octen-4-ol	4,20	69
2-Bromhexan	7,07	(E)2-Butenal	2,00	5-Methyl-(E)2-nonen-4-ol	3,03	68
2-Bromheptan	7,67	(E)2-Butenal	2,00	5-Methyl-(E)2-decen-4-ol	3,40	70
2-Bromoctan	8,27	(E)2-Butenal	2,00	5-Methyl-(E)2-undecen-4-ol	3,94	75

3.2.6 Stereoselektive (Z)-Hydrierung mit Lindlar-Katalysator

Die stereoselektive (Z)-Hydrierung der acetylenischen Verbindungen erfolgte nach folgendem allgemeinen Schema:

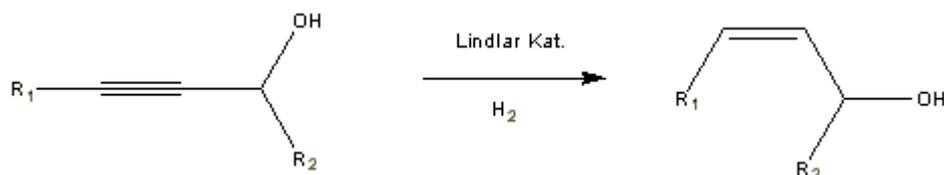


Abbildung 85: Syntheschema zur stereoselektiven (Z)-Hydrierung

Durch katalytische Hydrierung von acetylenischen Bindungen mit Lindlar-Katalysator⁸⁴ gewinnt man unter Erhalt von olefinischen Doppelbindungen die entsprechenden (Z)-Alkene. Dieser Schritt wurde in Anlehnung an die Vorschrift zur Semihydrierung von Acetylenen nach Rajaram⁸⁵ durchgeführt.

Zu einer Lösung von 1 g des Alkins in 30 mL Pentan gibt man etwa 50-100 μ l Chinolin sowie ca. 50 mg Lindlar-Katalysator. Die Suspension wird in eine druckfeste Hydrierungsapparatur gegeben, dreimal mit Wasserstoff gespült und das Alkin anschließend bei 3 bar Druck hydriert. Das Fortschreiten der Reaktion wird durch regelmäßige Probenentnahme und Kontrolle am Gaschromatographen überprüft.

Nach dem Ende der Reaktion wird die Suspension abfiltriert, nacheinander mit 1n HCl-Lösung zur Entfernung des Chinolins, gesättigter Na₂CO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Der organische Überstand wird dann über Natriumsulfat getrocknet. Das Natriumsulfat wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das Produkt destillativ aufgereinigt. Es wurden auf diese Weise die in Tabelle 51 aufgeführten Verbindungen hergestellt.

Tabelle 51: Synthese der verzweigten und unverzweigten (Z)-Allylalkohole

Edukt 1	Einwaage [g]	Edukt 2	Einwaage [g]	Produkt	Ausbeute [g]	% d. Th.
Oct-2-in-4-ol	0,80	Wasserstoff	0,01	(Z)2-Octen-4-ol	0,50	62
Oct-4-in-6-ol	0,80	Wasserstoff	0,01	(Z)4-Octen-3-ol	0,50	66
Oct-5-in-7-ol	0,80	Wasserstoff	0,01	(Z)3-Octen-2-ol	0,50	71
Oct-2-in-1-ol	0,80	Wasserstoff	0,01	(Z)2-Octen-1-ol	0,50	65
5-Methylhex-2-in-4-ol	1,00	Wasserstoff	0,02	5-Methyl-(Z)2-hexen-4-ol	0,90	88
5-Methylhept-2-in-4-ol	1,00	Wasserstoff	0,02	5-Methyl-(Z)2-hepten-4-ol	0,81	80
5-Methyloct-2-in-4-ol	1,00	Wasserstoff	0,01	5-Methyl-(Z)2-octen-4-ol	0,76	75
5-Methylnon-2-in-4-ol	1,00	Wasserstoff	0,01	5-Methyl-(Z)2-nonen-4-ol	0,76	75
5-Methyldec-2-in-4-ol	1,00	Wasserstoff	0,01	5-Methyl-(Z)2-decen-4-ol	0,71	70

3.2.7 Oxidationen mit Dess-Martin-Periodinane

Sowohl die methylverzweigten als auch die unverzweigten Verbindungen wurden mit Hilfe von Dess-Martin-Periodinane nach den folgenden Schemata in ihre korrespondierenden Ketoverbindungen umgewandelt:



Abbildung 86: Syntheschema zur Darstellung der unverzweigten Allylketone

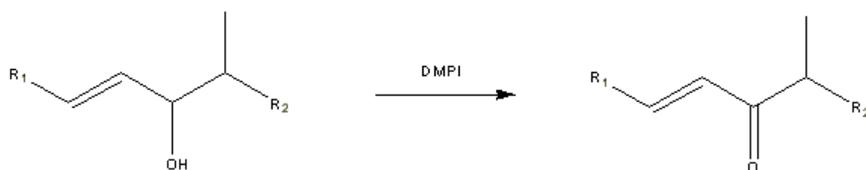


Abbildung 87: Syntheschema zur Darstellung der verzweigten Allylketone

1,5 mmol Dess-Martin-Periodinane⁸⁶ werden in 50 mL Dichlormethan suspendiert. Man tropft unter Rühren langsam 1 mmol des entsprechenden Allylalkohols hinzu. Die Mischung wird bei Raumtemperatur für ca. 4 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in einem möglichst geringen Volumen kalten Pentans aufgenommen.

Dabei fallen eventuell im Produkt gelöstes Dess-Martin-Periodinane und 2-Iodobenzoesäure aus und können quantitativ durch Filtration über 10 cm³ in Pentan aufgeschlämmtes Kieselgel abgetrennt werden. Das Pentan wird mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und abdestilliert. Man erhält das Produkt in Ausbeuten über 50% der Theorie. Es wurden auf diese Weise die in Tabelle 52 aufgeführten Verbindungen hergestellt:

Tabelle 52: Oxidationen mit Dess-Martin-Periodinane

Edukt 1	Einwaage [g]	Edukt 2	Einwaage [g]	Produkt	Ausbeute [g]	% d. Th.
Pent-(E)2-en-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,74	Pent-(E)2-en-4-on	0,07	69
Hex-(E)2-en-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,64	Hex-(E)2-en-4-on	0,07	68
Hex-(E)3-en-5-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,64	Hex-(E)3-en-5-on	0,06	59
Hept-(E)2-en-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,56	Hept-(E)2-en-4-on	0,07	69
Hept-(E)3-en-5-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,56	Hept-(E)3-en-5-on	0,07	70
Hept-(E)4-en-6-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,56	Hept-(E)4-en-6-on	0,06	59
Oct-(E)2-en-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	Oct-(E)2-en-4-on	0,08	77
Oct-(E)3-en-5-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	Oct-(E)3-en-5-on	0,07	72
Oct-(E)4-en-6-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	Oct-(E)4-en-6-on	0,08	80
Oct-(E)5-en-7-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	Oct-(E)5-en-7-on	0,08	81
1-Octen-3-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	1-Octen-3-on	0,08	85
(Z)2-Octen-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	(Z)2-Octen-4-on	0,08	77
(Z)4-Octen-3-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	(Z)4-Octen-3-on	0,07	72
(Z)3-Octen-2-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	(Z)3-Octen-2-on	0,07	72
(Z)2-Octenol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	(Z)2-Octenal	0,07	68
(E)2-Octenol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	(E)2-Octenal	0,06	66
Non-(E)2-en-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,45	Non-(E)2-en-4-on	0,06	56
Non-(E)3-en-5-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,45	Non-(E)3-en-5-on	0,05	49

Non-(E)4-en-6-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,45	Non-(E)4-en-6-on	0,06	58
Non-(E)5-en-7-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,45	Non-(E)5-en-7-on	0,06	61
Non-(E)6-en-8-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,45	Non-(E)6-en-8-on	0,05	55
Dec-(E)2-en-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,41	Dec-(E)2-en-4-on	0,05	51
Dec-(E)3-en-5-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,41	Dec-(E)3-en-5-on	0,05	50
Dec-(E)4-en-6-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,41	Dec-(E)4-en-6-on	0,06	62
Dec-(E)5-en-7-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,41	Dec-(E)5-en-7-on	0,06	63
Dec-(E)6-en-8-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,41	Dec-(E)6-en-8-on	0,05	55
Dec-(E)7-en-9-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,41	Dec-(E)7-en-9-on	0,07	68
Undec-(E)2-en-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,37	Undec-(E)2-en-4-on	0,05	55
Undec-(E)3-en-5-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,37	Undec-(E)3-en-5-on	0,06	60
Undec-(E)4-en-6-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,37	Undec-(E)4-en-6-on	0,06	59
Undec-(E)5-en-7-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,37	Undec-(E)5-en-7-on	0,06	60
Undec-(E)6-en-8-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,37	Undec-(E)6-en-8-on	0,06	62
Undec-(E)7-en-9-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,37	Undec-(E)7-en-9-on	0,06	60
Undec-(E)8-en-10-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,37	Undec-(E)8-en-10-on	0,05	50
Dodec-(E)2-en-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,35	Dodec-(E)2-en-4-on	0,06	62
Dodec-(E)3-en-5-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,35	Dodec-(E)3-en-5-on	0,06	60
Dodec-(E)4-en-6-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,35	Dodec-(E)4-en-6-on	0,07	70
Dodec-(E)5-en-7-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,35	Dodec-(E)5-en-7-on	0,07	75
Dodec-(E)6-en-8-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,35	Dodec-(E)6-en-8-on	0,06	65
Dodec-(E)7-en-9-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,35	Dodec-(E)7-en-9-on	0,07	70
Dodec-(E)8-en-10-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,35	Dodec-(E)8-en-10-on	0,06	60
Dodec-(E)9-en-11-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,35	Dodec-(E)9-en-11-on	0,06	60
1-Octin-3-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	1-Octin-3-on	0,09	91

5-Methyl-(E)2-hexen-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,56	5-Methyl-(E)2-hexen-4-on	0,05	49
5-Methyl-(Z)2-hexen-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,56	5-Methyl-(Z)2-hexen-4-on	0,05	54
4-Methyl-1-hepten-3-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	4-Methyl-1-hepten-3-on	0,05	53
5-Methyl-(E)2-hepten-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	5-Methyl-(E)2-hepten-4-on	0,05	50
5-Methyl-(Z)2-hepten-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	5-Methyl-(Z)2-hepten-4-on	0,07	74
4-Methyl-1-octen-3-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,45	4-Methyl-1-octen-3-on	0,06	59
5-Methyl-(E)2-octen-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,45	5-Methyl-(E)2-octen-4-on	0,05	52
5-Methyl-(Z)2-octen-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,45	5-Methyl-(Z)2-octen-4-on	0,06	65
4-Methyl-1-nonen-3-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,41	4-Methyl-1-nonen-3-on	0,06	60
5-Methyl-(E)2-nonen-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,41	5-Methyl-(E)2-nonen-4-on	0,06	65
5-Methyl-(Z)2-nonen-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,41	5-Methyl-(Z)2-nonen-4-on	0,06	65
4-Methyl-1-decen-3-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,37	4-Methyl-1-decen-3-on	0,05	52
5-Methyl-(E)2-decen-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,37	5-Methyl-(E)2-decen-4-on	0,05	53
5-Methyl-(Z)2-decen-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,37	5-Methyl-(Z)2-decen-4-on	0,06	65
4-Methyl-1-undecen-3-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,35	4-Methyl-1-undecen-3-on	0,05	55
5-Methyl-(E)2-undecen-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,35	5-Methyl-(E)2-undecen-4-on	0,06	65
5-Methyl-hex-2-in-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,57	5-Methyl-hex-2-in-4-on	0,06	66
5-Methyl-hept-2-in-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,50	5-Methyl-hept-2-in-4-on	0,08	77
5-Methyl-oct-2-in-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,45	5-Methyl-oct-2-in-4-on	0,08	79
5-Methyl-non-2-in-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,41	5-Methyl-non-2-in-4-on	0,06	61
5-Methyl-dec-2-in-4-ol	0,10	Dess-Martin-Periodinane	0,38	5-Methyl-dec-2-in-4-on	0,06	60

3.3 Chromatographische Methoden

3.3.1 Kapillargaschromatographische Olfaktometrie

Die gereinigten Produkte werden durch Kapillargaschromatographie auf ihre Reinheit überprüft. Durch Teilung des Gasstromes mittels eines Splitters am Säulenende im Verhältnis 1:1 wird die Probe sowohl mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) erfasst, wodurch eine Bestimmung des linearen Retentionsindex (RI-Wert) nach Dool und Kratz möglich ist, als auch am Sniffing-Port abgerochen.

3.3.2 Aromaverdünnungsanalyse (AVA)

Zur Durchführung einer Verdünnungsanalyse bei der HRGC/Olfactometrie wird das Ausgangsvolumen fortlaufend um die Hälfte reduziert, bis am Sniffing-Port kein Aromastoff mehr wahrnehmbar ist. Der FD-Faktor lässt sich durch folgende Formel ermitteln:

$$FD = v_0 / v_i$$

mit:

FD: FD-Faktor (flavour dilution factor)

v_0 : Ausgangsgasvolumen

v_i : Gasvolumen, in dem der Aromastoff noch wahrgenommen werden konnte

3.3.3 Bestimmung der Retentionsindizes

Die Position einer Verbindung im Gaschromatogramm wird durch ihren linearen Retentionsindex⁶⁸ bestimmt. Durch Cochromatographie der Substanz mit einer homologen Reihe von n-Alkanen (C₆-C₁₈ für DB-5 Säulen; C₆-C₂₆ für DB-FFAP Säulen; jeweils 0,05% in Pentan) kann der Retentionsindex (RI-Wert) nach folgender Formel berechnet werden:

$$RI = 100 * \left(N + \frac{RT_v - RT_n}{RT_{n+1} - RT_n} \right)$$

Gleichung 2: Berechnung linearer Retentionsindizes

RI: linearer Retentionsindex

RT_v: Retentionsindex der Verbindung

RT_n: Retentionszeit des vor der Verbindung eluierenden Alkans

RT_{n+1}: Retentionszeit des nach der Verbindung eluierenden Alkans

N: Anzahl der Kohlenstoffatome des Alkans n

3.4 Chromatographische Bedingungen

3.4.1 Kapillargaschromatographie (HRGC)

Die gaschromatographisch-olfaktorischen Untersuchungen der synthetisierten Aromastoffe sowie die Bestimmungen durch HRGC/FID wurden an einem Gaschromatographen des Typs HRGC 5300 Mega Series (Carlo Erba, Hofheim) durchgeführt.

HRGC-Bedingungen

Gaschromatograph	Carlo Erba 5300 Mega Series
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID), Att. 32, 10 mV
FID-Gase	Wasserstoff (20 mL/min), Sauerstoff (200 mL/min)
Injektor	on column (40°C)
Injektionsvolumen	0,5 µl
Trägergas	Helium (1,5-2,5 mL/min, Vordruck 70 kPa)
Make-up-Gas	Helium
Ausgangssplitter	Split im Verhältnis 1:1 (v/v) zum FID und zum Sniffing-Port. Zwischen FID und Split/Sniffing-Port werden unbelegte FS-Kapillaren (50 cm, Ø 0,15 mm) verwendet.
Detektortemperatur	230°C
Sniffing-Port-Temperatur	230°C

Fused-Silica-Kapillarsäulen

DB-FFAP: 30m*0,32mm ID, 0,25 µm (FD); Chrompack, Frankfurt

SE-54: 30m*0,32mm ID, 0,25 µm (FD); J&W Scientific, Folsom, CA, USA

Temperaturprogramme

DB-FFAP:

40°C, 2 min - 40°C/min -> 60°C, 2 min - 6°C/min -> 180°C, 0 min - 10°C/min -> 240°C,
5 min

SE-54:

40°C, 2 min -40°C/min-> 50°C, 0 min -10°C/min-> 150 °C, 0 min -20°C/min-> 240°C,
5 min

3.5 Spektroskopische Methoden

3.5.1 HRGC/Massenspektrometrie

System: HRGC/MS MAT 95 S

Für die Aufnahmen von Massenspektren im EI- und CI-Modus zur Identifizierung und Charakterisierung von Aromastoffen wurden ein Gaschromatograph des Typs 5890 Series II (Hewlett-Packard, Heilbronn) und ein Doppelfocus-Sektorfeld-Massenspektrometer MAT 95 S (Finnigan MAT, Bremen) eingesetzt.

Die Spektren durch Elektronenstoßionisation sind mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV aufgenommen worden. Für die Messung der Spektren durch chemische Ionisation wurden Isobutan als Reaktandgas und eine Ionisierungsenergie von 115 eV verwendet.

3.5.2 Kernresonanzspektroskopie

400 MHz-Gerät: AMC 360 (Bruker, Karlsruhe)

Zu Messung der ^1H -Kernresonanzspektren wurden die Proben in CDCl_3 mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard in einem NMR-Röhrchen aus AR-Glas bei Raumtemperatur (25 °C) gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Erstellung der Spektren erfolgte mittels des Computerprogramms Win-NMR⁸⁷.

3.6 Sensorische Methoden

3.6.1 Bestimmung der Geruchsqualitätsschwelle in Luft

Die Geruchsqualitätsschwellwerte in Luft wurden durch HRGC/Olfactometrie bestimmt. Für die Untersuchung nicht chiraler Verbindungen wurde eine SE-54-Kapillare verwendet. Man stellte eine Lösung mit definierten Konzentrationen an Aromastoff und (E)-2-Decenal als internem Standard her. Die Geruchsqualitätsschwelle von (E)-2-Decenal beträgt dabei 2,7 ng/l in Luft⁸⁸, Aus den ermittelten FD-Faktoren für Aromastoff und Standard wurden nach Ullrich und Grosch⁸⁹ die Geruchsqualitätsschwellen nach folgender Formel berechnet:

$$O_x = \frac{O_i * c_x * FD_i}{c_i * FD_x}$$

Gleichung 3: Formel zur Bestimmung von Geruchsschwellen in Luft

O_x : Geruchsqualitätsschwelle des Aromastoffes (ng/l Luft)

O_i : Geruchsqualitätsschwelle des Standards (E)-2-Decenal (2,7 ng/l Luft)

c_x : Konzentration des Aromastoffes

c_i : Konzentration des Standards

FD_x : FD-Faktor des Aromastoffes

FD_i : FD-Faktor des Standards

3.7 Modellrechnungen

3.7.1 Berechnung der Molekülorbitale, Molekülschwingungen und LogP-Werte

Zur Durchführung der theoretischen Berechnungen wurde eine Silicon Graphics O₂ mit einem 300 MHz MIPS Prozessor verwendet. Als Molecular Modelling Programm diente Sybyl 6.7 (Tripos Inc. St. Louis, USA). Alle Berechnungen wurden, sofern nicht anderweitig angegeben, unter Verwendung der Sybyl-Standardwerte durchgeführt.

Alle Molekülstrukturen wurden vor den quantenmechanischen Berechnungen mit Hilfe des Sybyl MaxiMin-Modules unter Verwendung von Gasteiger-Hückel-Partialladungen energetisch minimiert. Die Moleküle sind dann mit den über MNDO durch MOPAC⁹⁰ berechneten Geometrien und Punktladungen versehen worden. Im Anschluss an den geometrischen Optimierungsvorgang wurden MOPAC/MNDO Rechnungen durchgeführt, um einerseits die molekularen Schwingungsfrequenzen mit den dazugehörigen Übergangsdipolmomenten für die Ermittlung der Geruchsqualitäten zu erhalten und um andererseits die für die Abschätzung der Geruchsschwellen benötigten Molekülorbitale zu erhalten. Zu den voreingestellten sind folgende zusätzliche Schlüsselworte für die Berechnung verwendet worden: FORCE, LARGE, XYZ.

Die Molekülmassen und LogP-Werte wurden mit Hilfe der in Sybyl eingebauten Funktionen berechnet. Das Programm verwendete zur Berechnung von LogP-Werten den cLogP-Algorithmus⁹¹. Eine Berechnungsoption für Molekülvolumina war in der vorliegenden Version nicht implementiert.

3.7.2 Berechnung theoretischer Elektronentunnelspektren

Ausgehend von den zur Berechnung der Geruchsschwellen optimierten Strukturen sind MOPAC Berechnungen des MNDO⁹²-Hamiltonian mit den Schlüsselbegriffen „FORCE“, „XYZ“ und „LARGE“ durchgeführt worden. Die für die Berechnung der Schwingungsspektren notwendigen Daten wurden im Anschluß aus der resultierenden MOPAC-Ergebnisdatei mit Hilfe eines in PureBasic⁹³ selbstgeschriebenen Programmes extrahiert und in die theoretischen Elektronentunnelspektren umgerechnet. Die Berechnung erfolgte dabei gemäß den in der Literatur angegebenen Berechnungsvorschriften. Alle Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit normiert.

3.7.3 Eigenvalue-Methode

Für alle gemäß der Eigenvalue-Methode (EVA⁹⁴) durchgeführten Berechnungen wurden eine Silicon Graphics O₂-Workstation mit einem 300 MHz MIPS Prozessor verwendet. Als Molecular-Modelling-Programm diente Sybyl 6.7 (Tripos Inc. St. Louis, USA) Molecular Modelling-Programmpaket. Die Software zur Extraktion der Normal-Moden und zur Berechnung der EVA-Pseudospektren wurde in MS-QBasic⁹⁵ geschrieben. Alle Berechnungen sind, sofern nicht anderweitig angegeben, unter Verwendung der Sybyl-Standardwerte durchgeführt worden.

Normal coordinate analysis (NCA), eine Technik, die im MOPAC-Programmpaket enthalten ist, wurde verwendet, um die Normal Moden der Schwingungen eines bestimmten Moleküls zu berechnen. Durch Ersetzen der einzelnen Linien mit einer an der jeweiligen Linie zentrierten Gauss-Verteilung einer definierten Bandweite und anschließendem Aufsummieren der daraus gebildeten Gauss-Glocken erhält man das resultierende Schwingungsprofil der Verbindung in einem Bereich zwischen 0 cm⁻¹ und 4000 cm⁻¹.

Der EVA-Deskriptor basiert auf Schwingungsfrequenzen, die über den MOPAC 6.0 AM1-Hamiltonian berechnet werden. Alle Molekülstrukturen sind vor den MOPAC-

Berechnungen mit Hilfe des Sybyl MaxiMin-Modules unter Verwendung von Gasteiger-Hückel-Partialladungen optimiert worden. Die Moleküle wurden dann mit den von MOPAC berechneten Geometrien und Punktladungen versehen. Im Anschluss an den geometrischen Optimierungsvorgang wurden MOPAC FORCE Rechnungen durchgeführt, um die Kraftkonstanten für die Ermittlung der molekularen Schwingungsfrequenzen zu erhalten.

Die EVA-Deskriptorensätze wurden aus den errechneten Schwingungsfrequenzen erstellt und zusammen mit den Werten der molaren Geruchsschwellen in eine Sybyl-Tabelle importiert. Eine Partial Least Squares-Analyse⁹⁶ (PLS) ist nach der Leave-One-Out-Validierung mit Hilfe des SAMPLS-Algorithmus mit 5 Komponenten durchgeführt worden. Diese Kreuzvalidierung stellte die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicher und wurde verwendet, um die optimale Anzahl von Komponenten für die abschließende PLS Analyse zu ermitteln.

4 Zusammenfassung

Der Geruchssinn gehört zu den evolutionär ältesten Sinnen in der Entstehung von Lebewesen und erlaubt diesen die Analyse der flüchtigen chemischen Verbindungen in ihrer Umgebung. Obwohl aber praktisch alle Lebewesen mit Rezeptoren zur Identifizierung ihrer molekularen Umwelt ausgestattet sind, gehört der primäre Mechanismus des Geruchs trotz intensiven Forschungen weiterhin zu den unverstandenen Sinnen. Dies betrifft insbesondere das Verständnis des Zusammenhangs zwischen der molekularen Struktur und der biologischen Wirkung - also der Geruchsschwelle und -qualität - eines Aromastoffes.

Nach bisherigen Erkenntnissen ist der olfaktorische Sinn höherer Lebewesen in der Lage, mittels einer Grundausstattung von etwa 300-500 unterschiedlicher Rezeptortypen eine praktisch unbegrenzte Anzahl flüchtiger chemischer Verbindungen zu unterscheiden. Die Grundlage dieser Unterscheidungen, die im molekularen Aufbau der Aromastoffe kodiert sein muss, ist bislang jedoch unklar. So finden sich manchmal bei strukturell eng verwandten Verbindungen extreme Unterschiede in ihren Geruchsqualitäten und -schwellen. Umgekehrt zeigen strukturell vollkommen verschiedene Verbindungen teilweise sehr ähnliche Geruchseigenschaften. Eine theoretische Vorhersage der Aromaeigenschaften von neuen Verbindungen ist daher bislang nicht möglich, so dass die Entwicklung neuer Duftstoffe letztlich nach dem Trial-and-Error-Prinzip verläuft.

Zur Beschreibung dieser Phänomene und um funktionierende Modelle zur Vorhersage von Aromaeigenschaften aufstellen zu können, wurden im Laufe der Zeit verschiedene Theorien über den Mechanismus des Riechens und den Zusammenhang zwischen Struktur und Wirkung von Aromastoffen entwickelt. Die gängigste und bisher allgemein favorisierte Theorie ist dabei die Odotop-Theorie. Sie basiert auf der aus der Enzymatik stammenden Schlüssel-Schloss-Theorie und geht davon aus, dass verschiedene Geruchsrezeptortypen mit charakteristischen strukturellen Merkmalen von Aromastoffen, sogenannten Odotopen, wechselwirken. Aus dem resultierenden Erregungsmuster entsteht ein charakteristischer

Geruchseindruck. Die Geruchsschwellen werden dabei durch anziehende und abstoßende Kräfte zwischen den Aminosäuren und dem Aromastoff im aktiven Zentrum der Rezeptoren bestimmt. Letztlich entscheidet also die „Gestalt“ eines Aromastoffes sowohl über seine Geruchsqualität als auch über seine Geruchsschwelle. Im Gegensatz dazu betrachtet die konkurrierende Schwingungstheorie die Nase als eine Art optisches Instrument, in dem ähnlich wie im Auge auf verschiedene Wellenzahlbereiche kalibrierte Rezeptoren über eine Mustererkennung das charakteristische Molekülschwingungsspektrum eines jeweiligen Aromastoffes auflösen. Die „Gestalt“ eines Aromastoffes spielt gemäß dieser Theorie nur eine Rolle für seine Geruchsschwelle. Die Geruchsqualität wird dagegen ausschließlich von seinen Molekülschwingungsfrequenzen bestimmt und ist somit lediglich indirekt von der Molekülform abhängig.

Das pilzartig riechende 1-Octen-3-on gehört mit einer Geruchsschwelle von 0,1 ng/l Luft zu den geruchsaktivsten bislang bekannten Aromastoffen, kommt als enzymatisch-oxidatives Abbauprodukt der Linolsäure ubiquitär vor und zählt zu den gesamtaromaprägenden Geruchsstoffen. Auch verschiedene Homologe wie das 1-Nonen-3-on oder das haselnussartige 5-Methyl-hept-(E)2-en-4-on wurden als potente Aromastoffe in verschiedenen Lebensmitteln identifiziert. Interessanterweise weisen hierbei 1-Octen-3-on und 1-Nonen-3-on als einzige ein pilzartiges Aroma auf und besitzen zudem die niedrigsten Geruchsschwellen innerhalb ihrer homologen Reihe.

Um einen weiteren Beitrag zur Aufklärung des Zusammenhangs zwischen Struktur und Wirkung von Aromastoffen zu leisten, wurden in dieser Arbeit ausgehend von 1-Octen-3-on und 1-Octen-3-ol durch formale Variierung der Alkylreste links und rechts der vinylogenen Gruppe homologe Reihen von unverzweigten und methylverzweigten Allylalkoholen und Allylketonen im Bereich zwischen C₅ und C₁₂ synthetisiert und sowohl auf ihre Geruchsqualitäten als auch auf ihre Schwellenwerte hin untersucht. Zur Erleichterung zukünftiger Identifizierungsexperimente sind außerdem von allen synthetisierten Verbindungen die Massenspektren aufgenommen und ihre Retentionsindizes auf zwei Gaschromatographiesäulen unterschiedlicher Polarität ermittelt worden.

Obwohl die im Rahmen dieser Arbeit behandelten homologen Verbindungen einen vergleichsweise einfachen strukturellen Aufbau besitzen, waren lediglich 23 von insgesamt 140 betrachteten Verbindungen kommerziell verfügbar. Da viele dieser 23 Verbindungen zudem nur von Spezialherstellern zu erheblichen Kosten bezogen werden konnten und für den überwiegenden Teil der betrachteten Verbindungen keine sensorischen und keine ausreichenden analytischen Daten vorlagen, wurden sämtliche 140 Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert. Unter diesen 140 Verbindungen befanden sich dabei 28 Verbindungen, die bislang nicht aus dem Stand der Technik als bekannt zu entnehmen waren.

Die Auswertung der Geruchsqualitäten der homologen Reihen ergab, dass die Geruchsqualität einer Verbindung sowohl vom Substitutionsmuster als auch von der Kettenlänge abhing. Die Reihen der Alk-1-en-3-ole und Alk-1-en-3-one zeigten dabei deutlich von den übrigen Reihen abweichende Geruchsqualitäten, da nur bei ihnen pilzartige Aromaeindrücke auftraten. Die übrigen unverzweigten Homologen ohne endständige Doppelbindung zeigten in Abhängigkeit der Kettenlänge weitgehend ähnliche Grundqualitäten. Die kurzkettigen Verbindungen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen besaßen lösungsmittelartige Geruchsqualitäten, die sich über fruchtige, grüne und seifige Eindrücke der Verbindungen mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen schließlich zu fettigen und citrusartigen Qualitäten der Dodecenone entwickelten. Die Grundqualitäten der Alkohole und ihrer korrespondierenden Ketone waren weitgehend vergleichbar, wobei die Alkohole als Enantiomergemische in der Regel komplexere Aromaprofile aufwiesen und für sie folglich weniger eindeutige Deskriptoren ermittelt werden konnten.

Ausgehend vom haselnussartigen (E)5-Methylhept-2-en-4-on verursachte die formale Einführung einer Methylverzweigung in α -Position zur Sauerstofffunktion ähnliche Konsequenzen wie zuvor eine formale Alkylsubstitution an der endständigen Doppelbindung. Bei den verzweigten Homologen waren unabhängig von der Position der Doppelbindung keinerlei pilzartige Geruchsqualitäten mehr festzustellen. Auch hier besaßen die kurzkettigen Verbindungen lösungsmittelartige Aromaeindrücke, die sich dann ebenfalls zu fettigen, seifigen und citrusartigen Geruchsqualitäten bei den langkettigen Verbindungen entwickelten. Wichtigster

Unterschied zu den unverzweigten Reihen war das Auftreten blumiger Noten unter Zurückdrängung der fruchtigen und grünen Geruchsqualitäten.

Eine eindeutige Verifizierung oder Falsifizierung der zuvor genannten Theorien über den Zusammenhang von Struktur und Geruchsqualität war jedoch auch unter Verwendung der ermittelten Ergebnisse nicht möglich. Dennoch erschien es fraglich, ob die eindeutige Unterscheidbarkeit der strukturell sehr ähnlichen Verbindungen tatsächlich nur mittels eines auf der „Form“ der Moleküle basierenden Mechanismus möglich ist. Hingegen besaßen alle strukturell verwandten Verbindungen ähnliche, jedoch individuell verschiedene Schwingungsspektren, die ähnliche, aber nicht identische Geruchseindrücke erwarten lassen sollten. Darüber hinaus ließen sich aber durch die ausschließliche Betrachtung der Schwingungsspektren keine zuverlässigen Aussagen über die zu erwartenden Geruchsqualitäten treffen. Dies lag einerseits an zu großer Ungenauigkeit der verwendeten semi-empirischen Berechnungsmethoden, andererseits aber auch an den Limitierungen der Schwingungstheorie. Es ist anzunehmen, dass letztlich die Kombination aus beiden Theorien - das Zusammenspiel von Molekülgestalt und Schwingungsspektrum - die Geruchsqualität eines Aromastoffes bestimmt.

Die Entwicklung der Geruchsschwellen zeigte, dass - wie bei der Untersuchung der Geruchsqualitäten - die unverzweigten Alk-1-en-3-ole und Alk-1-en-3-one eine Sonderrolle einnahmen und innerhalb ihrer jeweiligen homologen Reihen mit weitem Abstand die niedrigsten Geruchsschwellen aufwiesen. Die Ketone besaßen dabei fast immer deutlich niedrigere Schwellen als ihre korrespondierenden Alkohole. Einzige Ausnahme bildeten drei 5-Methylalk-2-in-4-ole, die als Alkohole teilweise niedrigere Schwellen als ihre korrespondierenden Ketone aufwiesen. Ein formaler Austausch eines Wasserstoffatoms gegen einen Alkylrest an der endständigen Doppelbindung der Alk-1-en-3-ole und Alk-1-en-3-one erhöhte die Schwellen der resultierenden unverzweigten Homologen. Die Einführung einer Methylverzweigung in α -Position zur Alkohol- oder Ketogruppe erhöhte dagegen die Schwellen der resultierenden homologen Reihen unabhängig von der Position der Doppelbindung auf das Niveau der unverzweigten Allylalkohole und Allylketone.

Als signifikanter und insgesamt dominierender Parameter zur Beschreibung der Geruchsschwellenunterschiede wurde das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) identifiziert. Dies führte zur Annahme, dass der zentrale Schritt der Rezeptor-Ligand-Wechselwirkung in der Bildung eines Komplexes zwischen dem HOMO des Aromastoffes und einem im aktiven Zentrum des Rezeptors postulierten Zink-Ion liegt. Je konzentrierter also die Elektronendichte eines Aromastoffes an einer sterisch gut zugänglichen Stelle im Molekül lokalisiert ist, umso fester wird seine Bindung im Rezeptor und umso niedriger die resultierende Geruchsschwelle. Die häufig auftretenden Geruchsschwellenminima innerhalb einzelner homologer Reihen bei einer Gesamtkohlenstoffzahl von 8 bis 9 ließen, da alle Moleküle innerhalb einer homologen Reihe über identische HOMO-Geometrien verfügten, auf die zusätzliche Bedeutung der Parameter „Molekülvolumen“ und „Lipophilie“ zur Verfeinerung der Vorhersage schließen. Bei identischer Bindungsfähigkeit resultiert durch die Gegenläufigkeit der beiden Parameter ein Optimum, wodurch dieses Minimum erklärbar wird.

Auf der Basis dieser Erkenntnisse konnte ein einfaches Modell entwickelt werden, mittels welchem zumindest eine grobe Abschätzung der zu erwartenden Geruchsschwellen für bislang unbekannte Moleküle ermöglicht ist. Das Modell stützt sich hierbei auf folgende Grundannahmen:

- Die Geruchsschwelle eines Aromastoffes mit einer Masse unter etwa 200 g/mol wird weitgehend dadurch bestimmt, ob dieser mit seinem HOMO eine stabile Komplexbildung mit einem Zink-Ion im aktiven Zentrum des Rezeptors eingehen kann;
- besitzt der Aromastoff eine Masse über 200 g/mol, beginnen sterische Faktoren zu dominieren, wodurch eine Vorhersage der Geruchsschwellen erschwert bzw. verunmöglicht wird;
- je größer das Volumen und damit der sterische Anspruch des Aromastoffes ist, umso schwerer kann dieser in den Rezeptor eindringen bzw. sich innerhalb des Rezeptors ausrichten;
- je höher die Lipophilie des Aromastoffes ist, umso leichter kann er in den Geruchsrezeptor eindringen.

5 Anhang

5.1 Überblick der synthetisierten Verbindungen

Einen Überblick über alle in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen gibt Tabelle 53. Die Verbindungen sind formal in chemischen Gruppen gegliedert und entsprechend ihrer Gesamtkohlenstoffzahl aufgeführt. Für aus dem bisherigen Stand der Technik bekannte Verbindungen, für die somit auch strukturcharakterisierende Daten verfügbar waren, sind dabei ihre jeweils zugeordneten Chemical Abstracts Service-Nummern (CAS) angegeben. Bislang nicht vorbeschriebene Verbindungen sind demgegenüber als „NEU“ markiert. Die Bezugszeichen etwaiger kommerzieller Anbieter sind in der nachfolgenden Tabelle 54 aufgeschlüsselt. Weiterhin sind in Tabelle 53 für die betreffenden Verbindungen die zuvor bekannten experimentellen Daten mit entsprechenden Literaturstellen angegeben.

Tabelle 53: Übersicht aller synthetisierten Verbindungen

Verbindung	CAS	Kommerzielle Anbieter	Verfügbare experimentelle Daten	Literaturstelle
Pent-(E)2-en-4-ol	3899-34-1	1), 2), 3), 6), 14), 16), 26)	C13-NMR-Spektrum (1) IR-Spektrum (3) Massenspektrum (2) Schmelzpunkt (4) P31-NMR (2) 1H-NMR-Spektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (4)	(1) Pehk, T.; Eesti NSV Teaduste Akadeemia Toimetised, Keemia 1978, V27(3), P184-8 ⁹⁷ (2) Bravo-Altamirano, Karla; Organic Letters 2006, V8(18), P4169-4171 ⁹⁸ (3) AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds (Data were obtained from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan)) (4) Liu, Linyu; Journal of Chemical Ecology 1990, V16(6), P1921-5 ⁹⁹
Hex-(E)2-en-4-ol	29478-27-1	22)	1H-NMR-Spektrum (1) IR-Spektrum (1) Siedepunkt 58-61°C Druck: 55 Torr (1)	(1) Oare, David A.; Journal of Organic Chemistry 1990, V55(1), P132-57 ¹⁰⁰ (2) Herber, Christian; Chemistry--A European Journal 2006, V12(25), P6684-6691 ¹⁰¹
Hex-(E)3-en-5-ol	29478-26-0	-	-	-
Hept-(E)2-en-4-ol	74146-06-8	1)	-	-
Hept-(E)3-en-5-ol	35077-65-7	-	1H-NMR-Spektrum (1)	(1) Fristad, William E.; Journal of Organic Chemistry 1980, V45(15), P3028-37 ¹⁰²
Hept-(E)4-en-6-ol	67077-39-8	-	IR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (1)	(1) Solladie, Guy; Bulletin de la Societe Chimique de France 1987, (5), P827-36 ¹⁰³
Oct-(E)2-en-4-ol	20125-81-9	13)	1H-NMR-Spektrum (2) C13-NMR-Spektrum (1)	(1) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US) (2) Masnyk, Marek; Tetrahedron Letters 1988, V29(20), P2497-500 ¹⁰⁴
Oct-(E)3-en-5-ol	2616-99-1	-	C13-NMR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (2)	(1) Pritzkow, W.; Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) 1979, V321(5), P813-26 ¹⁰⁵ (2) Mordini, Alessandro; Tetrahedron 1990, V46(7), P2401-10 ¹⁰⁶

Oct-(E)4-en-6-ol	72755-66-9	-	C13-NMR-Spektrum (1)	(1) Pritzkow, W.; Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) 1979, V321(5), P813-26 ¹⁰⁵
Oct-(E)5-en-7-ol	57648-55-2	1), 8), 9)	C13-NMR-Spektrum (1) C13-NMR-Spektrum (2) IR-Spektrum (2) Massenspektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (2)	(1) Pritzkow, W.; Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) 1979, V321(5), P813-26 ¹⁰⁵ (2) Lu, Zhan; Journal of Organic Chemistry 2006, V71(7), P2655-2660 ¹⁰⁷
Non-(E)2-en-4-ol	820-25-7	-	1H-NMR-Spektrum (1)	(1) Proto, Antonio; Applied Catalysis, A: General 2003, V247(1), P75-81 ¹⁰⁸
Non-(E)3-en-5-ol	147219-81-6	-	-	-
Non-(E)4-en-6-ol	121440-80-0	-	-	-
Non-(E)5-en-7-ol	149199-23-5	-	1H-NMR-Spektrum (1) IR-Spektrum (1)	(1) Cai, Mingzhong; Journal of Chemical Research, Synopses 2003, (5), P296-298 ¹⁰⁹
Non-(E)6-en-8-ol	38285-42-6	-	C13-NMR-Spektrum (1) C13-NMR-Spektrum (2) IR-Spektrum (1) IR-Spektrum (2) Massenspektrum (1) Massenspektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (2)	(1) Nicoletti, Marcello; Journal of the American Chemical Society 2005, V127(2), P482-483 ¹¹⁰ (2) Lu, Zhan; Journal of Organic Chemistry 2006, V71(7), P2655-2660 ¹⁰⁷
Dec-(E)2-en-4-ol	70719-35-6	-	1H-NMR-Spektrum (1) Massenspektrum (1) IR-Spektrum (1)	(1) Boughdady, Nabil M.; Australian Journal of Chemistry 1987, V40(4), P767-74 ¹¹¹
Dec-(E)3-en-5-ol	NEU	-	-	-
Dec-(E)4-en-6-ol	158197-41-2 (S)	-	-	-
Dec-(E)5-en-7-ol	167392-33-8	-	-	-
Dec-(E)6-en-8-ol	34678-41-6	-	C13-NMR-Spektrum (1)	(1) Lu, Zhan; Journal of Organic Chemistry 2006, V71(7), P2655-

			IR-Spektrum (1) Massenspektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (1)	2660 ¹⁰⁷
Dec-(E)7-en-9-ol	69668-92-4	-	C13-NMR-Spektrum (1)	(1) Pritzkow, W.; Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) 1979, V321(5), P813-26 ¹⁰⁵
Undec-(E)2-en-4-ol	66348-47-8	-	-	-
Undec-(E)3-en-5-ol	147047-96-9	-	-	-
Undec-(E)4-en-6-ol	73587-65-2	-	-	-
Undec-(E)5-en-7-ol	192062-66-1 (E/Z)	-	-	-
Undec-(E)6-en-8-ol	NEU	-	-	-
Undec-(E)7-en-9-ol	663917-41-7	-	C13-NMR-Spektrum (1) C13-NMR-Spektrum (2) IR-Spektrum (1) IR-Spektrum (2) IR-Spektrum (3) Massenspektrum (1) Massenspektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (3)	(1) Ren, Hongjun; Organic Letters 2004, V6(23), P4215-4217 ¹¹² (2) Lu, Zhan; Journal of Organic Chemistry 2006, V71(7), P2655-2660 ¹⁰⁷ (3) Cai, Mingzhong; Journal of Chemical Research, Synopses 2003, (5), P296-298 ¹⁰⁹
Undec-(E)8-en-10-ol	140461-12-7	-	C13-NMR-Spektrum (1) IR-Spektrum (1) Massenspektrum (1)	(1) Lu, Zhan; Journal of Organic Chemistry 2006, V71(7), P2655-2660 ¹⁰⁷

			1H-NMR-Spektrum (1)	
Dodec-(E)2-en-4-ol	119702-52-2	-	-	-
Dodec-(E)3-en-5-ol	167418-30-6 (S)	-	-	-
Dodec-(E)4-en-6-ol	70719-33-4	-	1H-NMR-Spektrum (1) Massenspektrum (1) IR-Spektrum (1)	1) Boughdady, Nabil M.; Australian Journal of Chemistry 1987, V40(4), P767-74 ¹¹¹
Dodec-(E)5-en-7-ol	79313-72-7	-	1H-NMR-Spektrum (1) IR-Spektrum (1)	(1) Savoia, Diego; Journal of Organic Chemistry 1981, V46(26), P5340-3 ¹¹³
Dodec-(E)6-en-8-ol	168102-22-5	-	-	-
Dodec-(E)7-en-9-ol	NEU	-	-	-
Dodec-(E)8-en-10-ol	72223-46-2 (E/Z)	-	-	-
Dodec-(E)9-en-11-ol	93425-53-7	-	1H-NMR-Spektrum (1) Massenspektrum (1) IR-Spektrum (1) C13-NMR-Spektrum (1)	(1) Lu, Zhan; Journal of Organic Chemistry 2006, V71(7), P2655-2660 ¹⁰⁷
1-Octin-3-ol	818-72-4 (R/S)	1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8), 9), 14), 17), 19), 24), 25), 26)	Siedepunkt 110°C Druck: 50 Torr (1) Siedepunkt 44-47°C Druck: 1 Torr (2) C13-NMR-Spektrum (3) C13-NMR-Spektrum (4) IR-Spektrum (5)	(1) Lu, Zhan; Journal of Organic Chemistry 2006, V71(7), P2655-2660 ¹⁰⁷ (2) Crundwell, E.; Journal of Medicinal Chemistry 1965, V8(1), P41-5 ¹¹⁴ (3) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US) (4) Nielsen, Thomas E.; Synthesis 2004, (9), P1381-1390 ¹¹⁵ (5) AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds

			Massenspektrum (3) 1H-NMR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (4)	(Data were obtained from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan)) (6) Netzeva, Tatiana I.; Journal of Chemical Information and Computer Sciences 2005, V45(1), P106-114 ¹¹⁶
1-Octen-3-ol	3391-86-4	3), 4), 5), 6), 7), 8), 9), 10), 11), 13), 16), 17), 20), 21), 23), 24), 25)	Siedepunkt 173,5°C Druck: 742 Torr (3) Siedepunkt 175°C (2) Siedepunkt 180°C Druck: 760 Torr (1) Siedepunkt 55,0-55,5°C Druck: 5 Torr (3) Siedepunkt 58°C Druck: 10 Torr (6) Siedepunkt 70-71°C Druck: 10 Torr (5) Siedepunkt 74,5-77,9°C Druck: 16 Torr (4) C13-NMR-Spektrum (6) C13-NMR-Spektrum (7) C13-NMR-Spektrum (7) C13-NMR-Spektrum (7) Dichte 0,8356 g/cm3 Temp: 20°C (4) Dichte 0,8395 g/cm3 Temp: 13°C (3) IR-Spektrum (5) IR-Spektrum (6) IR-Spektrum (9) IR-Spektrum (8)	(1) Goldmann, Siegfried; Synthesis 1980, (8), P640-2 ¹¹⁷ (2) Baker, Richard R.; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2004, V71(1), P223-311 ¹¹⁸ (3) Crabalona, L.; Bull. soc. chim. 1944, V11, P67-75 ¹¹⁹ (4) Myagkova, G. I.; Biol. Aktiv. Soedin. 1968, P3-6 ¹²⁰ (5) Garcia Martinez, Antonio; Synthesis 1986, (2), P125-8 ¹²¹ (6) Felluga, Fulvia; Tetrahedron: Asymmetry 2007, V18(4), P527-536 ¹²² (7) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US) (8) AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds (Data were obtained from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan)) (9) Tsuji, Jiro; Chemistry Letters 1977, (8), P975-6 ¹²³ (10) Adahchour, Mohamed; Journal of Chromatography, A 2003, V1019(1-2), P157-172 ¹²⁴ (11) Wood, William F.; Mycologia 2003, V95(5), P807-808 ¹²⁵ (12) Manitto, P.; Bulgarian Chemistry and Industry 2004, V75(3-4), P89-95 ¹²⁶ (13) La Guerche, Stephane; Journal of Agricultural and Food Chemistry 2006, V54(24), P9193-9200 ¹²⁷ (14) Schoon, N.; International Journal of Mass Spectrometry 2007, V263(2-3), P127-136 ¹²⁸ (15) Mirjana, Skocibuasic; Journal of Essential Oil Research 2004, V16(4), P387-391 ¹²⁹

			IR-Spektrum (8) Massenspektrum (10) Massenspektrum (11) Massenspektrum (12) Massenspektrum (13) Massenspektrum (14) Massenspektrum (6) Massenspektrum (7) Massenspektrum (7) Massenspektrum (7) Massenspektrum (7) Massenspektrum (7) NMR-Spektrum (9) 1H-NMR-Spektrum (5) 1H-NMR-Spektrum (6)	
Oct-2-in-4-ol	22286-98-2	-	1H-NMR-Spektrum (1)	(1) WO 2005005443 A1
Oct-4-in-6-ol	10307-00-3	-	1H-NMR-Spektrum (1) C13-NMR-Spektrum (1)	(1) Shine, Henry J.; Journal of Organic Chemistry 2005, V70(10), P3877-3883 ¹³⁰
Oct-5-in-7-ol	41746-22-9	26)	C13-NMR-Spektrum (1) IR-Spektrum (1) IR-Spektrum (2) Massenspektrum (1) Massenspektrum (3) 1H-NMR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (2)	(1) Wang, Shaozhong; Journal of the American Chemical Society 2006, V128(26), P8414-8415 ¹³¹ (2) Delair, Thierry; Bulletin de la Societe Chimique de France 1988, (1), P125-31 ¹³² (3) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)
Oct-6-in-8-ol	20739-58-6	1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 14), 15), 16), 17), 18), 19), 20)	IR-Spektrum (11) Dichte 0,8923 g/cm ³ Temp: 20°C (4) C13-NMR-Spektrum (17)	(1) Iwasaki, Genji; Journal of Organic Chemistry 1988, V53(20), P4864-7 ¹³³ (2) Kajiwara, Tadahiko; Agricultural and Biological Chemistry 1977, V41(8), P1481-4 ¹³⁴

			<p>Siedepunkt 42-44°C Druck: 0,02 Torr (16) 1H-NMR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (19) NMR-Spektrum (16) Schmelzpunkt -18°C (25) Massenspektrum (13)</p>	<p>(3) Schlögl, K.; Monatshefte fuer Chemie 1959, V90, P306-20¹³⁵ (4) Sarycheva, I. K.; Zhurnal Obshchei Khimii 1959, V29, P2318-23¹³⁶ (5) Raphael, R. A.; Journal of the Chemical Society 1950, P2, 120¹³⁷ (6) Serebrennikov, G. A.; Doklady Akademii Nauk SSSR 1966, V140, P1083-6¹³⁸ (7) Pyatnova, Yu. B.; Zhurnal Obshchei Khimii 1962, V32, P138-9¹³⁹ (8) Gensler, Walter J.; Journal of the American Chemical Society 1951, V73, P4601-4¹⁴⁰ (9) Smets, G.; Trav. lab. chim. gen., Univ. Louvain 1947, P69 pp.¹⁴¹ (10) Smets, G.; Acad. roy. Belg., Classe sci., Mem., Collection in 8° 1947, V21, P3-72¹⁴² (11) Kanakam, Charles C.; Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry, (1972-1999) 1989, (11), P1907-13¹⁴³ (12) Stoffel, Wilhelm; Ann. 1964, V673, P26-36¹⁴⁴ (13) Bhanu, Subramaniam; Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry, (1972-1999) 1979, (5), P1218-21¹⁴⁵ (14) Thijs, Lambertus; Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 1986, V105(9), P332-7¹⁴⁶ (15) Porter, N. A.; Journal of Organic Chemistry 1985, V50(13), P2252-8¹⁴⁷ (16) Pover, Keith A.; Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry, (1972-1999) 1980, (11), P2338-45¹⁴⁸ (17) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US) (18) Poleschner, Helmut; Magnetic Resonance in Chemistry 1995, V33(11), P917-21¹⁴⁹</p>
--	--	--	--	--

				<p>(19) Schomaker, Jennifer M.; Journal of the American Chemical Society 2004, V126(42), P13600-13601¹⁵⁰</p> <p>(20) Gansäuer, Andreas; Journal of the American Chemical Society 2007, V129(12), P3484-3485¹⁵¹</p> <p>(21) Kuchin, A. V.; Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya 1987, (2), P397-403¹⁵²</p> <p>(22) Andreeva, N. I.; Zhurnal Obshchei Khimii 1985, V55(3), P693-5¹⁵³</p> <p>(23) Li, Zhengming; Synthetic Communications 1989, V19(1-2), P91-6¹⁵⁴</p> <p>(24) Adahchour, Mohamed; Journal of Chromatography, A 2003, V1019(1-2), P157-172¹²⁴</p> <p>(25) "PhysProp" data are provided by Syracuse Research Corporation of Syracuse, New York (US)</p>
(Z)2-Octen-4-ol	22287-00-9	1)	<p>Siedepunkt 64-66°C</p> <p>Druck: 15 Torr (1)</p> <p>C13-NMR-Spektrum (2)</p> <p>IR-Spektrum (1)</p> <p>NMR-Spektrum (1)</p> <p>1H-NMR-Spektrum (1)</p>	<p>(1) Barluenga, Jose; Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry, (1972-1999) 1985, (3), P447-51¹⁵⁵</p> <p>(2) Pritzkow, W.; Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) 1979, V321(5), P813-26¹⁰⁵</p>
(Z)4-Octen-6-ol	72755-68-1	-	C13-NMR-Spektrum (1)	(1) Pritzkow, W.; Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) 1979, V321(5), P813-26 ¹⁰⁵
(Z)5-Octen-7-ol	69668-89-9	-	C13-NMR-Spektrum (1)	(1) Pritzkow, W.; Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) 1979, V321(5), P813-26 ¹⁰⁵
(Z)6-Octen-8-ol	26001-58-1	-	<p>Siedepunkt 98-102°C</p> <p>Druck: 10-15 (1)</p> <p>C13-NMR-Spektrum (2)</p> <p>IR-Spektrum (4)</p> <p>Massenspektrum (4)</p> <p>1H-NMR-Spektrum (4)</p>	<p>(1) GB 909354 1962</p> <p>(2) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)</p> <p>(3) Pritzkow, W.; Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) 1979, V321(5), P813-26¹⁰⁵</p> <p>(4) Alonso, Francisco; Tetrahedron 2006, V63(1), P93-102¹⁵⁶</p>

				<p>(5) Glueck, Silvia M.; Chemistry--A European Journal 2004, V10(14), P3467-3478¹⁵⁷</p> <p>(6) Gansäuer, Andreas; Journal of the American Chemical Society 2007, V129(12), P3484-3485¹⁵¹</p> <p>(7) Iwasaki, Genji; Journal of Organic Chemistry 1988, V53(20), P4864-7¹³³</p>
(E)6-Octen-8-ol	18409-17-1	1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8), 9), 10), 11), 12)	<p>Siedepunkt 45-50°C Druck: 0,2 Torr (3)</p> <p>Siedepunkt 70°C Druck: 2 Torr (2)</p> <p>Siedepunkt 93-94°C Druck: 12 Torr (1)</p> <p>C13-NMR-Spektrum (4)</p> <p>IR-Spektrum (6)</p> <p>NMR-Spektrum (7)</p> <p>1H-NMR-Spektrum (1)</p>	<p>(1) Vasil'eva, L. L.; Zhurnal Organicheskoi Khimii 1983, V19(5), P941-51¹⁵⁸</p> <p>(2) de Gaudemarais, Marguerite; Bulletin de la Societe Chimique de France 1962, P315-25¹⁵⁹</p> <p>(3) Binns, Malcolm R.; Australian Journal of Chemistry 1987, V40(2), P281-90¹⁶⁰</p> <p>(4) Pritzkow, W.; Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) 1979, V321(5), P813-26¹⁰⁵</p> <p>(5) Glueck, Silvia M.; Chemistry--A European Journal 2004, V10(14), P3467-3478¹⁵⁷</p> <p>(6) Thijs, Lambertus; Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 1986, V105(9), P332-7¹⁴⁶</p> <p>(7) Porter, N. A.; Journal of Organic Chemistry 1985, V50(13), P2252-8¹⁴⁷</p> <p>(8) West, James D.; Chemical Research in Toxicology 2004, V17(4), P453-462¹⁶¹</p> <p>(9) Li, Yang; Canadian Journal of Chemistry 2004, V82(5), P622-630¹⁶²</p>
		-		
4-Methyl-1-penten-3-ol	4798-45-2 (R/S)	1), 3), 4), 26)	<p>Siedepunkt 134-137°C Druck: 760 Torr (1)</p> <p>Siedepunkt 44°C Druck: 12 Torr (4)</p> <p>C13-NMR-Spektrum (5)</p>	<p>(1) Hoekman, Mark J.; Journal of Agricultural and Food Chemistry 1982, V30(5), P920-4¹⁶³</p> <p>(2) Nazarov, I. N.; Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya 1959, P472-83¹⁶⁴</p> <p>(3) Saito, Shojiro; Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi 1962, V20, P150-7¹⁶⁵</p>

			Dichte 0,8347 g/cm ³ Temp: 20°C (2) IR-Spektrum (6) Massenspektrum (7) Schmelzpunkt 86,5-87,5°C (9) 1H-NMR-Spektrum (6) 1H-NMR-Spektrum (7)	(4) Leotte, Henrique; Revista Portuguesa de Quimica 1965, V7(4), P214-29 ¹⁶⁶ (5) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US) (6) Taillier, Catherine; Tetrahedron 2007, V63(21), P4472-4490 ¹⁶⁷ (7) Hodgson, David M.; Journal of Organic Chemistry 2007, V72(13), P4763-4773 ¹⁶⁸ (8) AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds (Data were obtained from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan)) (9) Harding, Kenn E.; Tetrahedron Letters 1984, V25(41), P4631-2 ¹⁶⁹ (10) Rickerby, Jenny; Chemistry--A European Journal 2007, V13(12), P3354-3368 ¹⁷⁰
4-Methyl-1-hexen-3-ol	52093-36-4 (R/S)	-	Siedepunkt 57-58°C Druck: 14 Torr (1) C13-NMR-Spektrum (2)	(1) Hoekman, Mark J.; Journal of Agricultural and Food Chemistry 1982, V30(5), P920-4 ¹⁶³ (2) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)
4-Methyl-1-hepten-3-ol	518346-29-7 (R/S)	-	-	-
4-Methyl-1-octen-3-ol	405873-94-1 (R/S)	-	-	-
4-Methyl-1-nonen-3-ol	NEU	-	-	-
4-Methyl-1-decen-3-ol	689271-81-6	-	-	-
4-Methyl-1-undecen-3-ol	NEU	-	-	-
		-		

5-Methyl-hex-2-in-4-ol	67291-84-3 (R/S)	-	Siedepunkt 160-167°C Druck: 760 Torr (1) Siedepunkt 64-65°C Druck: 18 Torr (2) IR-Spektrum (1) IR-Spektrum (2) Massenspektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (2)	(1) Oare, David A.; Journal of Organic Chemistry 1990, V55(1), P132-57 ¹⁰⁰ (2) Fleming, Ian; Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry, (1972-1999) 1987, (10), P2269-73 ¹⁷¹
5-Methyl-(E)2-hexen-4-ol	96346-76-8	4), 26)	-	-
5-Methyl-(Z)2-hexen-4-ol	80277-60-7	-	-	-
5-Methyl-hept-2-in-4-ol	NEU	-	-	-
5-Methyl-(E)2-hepten-4-ol	4048-31-1 (RR/SS)	-	Siedepunkt 70°C Druck: 18 Torr (1)	(1) GB 976975
5-Methyl-(Z)2-hepten-4-ol	NEU	-	-	-
5-Methyl-oct-2-in-4-ol	NEU	-	-	-
5-Methyl-(E)2-octen-4-ol	NEU	-	-	-
5-Methyl-(Z)2-octen-4-ol	NEU	-	-	-
5-Methyl-non-2-in-4-ol	NEU	-	-	-

5-Methyl-(E)2-nonen-4-ol	126156-61-4 (E/Z/RR/SS)	-	-	-
5-Methyl-(Z)2-nonen-4-ol	NEU	-	-	-
5-Methyl-dec-2-in-4-ol	NEU	-	-	-
5-Methyl-(E)2-decen-4-ol	NEU	-	-	-
5-Methyl-(Z)2-decen-4-ol	NEU	-	-	-
5-Methyl-(E)2-undecen-4-ol	NEU	-	-	-
		-		
Pent-(E)2-en-4-on	3102-33-8	1)	Siedepunkt 123-124°C Druck: 760 Torr (1) Siedepunkt 122°C (2) C13-NMR-Spektrum (5) C13-NMR-Spektrum (4) Massenspektrum (3) 1H-NMR-Spektrum (5) 1H-NMR-Spektrum (7) UV/Vis Spektrum (7)	(1) Citterio, Attilio; Journal of Organic Chemistry 1982, V47(1), P81-8 ¹⁷² (2) "PhysProp" data are provided by Syracuse Research Corporation of Syracuse, New York (US) (3) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US) (4) Loots, Melanie J.; Journal of the American Chemical Society 1976, V98(15), P4571-7 ¹⁷³ (5) Lien, Jin-Cherng; Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei, Taiwan) 2004, V51(4), P847-852 ¹⁷⁴ (6) Yadav, J. S.; Organic Letters 2007, V9(22), P4587-4589 ¹⁷⁵ (7) Krasnaya, Zh. A.; Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya 1980, (6), P1362-73 ¹⁷⁶ (8) Heasley, Victor L.; Journal of Organic Chemistry 1988, V53(10), P2199-204 ¹⁷⁷
Hex-(E)2-en-4-on	50396-87-7	1), 3)	Siedepunkt 134-135°C	(1) Oare, David A.; Journal of Organic Chemistry 1990, V55(1), P132-

			Druck: 760 Torr (1) IR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (1)	57 ¹⁰⁰
Hex-(E)3-en-5-on	4376-23-2	-	Siedepunkt 59,5°C Druck: 38 Torr (1) C13-NMR-Spektrum (3) Dichte 0,8508 g/cm ³ Temp: 21°C (1) IR-Spektrum (4) IR-Spektrum (5) Massenspektrum (5) 1H-NMR-Spektrum (4) 1H-NMR-Spektrum (5)	(1) Bertrand, Marcel; Compt. Rend. 1965, V261(3(Groupe 8)), P762-5 ¹⁷⁸ (2) Franke, W. K. R.; Angewandte Chemie 1964, V76(19), P817 ¹⁷⁹ (3) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US) (4) Grayson, David H.; Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry, (1972-1999) 1986, (12), P2137-42 ¹⁸⁰ (5) Yi, Wen-Bin; Journal of Fluorine Chemistry 2005, V126(11-12), P1553-1558 ¹⁸¹
Hept-(E)2-en-4-on	32397-56-1	-	-	-
Hept-(E)3-en-5-on	58838-12-3	-	1H-NMR-Spektrum (1) Massenspektrum (1)	(1) Vora, Krishnakant P.; Journal of Organometallic Chemistry 1980, V192(2), P257-64 ¹⁸²
Hept-(E)4-en-6-on	5609-09-6	1)	Siedepunkt 72-73°C Druck: 47 Torr (2) Siedepunkt 83-85°C Druck: 15 Torr (1) IR-Spektrum (2) IR-Spektrum (4) Massenspektrum (4) 1H-NMR-Spektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (4)	(1) Le Roux, J.; Tetrahedron Letters 1990, V31(18), P2591-4 ¹⁸³ (2) Tanno, Norihiko; Chemical & Pharmaceutical Bulletin 1983, V31(3), P837-51 ¹⁸⁴ (3) AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds (Data were obtained from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan)) (4) Yi, Wen-Bin; Journal of Fluorine Chemistry 2005, V126(11-12), P1553-1558 ¹⁸¹
Oct-(E)2-en-4-on	22286-99-3	1)	1H-NMR-Spektrum (1)	(1) WO 2005005443 A1 2005
Oct-(E)3-en-5-on	30647-85-9	-	C13-NMR-Spektrum (1)	(1) Pritzkow, W.; Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) 1979, V321(5), P813-26 ¹⁰⁵

Oct-(E)4-en-6-on	69065-31-2	-	C13-NMR-Spektrum (1)	(1) Pritzkow, W.; Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) 1979, V321(5), P813-26 ¹⁰⁵
Oct-(E)5-en-7-on	18402-82-9	1), 2), 3)	Siedepunkt 70°C Druck: 10 Torr (2) Siedepunkt 73-74°C Druck: 14 Torr (1) C13-NMR-Spektrum (3) C13-NMR-Spektrum (4) IR-Spektrum (1) IR-Spektrum (5) NMR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (5)	(1) Alexakis, A.; Tetrahedron 1980, V36(13), P1961-9 ¹⁸⁵ (2) Huang, Yaozeng; Synthetic Communications 1989, V19(3-4), P501-9 ¹⁸⁶ (3) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US) (4) Pritzkow, W.; Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) 1979, V321(5), P813-26 ¹⁰⁵ (5) Grayson, David H.; Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry, (1972-1999) 1986, (12), P2137-42 ¹⁸⁰
Non-(E)2-en-4-on	27743-70-0	-	1H-NMR-Spektrum (1) IR-Spektrum (1) Siedepunkt 81-82°C Druck: 20 Torr (1)	(1) Fujita, Tsutomu; Journal of Applied Chemistry & Biotechnology 1978, V28(12), P882-8 ¹⁸⁷
Non-(E)3-en-5-on	52688-00-3	-	NMR-Spektrum (1)	(1) Ito, Yoshihiko; Journal of Organic Chemistry 1978, V43(5), P1011-13 ¹⁸⁸
Non-(E)4-en-6-on	156518-17-1	-	-	-
Non-(E)5-en-7-on	81733-99-5	-	1H-NMR-Spektrum (1)	(1) Mise, Takaya; Chemistry Letters 1982, (3), P401-4 ¹⁸⁹
Non-(E)6-en-8-on	18402-83-0	1), 3)	C13-NMR-Spektrum (1) C13-NMR-Spektrum (2) IR-Spektrum (1) IR-Spektrum (4) Massenspektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (4)	(1) Kim, Jeung Gon; Journal of the American Chemical Society 2004, V126(39), P12580-12585 ¹⁹⁰ (2) Wang, Wei; Organic Letters 2005, V7(4), P601-604 ¹⁹¹ (3) AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds (Data were obtained from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan)) (4) Hegedus, Louis S.; Journal of the American Chemical Society 1980, V102(15), P4973-9 ¹⁹²

Dec-(E)2-en-4-on	65807-59-2	-	Siedepunkt 75-87°C Druck: 10 Torr (2) Siedepunkt 78-80°C Druck: 6 Torr (1) C13-NMR-Spektrum (3) IR-Spektrum (2) IR-Spektrum (3) IR-Spektrum (4) Massenspektrum (2) Massenspektrum (3) Massenspektrum (4) 1H-NMR-Spektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (3) 1H-NMR-Spektrum (4)	(1) Fujita, Tsutomu; Journal of Applied Chemistry & Biotechnology 1978, V28(12), P882-8 ¹⁸⁷ (2) Hayakawa, Satoshi; Heterocycles 1988, V27(2), P457-73 ¹⁹³ (3) Yamamoto, Hirofumi; Tetrahedron Letters 2006, V47(47), P8369-8373 ¹⁹⁴ (4) Ochiai, Masahito; Journal of the American Chemical Society 2008, V130(12), P3742-3743 ¹⁹⁵
Dec-(E)3-en-5-on	69065-35-6	-	C13-NMR-Spektrum (1)	(1) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)
Dec-(E)4-en-6-on	69065-34-5	-	1H-NMR-Spektrum (1) C13-NMR-Spektrum (1)	(1) Marion, Nicolas; Chemistry--A European Journal 2007, V13(22), P6437-6451, S6437/1-S6437/50 ¹⁹⁶
Dec-(E)5-en-7-on	64235-55-8	-	1H-NMR-Spektrum (1)	(1) Barton, Derek H. R.; Tetrahedron 1985, V41(19), P4359-64 ¹⁹⁷
Dec-(E)6-en-8-on	67545-54-4	-	logP (1) NMR-Spektrum (1) C13-NMR-Spektrum (1)	(1) Lopp, M.; Eesti NSV Teaduste Akadeemia Toimetised, Keemia 1980, V29(3), P185-90 ¹⁹⁸
Dec-(E)7-en-9-on	18402-84-1	1), 2)	IR-Spektrum (2) logP (3) Massenspektrum (4) 1H-NMR-Spektrum (2)	(2) Loiseau, Andre-Michel; Bulletin de la Societe Chimique de France 1982, (5-6, Pt. 2), PII-144/II-152 ¹⁹⁹ (3) Padron, Jose M.; Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 2006, V16(8), P2266-2269 ²⁰⁰ (4) Giersch, Wolfgang; Helvetica Chimica Acta 2004, V87(7), P1704-1710 ²⁰¹

Undec-(E)2-en-4-on	67233-97-0	-	Siedepunkt 67°C Druck: 2 Torr (2) Siedepunkt 92-93°C Druck: 6 Torr (1) C13-NMR-Spektrum (3) IR-Spektrum (2) IR-Spektrum (3) Massenspektrum (3) 1H-NMR-Spektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (3) 1H-NMR-Spektrum (4)	(1) Fujita, Tsutomu; Journal of Applied Chemistry & Biotechnology 1978, V28(12), P882-8 ¹⁸⁷ (2) Sato, Susumu; Journal of Organometallic Chemistry 1989, V359(2), P255-66 ²⁰² (3) Imagawa, Hiroshi; Organic Letters 2006, V8(3), P447-450 ²⁰³ (4) Quintard, Jean Paul; Journal of Organometallic Chemistry 1985, V285(1-3), P149-62 ²⁰⁴
Undec-(E)3-en-5-on	86105-90-0	-	-	-
Undec-(E)4-en-6-on	73587-64-1	-	-	-
Undec-(E)5-en-7-on	116137-79-2	-	C13-NMR-Spektrum (1) C13-NMR-Spektrum (2) IR-Spektrum (1) IR-Spektrum (2) Massenspektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (2)	(1) Concellon, Jose M.; Tetrahedron 2006, V62(14), P3292-3300 ²⁰⁵ (2) Schobert, Rainer; Organic & Biomolecular Chemistry 2004, V2(23), P3524-3529 ²⁰⁶
Undec-(E)6-en-8-on	73587-68-5	-	-	-
Undec-(E)7-en-9-on	136035-49-9	-	-	-
Undec-(E)8-en-10-on	68676-86-8	-	1H-NMR-Spektrum (1)	(1) Wu, Jinlong; Synthetic Communications 2005, V35(9), P1213-1222 ²⁰⁷

Dodec-(E)2-en-4-on	98441-95-3	-	Siedepunkt 85°C Druck: 0,2 Torr (1) IR-Spektrum (1) IR-Spektrum (2) Massenspektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (2)	(1) Sato, Susumu; Journal of Organometallic Chemistry 1989, V359(2), P255-66 ²⁰² (2) Ochiai, Masahito; Journal of the American Chemical Society 2008, V130(12), P3742-3743 ¹⁹⁵
Dodec-(E)3-en-5-on	65570-27-6 (E/Z)	-	-	-
Dodec-(E)4-en-6-on	69065-33-4	-	1H-NMR-Spektrum (1) IR-Spektrum (1)	1) Paterson, Ian; Tetrahedron 1988, V44(13), P4207-19 ²⁰⁸
Dodec-(E)5-en-7-on	32064-76-9	-	C13-NMR-Spektrum (1) IR-Spektrum (1) Massenspektrum (1) Massenspektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (1)	(1) Park, Young Jun; Journal of the American Chemical Society 2004, V126(43), P13892-13893 ²⁰⁹ (2) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)
Dodec-(E)6-en-8-on	69265-45-8	-	Siedepunkt 89°C Druck: 1,5 Torr (1) IR-Spektrum (1) Massenspektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (1)	(1) Takai, Kazuhiko; Bulletin of the Chemical Society of Japan 1984, V57(1), P108-15 ²¹⁰
Dodec-(E)7-en-9-on	143998-41-8	-	1H-NMR-Spektrum (1) C13-NMR-Spektrum (1)	(1) Tanaka, Ken; European Journal of Organic Chemistry 2007, (16), P2687-2699 ²¹¹
Dodec-(E)8-en-10-on	252188-57-1	-	C13-NMR-Spektrum (1) IR-Spektrum (1) Massenspektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (1)	(1) Batory, Lindsay A.; Journal of the American Chemical Society 2006, V128(50), P16054-16055 ²¹²
Dodec-(E)9-en-11-on	56161-61-6	-	Siedepunkt 100-105°C	(1) Andreeva, N. I.; Zhurnal Obshchei Khimii 1985, V55(6), P1316-23 ¹⁵³

on			Druck: 5 Torr (1) Siedepunkt 90°C Druck: 10 Torr (2) IR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (1)	(2) Huang, Yaozeng; Synthetic Communications 1989, V19(3-4), P501-9 ¹⁸⁶
		-		
1-Octin-3-on	27593-19-7	-	Siedepunkt 60-62°C Druck: 10 Torr (1) IR-Spektrum (1) Massenspektrum (3) 1H-NMR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (3) Brechnungsindex 1,4330 Temp: 20°C (1)	(1) Busato, Stephan; Tetrahedron 1990, V46(9), P3155-66 ²¹³ (2) Jain, Suman L.; Tetrahedron 2006, V62(29), P6841-6847 ²¹⁴ (3) Kumar, Nilesh; Organic Letters 2005, V7(13), P2535-2538 ²¹⁵
1-Octen-3-on	4312-99-6	1), 3), 4), 5), 6), 7), 10), 16), 21), 26)	logP (2) Massenspektrum (4) Massenspektrum (5) Massenspektrum (6) Massenspektrum (3) 1H-NMR-Spektrum (1) 1H-NMR-Spektrum (7)	(1) Fujita, Tsutomu; Journal of Applied Chemistry & Biotechnology 1978, V28(12), P882-8 ¹⁸⁷ (2) Schultz, T. Wayne; Chemical Research in Toxicology 2005, V18(2), P330-341 ²¹⁶ (3) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US) (4) Adahchour, Mohamed; Journal of Chromatography, A 2003, V1019(1-2), P157-172 ¹²⁴ (5) Bergoin, M.; Special Publication - Royal Society of Chemistry 2005, V300(Food Flavor and Chemistry), P104-114 ²¹⁷ (6) La Guerche, Stephane; Journal of Agricultural and Food Chemistry 2006, V54(24), P9193-9200 ¹²⁷ (7) Nlate, Sylvain; Chemistry--A European Journal 2006, V12(3), P903-914 ²¹⁸

(Z)2-Octen-4-on	59845-83-9	-	-	-
(Z)4-Octen-6-on	526222-47-9	-	-	-
(Z)5-Octen-7-on	51193-77-2	-	1H-NMR-Spektrum (1) C13-NMR-Spektrum (1)	(1) Vuagnoux-d'Augustin, Magali; European Journal of Organic Chemistry 2007, (35), P5852-5860 ²¹⁹
(Z)6-Octenal	20664-46-4	-	Siedepunkt 81-82°C Druck: 14 Torr (1) IR-Spektrum (2) IR-Spektrum (3) Massenspektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (2) 1H-NMR-Spektrum (3) UV/Vis Spektrum (2)	(1) Bestmann, Hans Juergen; Angewandte Chemie 1979, V91(9), P748 ²²⁰ (2) Bestmann, Hans Juergen; Chemische Berichte 1982, V115(1), P161-71 ²²¹ (3) Iwasaki, Genji; Journal of Organic Chemistry 1988, V53(20), P4864-7 ¹³³
(E)6-Octenal	2548-87-0	1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8), 9), 10), 13), 16), 19), 20), 21)	Siedepunkt 120°C Druck: 25 Torr (2) C13-NMR-Spektrum (6) IR-Spektrum (4) IR-Spektrum (7) logP (8) Massenspektrum (4) Massenspektrum (9) NMR-Spektrum (5) logP (10) 1H-NMR-Spektrum (4) UV/Vis Spektrum (4)	(1) Kallio, Minna; Journal of Chromatography, A 2006, V1125(2), P234-243 ²²² (2) Corey, Elias J.; Chemische Berichte 1978, V111(4), P1362-83 ²²³ (3) Jung, F.; Synthesis 1979, (7), P507-8 ²²⁴ (4) Bestmann, Hans Juergen; Chemische Berichte 1982, V115(1), P161-71 ²²¹ (5) Yamamoto, Keiji; Synthesis 1977, (10), P721-2 ²²⁵ (6) Pritzkow, W.; Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) 1979, V321(5), P813-26 ¹⁰⁵ (7) AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds (Data were obtained from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan)) (8) Benigni, Romualdo; Environmental and Molecular Mutagenesis 2005, V46(4), P268-280 ²²⁶ (9) Kawai, Yoshichika; Chemical Research in Toxicology 2007, V20(1), P99-107 ²²⁷ (10) Bylaite, Egle; Journal of Agricultural and Food Chemistry 2003,

				V51(27), P8020-8026 ²²⁸
		-		
4-Methyl-1-hepten-3-on	518346-31-1	-	-	-
4-Methyl-1-octen-3-on	405873-95-2	-	-	-
4-Methyl-1-nonen-3-on	32524-99-5	-	-	-
4-Methyl-1-decen-3-on	460750-23-6	-	-	-
4-Methyl-1-undecen-3-on	NEU	-	-	-
5-Methyl-hex-2-in-4-on	52066-33-8	-	Massenspektrum (1)	(1) WSS: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)
5-Methyl-(E)2-hexen-4-on	50396-90-2	-	1H-NMR-Spektrum (1) IR-Spektrum (1) Siedepunkt 49-51°C Druck: 15 Torr (1)	(1) Oare, David A.; Journal of Organic Chemistry 1990, V55(1), P132-57 ¹⁰⁰
5-Methyl-(Z)2-hexen-4-on	50396-99-1	-	1H-NMR-Spektrum (1) IR-Spektrum (1)	(1) Oare, David A.; Journal of Organic Chemistry 1990, V55(1), P132-57 ¹⁰⁰
5-Methyl-hept-2-in-4-on	NEU	-	-	-
5-Methyl-(E)2-hepten-4-on	102322-83-8	1)	1H-NMR-Spektrum (1) Massenspektrum (1) IR-Spektrum (1)	(1) Snowden, Roger L.; Helvetica Chimica Acta 1987, V70(7), P1858-78 ²²⁹
5-Methyl-(Z)2-hepten-4-on	103070-07-1	-	-	-
5-Methyl-oct-2-in-	NEU	-	-	-

4-on				
5-Methyl-(E)2-octen-4-on	NEU	-	-	-
5-Methyl-(Z)2-octen-4-on	NEU	-	-	-
5-Methyl-non-2-in-4-on	NEU	-	-	-
5-Methyl-(E)2-nonen-4-on	NEU	-	-	-
5-Methyl-(Z)2-nonen-4-on	NEU	-	-	-
5-Methyl-dec-2-in-4-on	NEU	-	-	-
5-Methyl-(E)2-decen-4-on	NEU	-	-	-
5-Methyl-(Z)2-decen-4-on	NEU	-	-	-
5-Methyl-(E)2-undecen-4-on	NEU	-	-	-

Tabelle 54: Erläuterung der in Tabelle 53 verwendeten Bezugszeichen

Bezugszeichen	Kommerzieller Anbieter
1)	<p>Aurora Fine Chemicals Reininghausstrasse 49 Graz, A-8020 Austria Phone: +43 316 58 67 38 Fax: +43 316 58 47 44 Email: aurora@aurorafinechemicals.com Web: http://www.aurorafinechemicals.com</p>
2)	<p>TimTec, Inc. Harmony Business Park 301-A Newark, DE, 19711 USA Phone: (302) 292-8500 Fax: (302) 292-8520 Email: info@timtec.net Web: http://www.timtec.net</p>
3)	<p>Sigma-Aldrich P O Box 14508 St. Louis, MO, 63178 USA Phone: 1-800-325-3010 Phone: 1-314-771-5765 Phone: 1-314-771-5750 (Call Collect) Fax: 1-800-325-5052 Fax: 1-314-771-5757 Web: http://www.sigma-aldrich.com</p>
4)	<p>3B Scientific Corporation 1840 Industrial Drive, Suite 160 Libertyville, IL, 60048 USA Phone: 847-281-9822 Fax: 847-281-9855 Email: sales@3bsc.com Web: http://www.3bsc.com</p>

5)	ABCR GmbH KG Im Schleherth 10 Karlsruhe, D-76187 Germany Phone: ++49-(0)721-95061-0 Fax: ++49-(0)721-95061-80 Email: info@abcr.de Web: http://www.abcr.de
6)	International Laboratory Limited 1067 Sneath Ln San Bruno, CA, 94066 USA Phone: 650-278-9963 Fax: 650-589-2786 Email: info@intlabor.org Web: http://www.intlab.org
7)	Alfa Aesar 26 Parkridge Road Ward Hill, MA, 01835 USA Tel: 1-978-521-6300 Fax: 1-978-521-6350 Email: info@alfa.com Web: http://www.alfa.com
8)	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) TCI Bldg. 4-10-2, Nihonbashi-Honcho Chuo-ku Tokyo, 103-0023 Japan Phone: +81-3-5640-8872 Fax: +81-3-5640-8902 Email: globalbusiness@tokyokasei.co.jp Web: http://www.tokyokasei.co.jp

9)	TCI EUROPE N.V. Boerenveldseweg 6 Haven 1063 Zwijndrecht, 2070 Belgium Phone: 00 800 46 73 86 67 Phone: +32 (0)3 735 07 00 Fax: +32 (0)3 735 07 01 Email: sales@tcieurope.be Web: http://www.tcieurope.be
10)	Bedoukian Research Inc. 21 Finance Dr. Danbury, CT, 06810 USA Phone: 203.830.4000 Fax: 203.830.4010 Email: customerservice@bedoukian.com Web: http://www.bedoukian.com
11)	Absolute Standards, Inc. P O Box 5585 Hamden, CT, 06518 USA Phone: 800-368-1131 Fax: 800-410-2577 Email: customerserv@absolutestandards.com Web: http://www.absolutestandards.com
12)	Thermo Fisher Scientific Janssens Pharmaceuticaan 3A Geel, 2440 Belgium Phone: 0032 14 575261 Fax: 0032 14 593434 Email: info@acros.com Web: http://www.acros.com/

13)	ASDI Inc 601 Interchange Blvd. Newark, DE, 19711 USA Phone: 302-266-6891 Phone: 1-888-577-ASDI (2734) Fax: 302-266-8296 Email: customerservice@asdi.net Web: http://www.asdi.net
14)	Ambinter 50, avenue de Versailles Paris, F-75016 France Phone: (33-1) 45 24 48 60 Fax: (33-1) 45 24 62 41 Email: ambinter@compuserve.com Web: http://www.ambinter.com
15)	City Chemical LLC 139 Allings Crossing Road West Haven, CT, 06516 USA Phone: 800-248-2436 Phone: 203-932-2489 Fax: 203-937-8400 Email: sales@citychemical.com Web: http://www.citychemical.com
16)	Advanced Technology & Industrial Co., Ltd Unit B, 1/F., Cheong Shing Building Tai Kok Tsui, Kln Hong Kong Phone: (852) 2390 2293 Phone: (852) 2394 5546 Fax: (852) 2789 8314 Email: sales@advtechind.com Web: http://www.advtechind.com

17)	Harteg GmbH Barensteiner Str. 13 Dresden, 01277 Germany Phone: +49 (0) 351 6465219 Fax: +49 (0) 351 6465219 Email: info@harteg.com Web: http://www.harteg.com
18)	GFS Chemicals, Inc. P O Box 245 Powell, OH, 43065 USA Phone: 1-877-534-0795 (U.S. and Canada) Phone: 1-740-881-5501 (International) Fax: 1-740-881-5989 Email: sales@gfschemicals.com Web: http://www.gfschemicals.com
19)	Wako Chemicals GmbH Nissanstrasse 2 Neuss, D-41468 Germany Phone: 49-2131-3 11-0 Fax: 49-2131-31 11 00 Web: http://www.wakochemicals.de
20)	Pfaltz & Bauer, Inc. 172 E. Aurora Street Waterbury, CT, 06708 USA Phone: (203) 574-0075 Fax: (203) 574-3181 Email: sales@pfaltzandbauer.com Web: http://www.pfaltzandbauer.com
21)	Oxford Chemicals North Gare, Seaton Carew Hartlepool, TS25 2DT United Kingdom Phone: +44 (0) 1429 863555 Fax: +44 (0) 1429 867567 Email: info@oxfordchemicals.com Web: http://www.oxfordchemicals.com

22)	LaboTest Falkenberger Str. 4 Niederschona, 09600 Germany Phone: +49 35209 21501 Fax: +49 35209 21502 Email: sales@labotest.com Web: http://www.labotest.com
23)	Takasago International Corp.(USA) 4 Volvo Drive P O Box 932 Rockleigh, NY, 07647-0932 USA Phone: 201-784-7383 Fax: 201-784-7277 Email: AromaChemicals@takasagousa.com Web: http://www.takasago.com/orchid/main.htm
24)	Merck Schuchardt OHG An Associate of Merck KGaA, Darmstadt/Germany Eduard-Buchner-Str 14-20 Honenbrunn, 85662 Germany Phone: 49 8102 802 182 Fax: 49 8102 802 204 Web: http://www.schuchardt.de
25)	Thermo Fisher Scientific Janssens Pharmaceuticaan 3A Geel, 2440 Belgium Phone: 0032 14 575261 Fax: 0032 14 593434 Email: info@acros.com Web: http://www.acros.com/
26)	ChemSampCo, Inc. 1880 Ryan Rd Dallas, TX, 75220 USA Phone: 609-656-2440 Fax: 609-656-2446 Email: sales@chemsampco.com Web: http://www.chemsampco.com

5.2 Strukturvariationen – Tabellen und Diagramme

5.2.1 Effekt der Kettenverlängerung

5.2.1.1 Ketone

Tabelle 55: Effekt der Kettenverlängerung von Hex-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

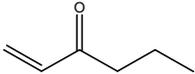
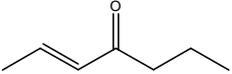
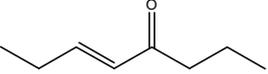
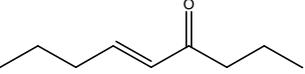
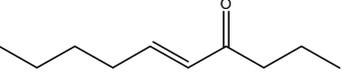
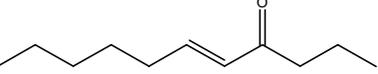
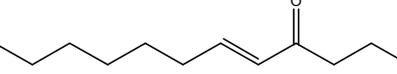
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Hex-1-en-3-on	0,02	lösungsmittelartig, metallisch
 Hept-2-en-4-on	117	leicht fruchtig, lösungsmittelartig
 Oct-3-en-5-on	56	fruchtig (Quitte)
 Non-4-en-6-on	46	fruchtig (künstliche Kirsche), muffig
 Dec-5-en-7-on	48	fettig, würzig
 Undec-6-en-8-on	77	seifig, frisch
 Dodec-7-en-9-on	89	fettig, citrus

Tabelle 56: Effekt der Kettenverlängerung von Hept-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

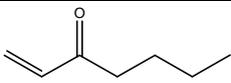
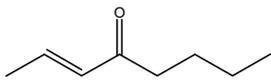
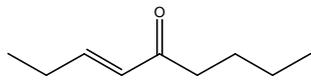
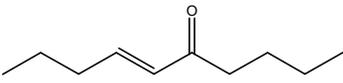
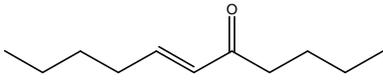
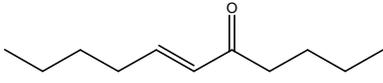
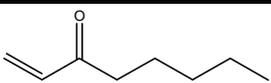
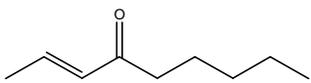
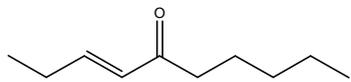
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Hept-1-en-3-on	0,08	grün
 Oct-2-en-4-on	52	fruchtig (Birne), leicht pilzartig
 Non-3-en-5-on	78	fruchtig, grün, leicht muffig
 Dec-4-en-6-on	80	seifig, fruchtig
 Undec-5-en-7-on	50	seifig, frisch
 Dodec-6-en-8-on	83	fettig, citrus

Tabelle 57: Effekt der Kettenverlängerung von Oct-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Oct-1-en-3-on	0,04	pilzartig, metallisch
 Non-2-en-4-on	57	fruchtig, leicht muffig, grün
 Dec-3-en-5-on	81	seifig, citrus

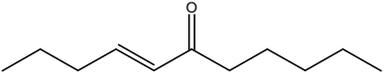
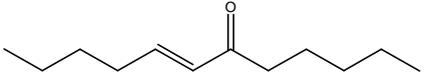
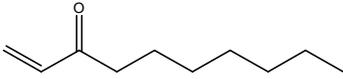
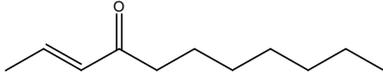
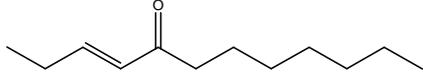
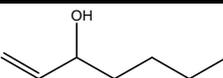
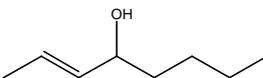
	54	fettig, fruchtig
Undec-4-en-6-on		
	66	fettig, citrus
Dodec-5-en-7-on		

Tabelle 58: Effekt der Kettenverlängerung von Dec-1-en-3-on auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
	0,08	seifig
Dec-1-en-3-on		
	57	seifig, citrus
Undec-2-en-4-on		
	84	fettig, frisch
Dodec-3-en-5-on		

5.2.1.2 Alkohole

Tabelle 59: Effekt der Kettenverlängerung von Hept-1-en-3-ol auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
	40	grün, metallisch
Hept-1-en-3-ol		
	272	fruchtig, grün, muffig
Oct-2-en-4-ol		

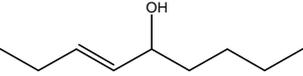
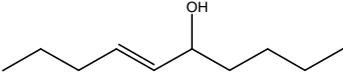
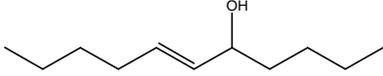
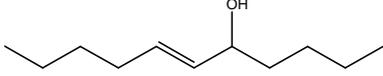
	260	fruchtig, warm
Non-3-en-5-ol		
	314	fettig, frisch, citrus
Dec-4-en-6-ol		
	320	schwach fruchtig, leicht pilzartig
Undec-5-en-7-ol		
	336	krautig, grün
Dodec-6-en-8-ol		

Tabelle 60: Effekt der Kettenverlängerung von Oct-1-en-3-ol auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

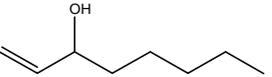
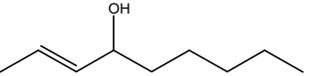
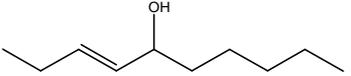
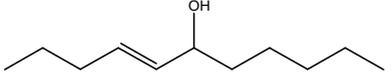
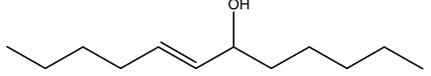
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
	52	pilzartig
Oct-1-en-3-ol		
	269	fruchtig, grün, Pilz
Non-2-en-4-ol		
	274	fruchtig, kirschartig, frisch
Dec-3-en-5-ol		
	348	fettig, fruchtig, leicht pilzartig
Undec-4-en-6-ol		
	312	fettig, Gurke
Dodec-5-en-7-ol		

Tabelle 61: Effekt der Kettenverlängerung von Dec-1-en-3-ol auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

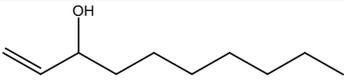
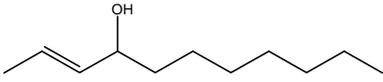
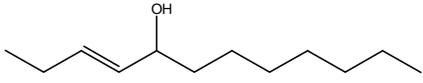
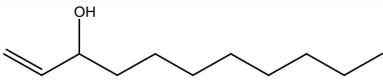
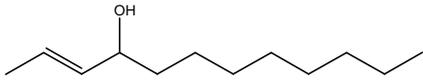
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Dec-1-en-3-ol	20	krautig, citrus-artig
 Undec-2-en-4-ol	259	fettig, metallisch
 Dodec-3-en-5-ol	415	fettig, citrusartig

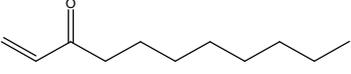
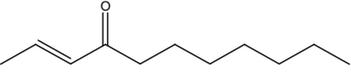
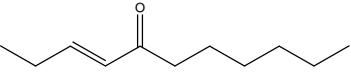
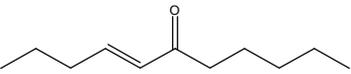
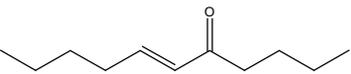
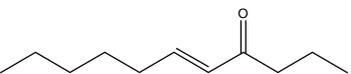
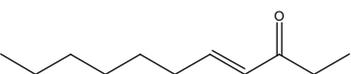
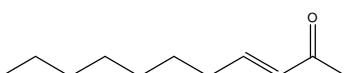
Tabelle 62: Effekt der Kettenverlängerung von Undec-1-en-3-ol auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Undec-1-en-3-ol	22	krautig, citrus-artig
 Dodec-2-en-4-ol	224	fettig, citrusartig

5.2.2 Verschiebung des vinylogenen Strukturelements

5.2.2.1 Ketone

Tabelle 63: Effekt der Verschiebung des vinylogenen Strukturelements bei den homologen C₁₁-Ketonen auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Undec-1-en-3-on	0,15	fettig, citrus-artig
 Undec-2-en-4-on	57	seifig, citrus-artig
 Undec-3-en-5-on	85	fettig, citrus-artig
 Undec-4-en-6-on	54	fettig, fruchtig
 Undec-5-en-7-on	50	seifig, frisch
 Undec-6-en-8-on	77	seifig, frisch
 Undec-7-en-9-on	165	Gurke, fettig
 Undec-8-en-10-on	128	frisch, seifig, leicht metallisch

5.2.2.2 Alkohole

Tabelle 64: Entwicklung der Geruchsschwellen und –qualitäten in Abhängigkeit der Position des vinylogenen Strukturelements bei den C₈-Alkoholen

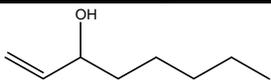
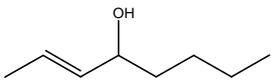
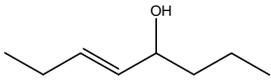
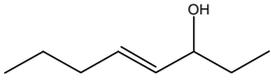
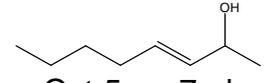
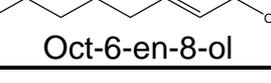
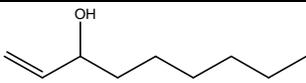
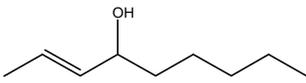
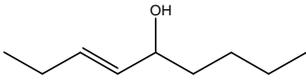
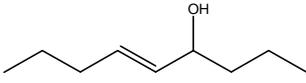
Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Oct-1-en-3-ol	52	pilzartig
 Oct-2-en-4-ol	272	fruchtig (Banane), grün, muffig
 Oct-3-en-5-ol	279	leicht fruchtig, muffig, überreife Banane
 Oct-4-en-6-ol	213	frisch, kühl, Birne
 Oct-5-en-7-ol	210	Gletschereis, kühl
 Oct-6-en-8-ol	210	citrusartig, fettig

Tabelle 65: Entwicklung der Geruchsschwellen und –qualitäten in Abhängigkeit der Position des vinylogenen Strukturelements bei den C₉-Alkoholen

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
 Non-1-en-3-ol	2,7	pilzartig
 Non-2-en-4-ol	269	fruchtig (Banane), grün, Pilz
 Non-3-en-5-ol	260	fruchtig (Banane), warm
 Non-4-en-6-ol	278	fruchtig (Banane), holzig

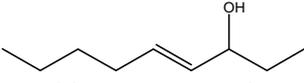
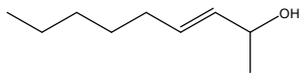
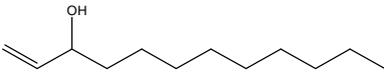
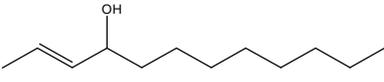
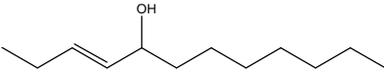
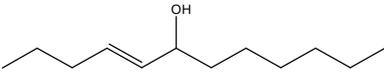
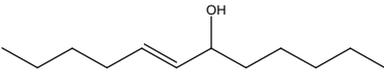
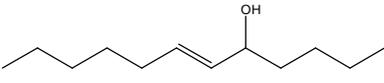
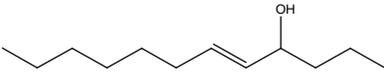
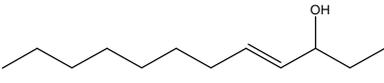
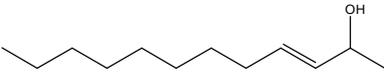
	246	muffig, würzig
Non-5-en-7-ol		
	250	fettig, grün, leicht citrus
Non-6-en-8-ol		

Tabelle 66: Effekt der Verschiebung des vinylogenen Strukturelements bei den homologen C₁₂-Alkoholen auf Geruchsschwelle und Geruchsqualität

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
	285	krautig, citrus-artig
Dodec-1-en-3-ol		
	224	fettig, citrus-artig
Dodec-2-en-4-ol		
	415	fettig, citrus-artig
Dodec-3-en-5-ol		
	308	fettig
Dodec-4-en-6-ol		
	312	fettig, Gurke
Dodec-5-en-7-ol		
	336	krautig, grün
Dodec-6-en-8-ol		
	1498	fettig, würzig, phenolisch
Dodec-7-en-9-ol		
	484	rauchig, phenolisch
Dodec-8-en-10-ol		
	220	phenolisch, würzig, citrus-artig
Dodec-9-en-11-ol		

5.3 Kernresonanzspektren

Tabelle 67: NMR-Daten von Oct-(E)2-en-4-ol

Struktur:	
¹ H-NMR (CDCl ₃ +TMS, 400 MHz): δ/ppm: δ 0,87-0,95 (m, 3H, H-6), δ 1,2-1,4 (m, 4H, H-5,4), δ 1,4-1,6 (m, 3H, H-3,1), δ 1,65-1,75 (m, 3H, H-7), δ 4,0-4,1 (m, 1H, H-2), δ 5,45-5,55 (m, 1H, H-8), δ 5,6-5,7 (m, 1H, H-9), ³ J (H-8,9)=15,26	

Tabelle 68: NMR-Daten von Oct-2-in-4-ol

Struktur:	
¹ H-NMR (CDCl ₃ +TMS, 400 MHz): δ/ppm: δ 0,9-1,0 (t, 3H, H-7), δ 1,3-1,5 (m, 4H, H-6,5), δ 1,6-1,75 (m, 2H, H-4), δ 1,75-1,8 (s, 1H, H-1), δ 1,85-1,9 (m, 3H, H-2), δ 4,3-4,4 (m, 1H, H-3)	

Tabelle 69: NMR-Daten von Oct-(Z)2-en-4-ol

Struktur:	
¹ H-NMR (CDCl ₃ +TMS, 400 MHz): δ/ppm: δ 0,9-1,0 (m, 3H, H-6), δ 1,25-1,65 (m, 7H, H-5,4,3,1), δ 1,65-1,75 (m, 3H, H-9), δ 4,45-4,55 (m, 1H, H-2), δ 5,35-5,45 (m, 1H, H-7), δ 5,45-5,7 (m, 1H, H-8), ³ J (H-7,8)=10,96	

Tabelle 70: NMR-Daten von Oct-(E)5-en-7-on

Struktur:	
¹ H-NMR (CDCl ₃ +TMS, 400 MHz): δ/ppm: δ 0,92 (t, 3H, H-5), δ 1,37 (m, 2H, H-4), δ 1,47 (m, 2H, H-3), 2,24 (m, 5H, H-2/H-1), δ 6,08 (d, 1H, H-6), δ 6,81 (m, 1H, H-7), ³ J (H-6,7)=15,94 Hz	

5.4 Massenspektroskopische Daten im Electron Ionization-Modus

In den folgenden Abbildungen und Tabellen sind die im Electron-Ionization-Modus (EI-Modus) aufgenommenen Massenspektren aller synthetisierten Verbindungen aufgeführt.

5.4.1 (EI)-Massenspektren der unverzweigten homologen (E)-Allylalkohole

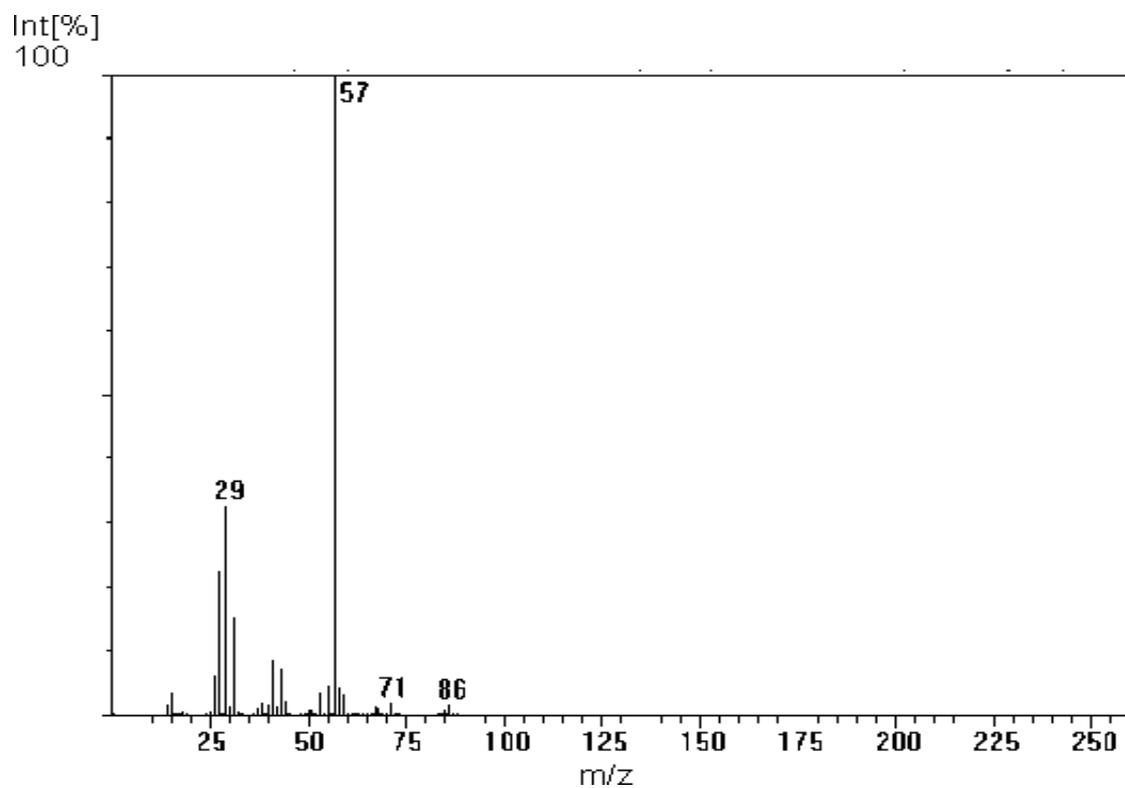


Abbildung 88: MS(EI)-Spektrum von Pent-1-en-3-ol

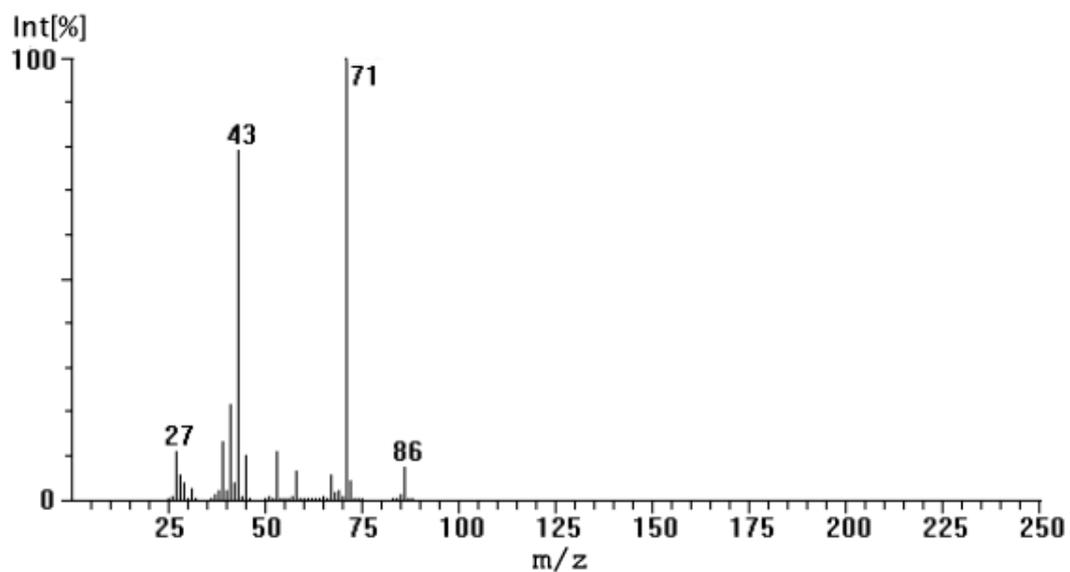


Abbildung 89: MS(EI)-Spektrum von Pent-(E)2-en-4-ol

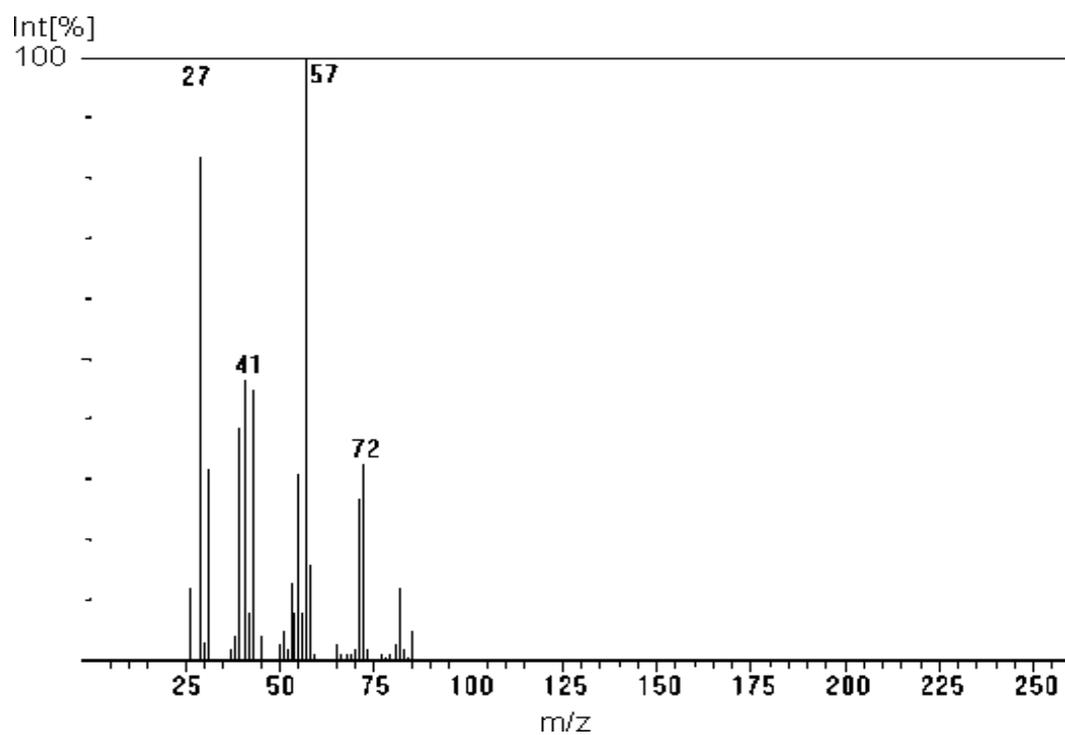


Abbildung 90: MS(EI)-Spektrum von Hex-1-en-3-ol

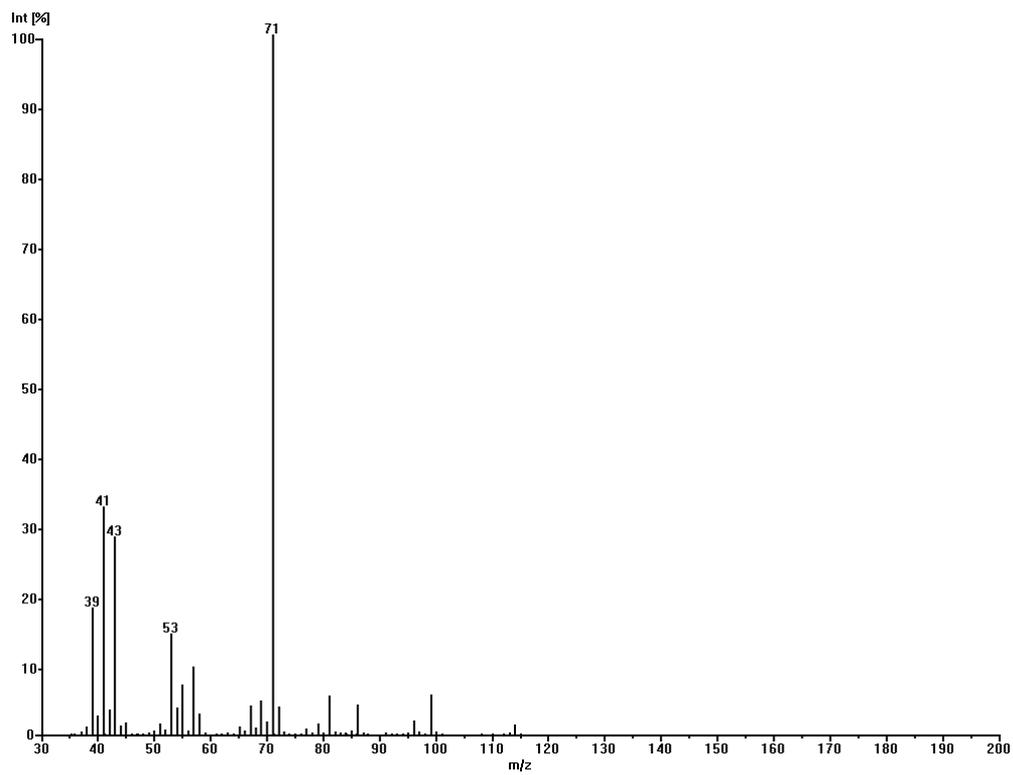


Abbildung 91: MS(EI)-Spektrum von Hex-(E)2-en-4-ol

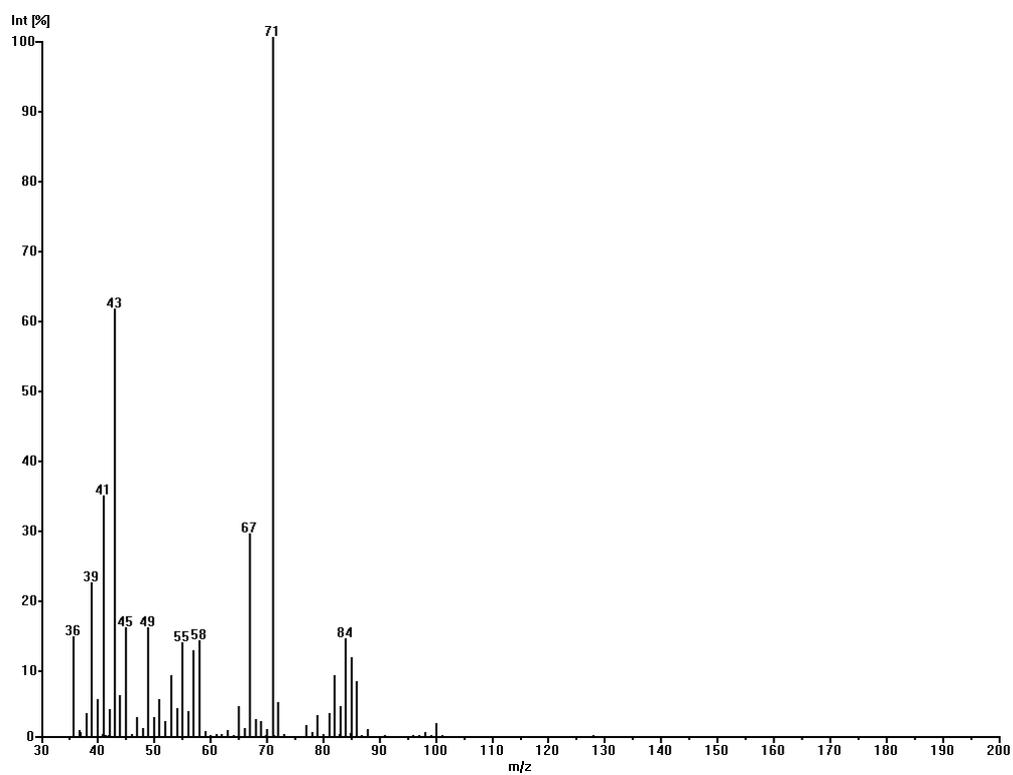


Abbildung 92: MS(EI)-Spektrum von Hex-(E)3-en-5-ol

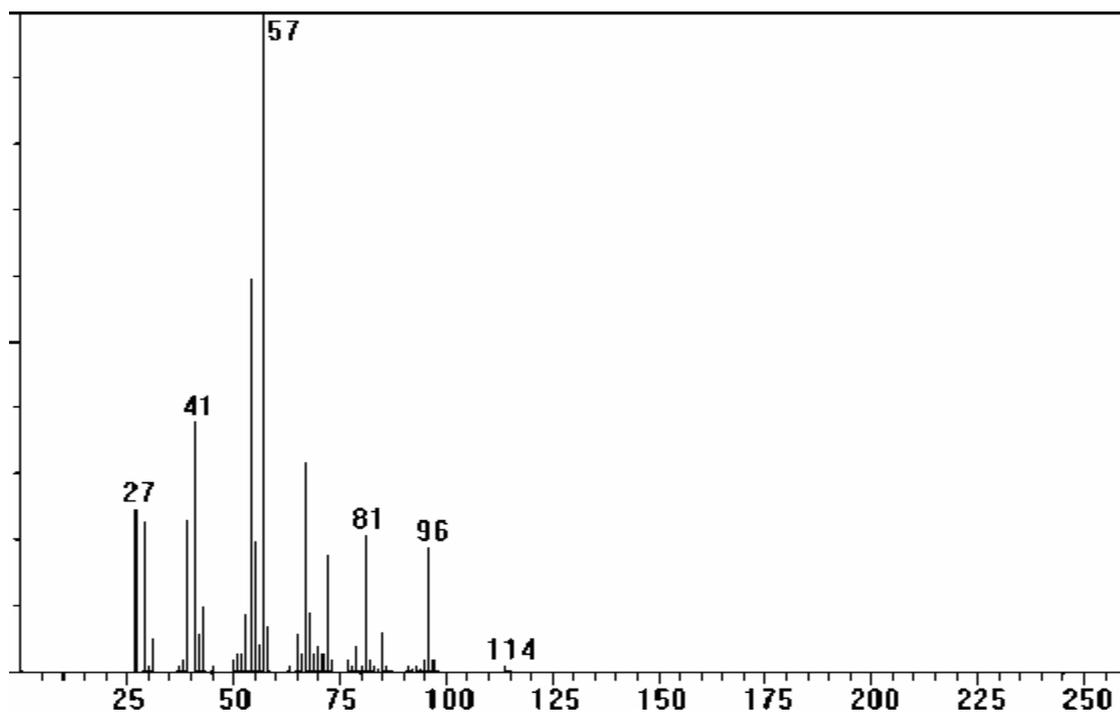


Abbildung 93: MS(EI)-Spektrum von Hept-1-en-3-ol

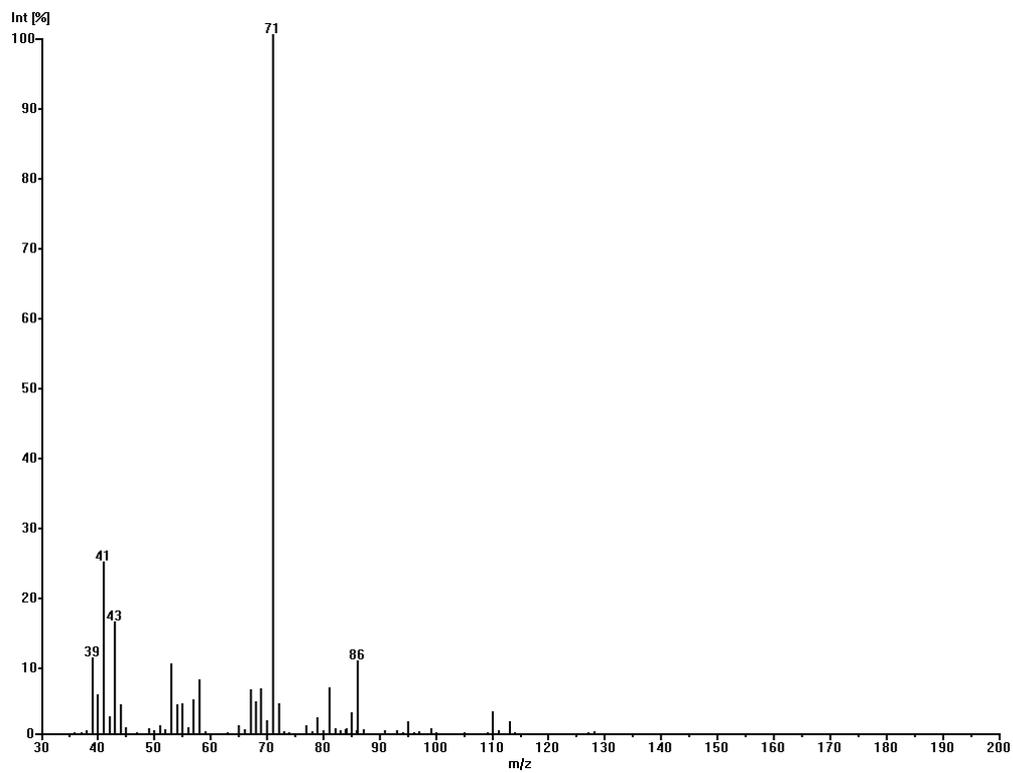


Abbildung 94: MS(EI)-Spektrum von Hept-(E)2-en-4-ol

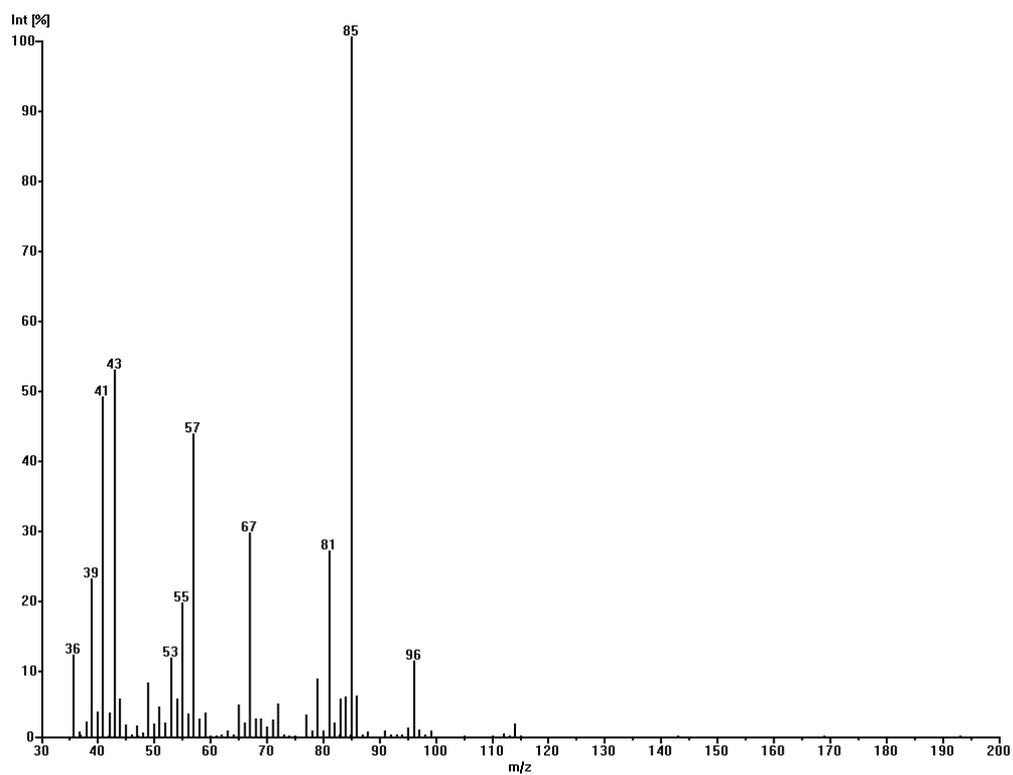


Abbildung 95: MS(EI)-Spektrum von Hept-(E)3-en-5-ol

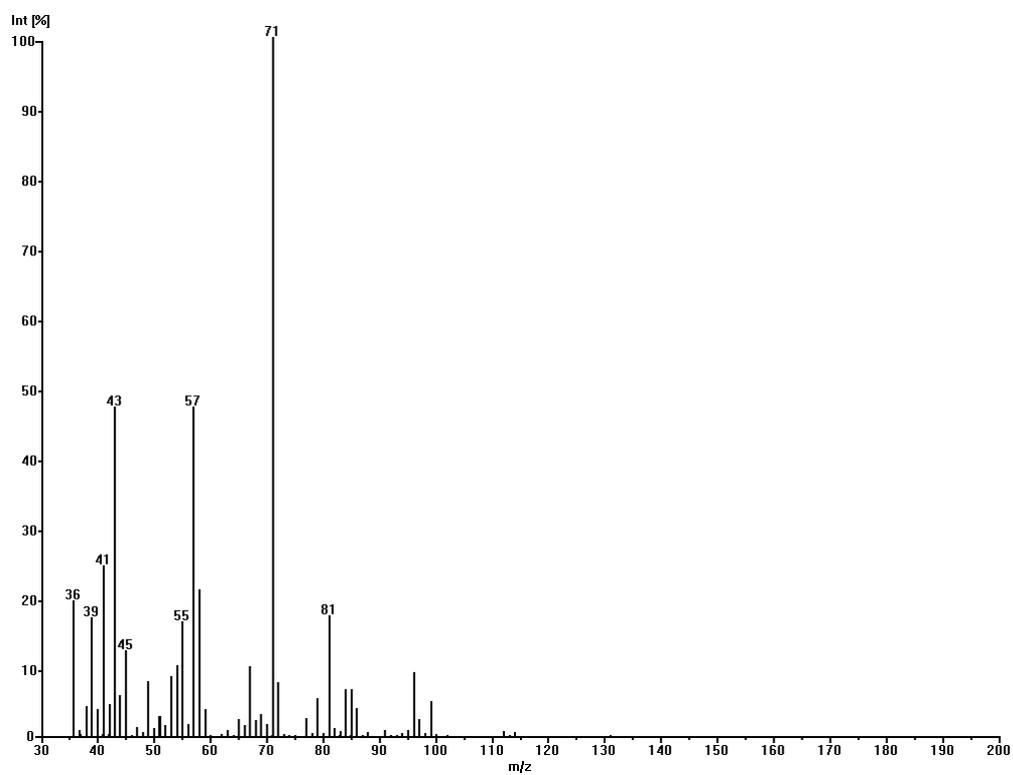


Abbildung 96: MS(EI)-Spektrum von Hept-(E)4-en-6-ol

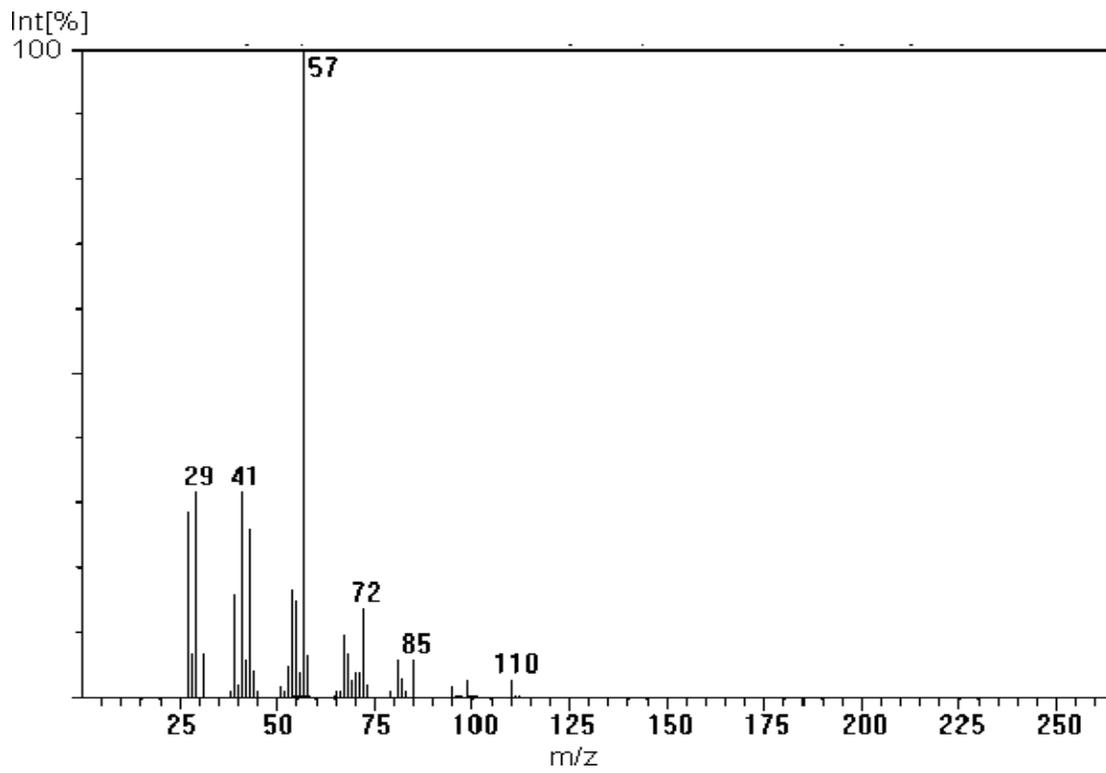


Abbildung 97: MS(EI)-Spektrum von Oct-1-en-3-ol

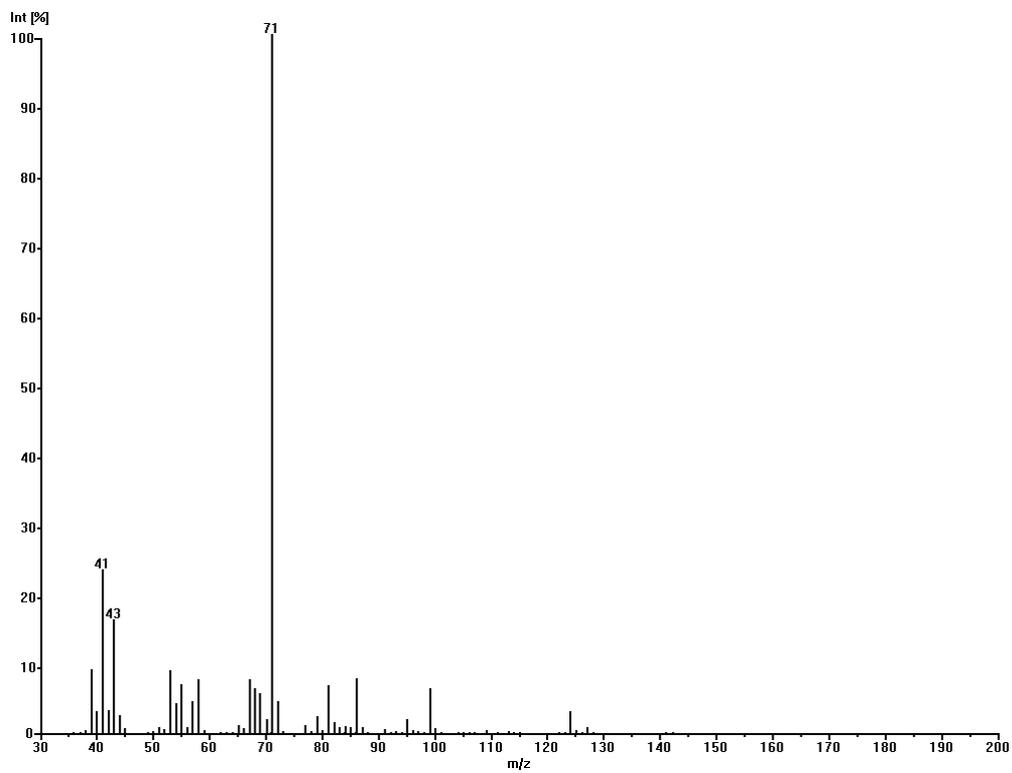


Abbildung 98: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)2-en-4-ol

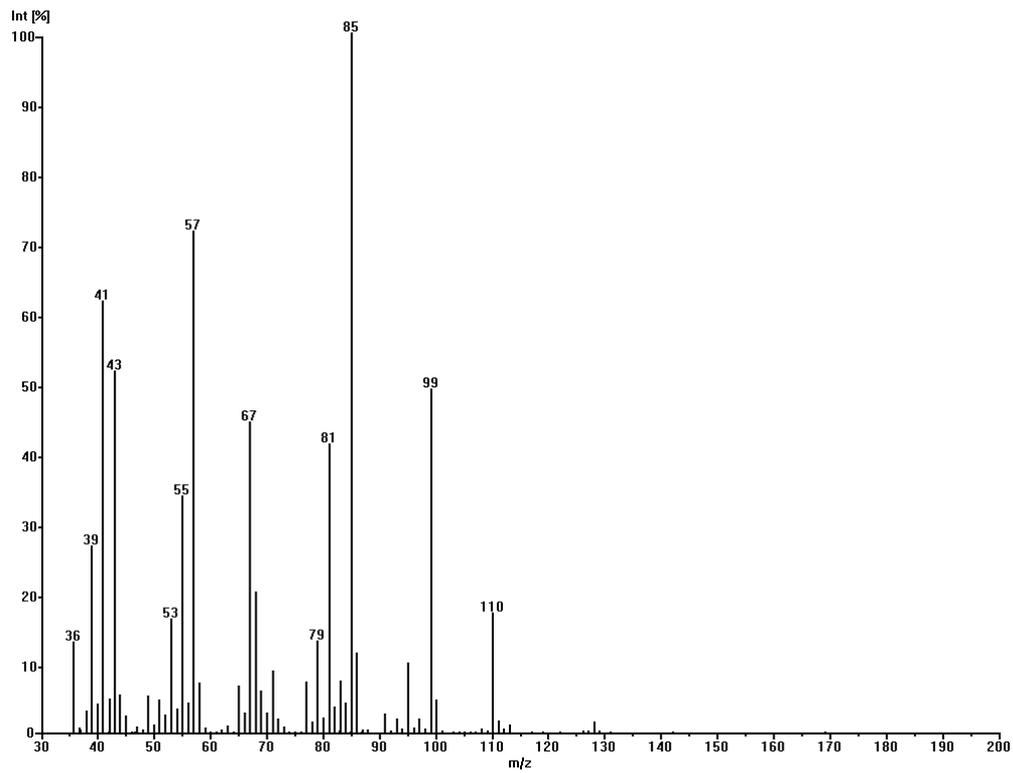


Abbildung 99: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)3-en-5-ol

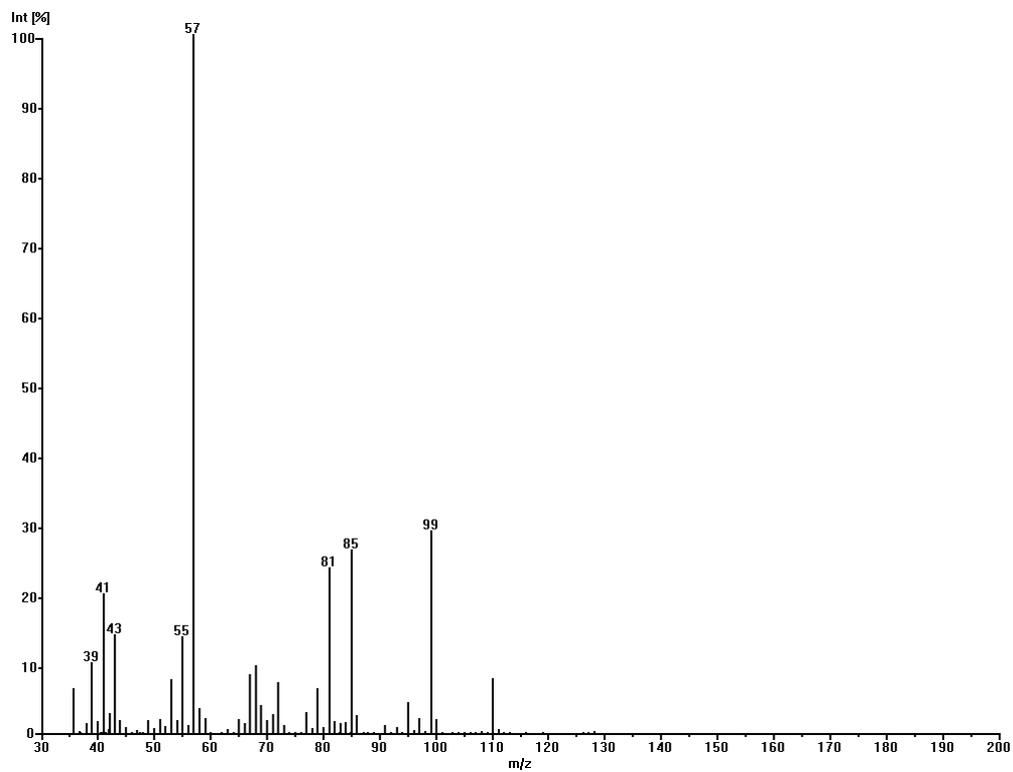


Abbildung 100: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)4-en-6-ol

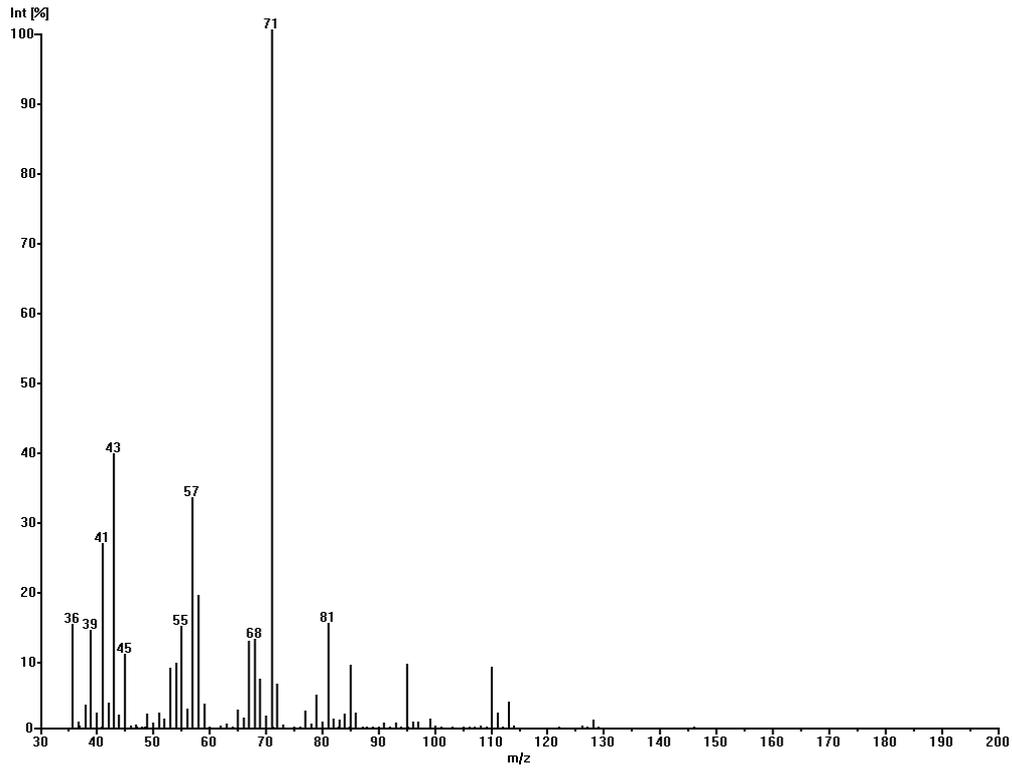


Abbildung 101: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)5-en-7-ol

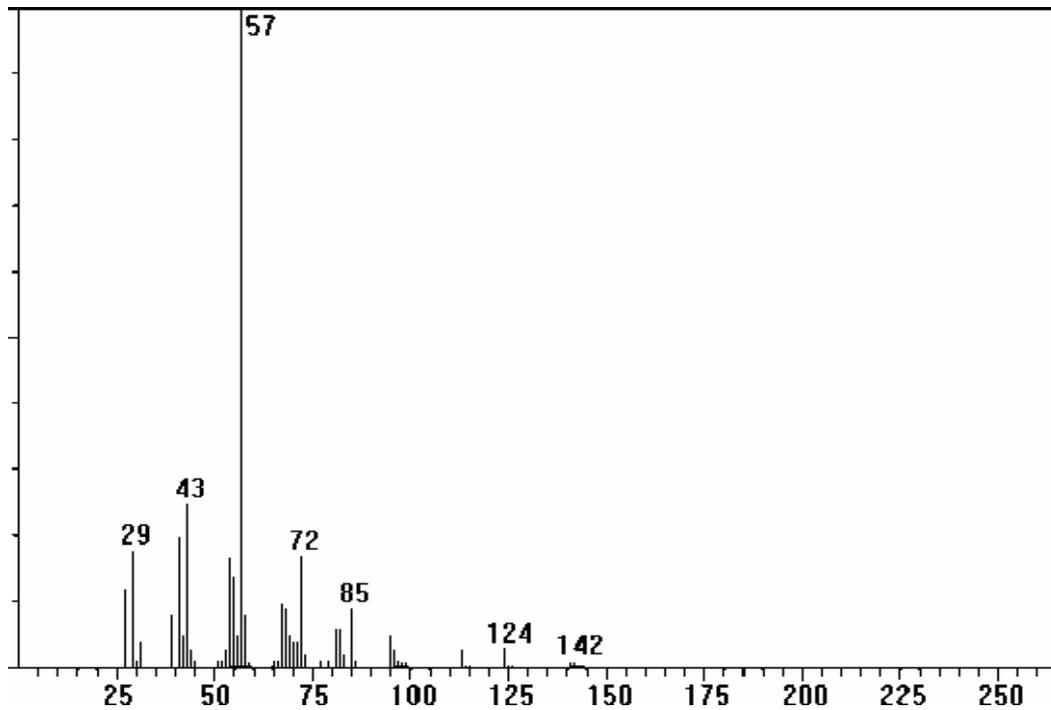


Abbildung 102: MS(EI)-Spektrum von Non-1-en-3-ol

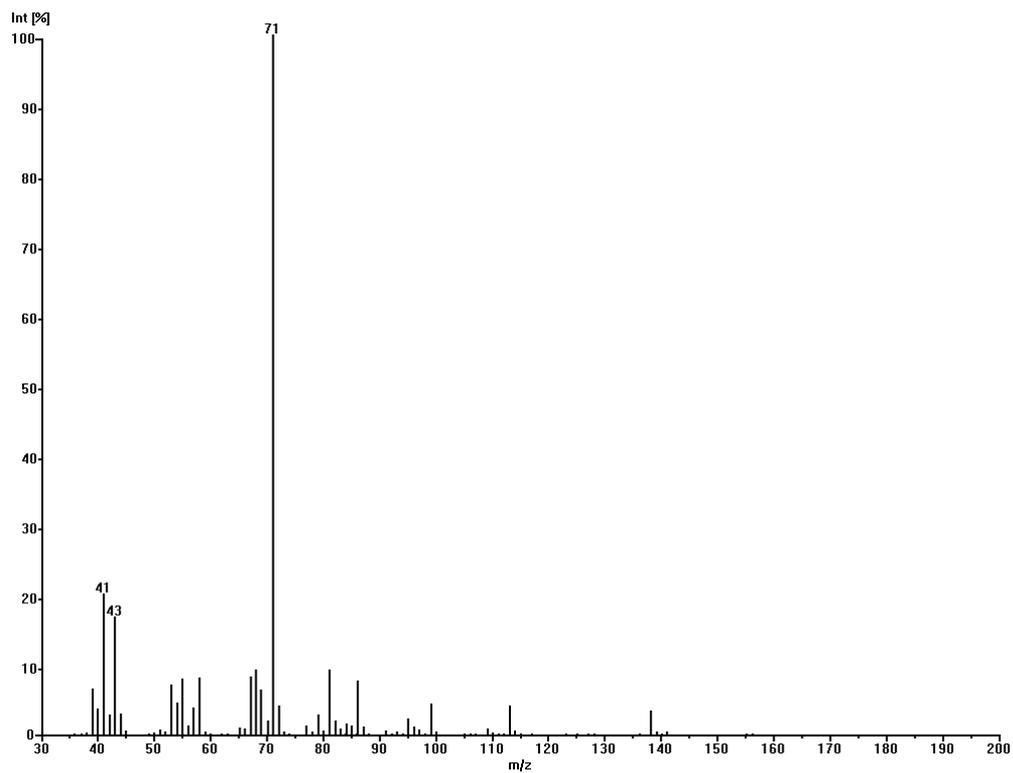


Abbildung 103: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)2-en-4-ol

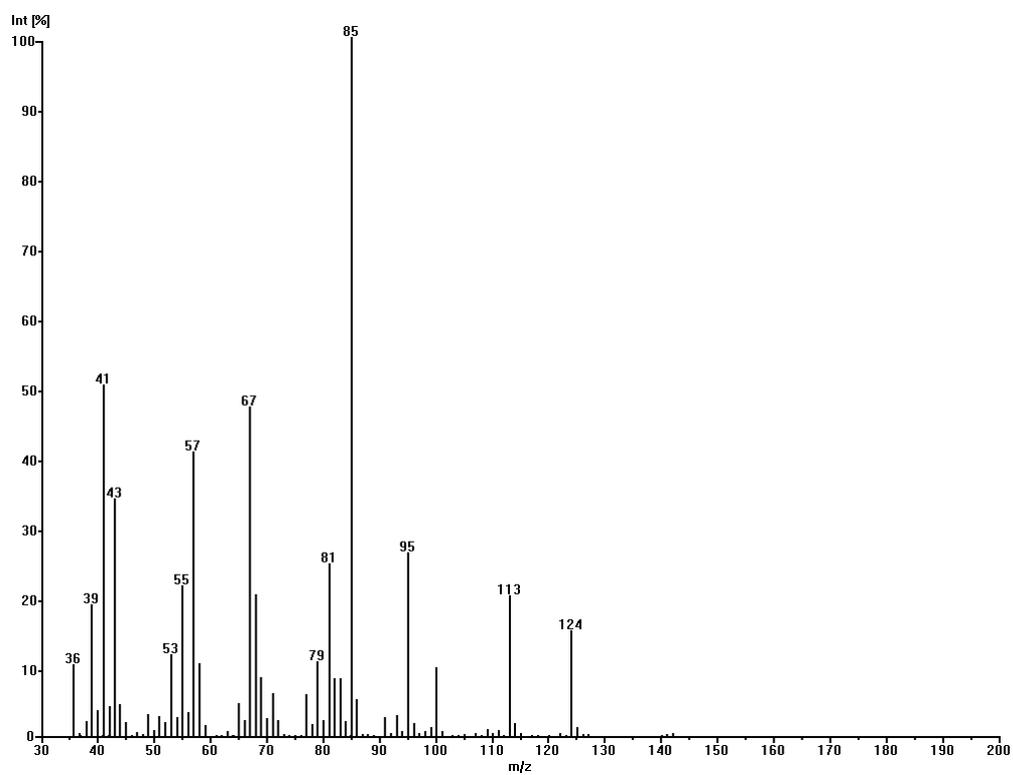


Abbildung 104: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)3-en-5-ol

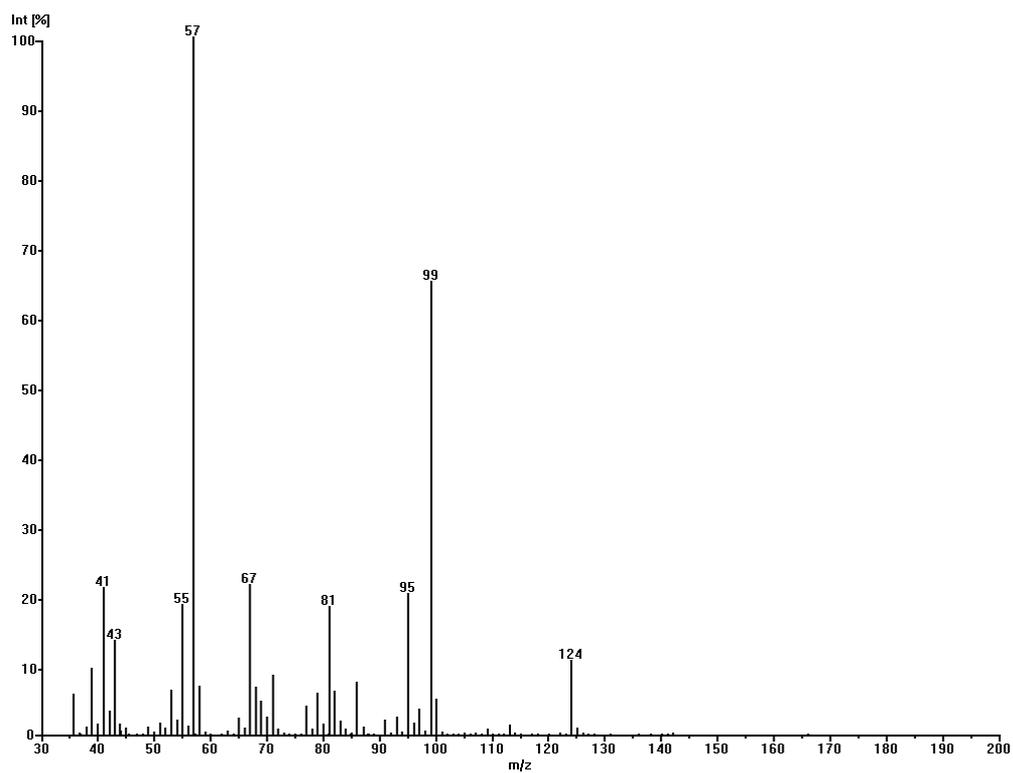


Abbildung 105: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)4-en-6-ol

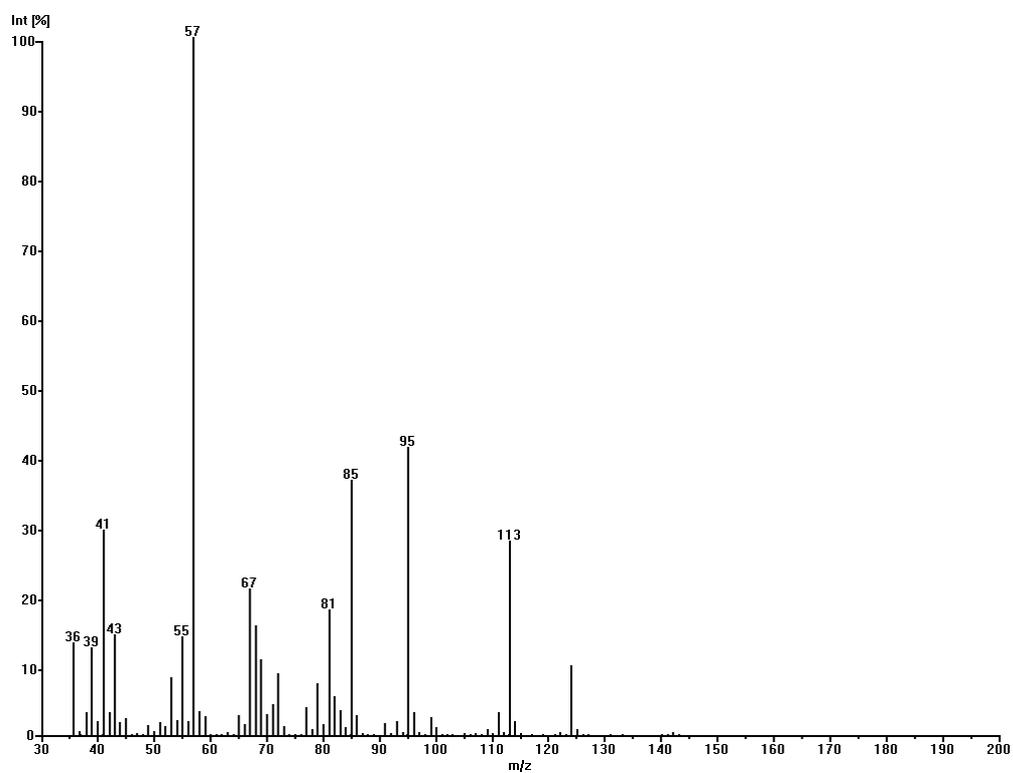


Abbildung 106: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)5-en-7-ol

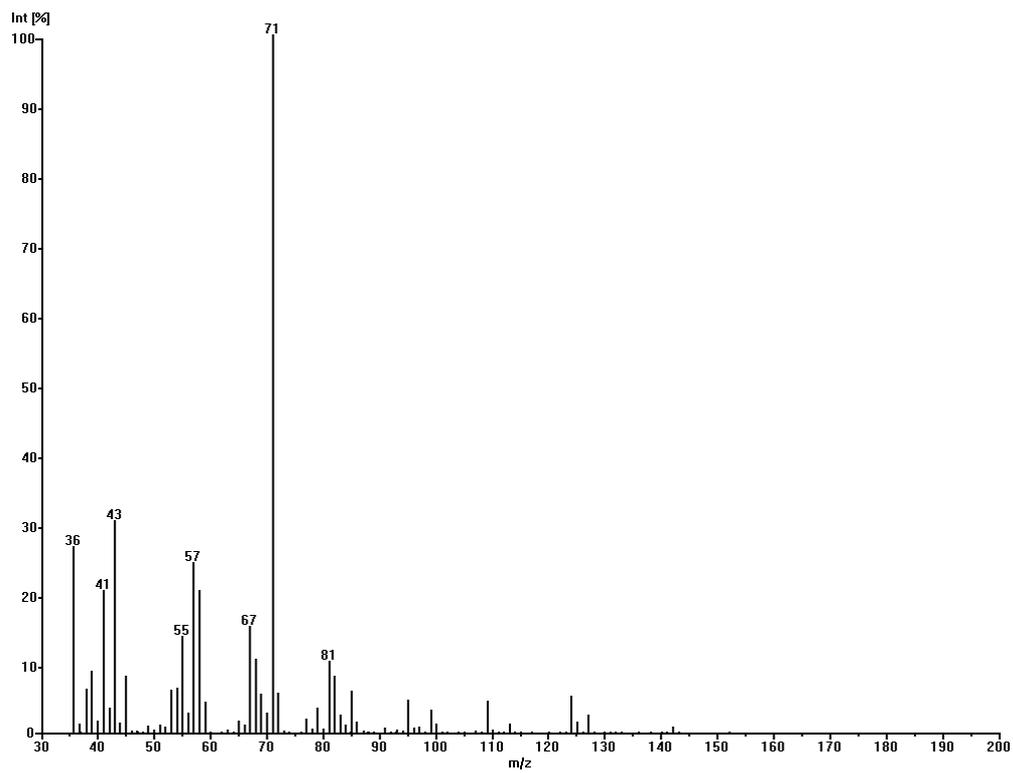


Abbildung 107: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)6-en-8-ol

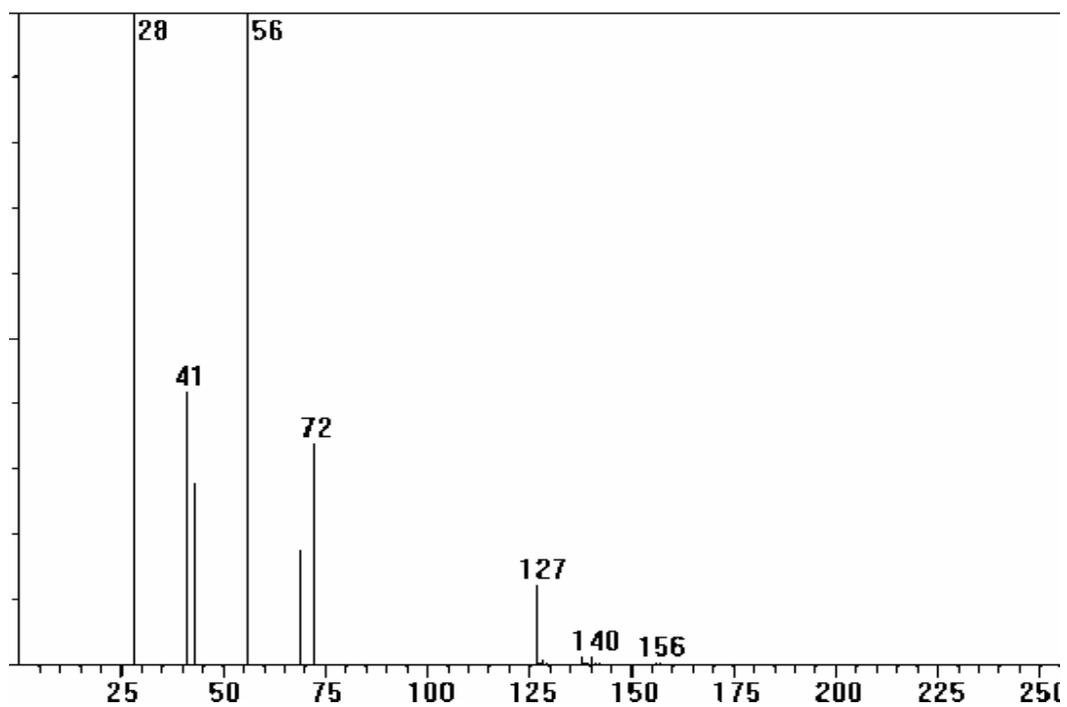


Abbildung 108: MS(EI)-Spektrum von Dec-1-en-3-ol

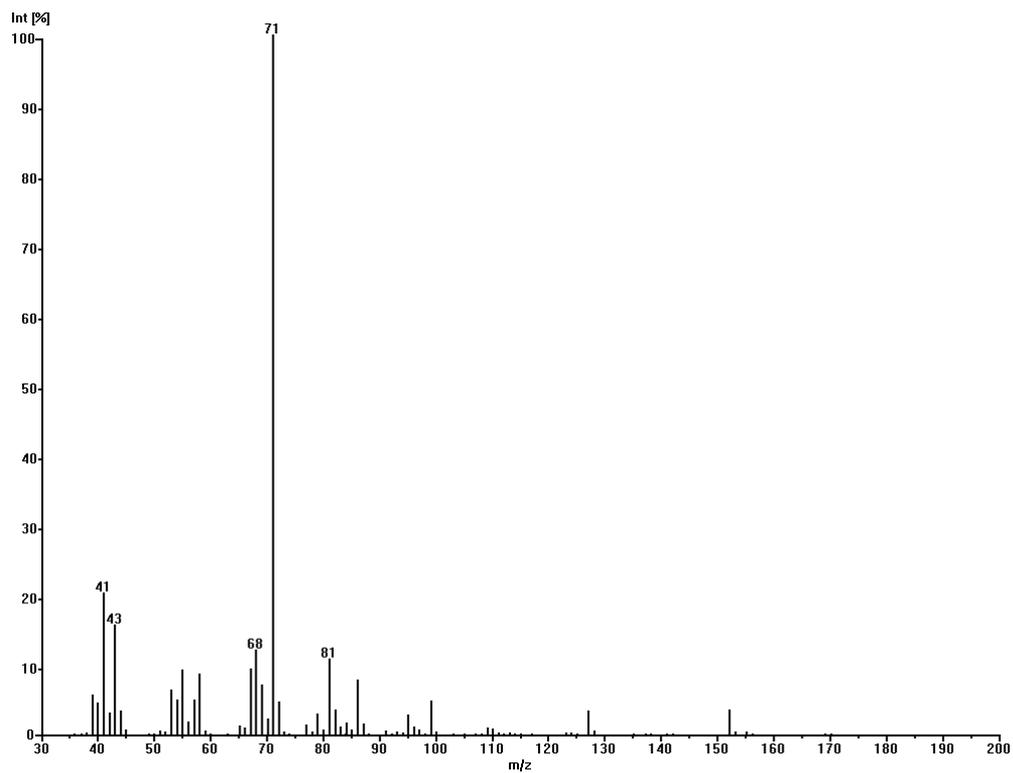


Abbildung 109: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)2-en-4-ol

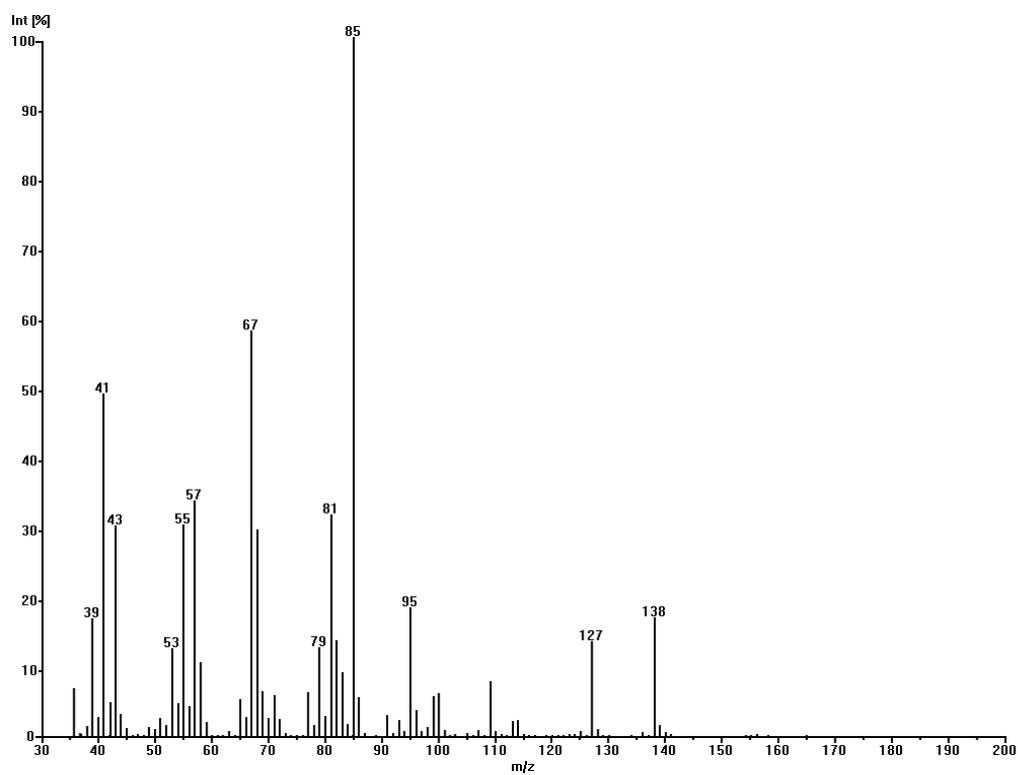


Abbildung 110: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)3-en-5-ol

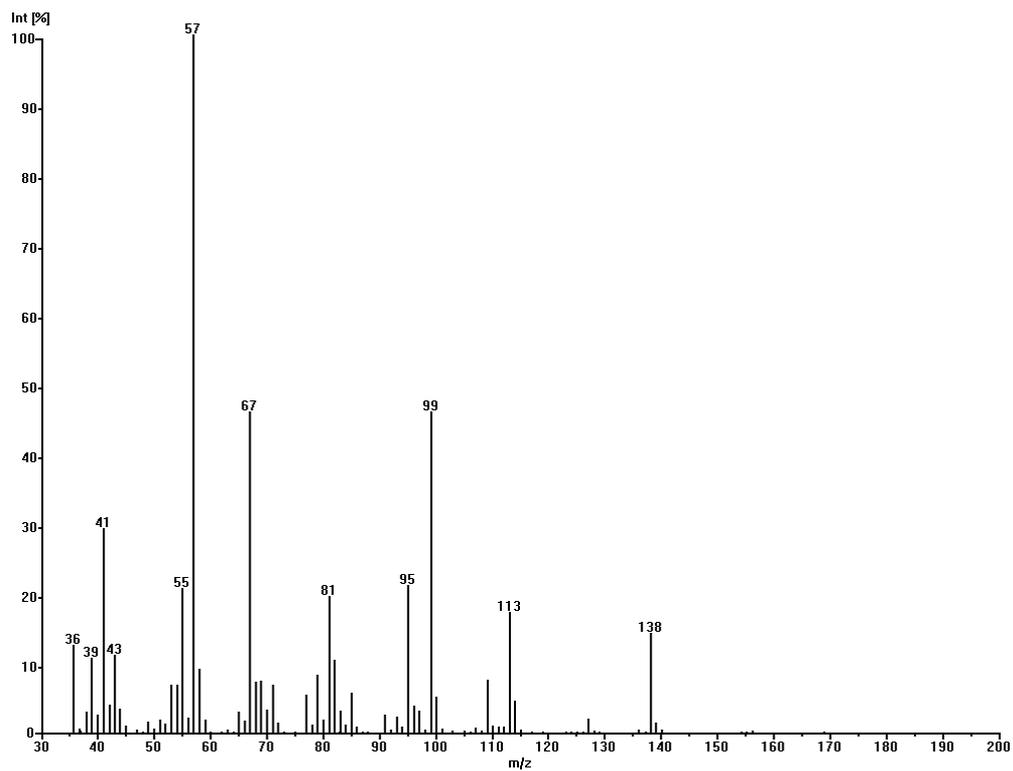


Abbildung 111: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)4-en-6-ol

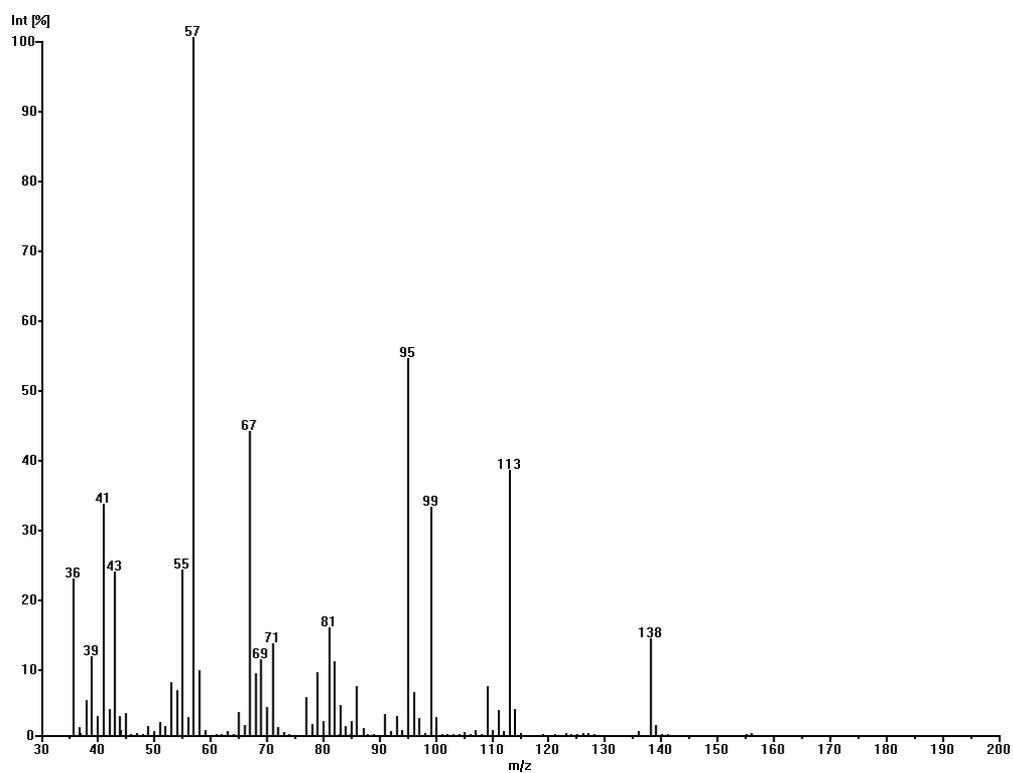


Abbildung 112: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)5-en-7-ol

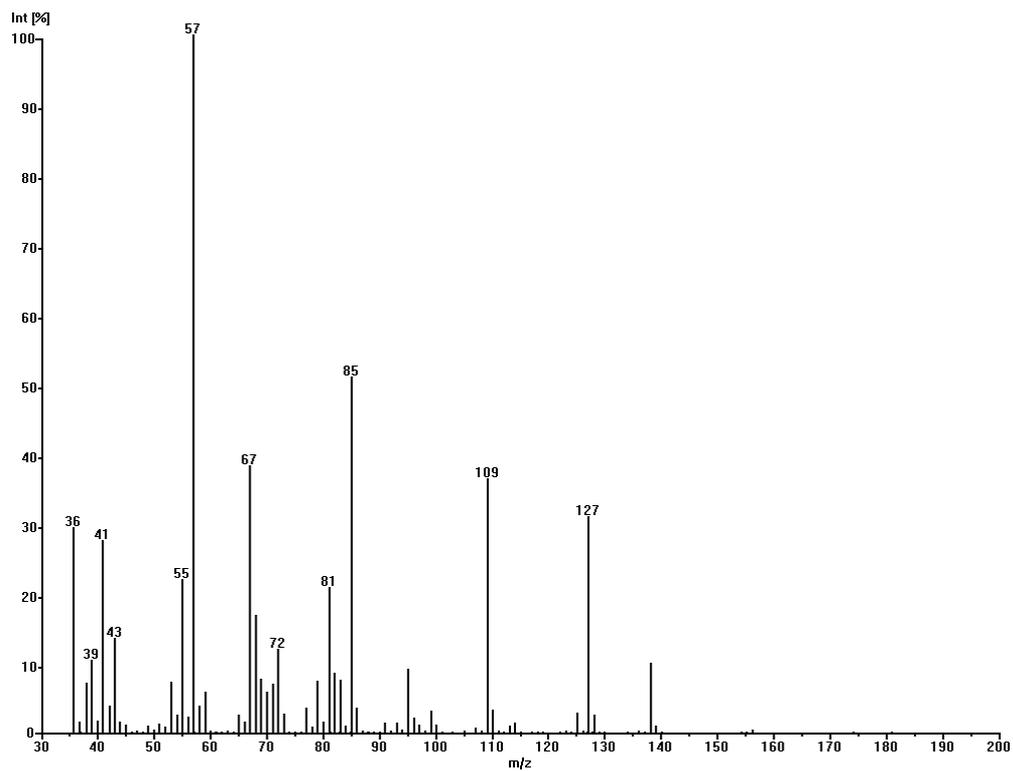


Abbildung 113: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)6-en-8-ol

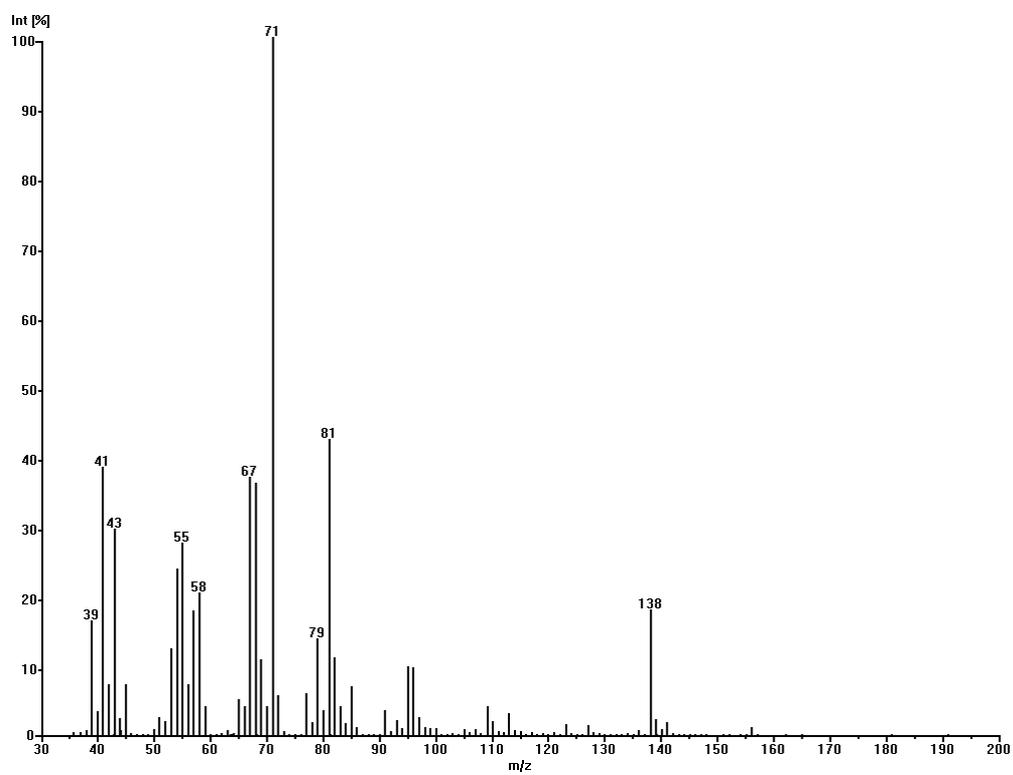


Abbildung 114: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)7-en-9-ol

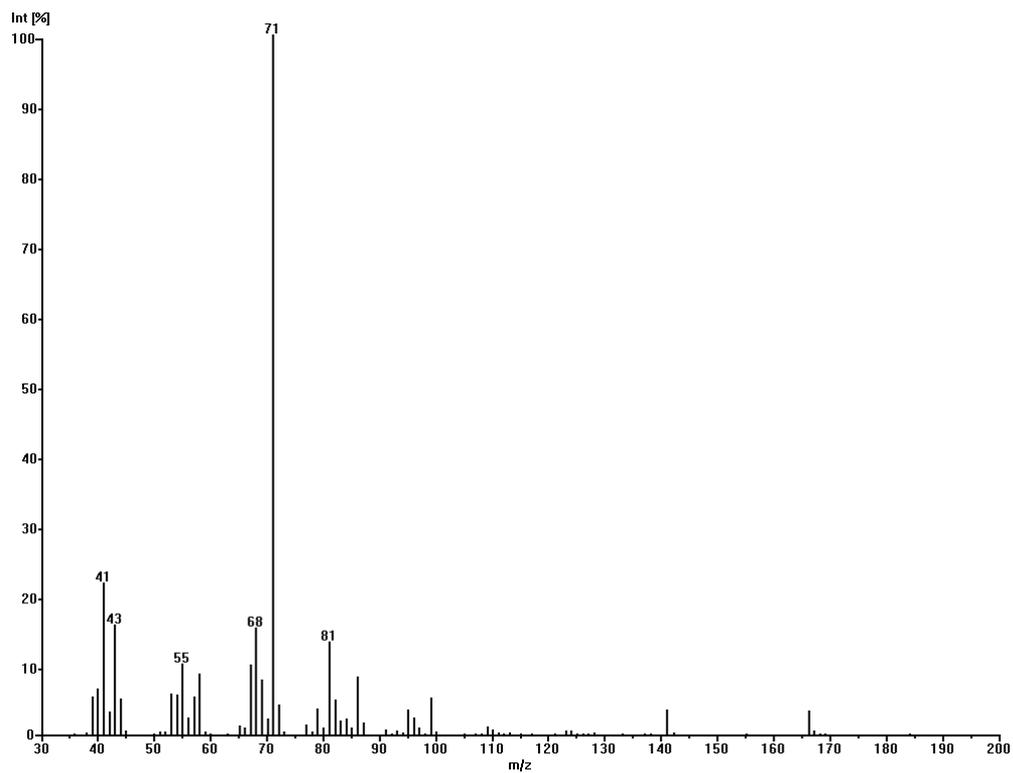


Abbildung 115: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)2-en-4-ol

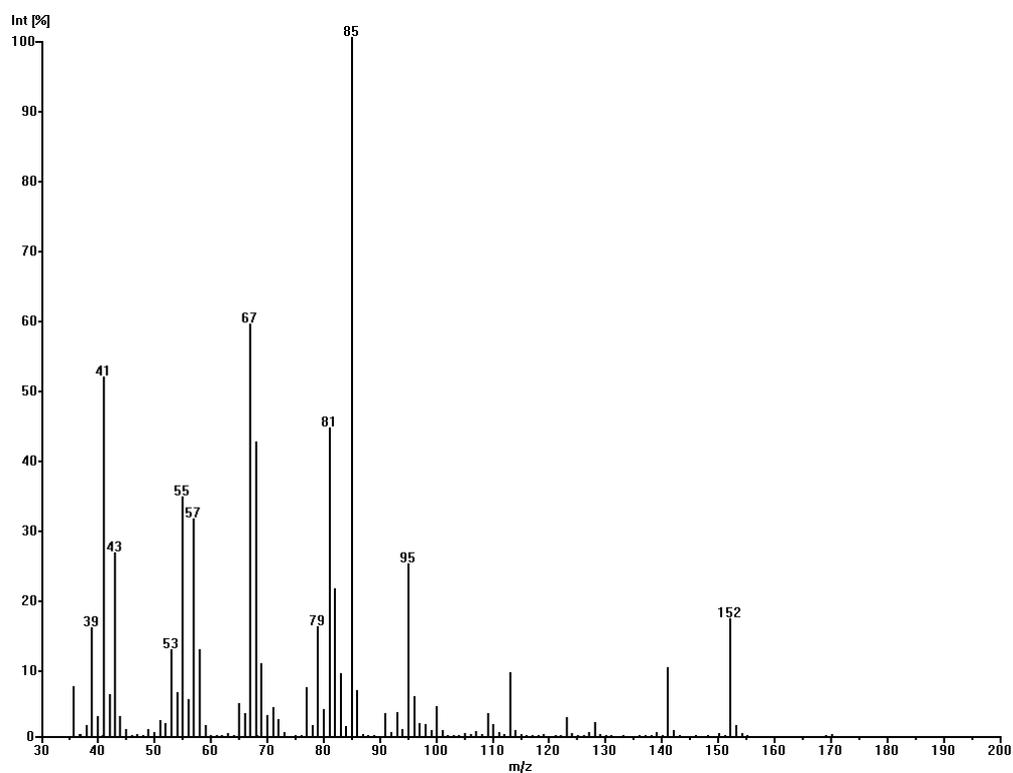


Abbildung 116: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)3-en-5-ol

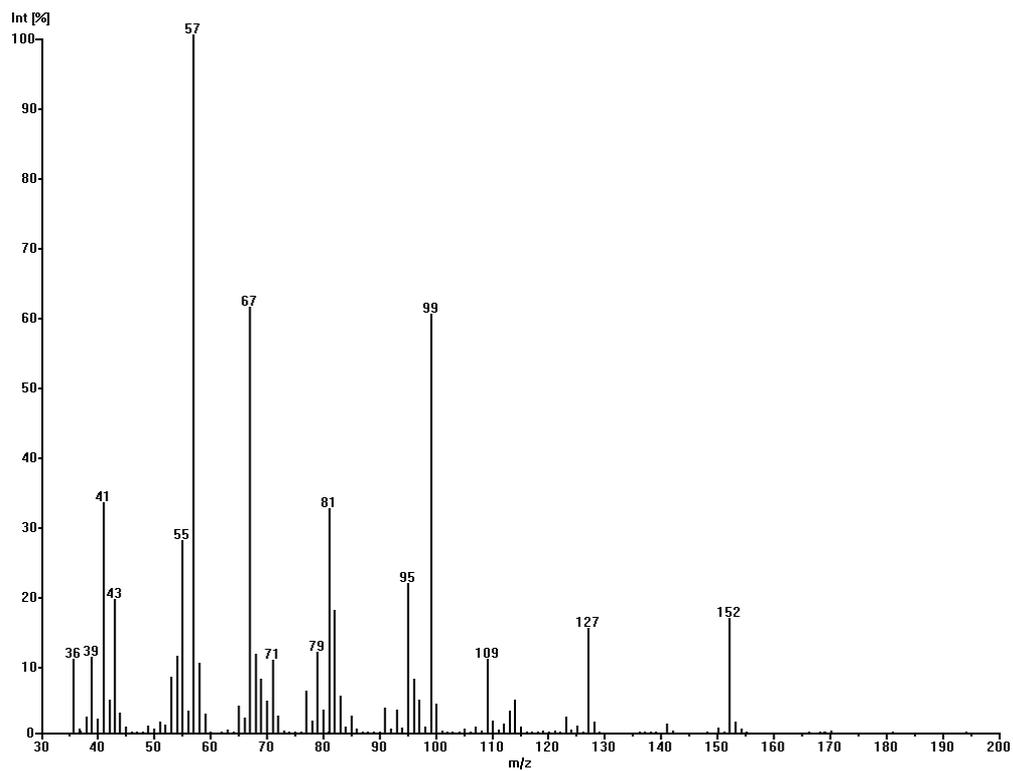


Abbildung 117: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)4-en-6-ol

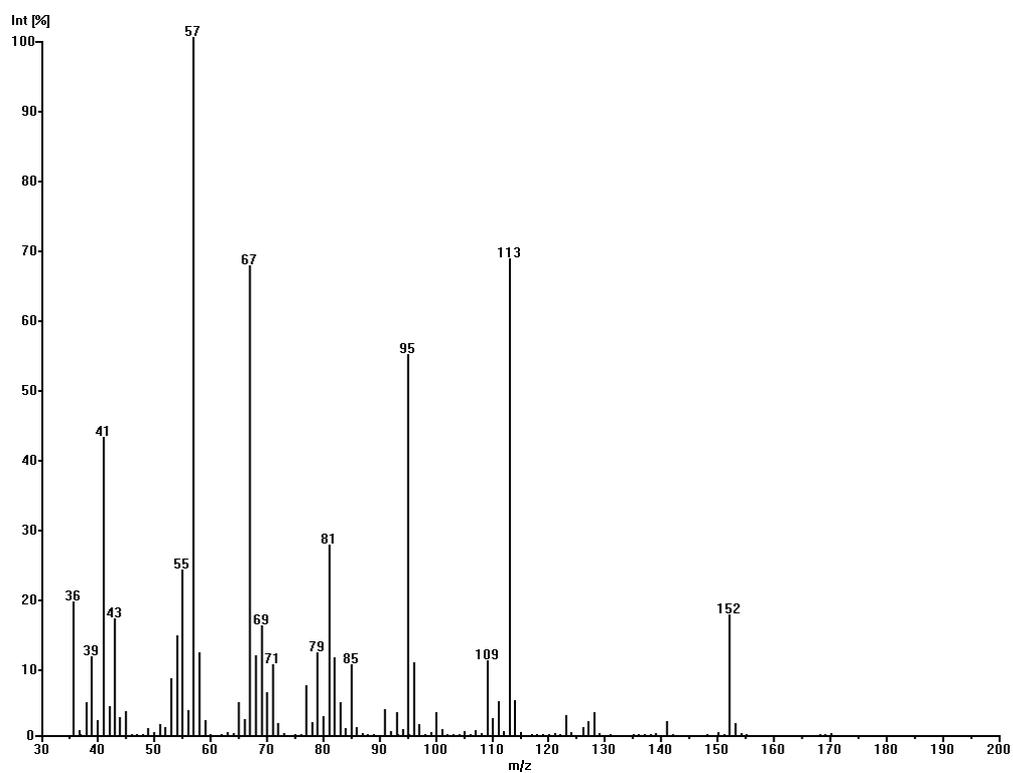


Abbildung 118: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)5-en-7-ol

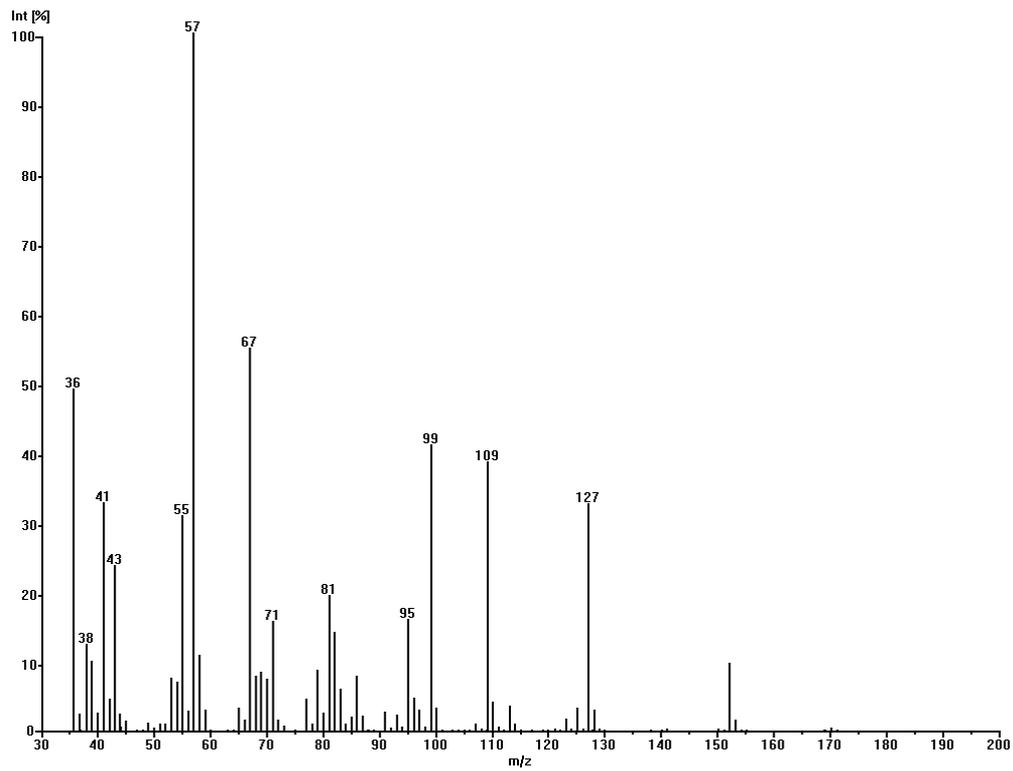


Abbildung 119: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)6-en-8-ol

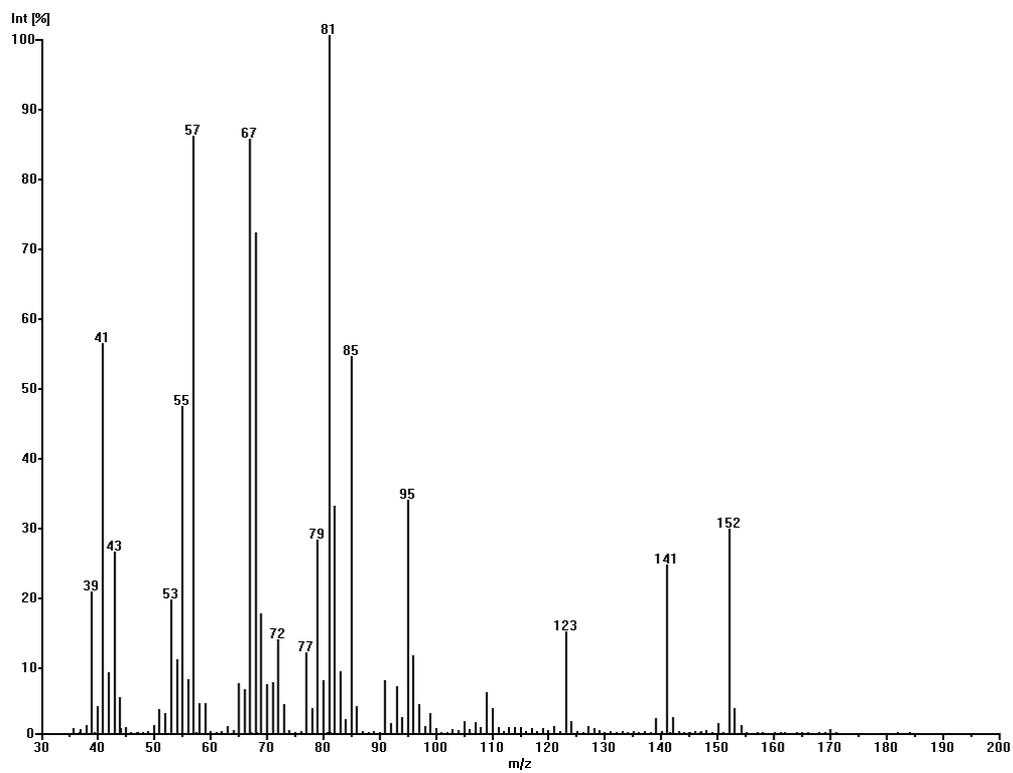


Abbildung 120: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)7-en-9-ol

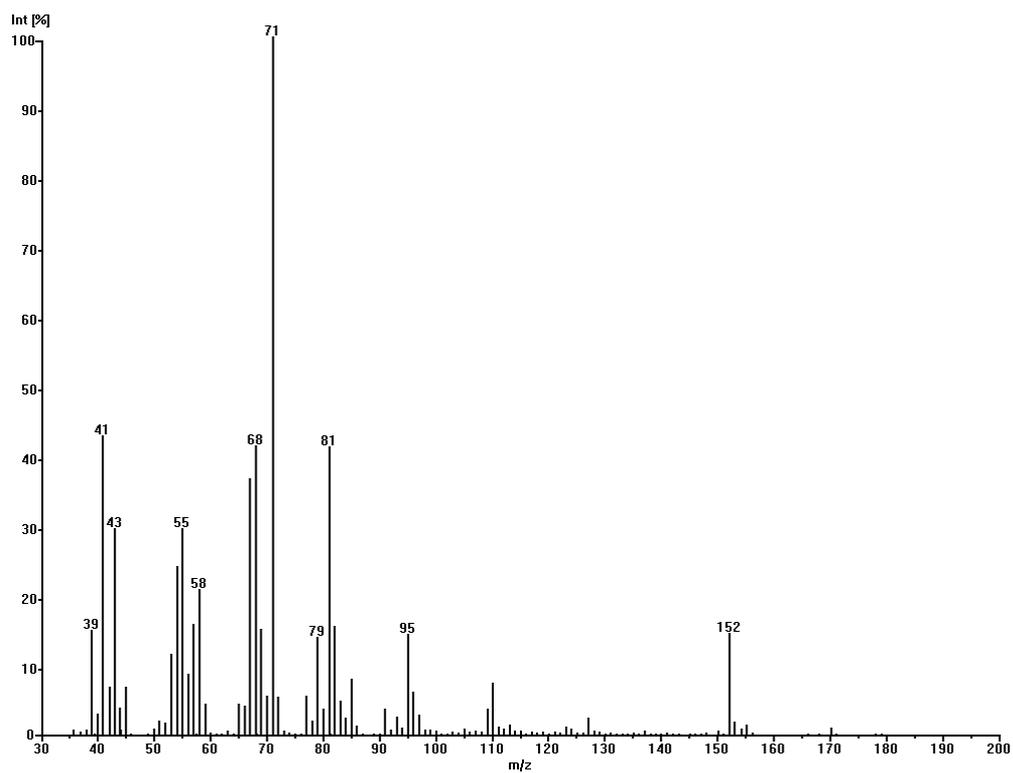


Abbildung 121: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)8-en-10-ol

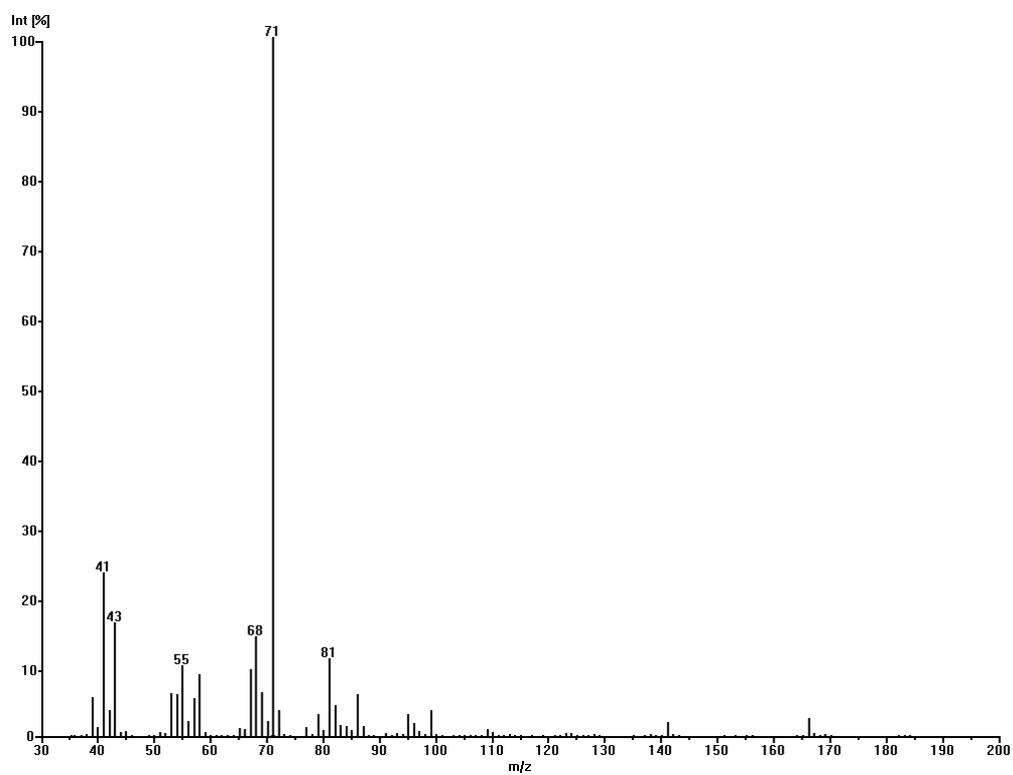


Abbildung 122: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)2-en-4-ol

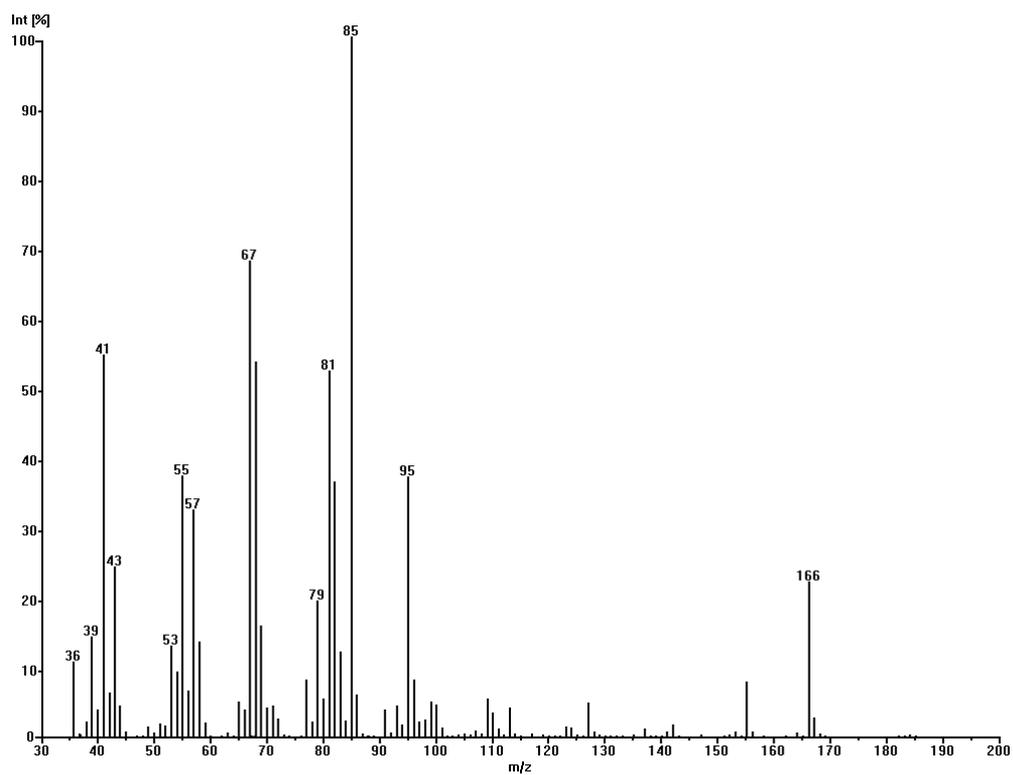


Abbildung 123: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)3-en-5-ol

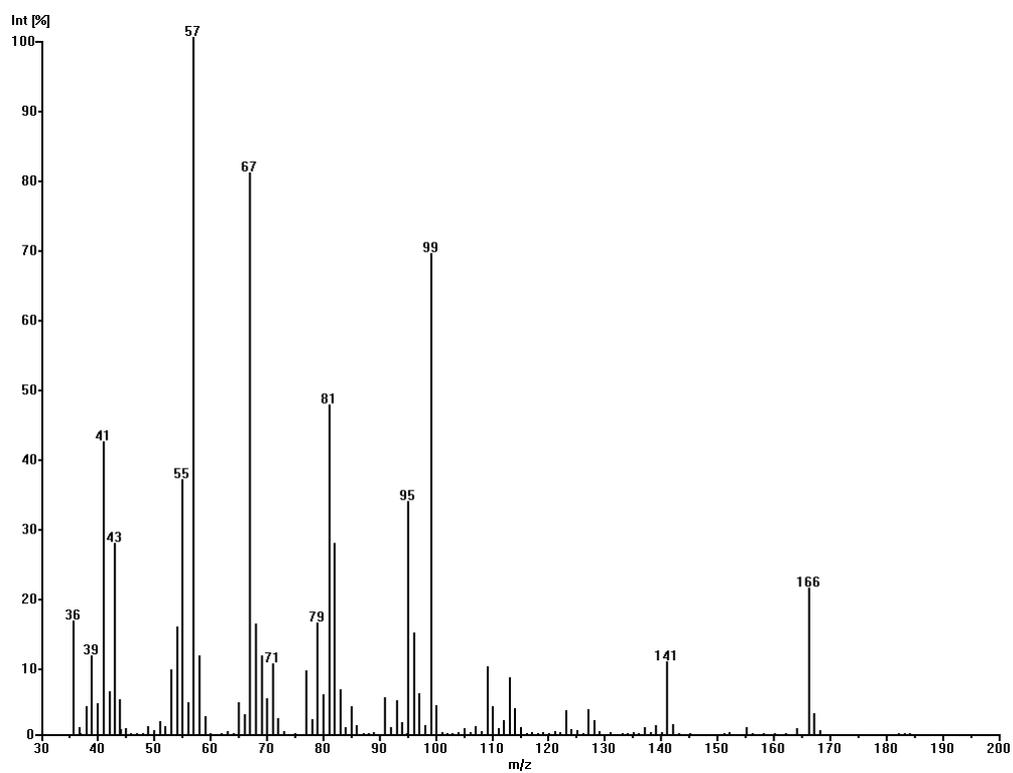


Abbildung 124: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)4-en-6-ol

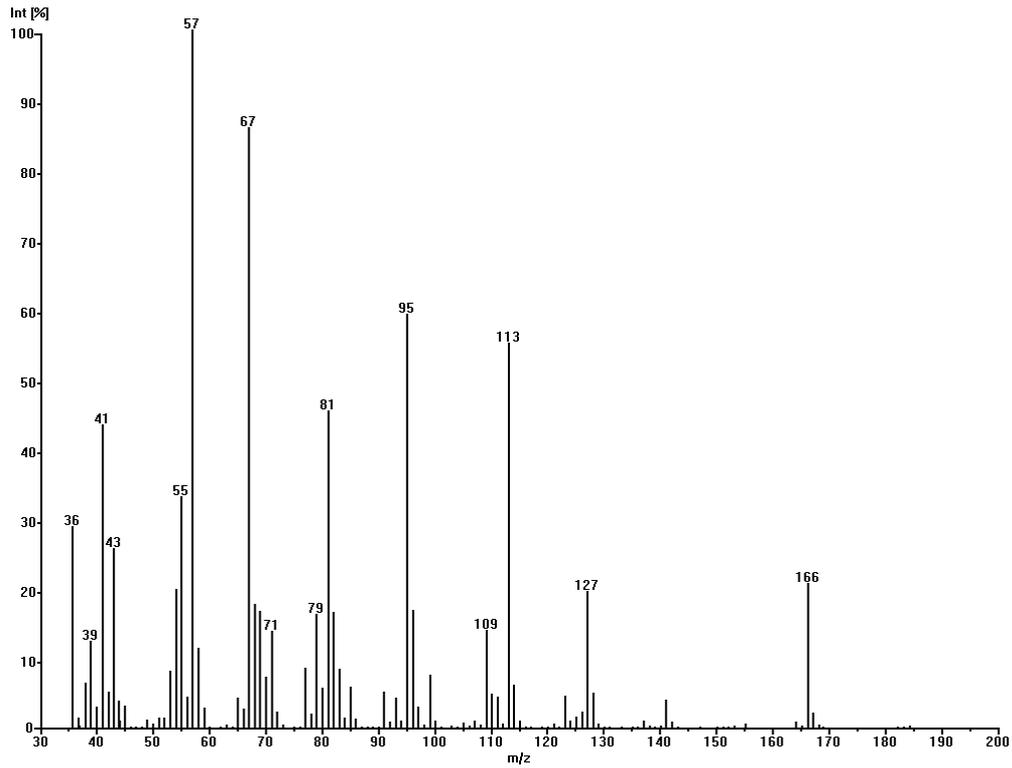


Abbildung 125: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)5-en-7-ol

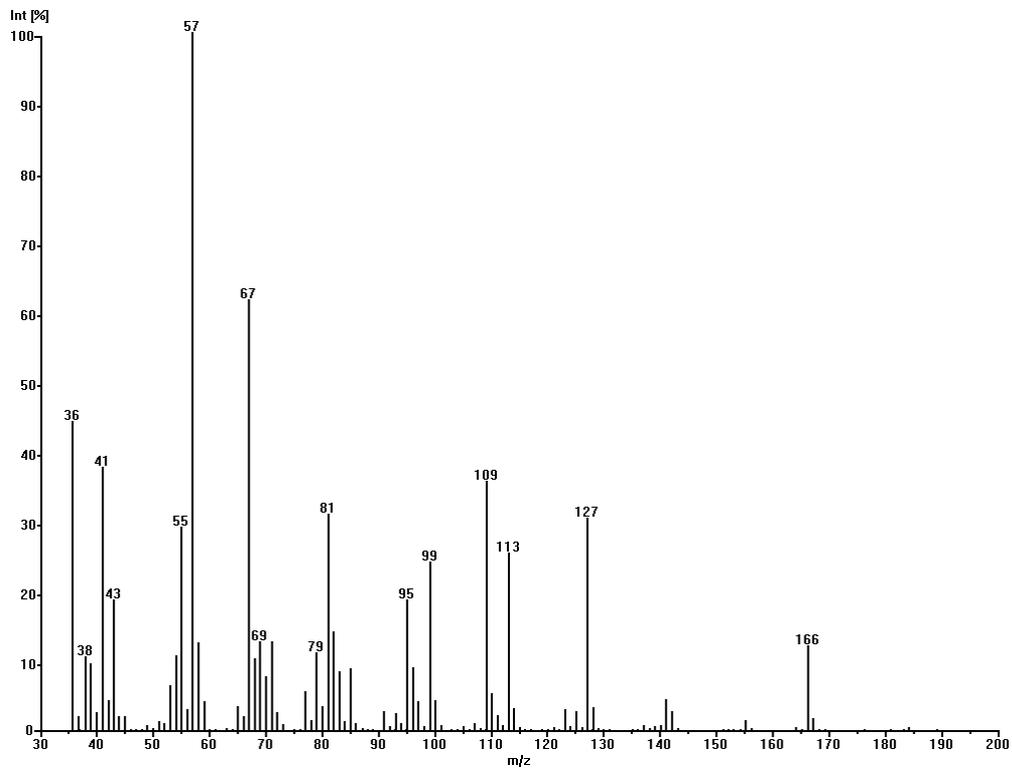


Abbildung 126: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)6-en-8-ol

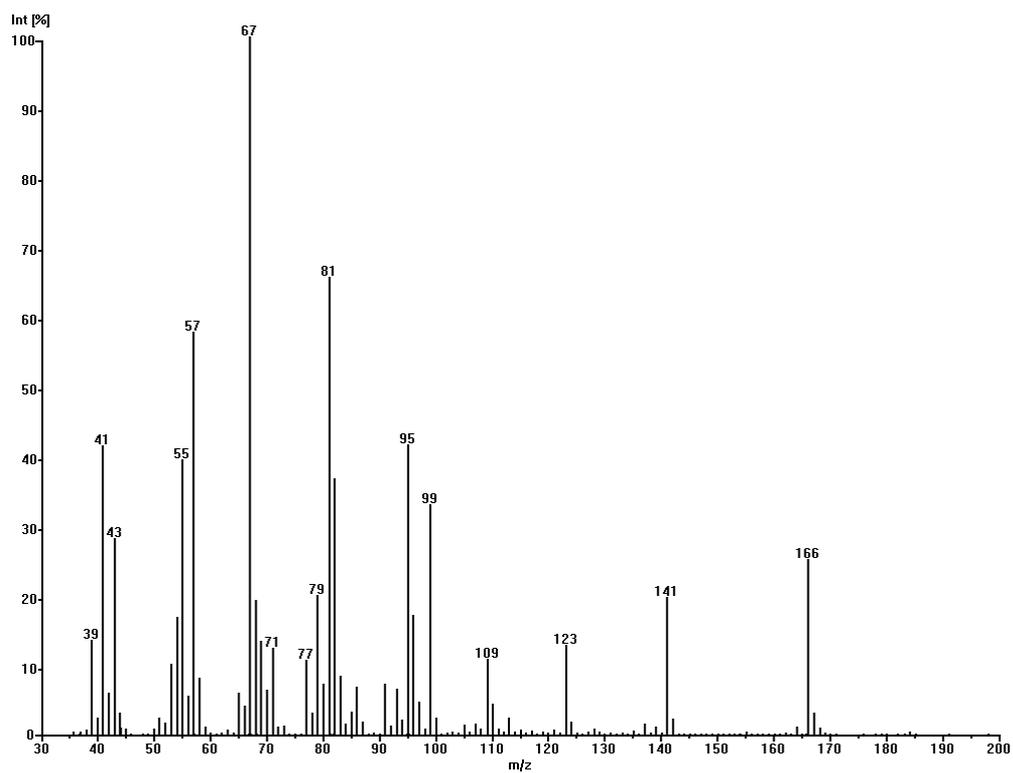


Abbildung 127: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)7-en-9-ol

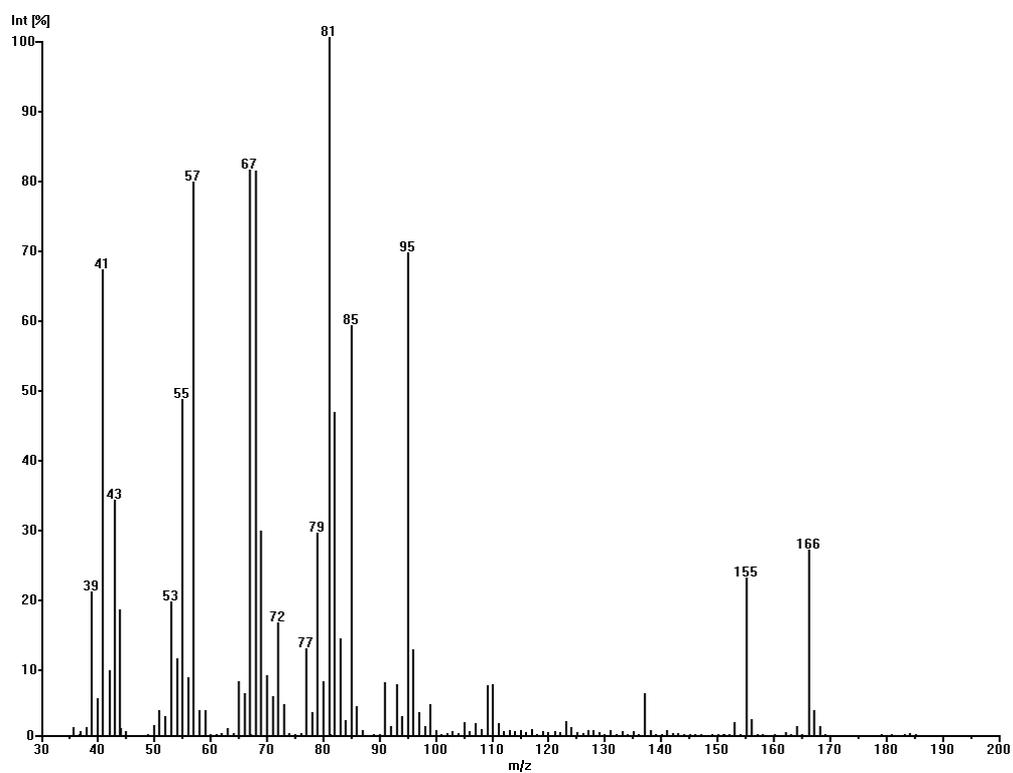


Abbildung 128: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)8-en-10-ol

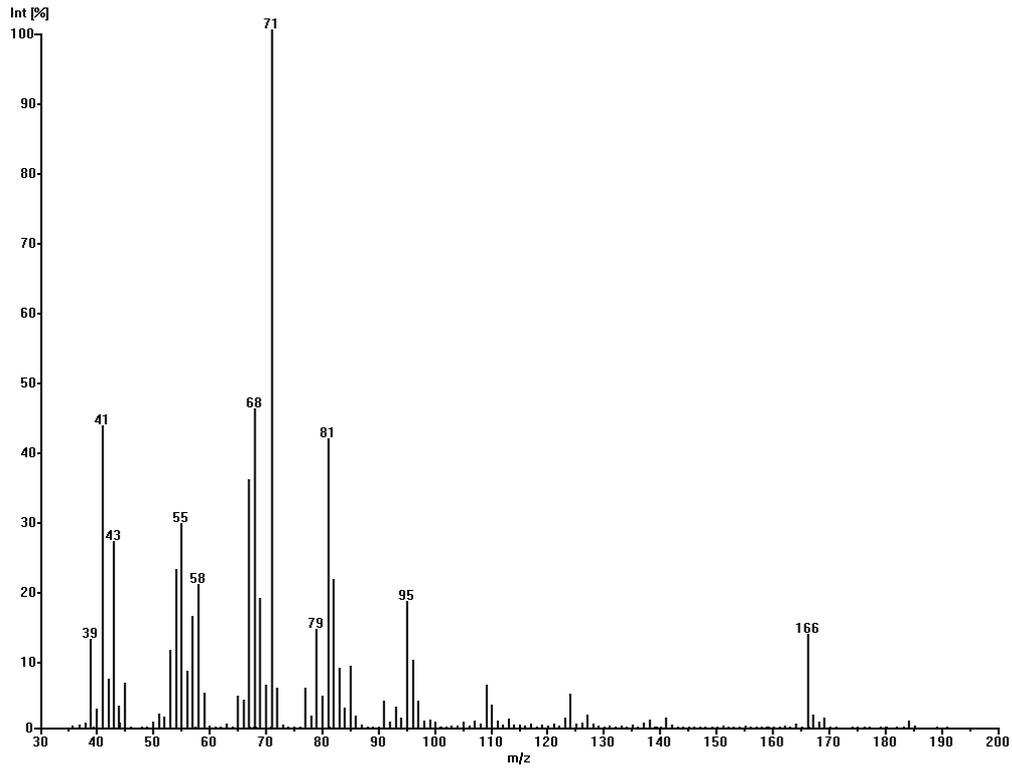


Abbildung 129: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)9-en-11-ol

5.4.2 (EI)-Massenspektren der unverzweigten homologen (E)-Allylketone

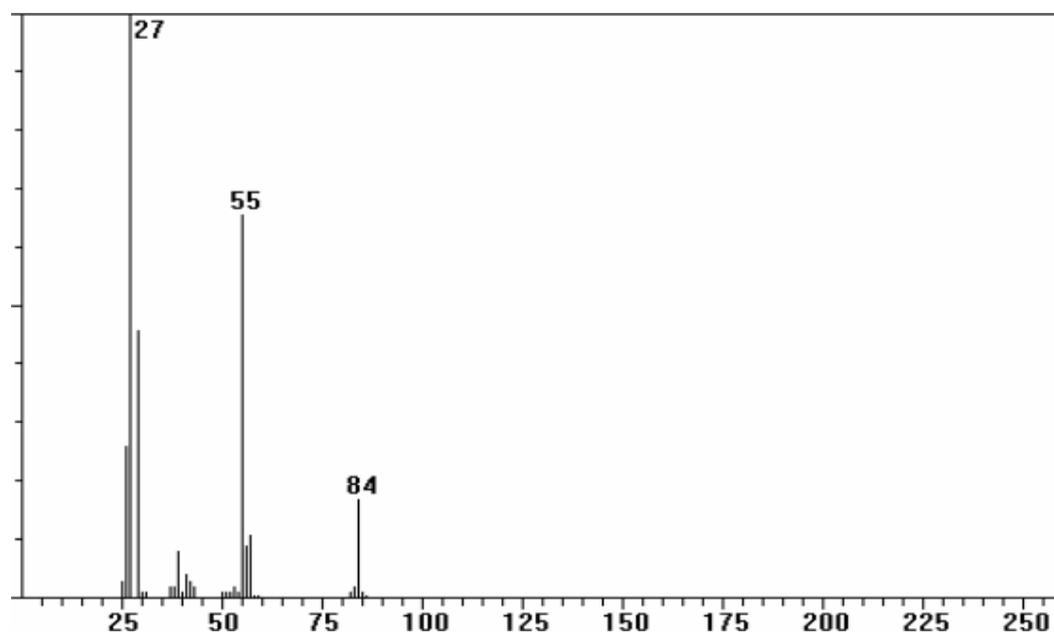


Abbildung 130: MS(EI)-Spektrum von Pent-1-en-3-on

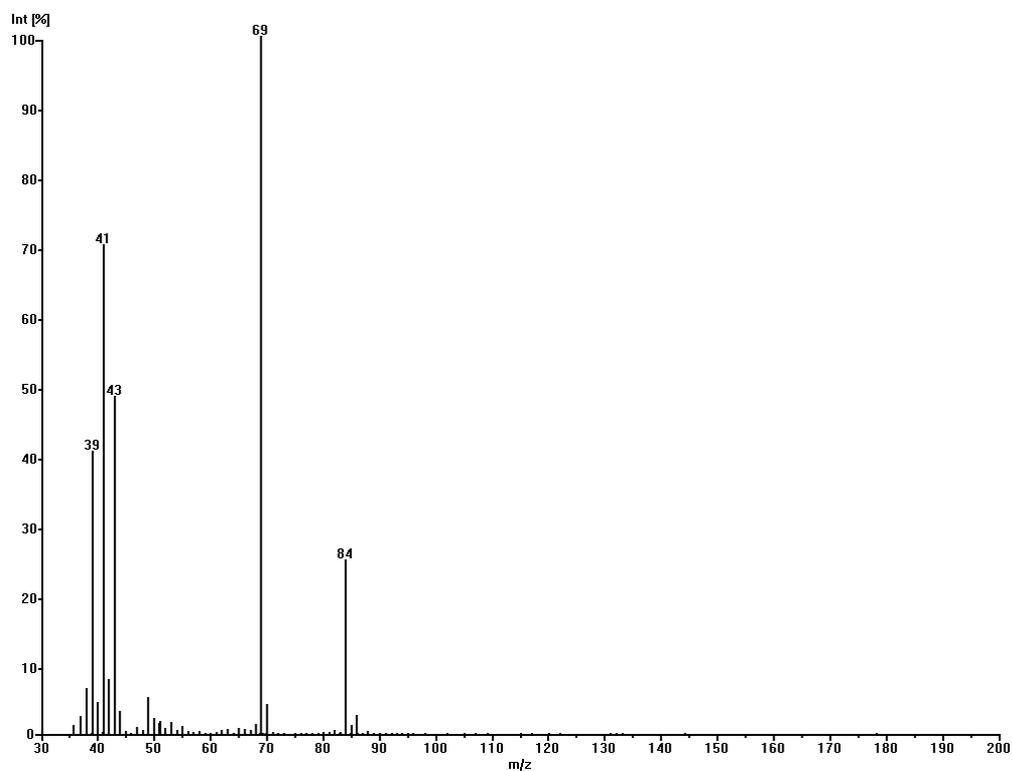


Abbildung 131: MS(EI)-Spektrum von Pent-(E)2-en-4-on

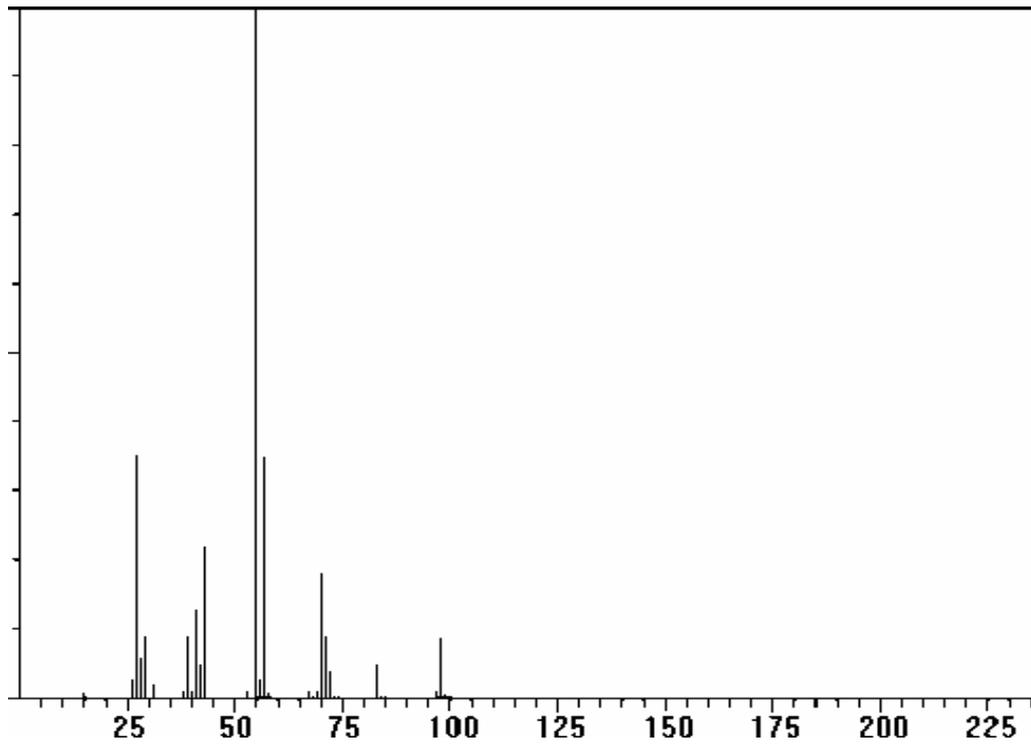


Abbildung 132: MS(EI)-Spektrum von Hex-1-en-3-on

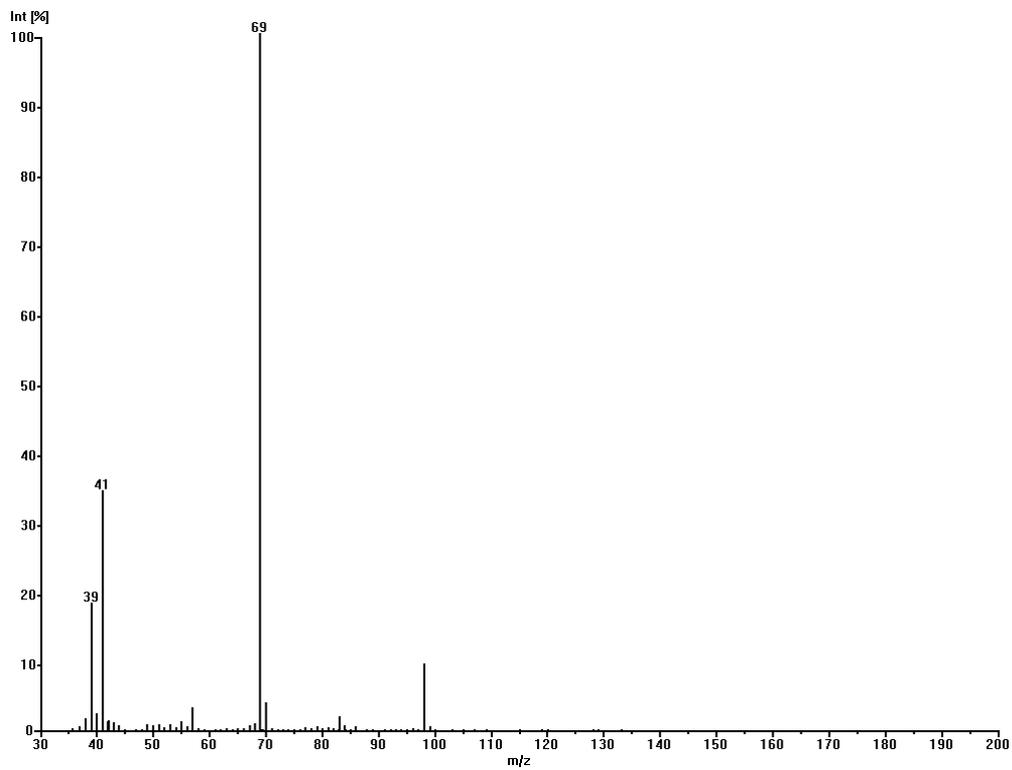


Abbildung 133: MS(EI)-Spektrum von Hex-(E)2-en-4-on

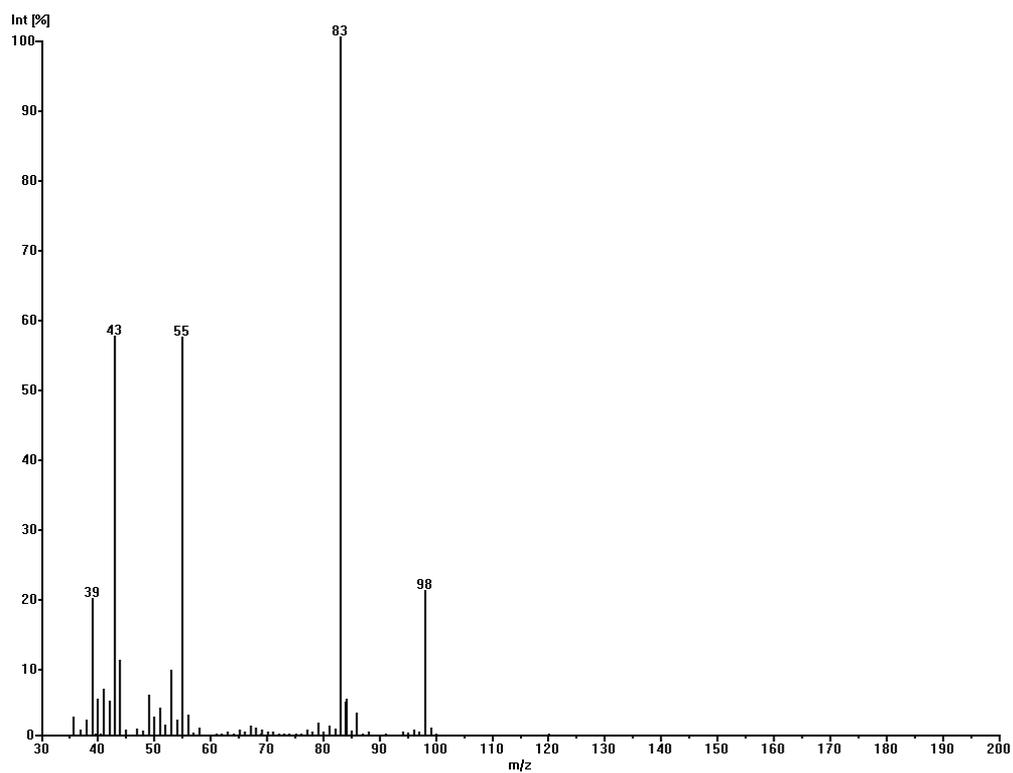


Abbildung 134: MS(EI)-Spektrum von Hex-(E)3-en-5-on

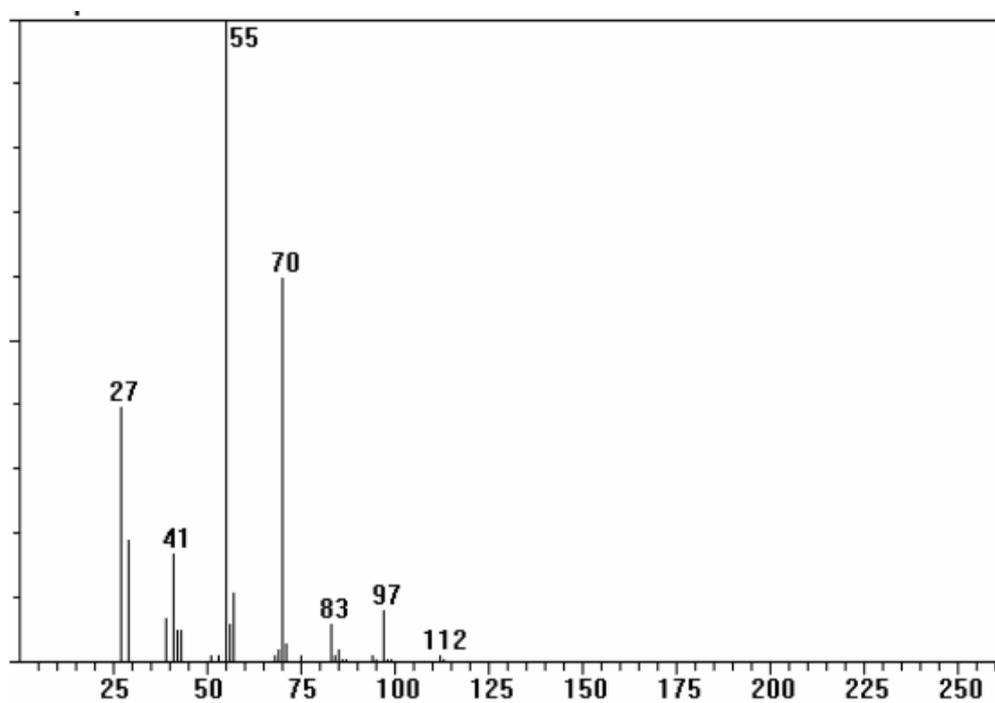


Abbildung 135: MS(EI)-Spektrum von Hept-1-en-3-on

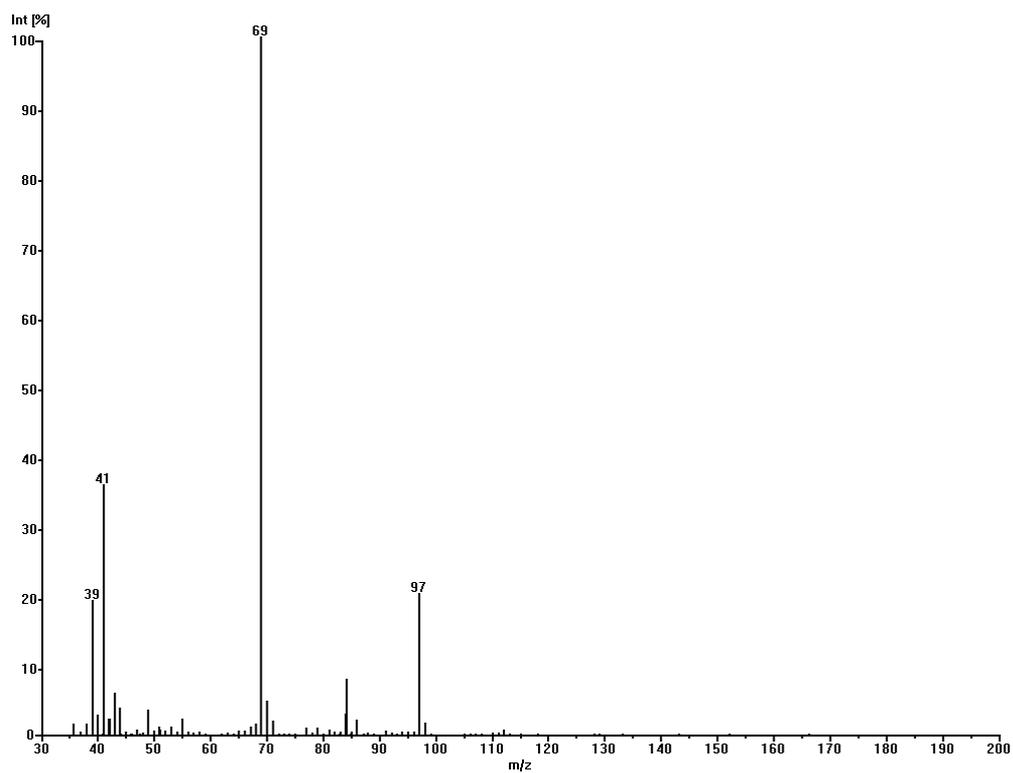


Abbildung 136: MS(EI)-Spektrum von Hept-(E)2-en-4-on

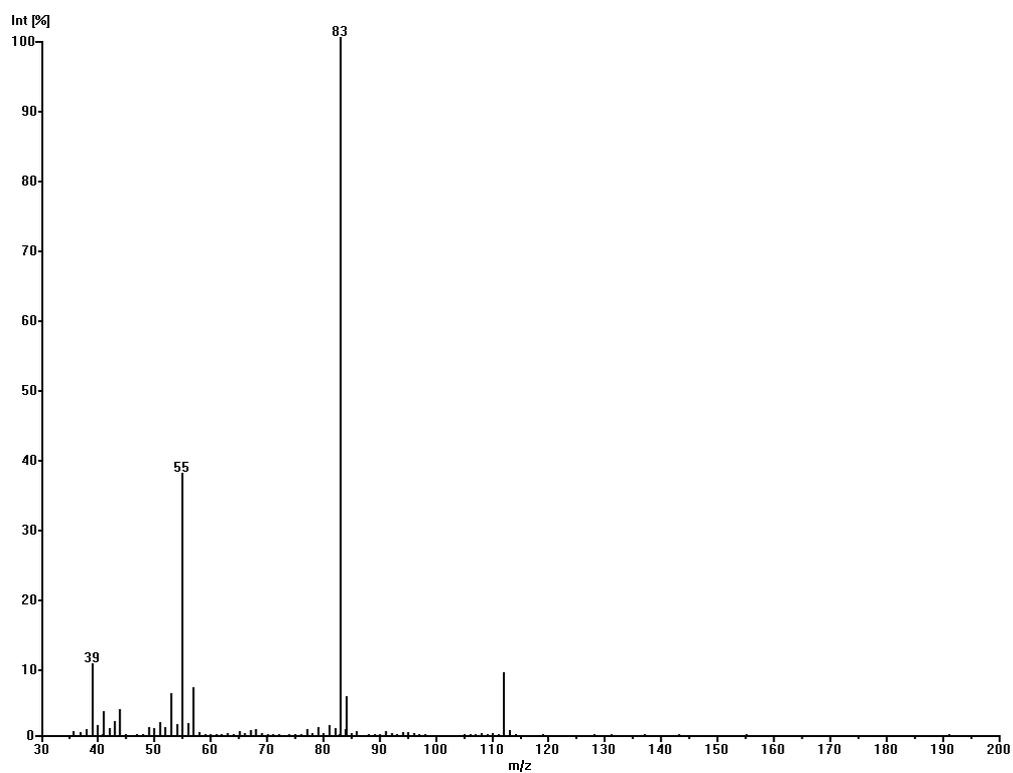


Abbildung 137: MS(EI)-Spektrum von Hept-(E)3-en-5-on

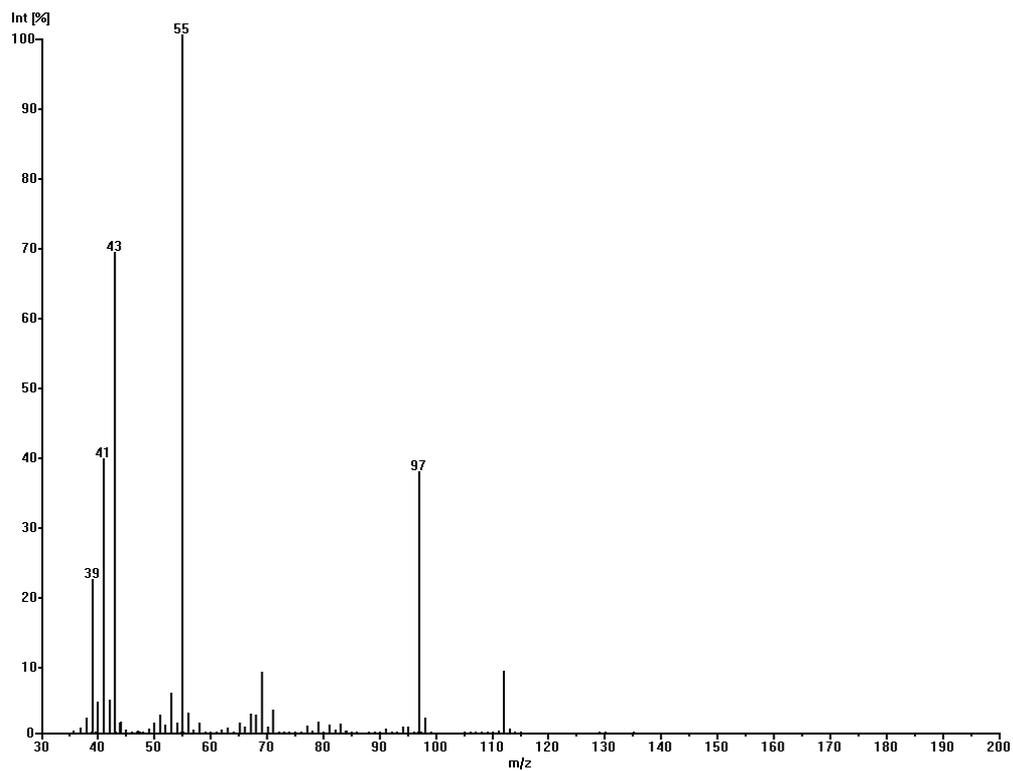


Abbildung 138: MS(EI)-Spektrum- von Hept-(E)4-en-6-on

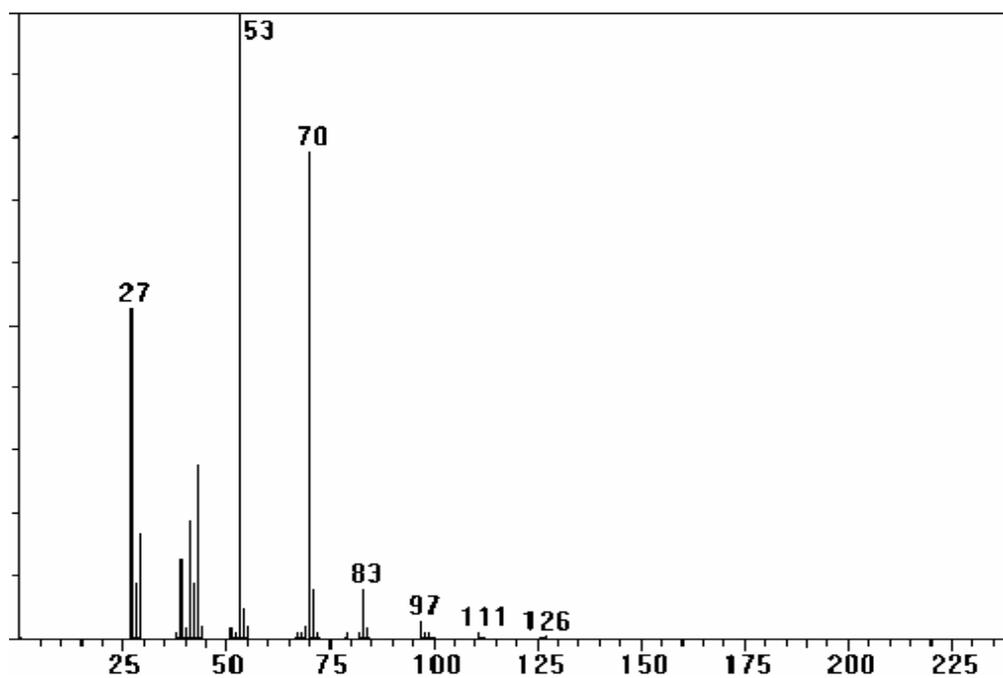


Abbildung 139: MS(EI)-Spektrum von Oct-1-en-3-on

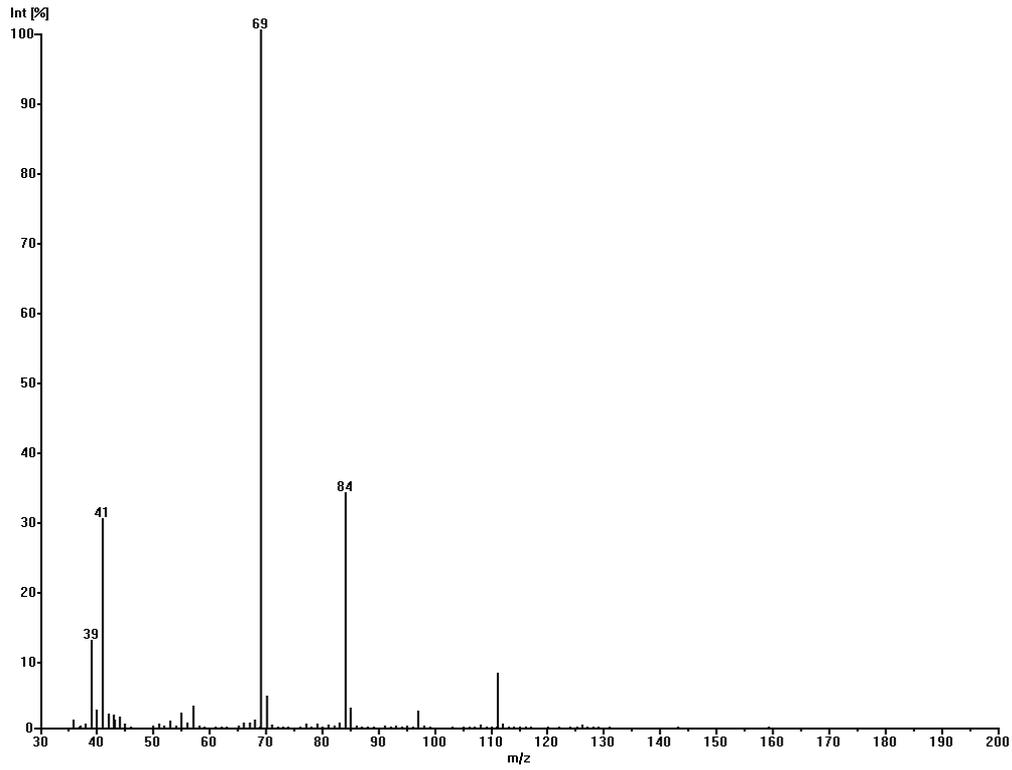


Abbildung 140: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)2-en-4-on

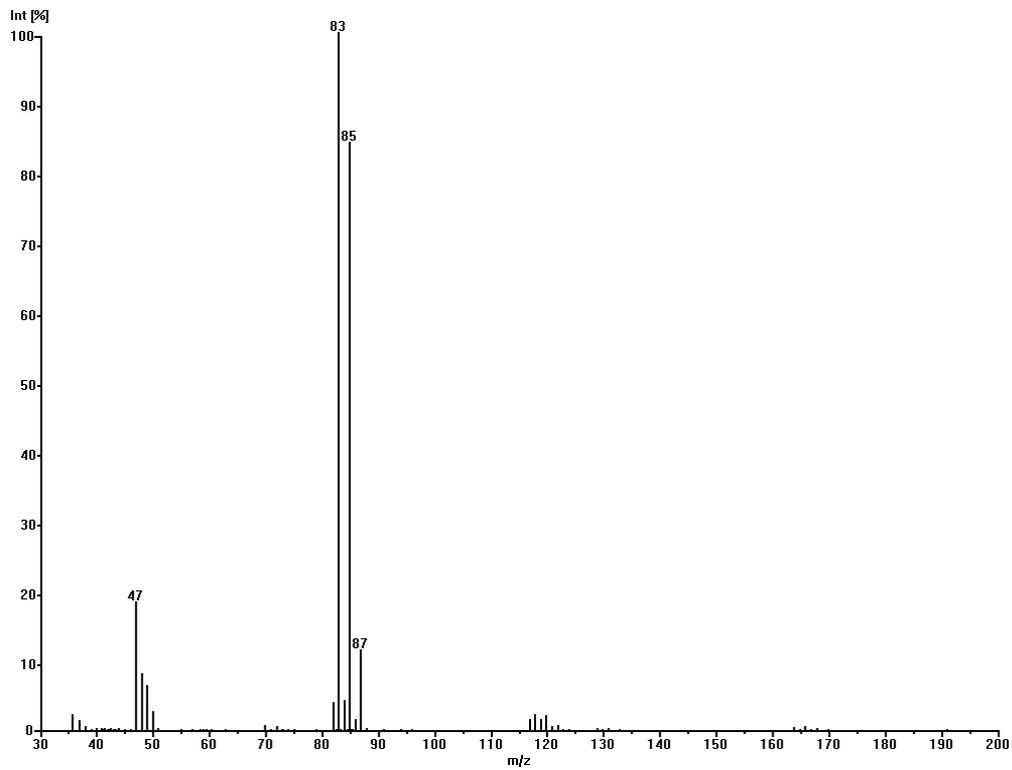


Abbildung 141: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)3-en-5-on

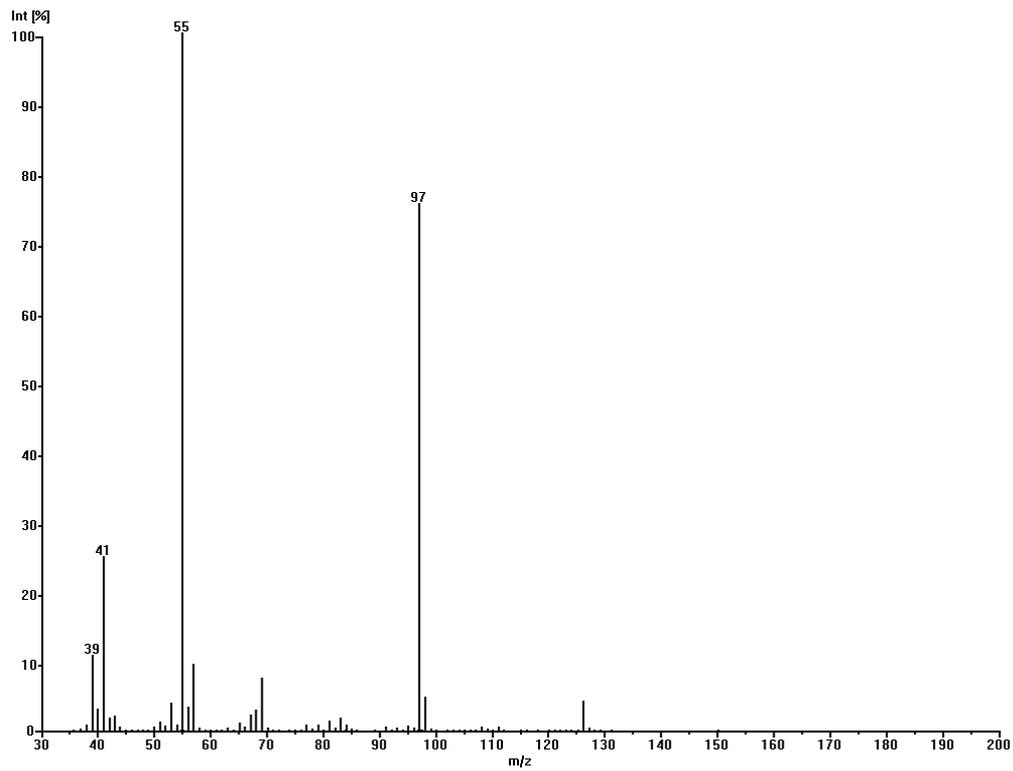


Abbildung 142: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)4-en-6-on

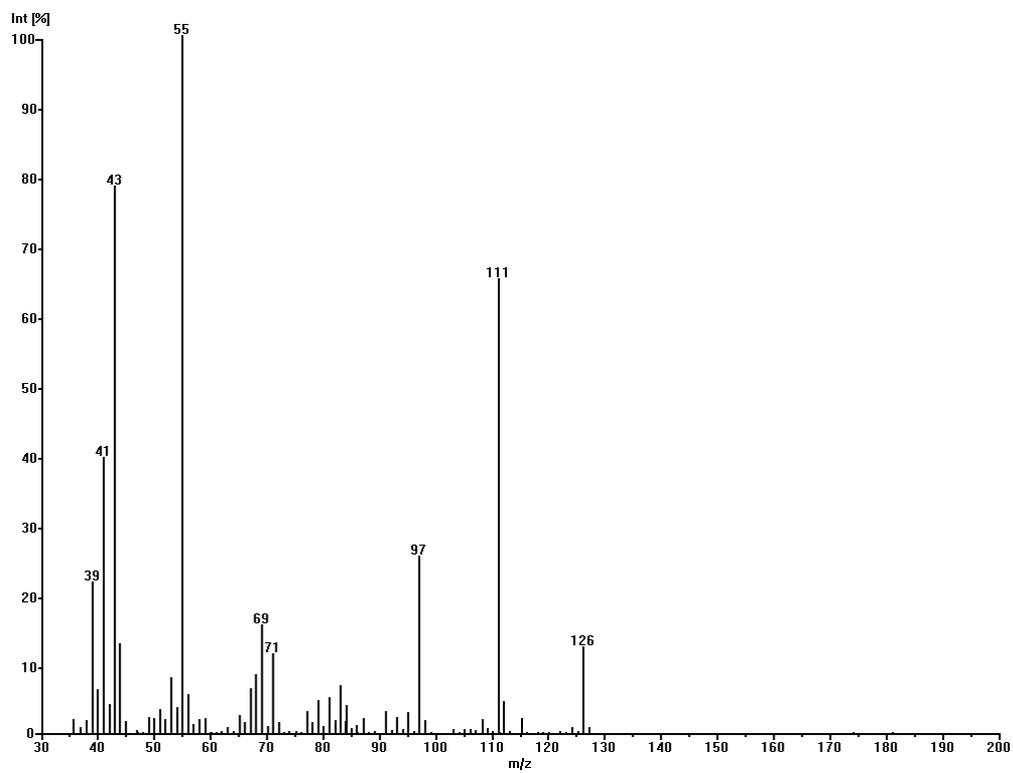


Abbildung 143: MS(EI)-Spektrum von Oct-(E)5-en-7-on

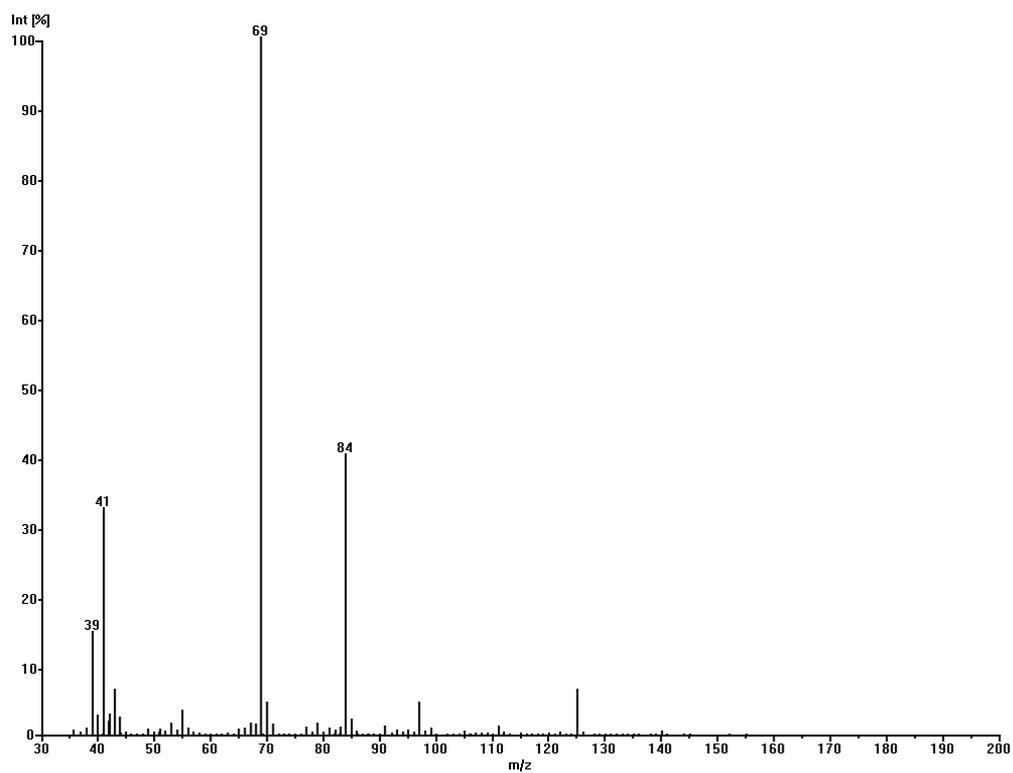


Abbildung 144: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)2-en-4-on

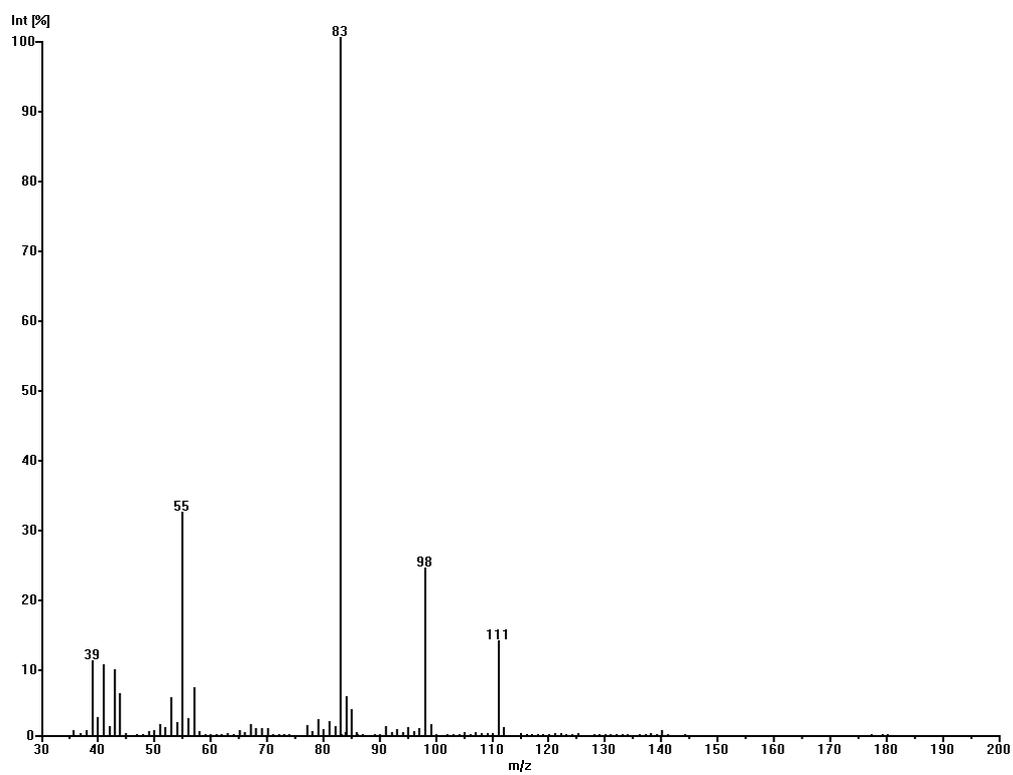


Abbildung 145: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)3-en-5-on

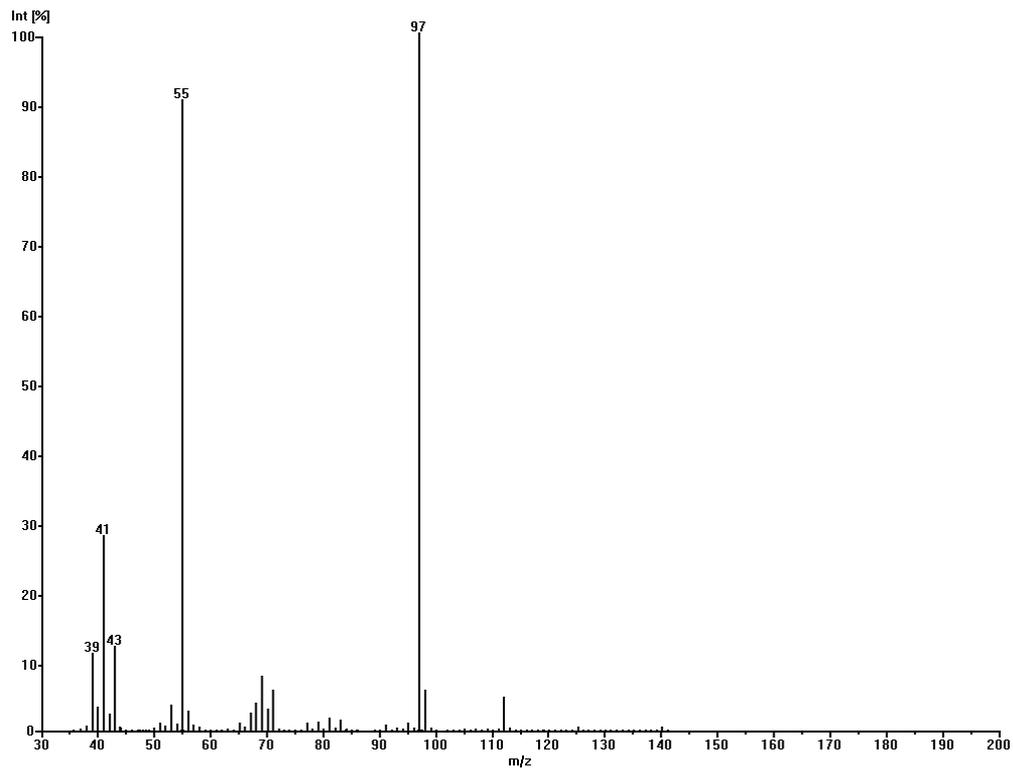


Abbildung 146: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)4-en-6-on

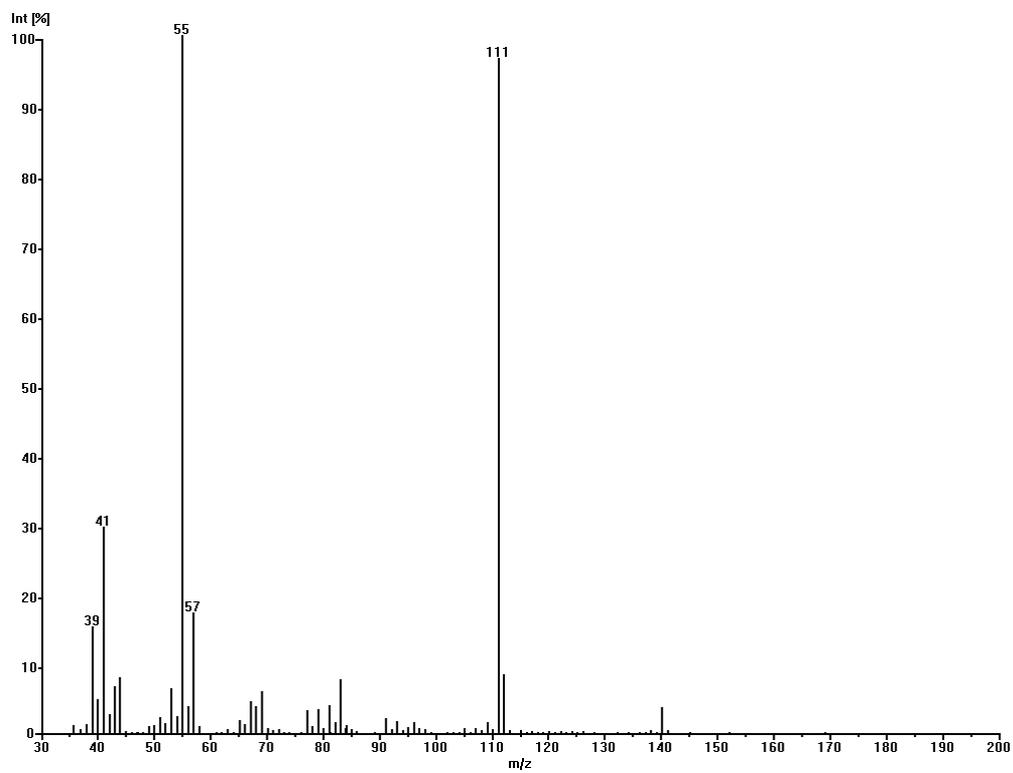


Abbildung 147: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)5-en-7-on

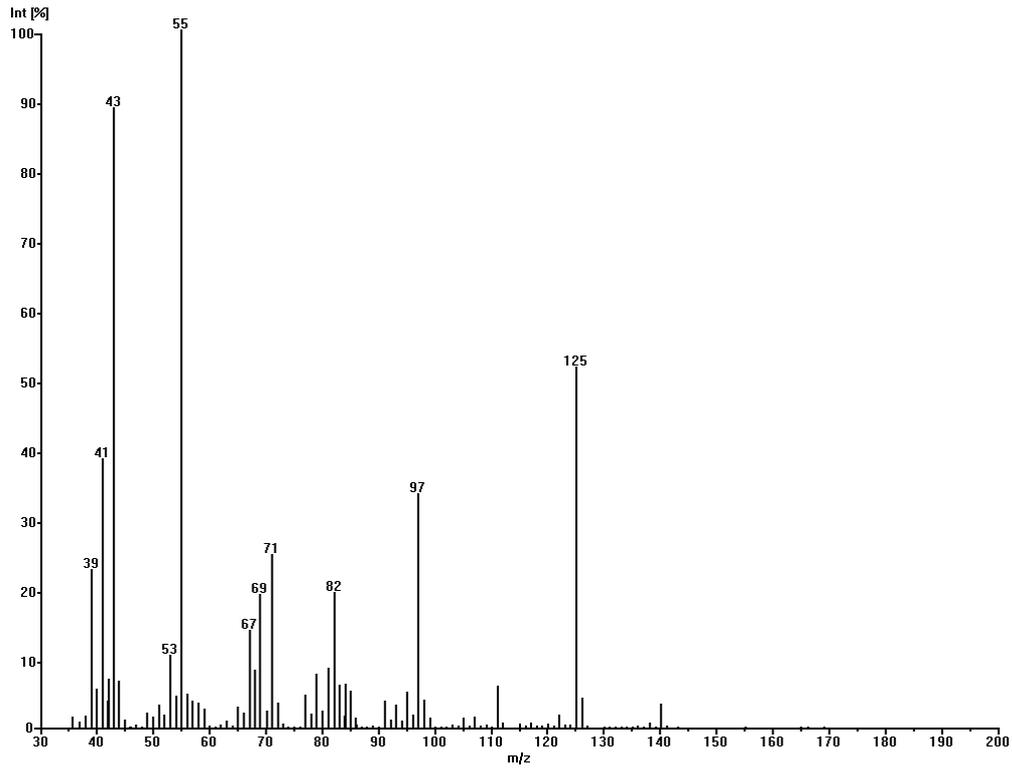


Abbildung 148: MS(EI)-Spektrum von Non-(E)6-en-8-on

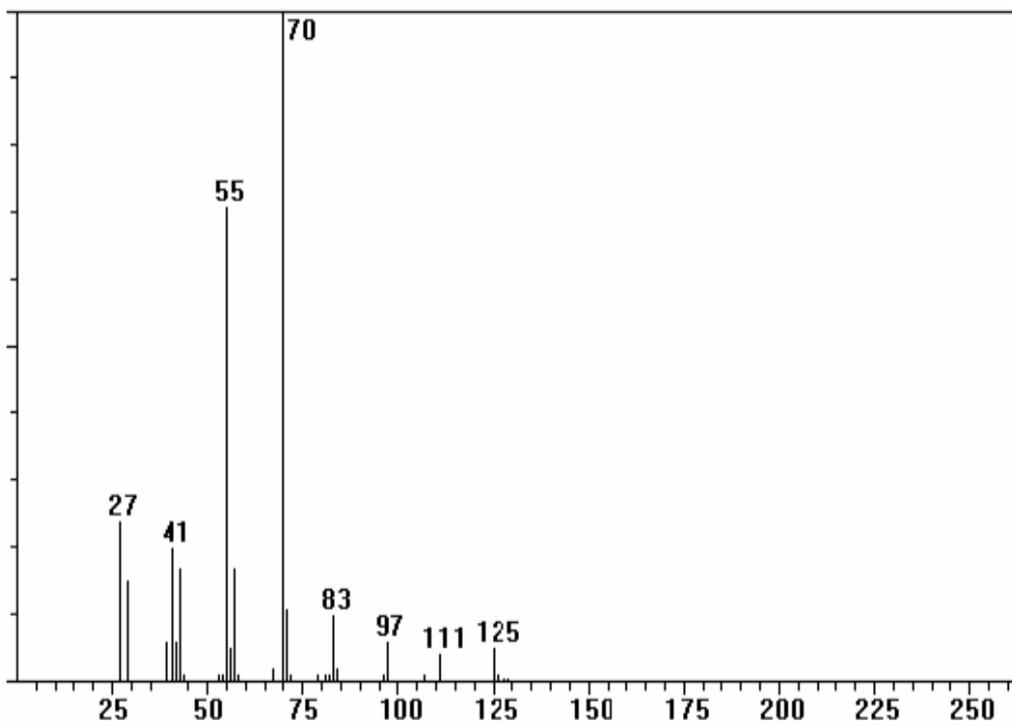


Abbildung 149: MS(EI)-Spektrum von Dec-1-en-3-on

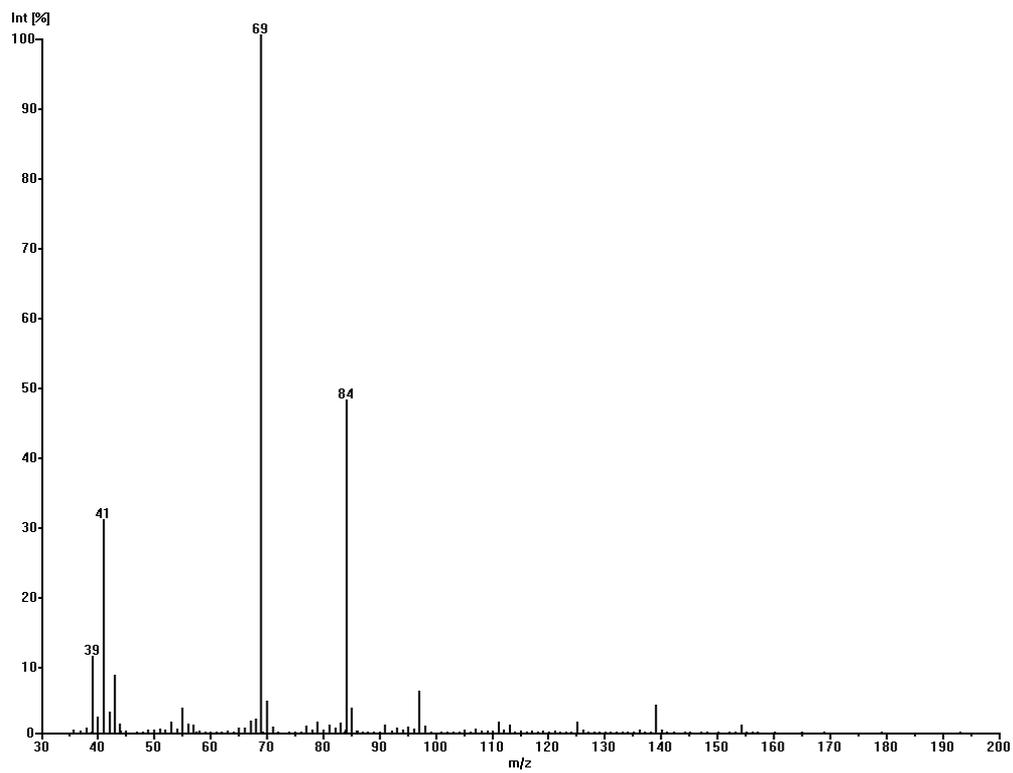


Abbildung 150: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)2-en-4-on

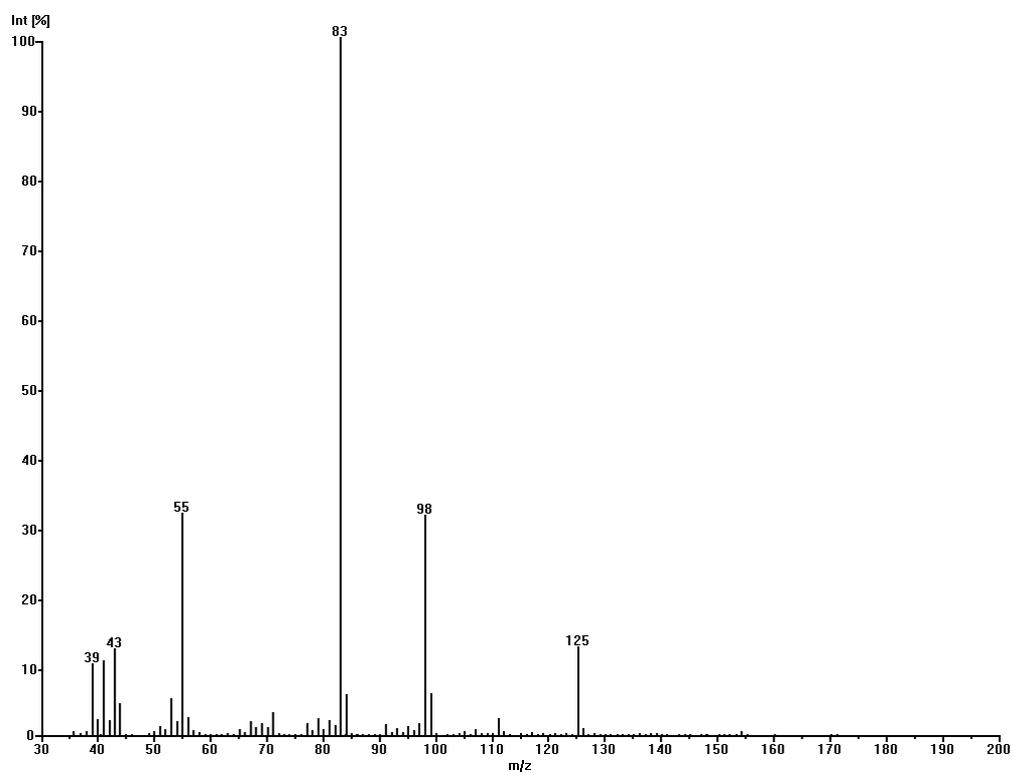


Abbildung 151: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)3-en-5-on

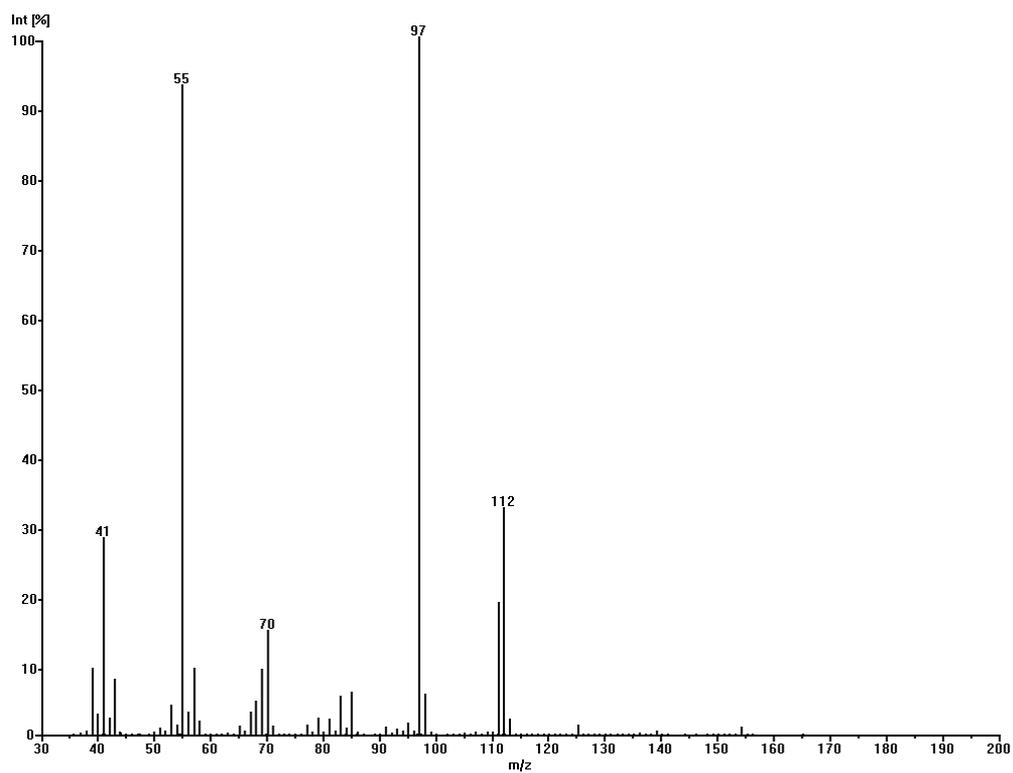


Abbildung 152: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)4-en-6-on

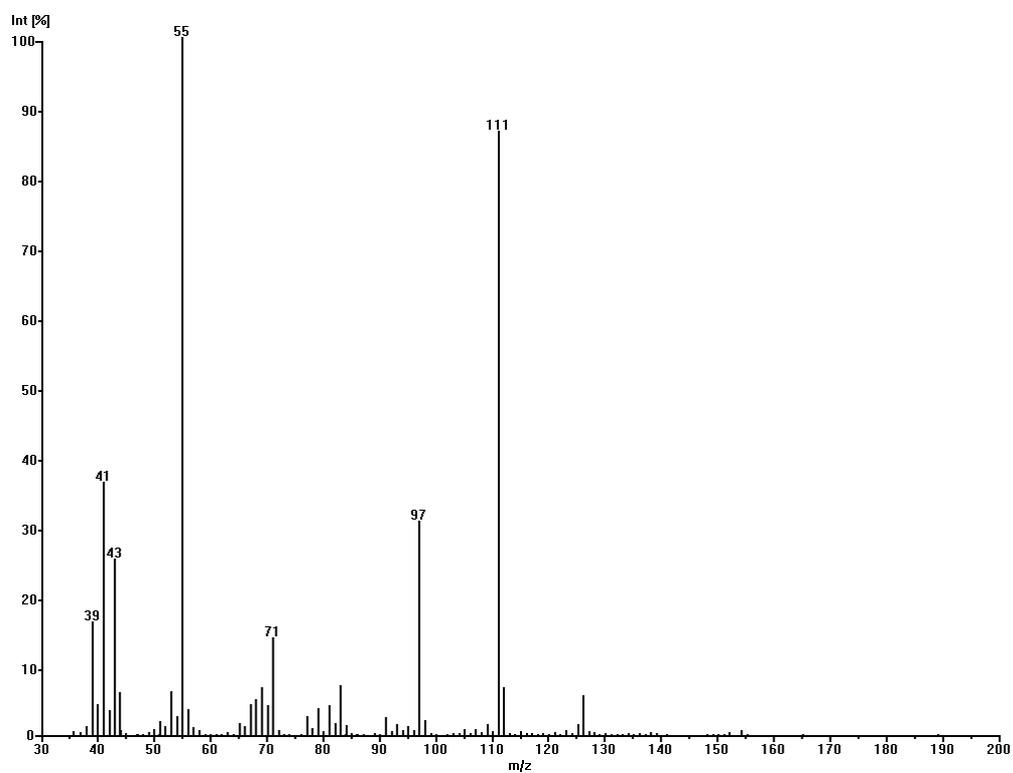


Abbildung 153: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)5-en-7-on

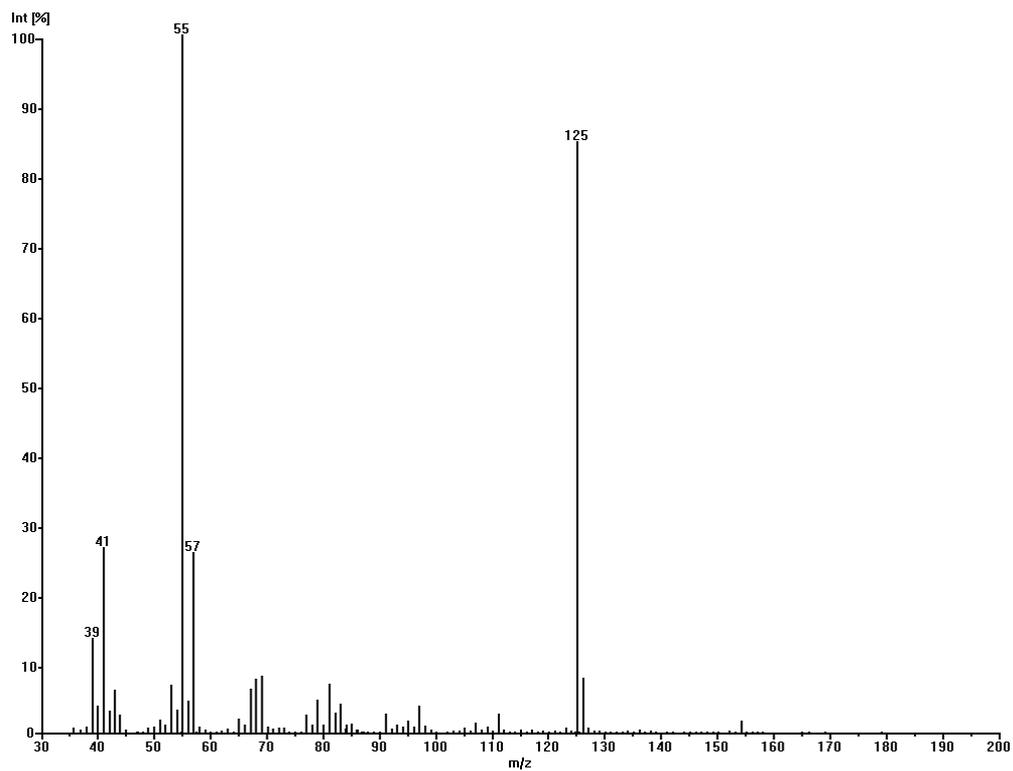


Abbildung 154: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)6-en-8-on

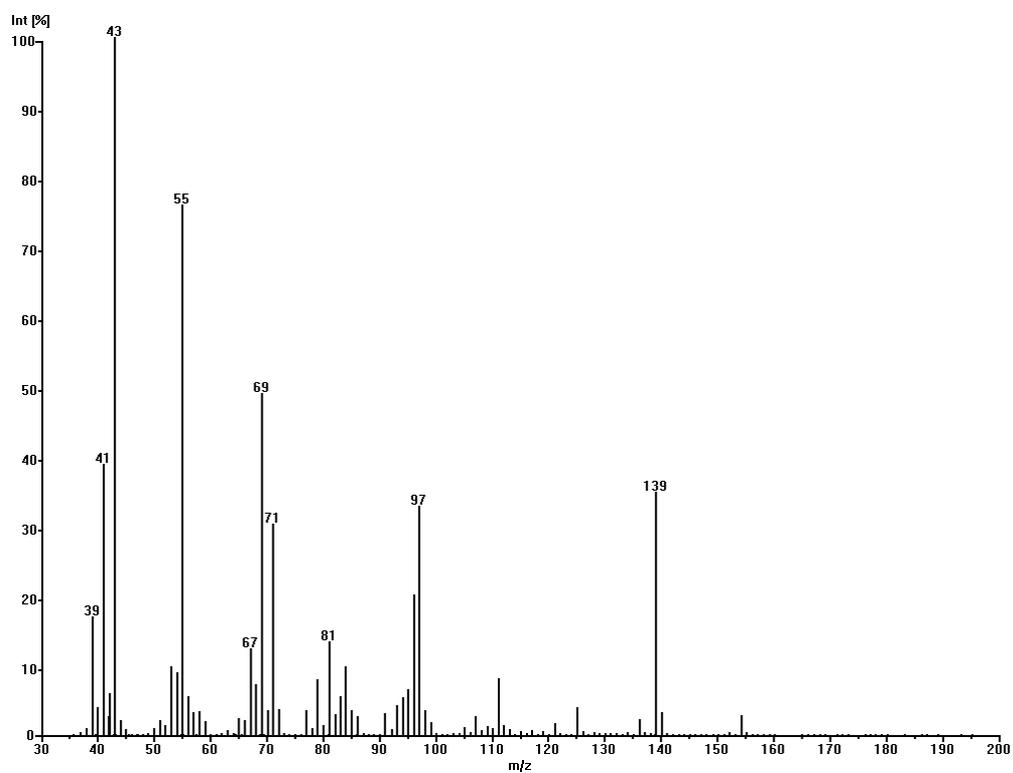


Abbildung 155: MS(EI)-Spektrum von Dec-(E)7-en-9-on

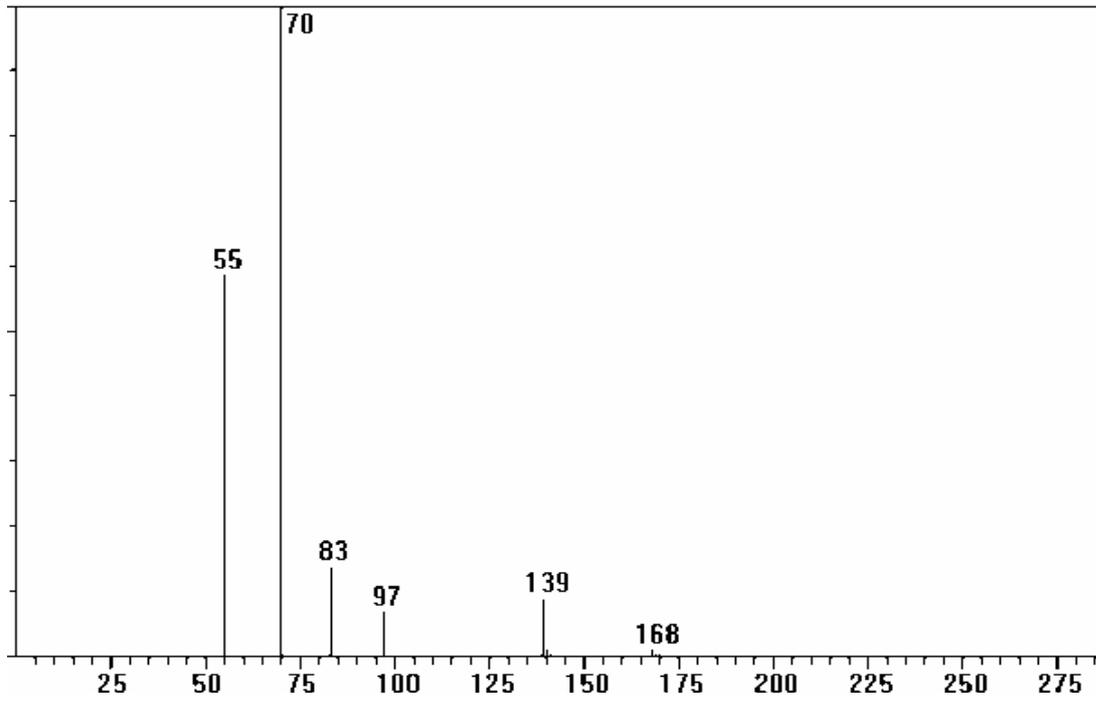


Abbildung 156: MS(EI)-Spektrum von Undec-1-en-3-on

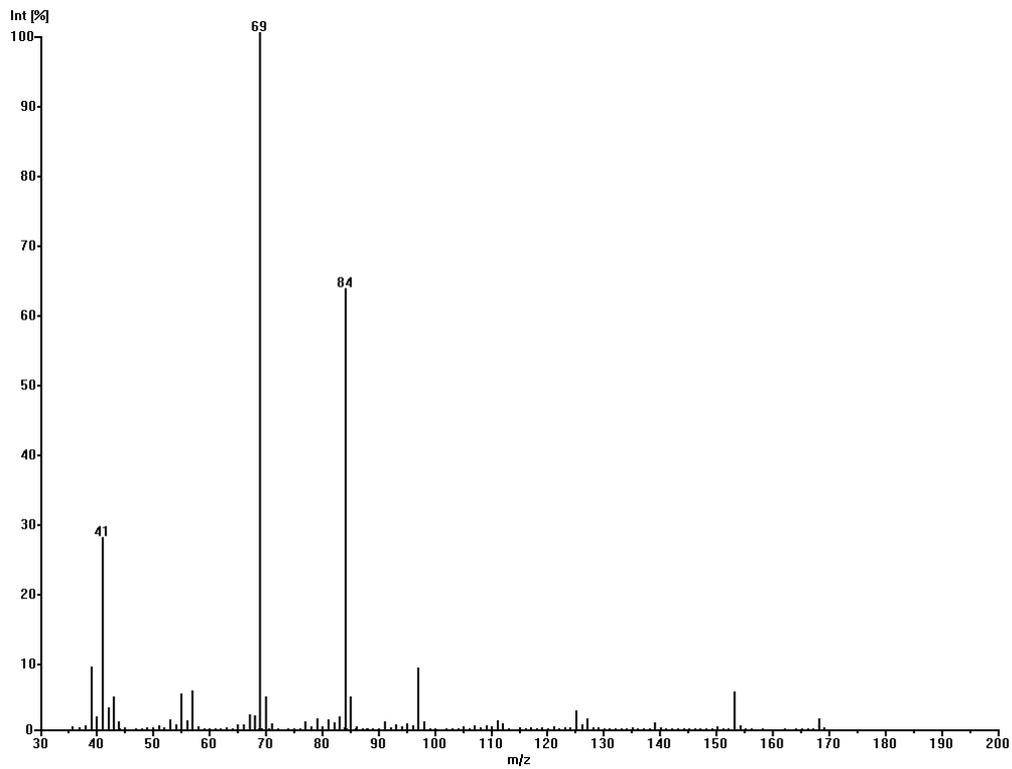


Abbildung 157: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)2-en-4-on

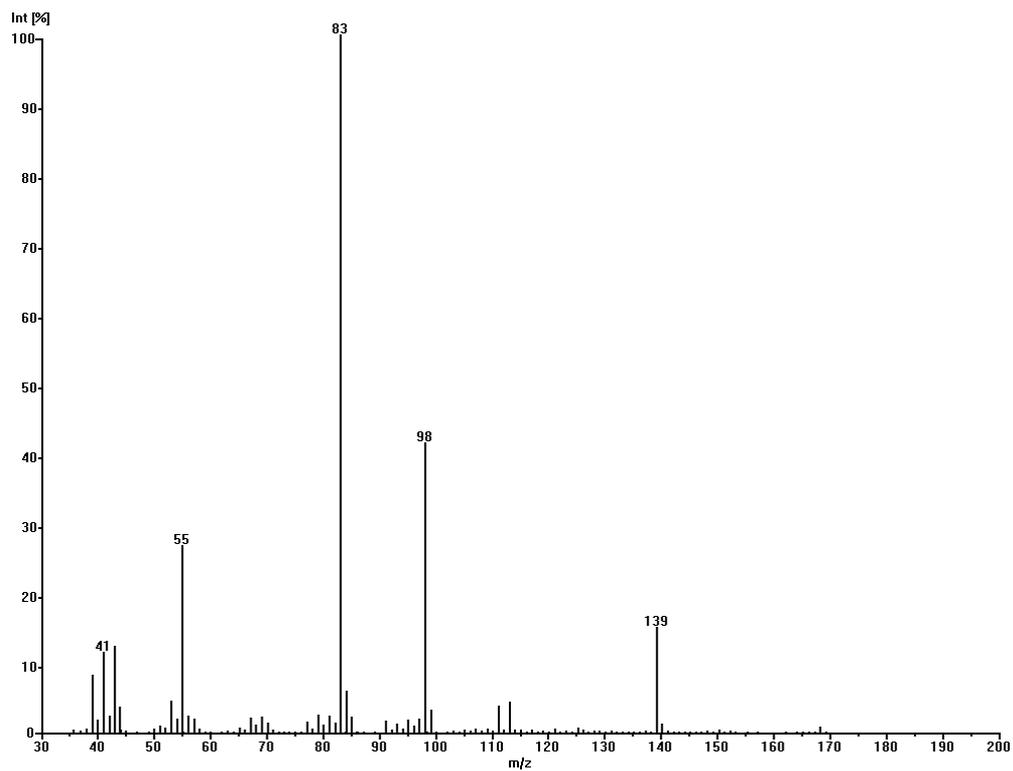


Abbildung 158: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)3-en-5-on

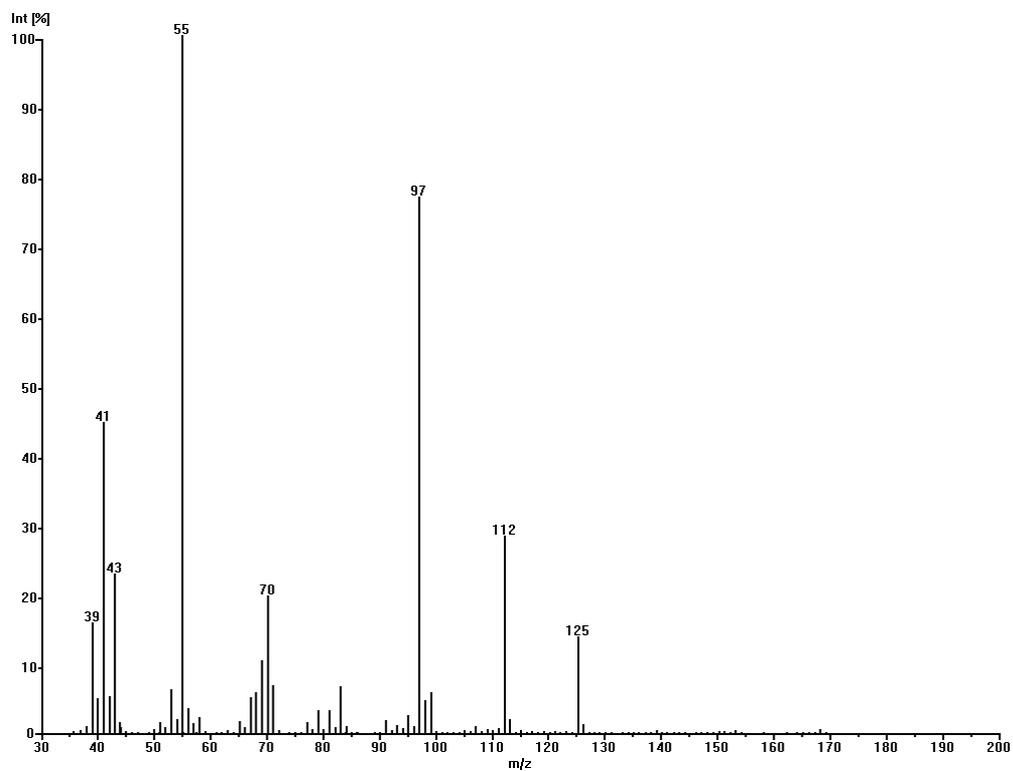


Abbildung 159: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)4-en-6-on

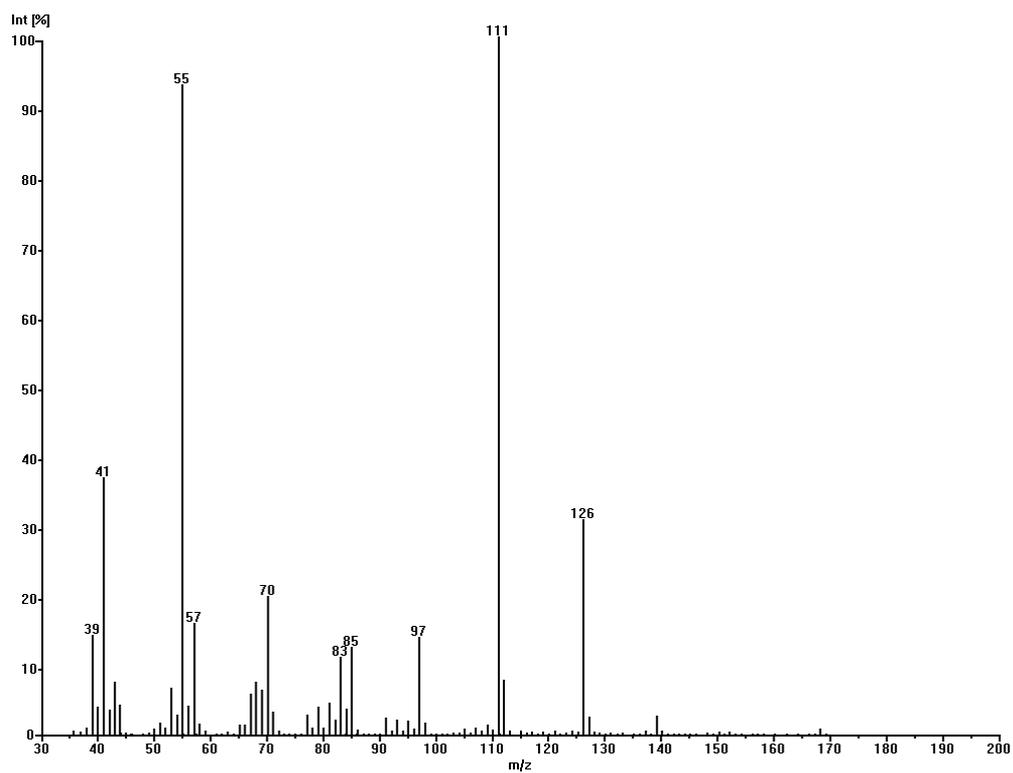


Abbildung 160: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)5-en-7-on

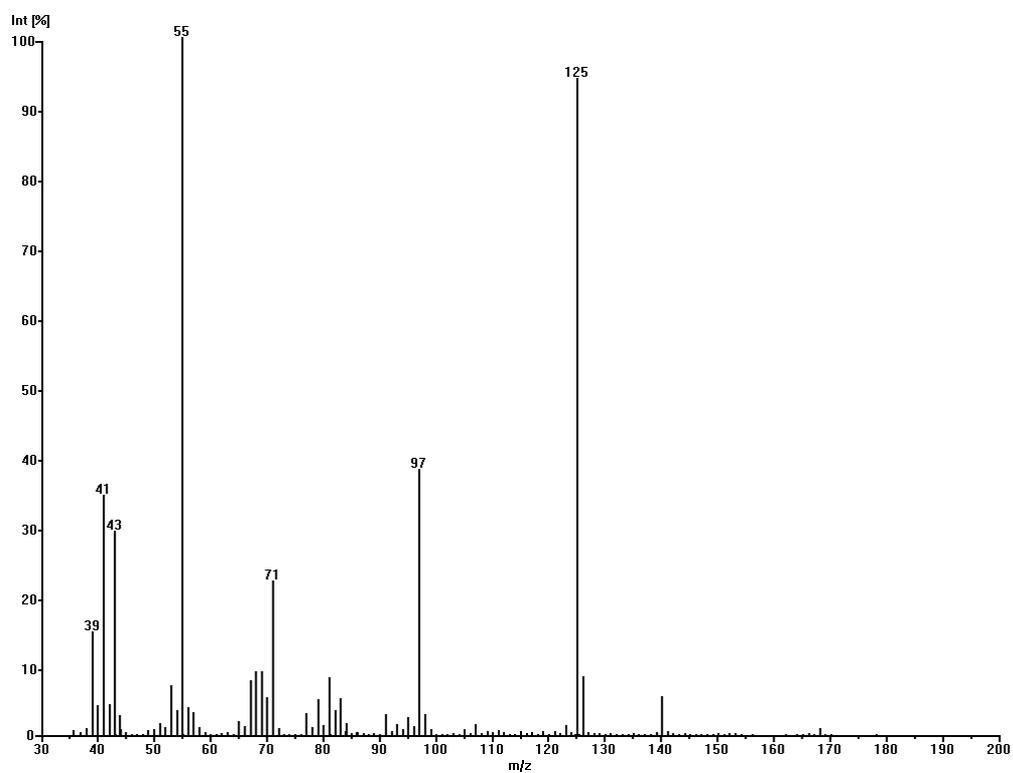


Abbildung 161: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)6-en-8-on

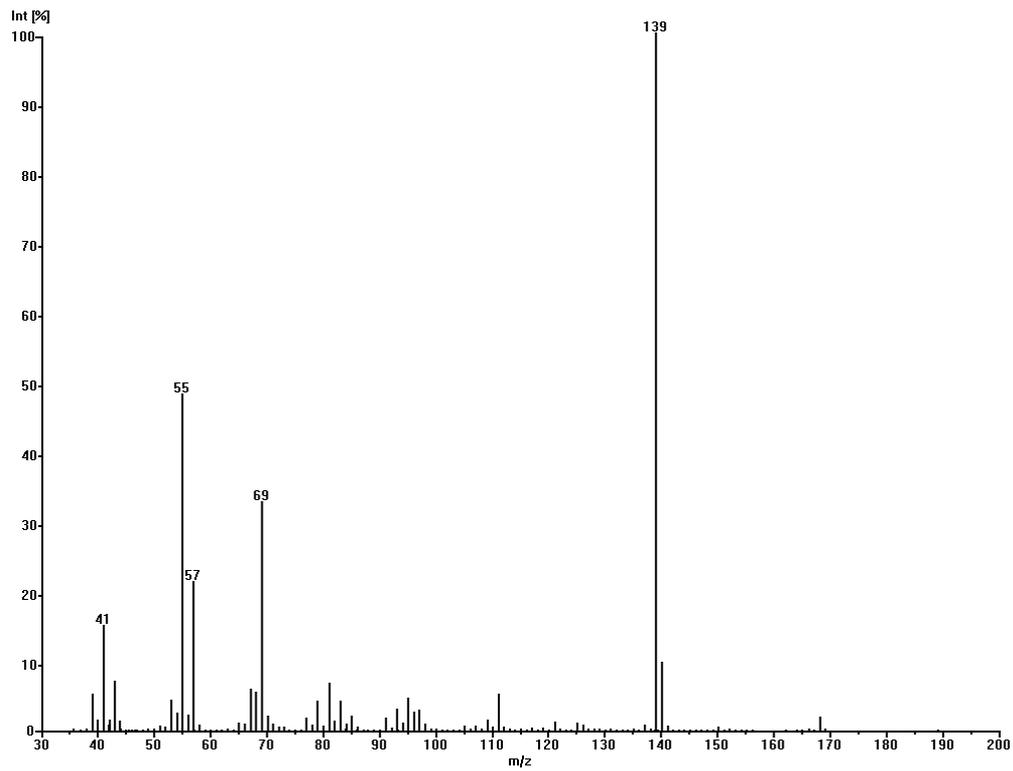


Abbildung 162: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)7-en-9-on

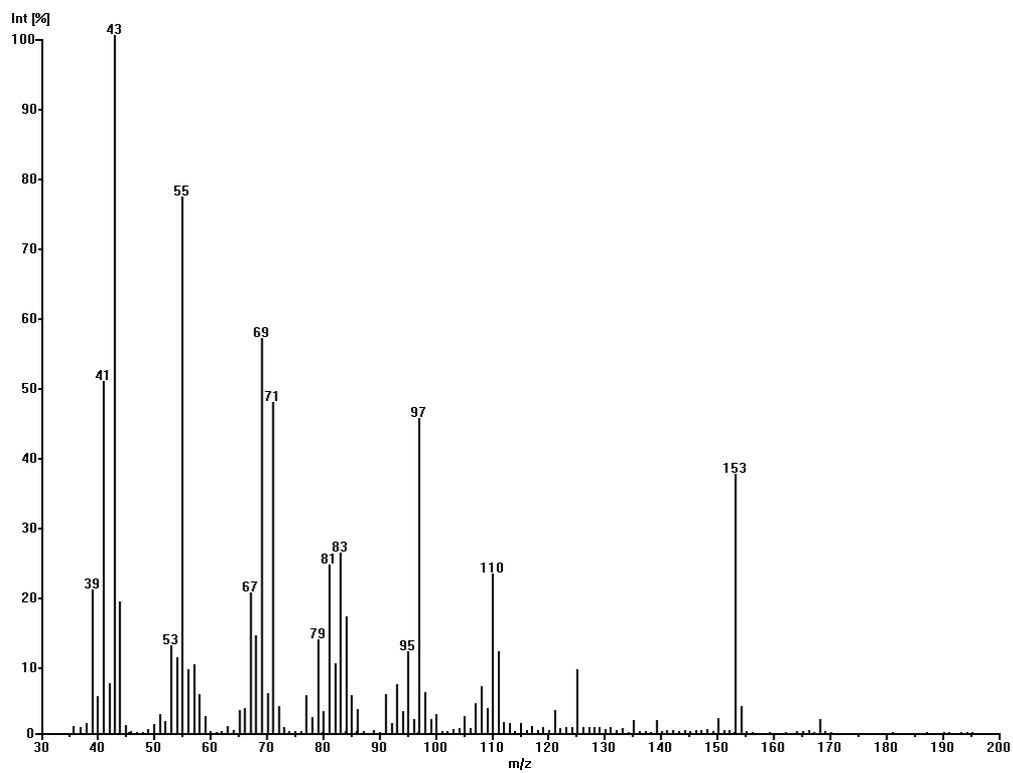


Abbildung 163: MS(EI)-Spektrum von Undec-(E)8-en-10-on

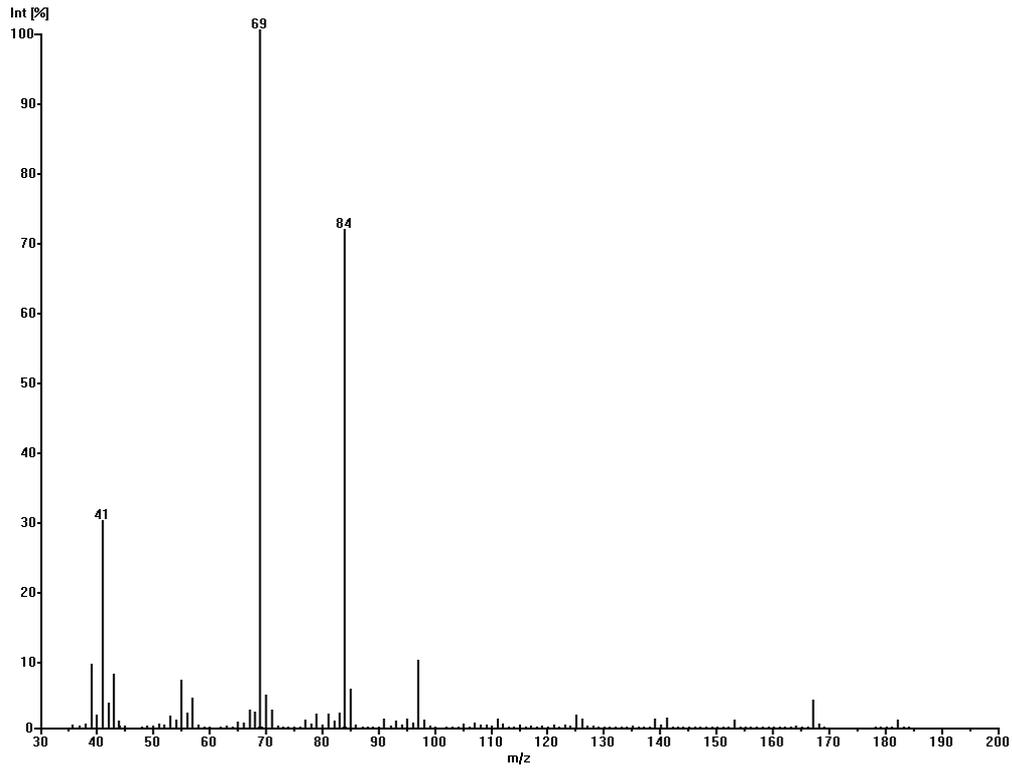


Abbildung 164: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)2-en-4-on

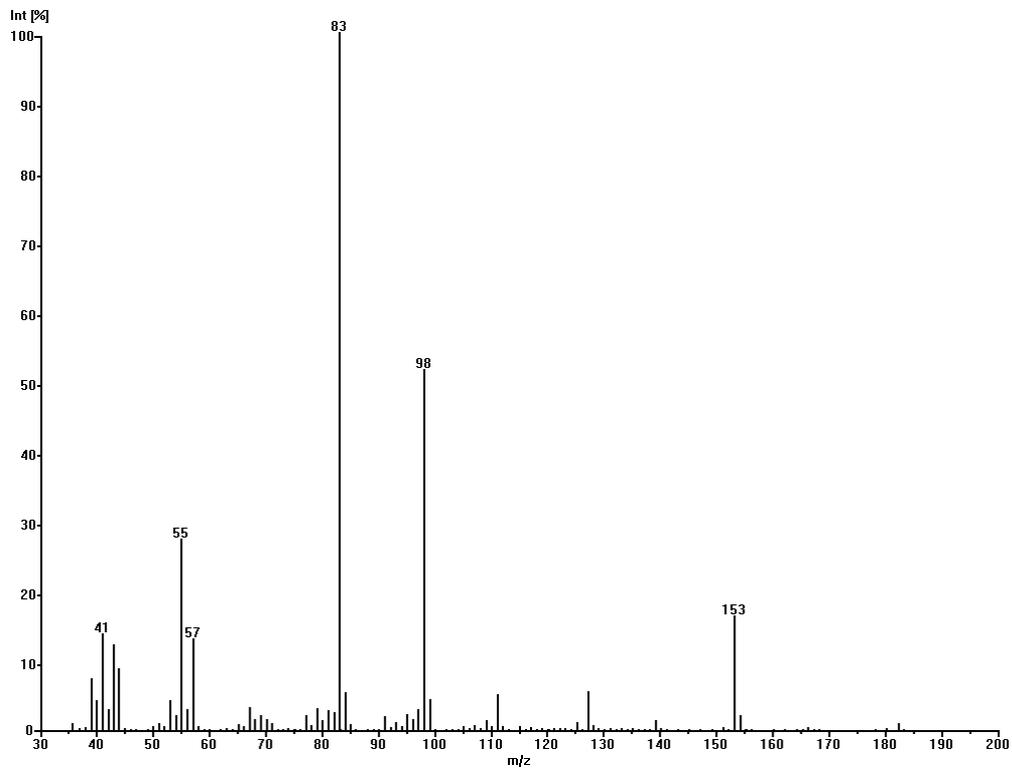


Abbildung 165: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)3-en-5-on

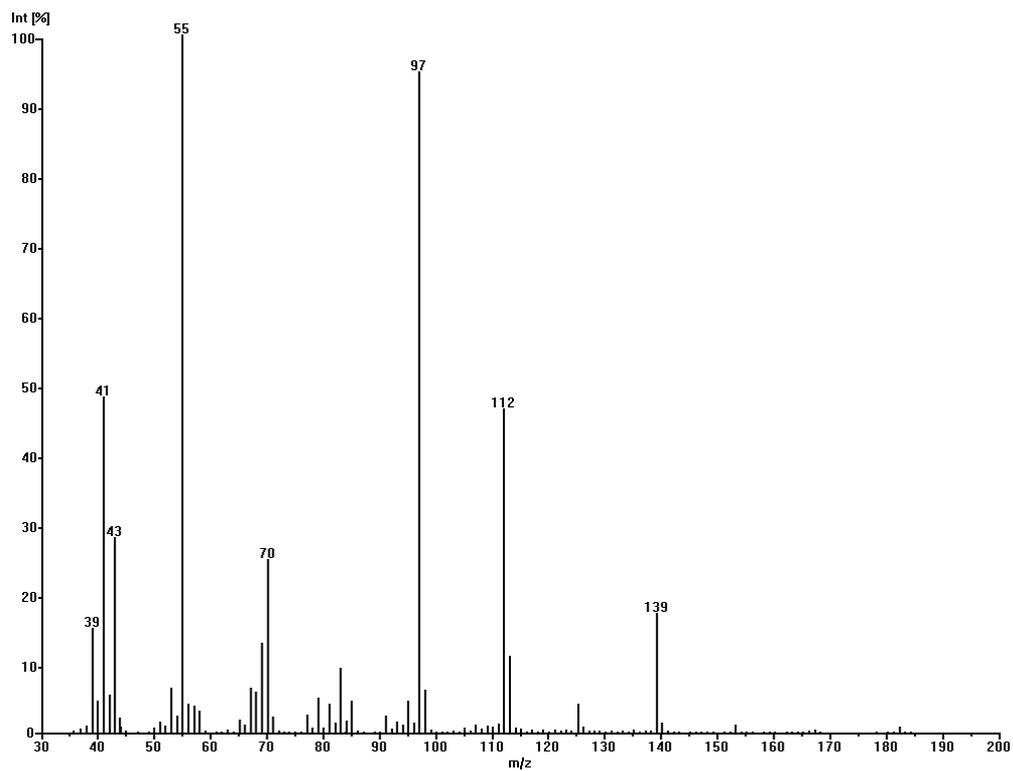


Abbildung 166: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)4-en-6-on

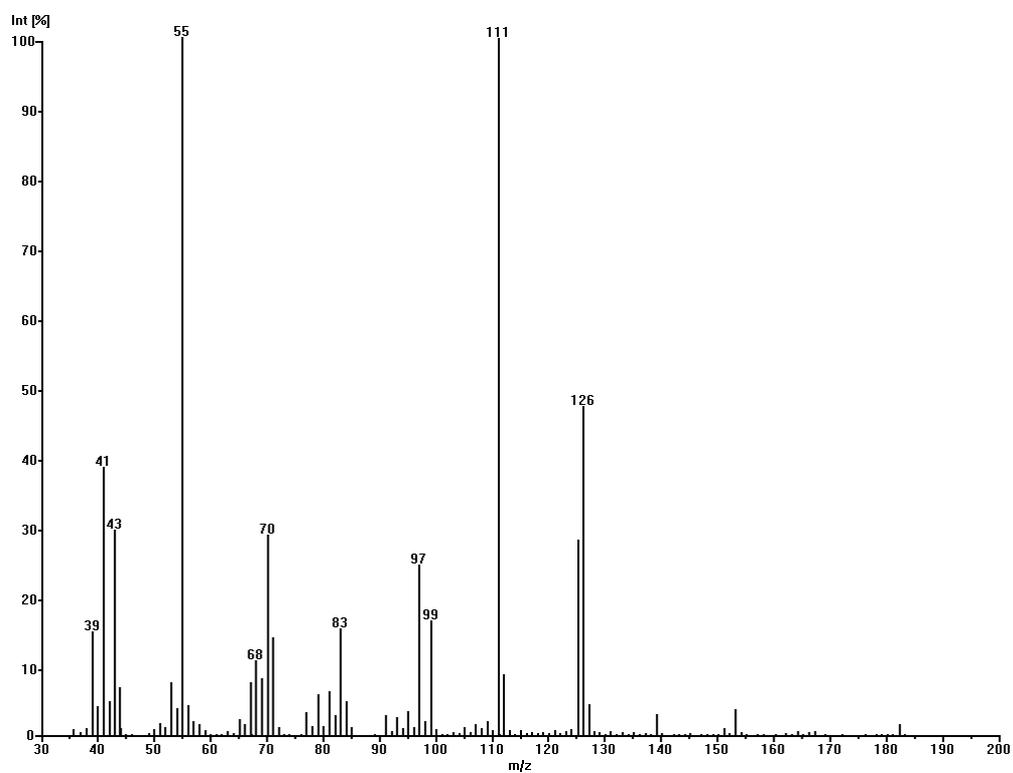


Abbildung 167: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)5-en-7-on

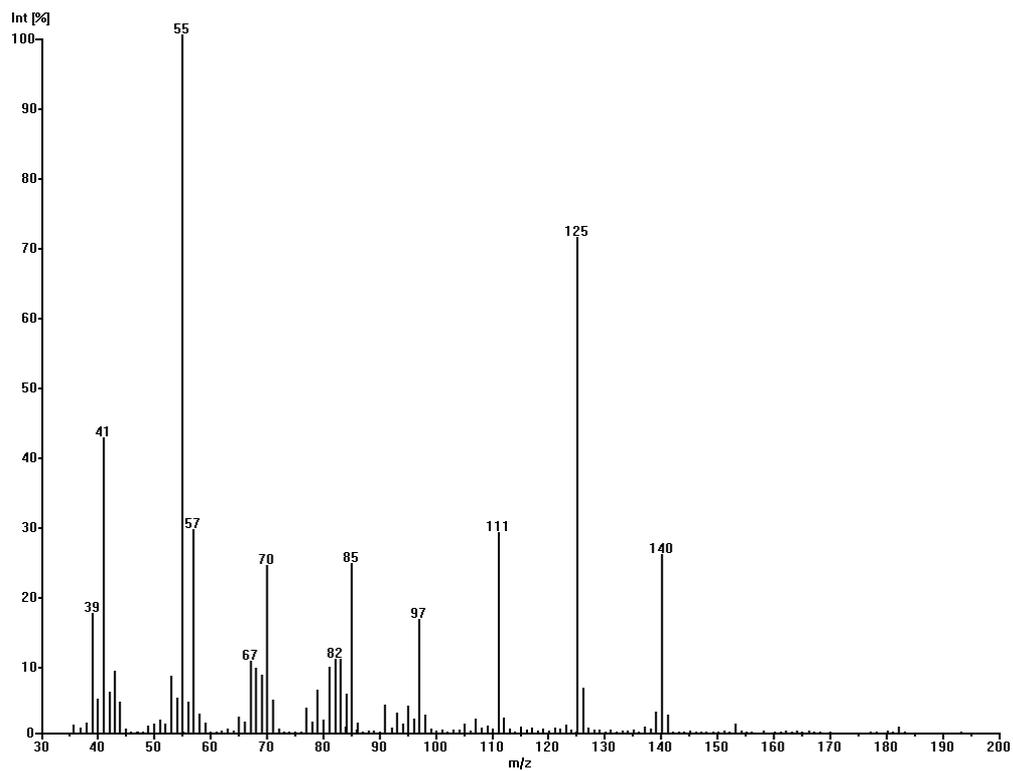


Abbildung 168: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)6-en-8-on

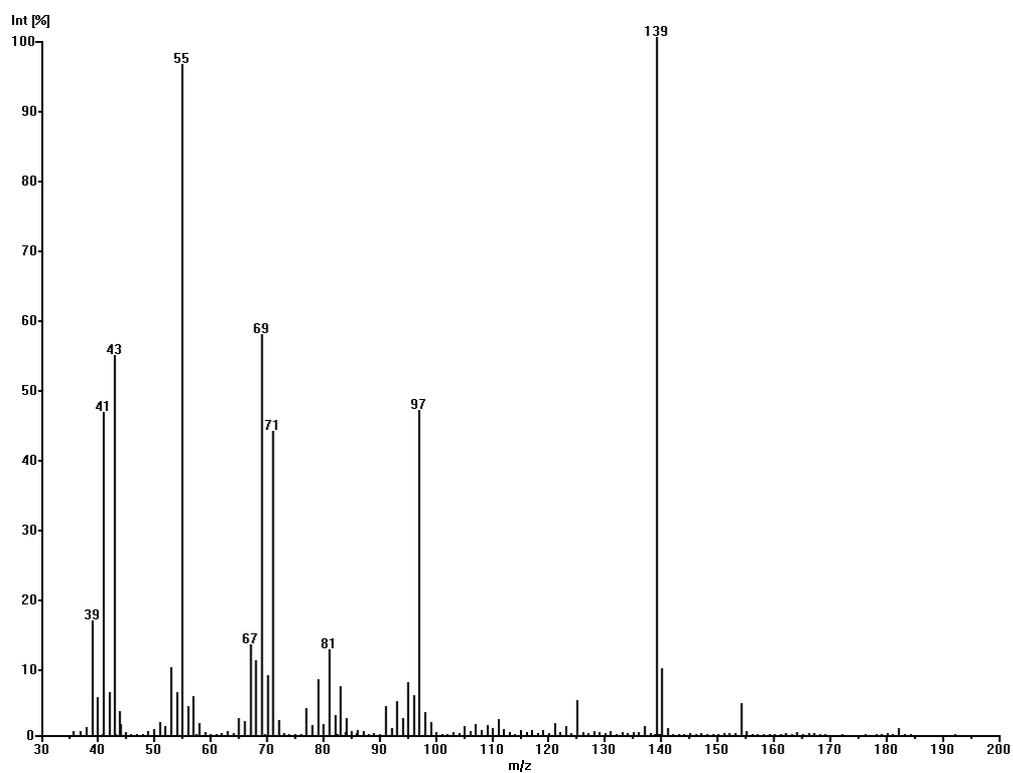


Abbildung 169: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)7-en-9-on

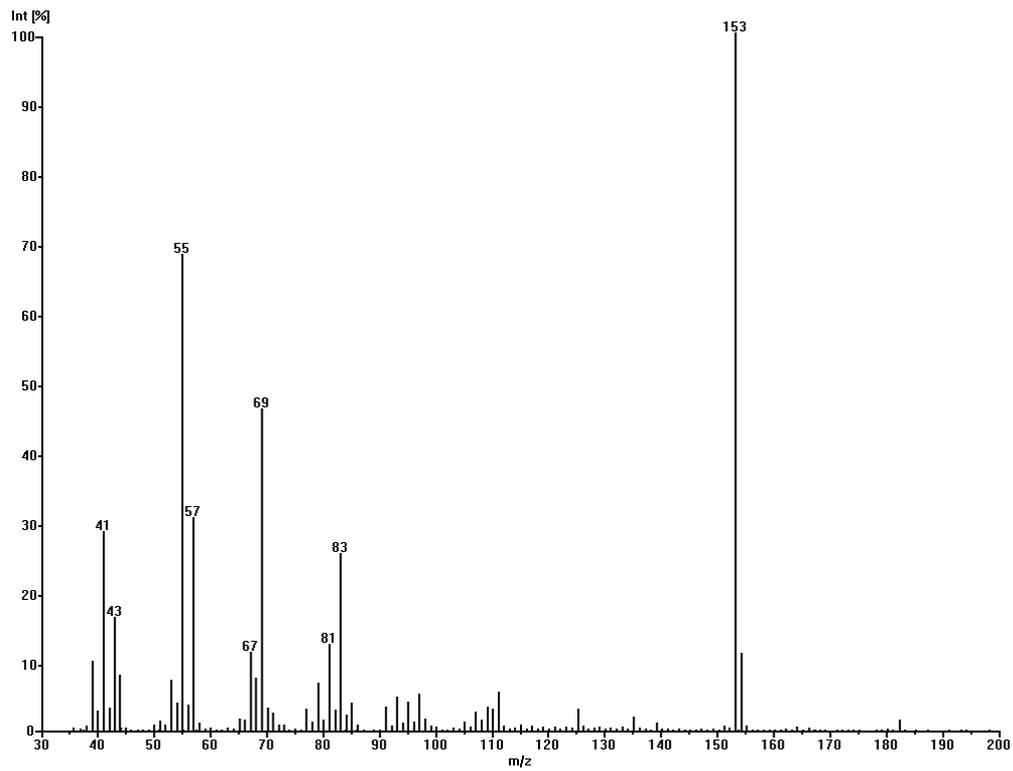


Abbildung 170: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)8-en-10-on

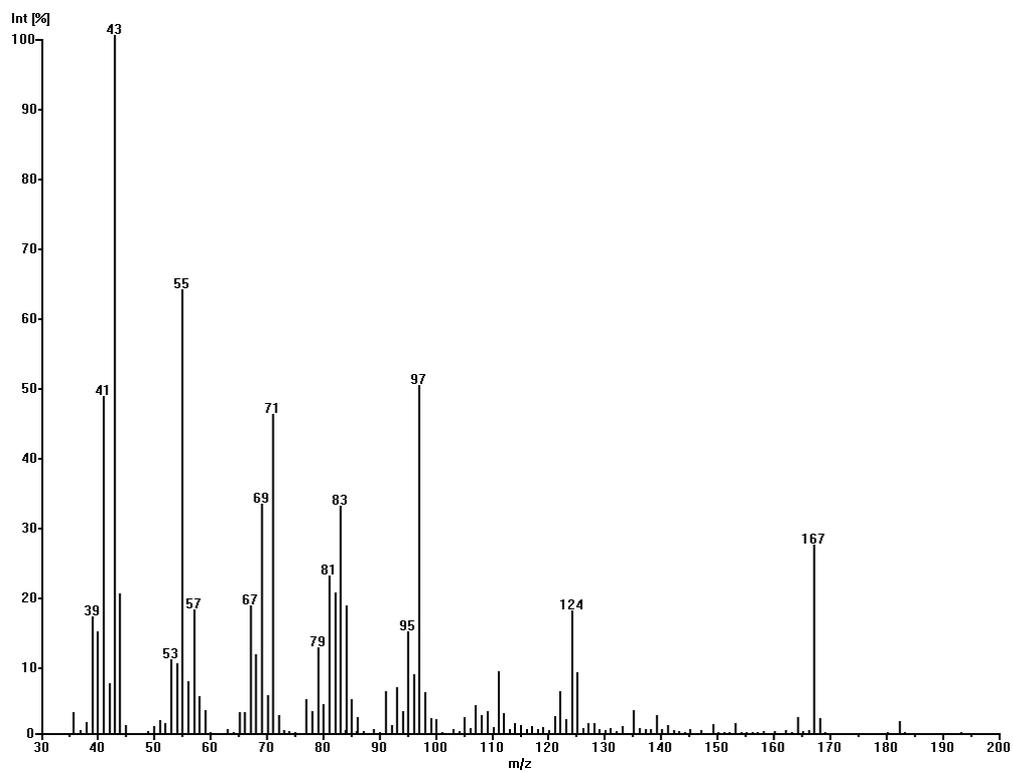


Abbildung 171: MS(EI)-Spektrum von Dodec-(E)9-en-11-on

5.4.3 (EI)-Massenspektren der unverzweigten C₈-Verbindungen

5.4.3.1 (EI)-Massenspektren der acetylenischen C₈-Verbindungen

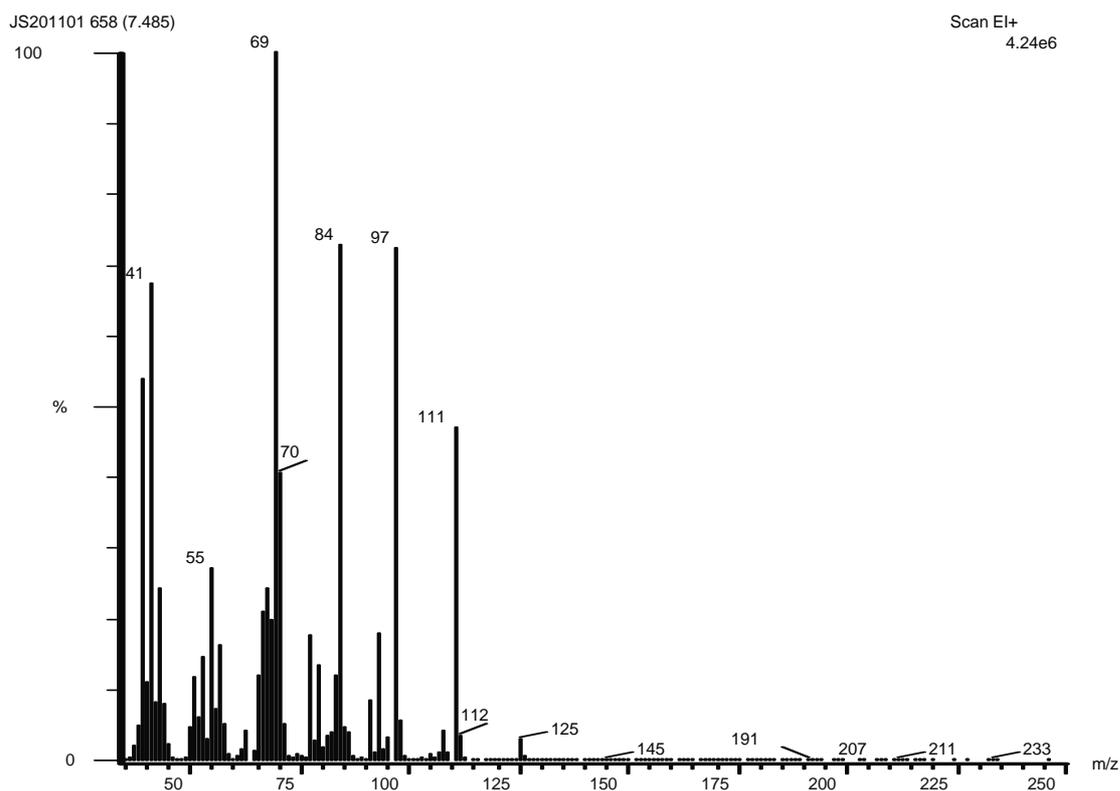


Abbildung 172: MS(EI)-Spektrum von Oct-2-in-4-ol

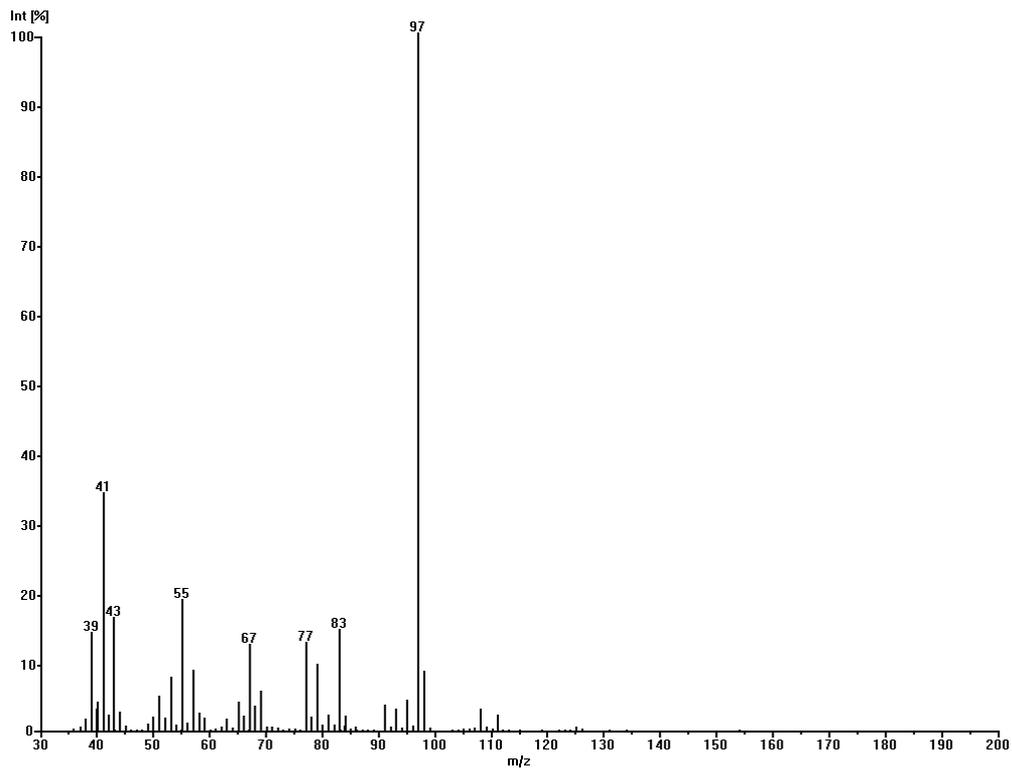


Abbildung 173: MS(EI)-Spektrum von Oct-4-in-6-ol

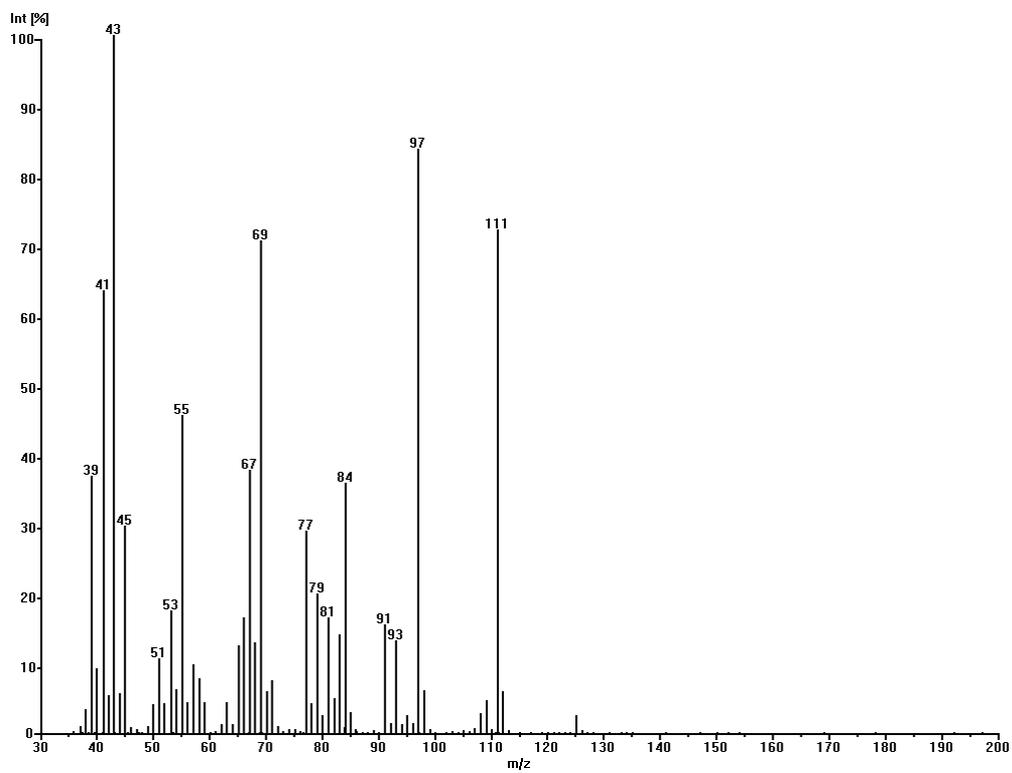


Abbildung 174: MS(EI)-Spektrum von Oct-5-in-7-ol

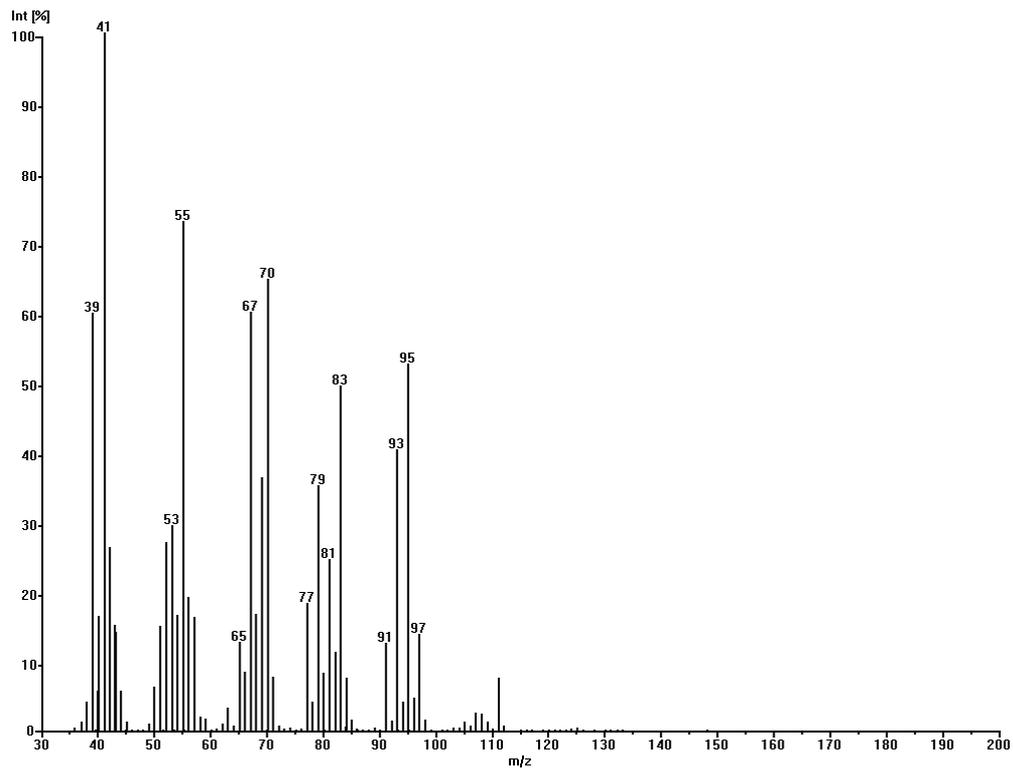


Abbildung 175: MS(EI)-Spektrum von Oct-6-in-8-ol

5.4.3.2 (EI)-Massenspektren der C₈-(Z)-Allylalkohole

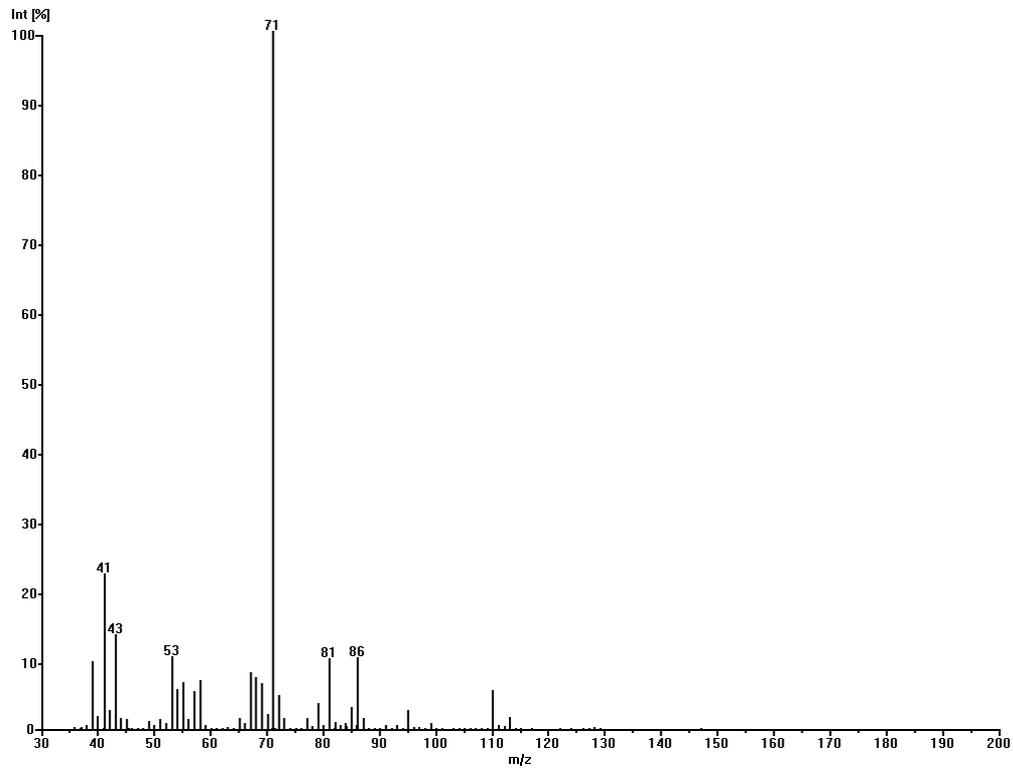


Abbildung 176: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)2-en-4-ol

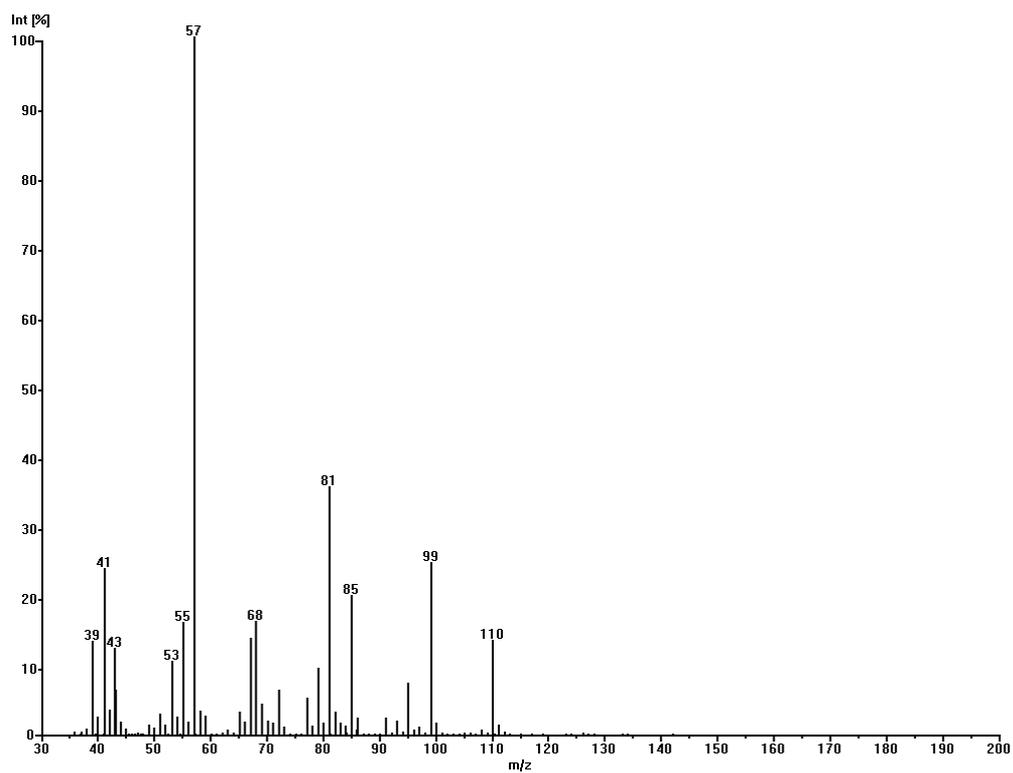


Abbildung 177: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)4-en-6-ol

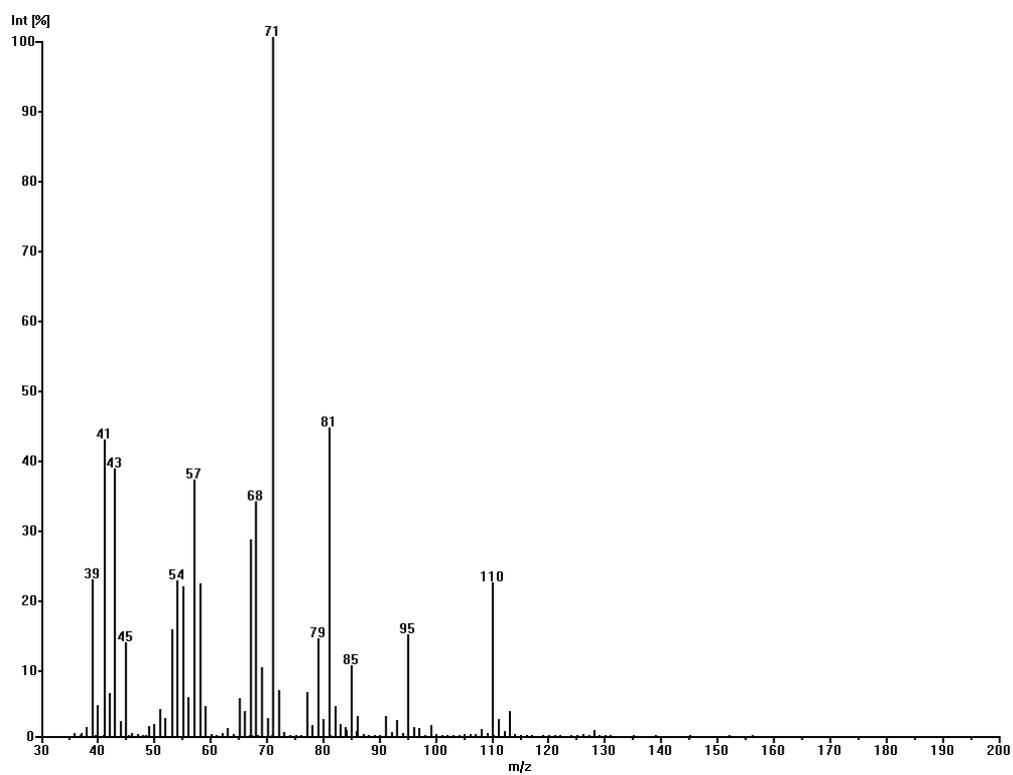


Abbildung 178: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)5-en-7-ol

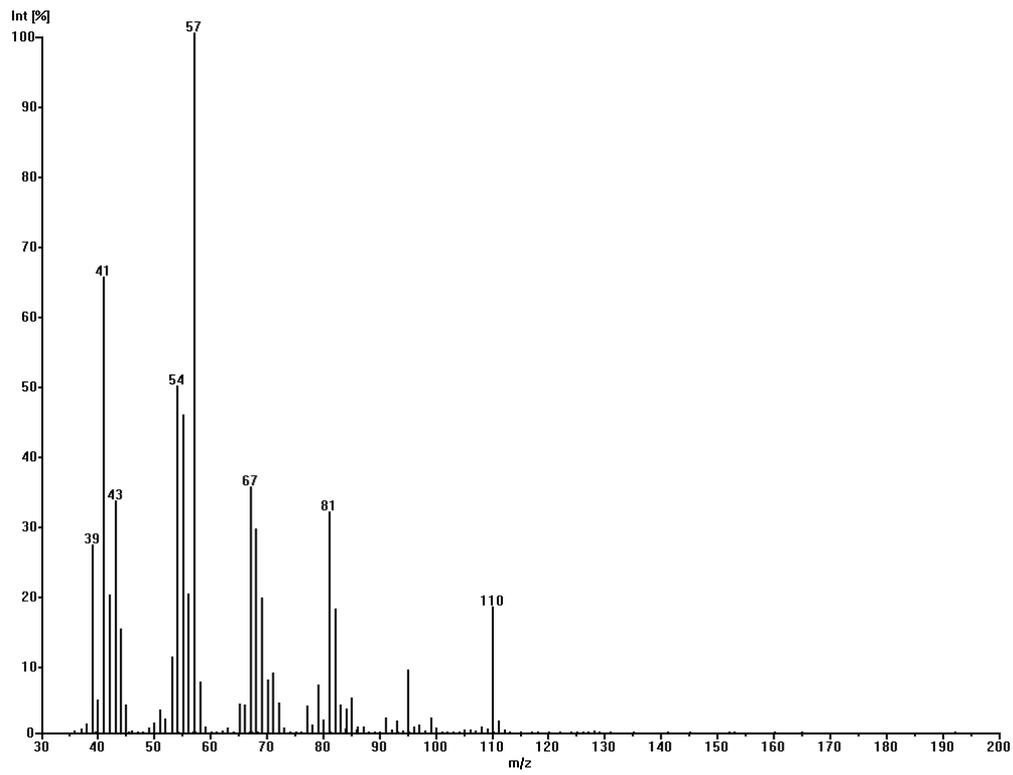


Abbildung 179: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)6-en-8-ol

5.4.3.3 (EI)-Massenspektren der C₈-(Z)-Allylketone

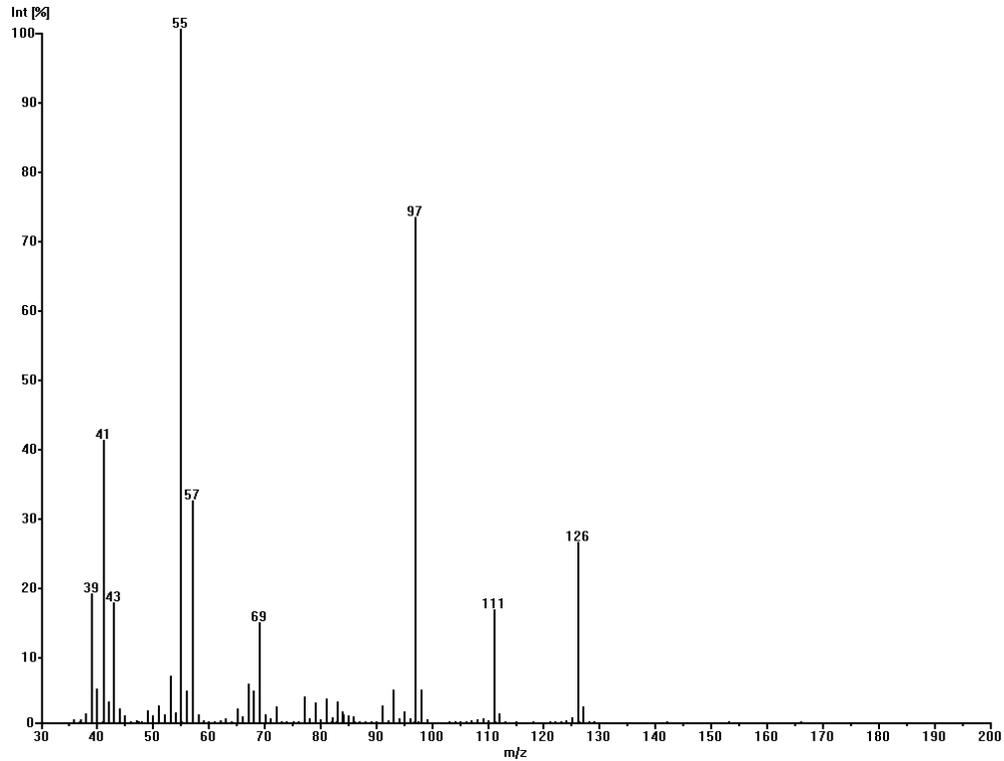


Abbildung 180: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)4-en-6-on

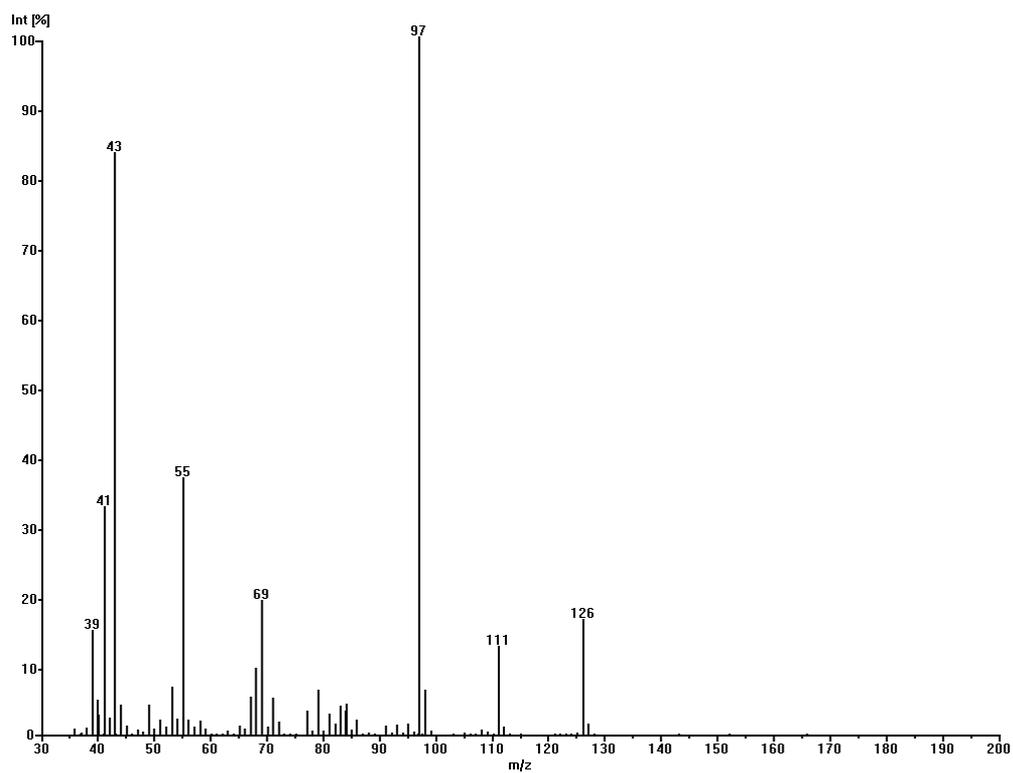


Abbildung 181: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)3-en-5-on

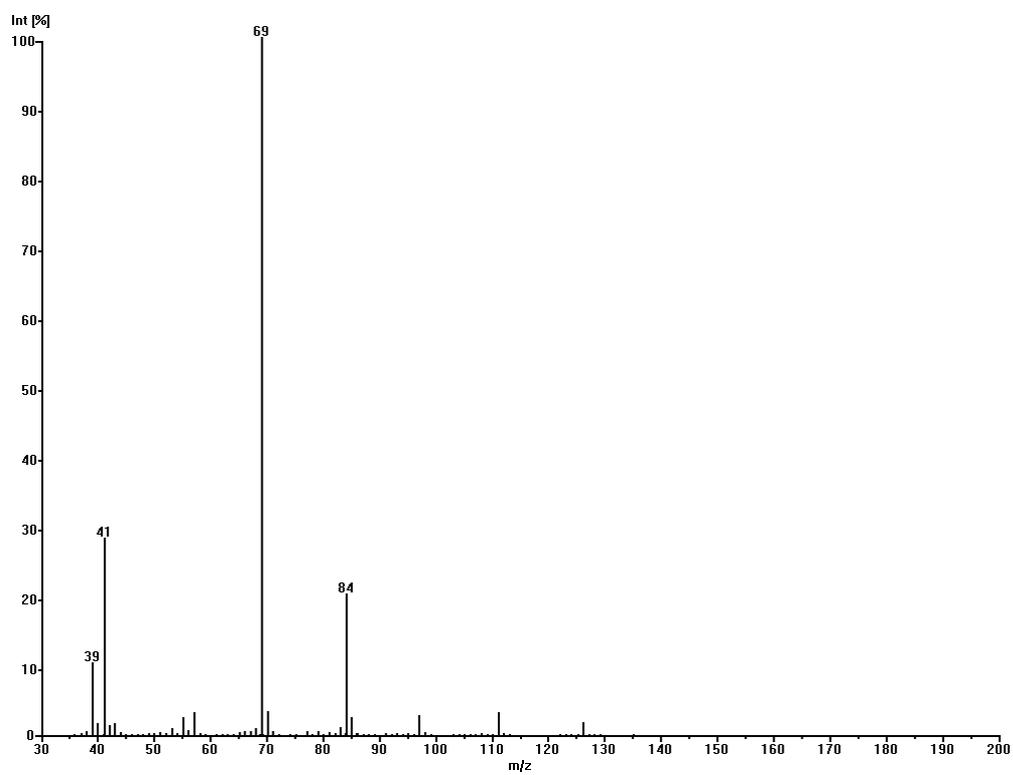


Abbildung 182: MS(EI)-Spektrum von Oct-(Z)2-en-4-on

5.4.3.4 (EI)-Massenspektren von 1-Octin-3-ol und 1-Octin-3-on

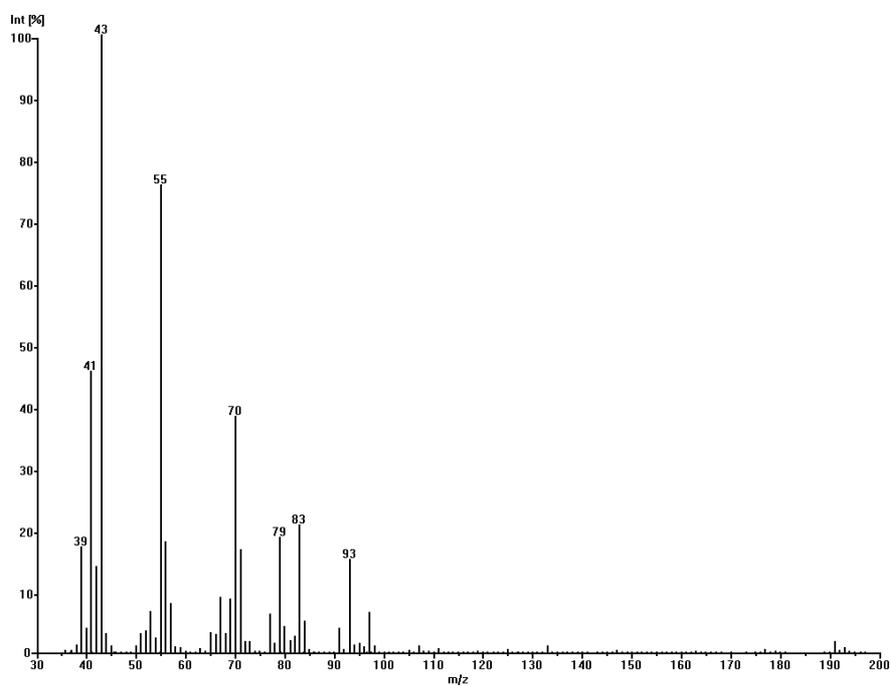


Abbildung 183: MS(EI)-Spektrum von 1-Octin-3-ol

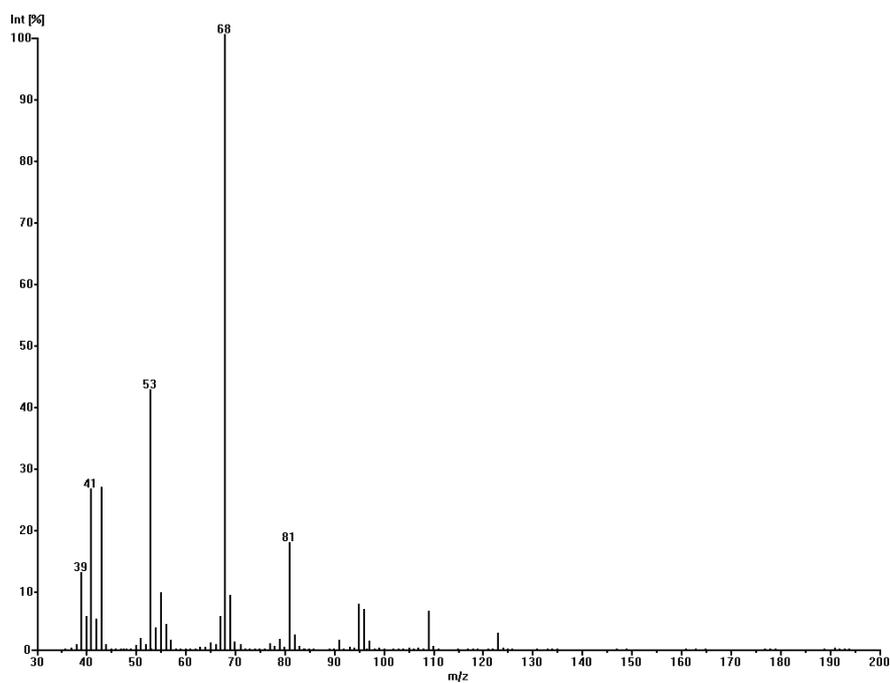


Abbildung 184: MS(EI)-Spektrum von 1-Octin-3-on

5.4.4 (EI)-Massenspektren der methylverzweigten (E)-Allylalkohole

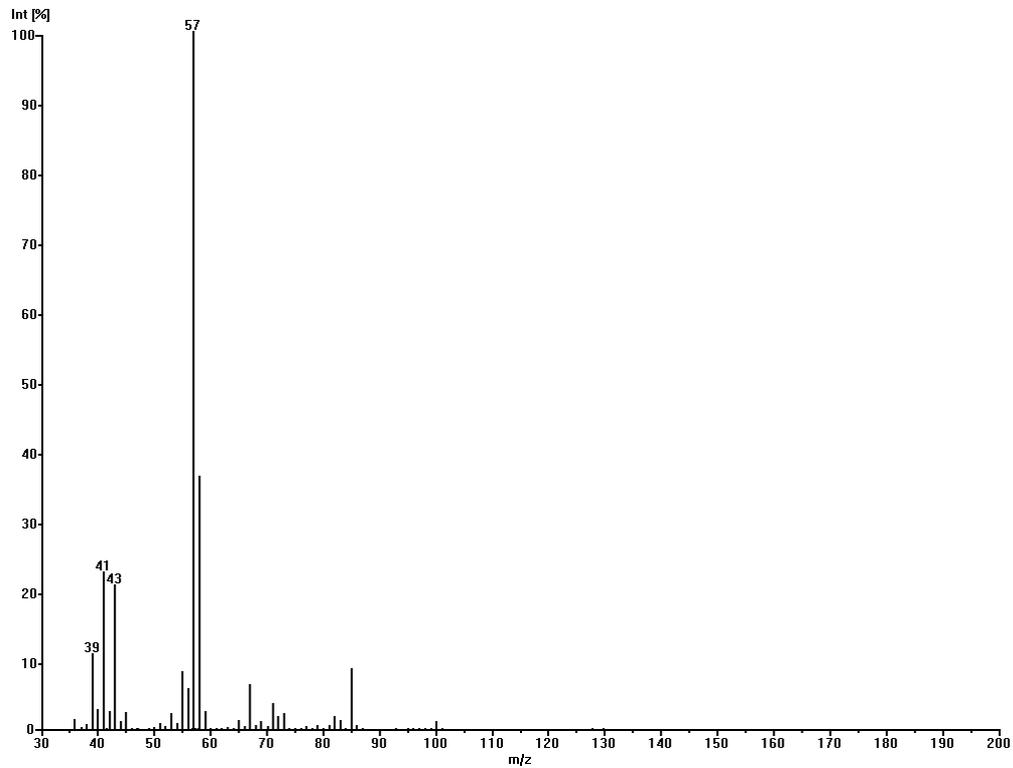


Abbildung 185: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylpent-1-en-3-ol

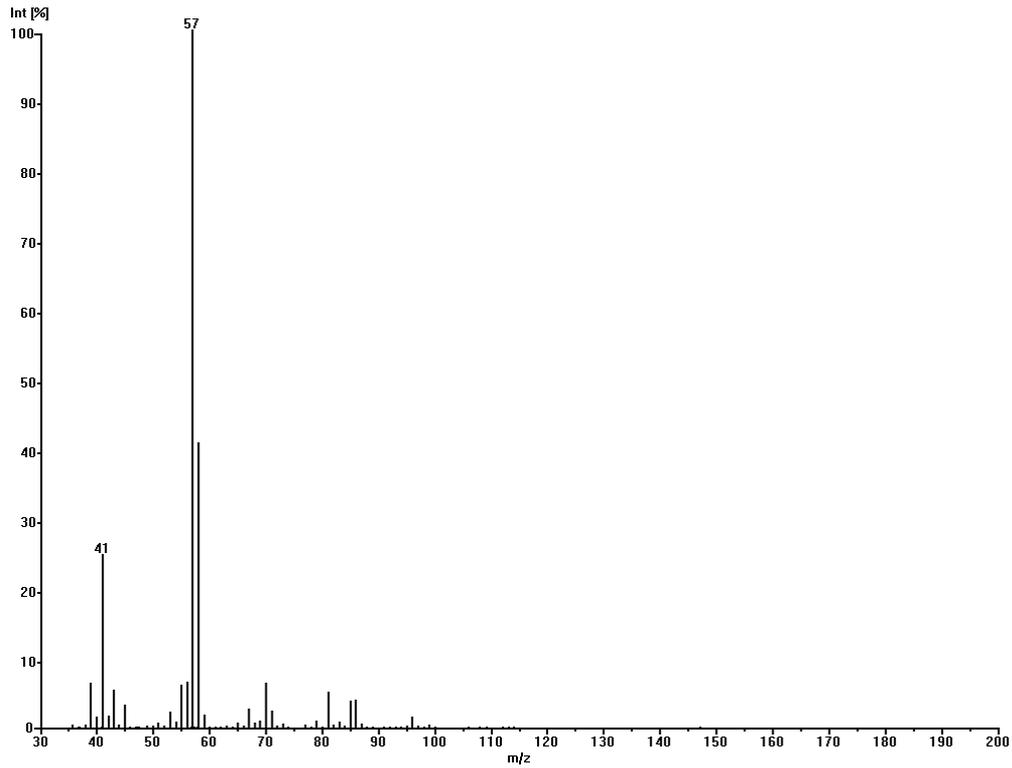


Abbildung 186: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylhex-1-en-3-ol

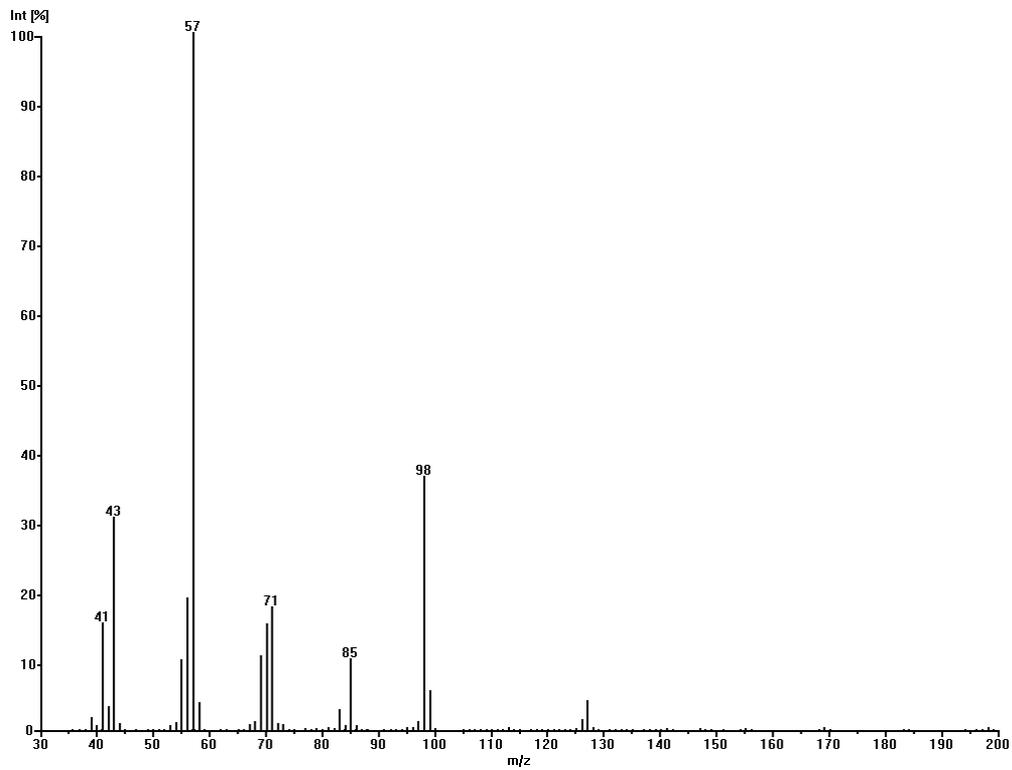


Abbildung 187: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylhept-1-en-3-ol

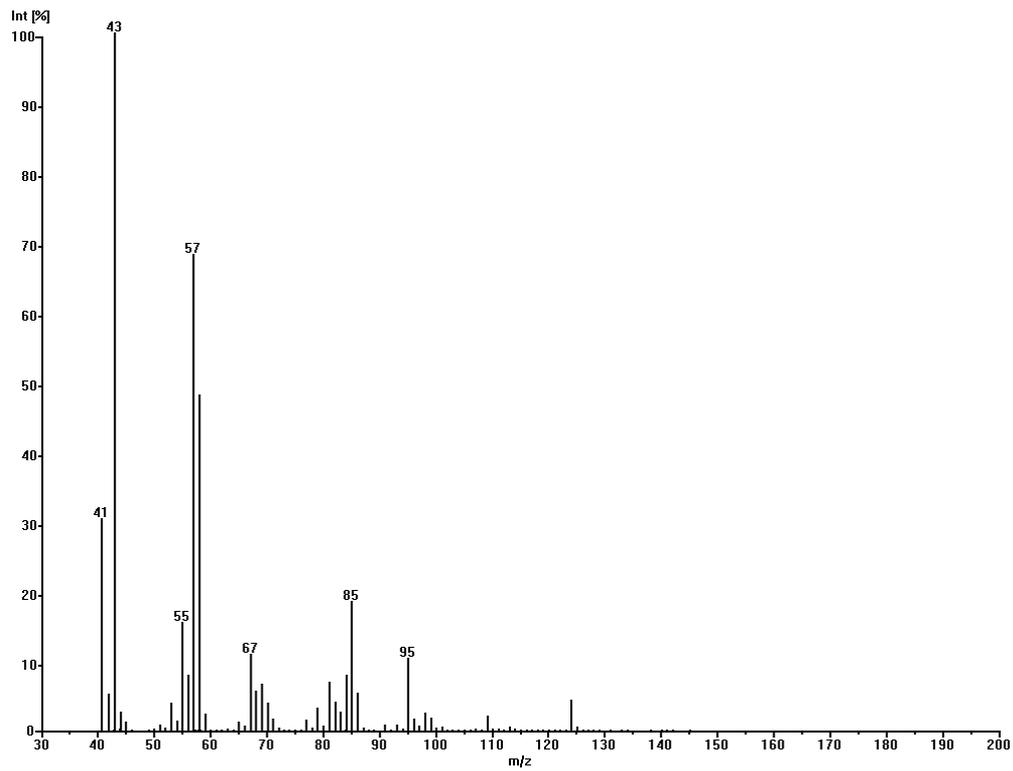


Abbildung 188: MS(EI)-Spektrum von 4-Methyloct-1-en-3-ol

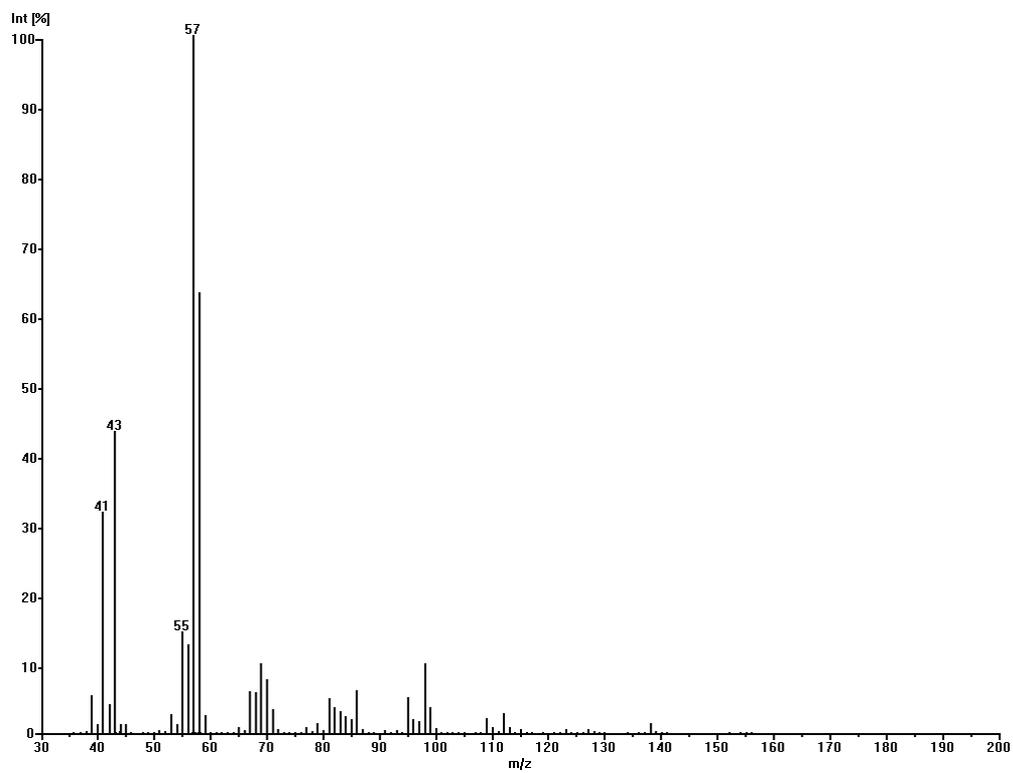


Abbildung 189: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylnon-1-en-3-ol

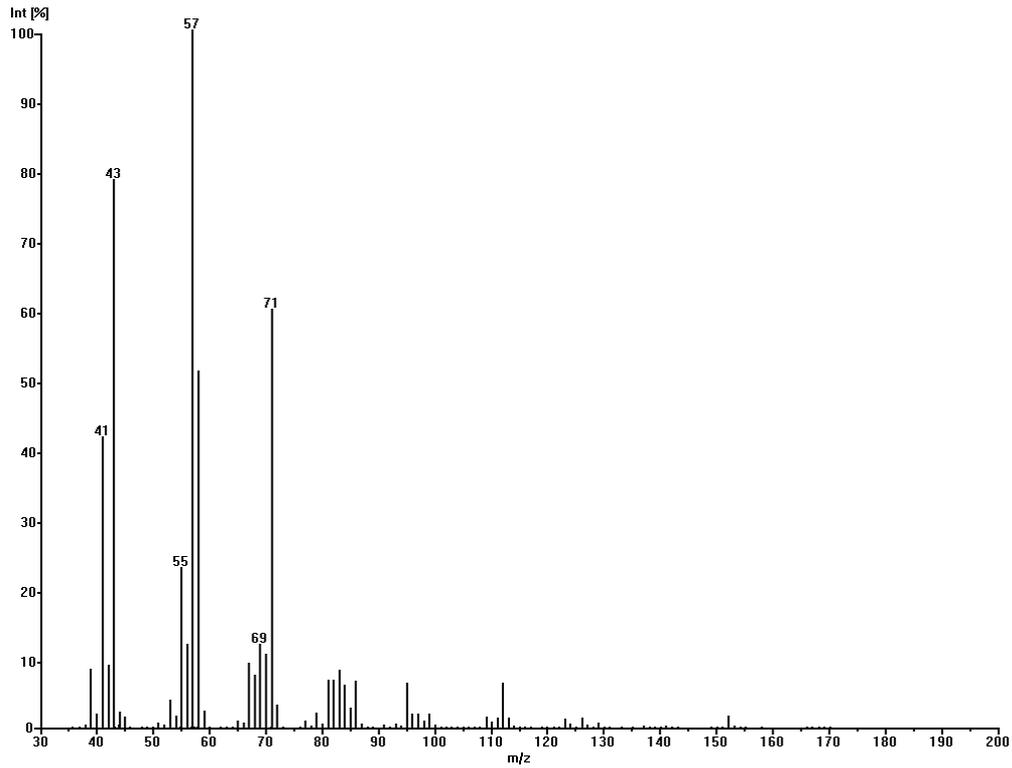


Abbildung 190: MS(EI)-Spektrum von 4-Methyldec-1-en-3-ol

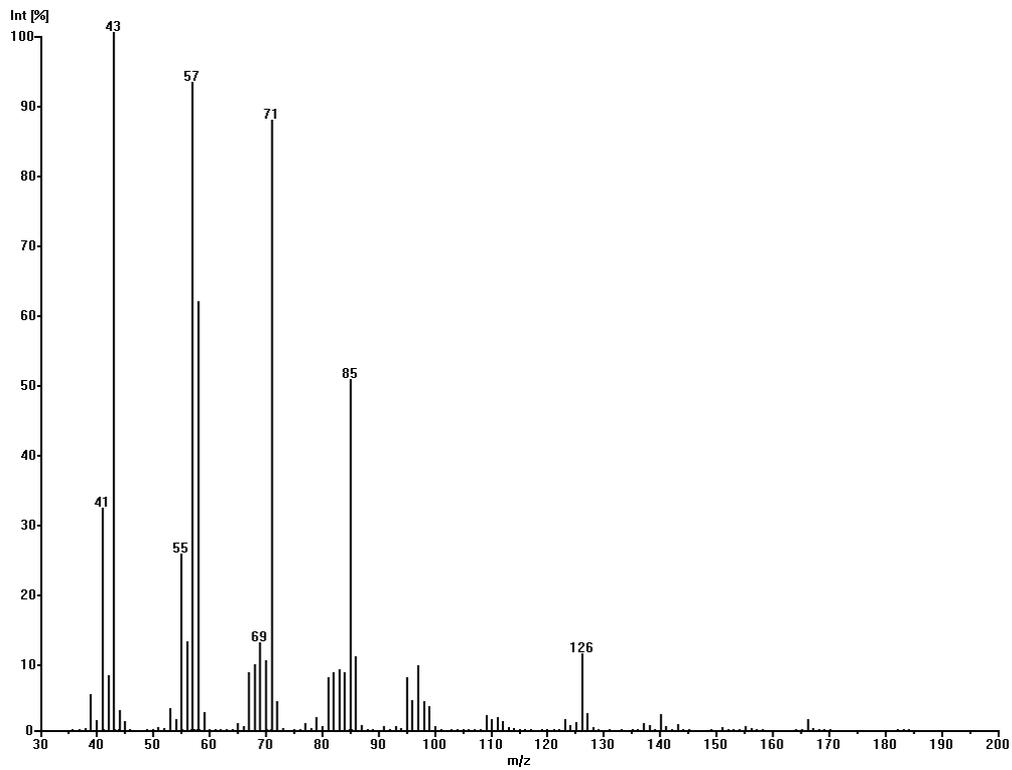


Abbildung 191: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylundec-1-en-3-ol

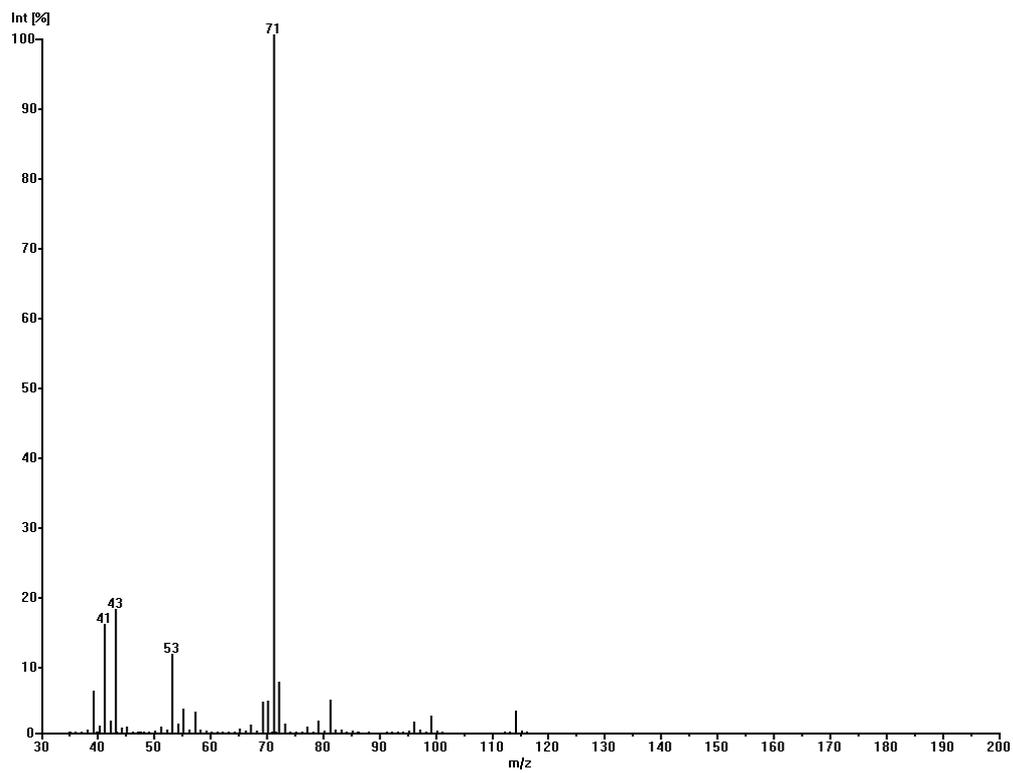


Abbildung 192: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylhex-2-en-4-ol

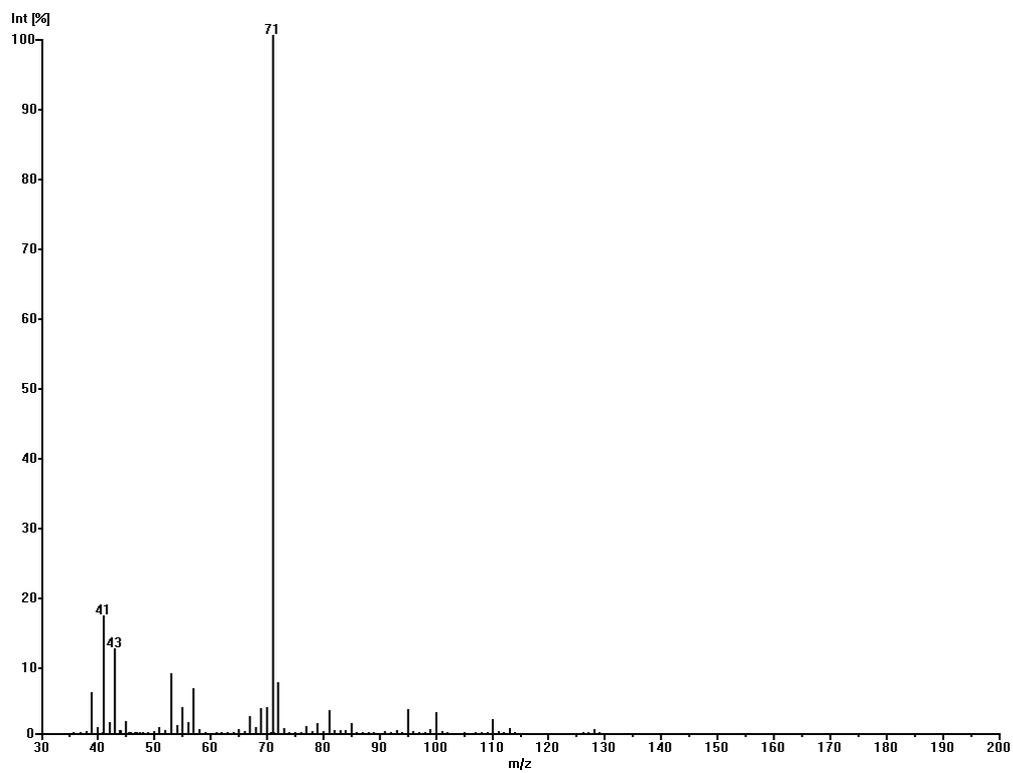


Abbildung 193: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylhept-2-en-4-ol

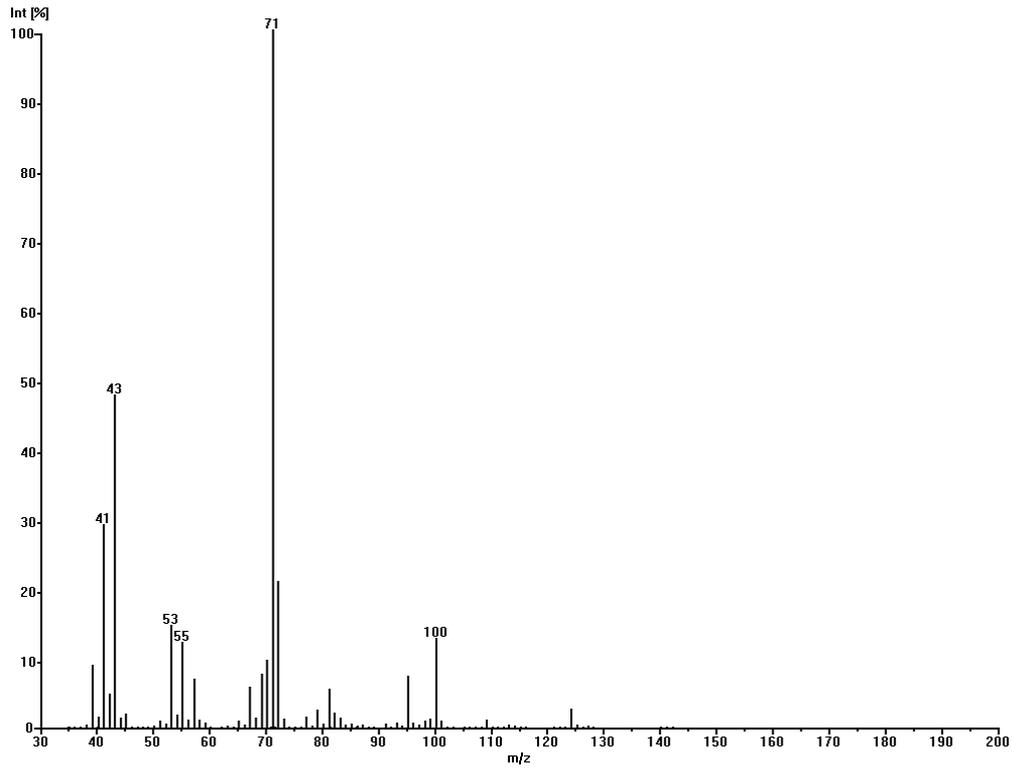


Abbildung 194: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyloct-2-en-4-ol

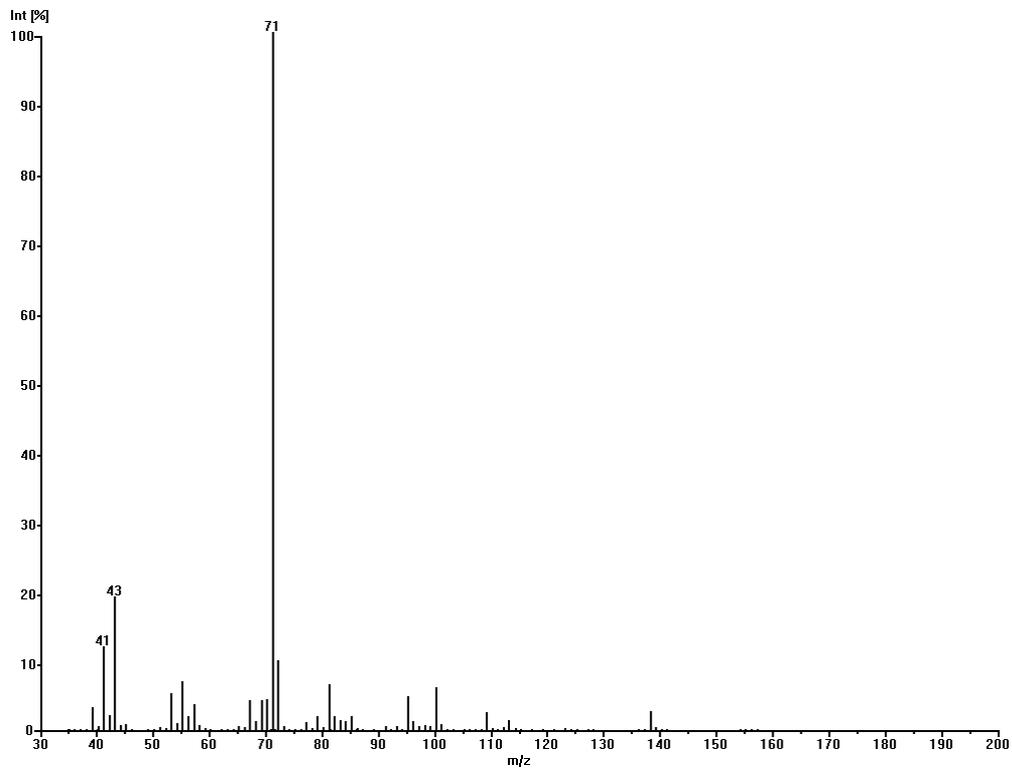


Abbildung 195: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylnon-2-en-4-ol

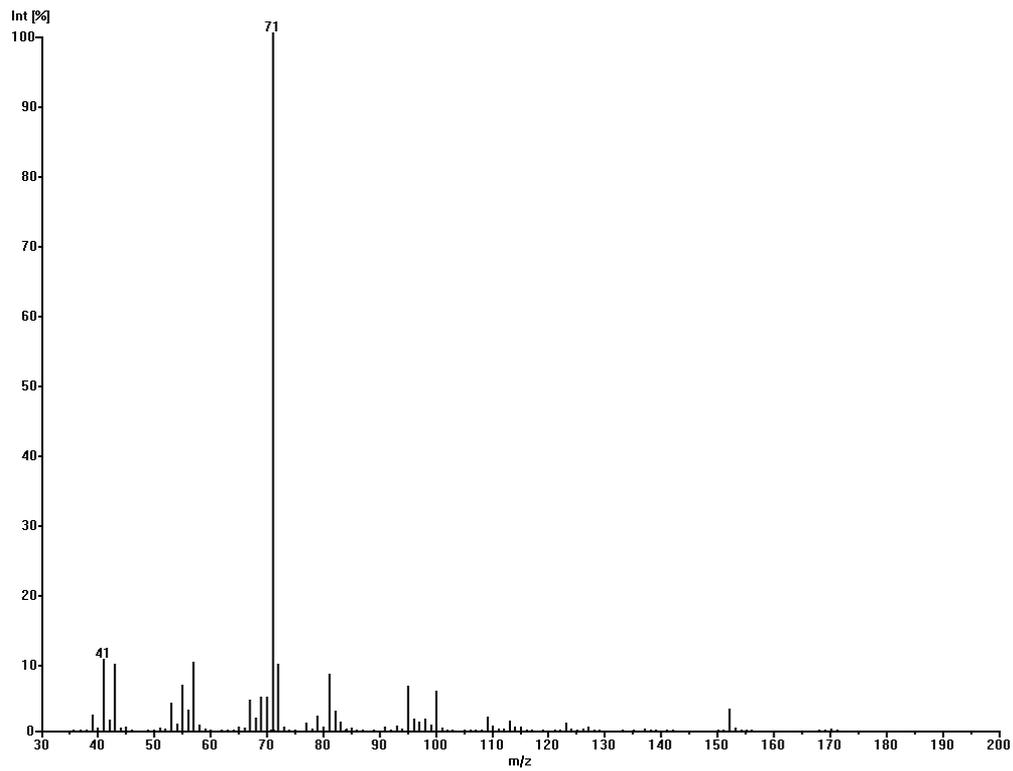


Abbildung 196: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyldec-2-en-4-ol

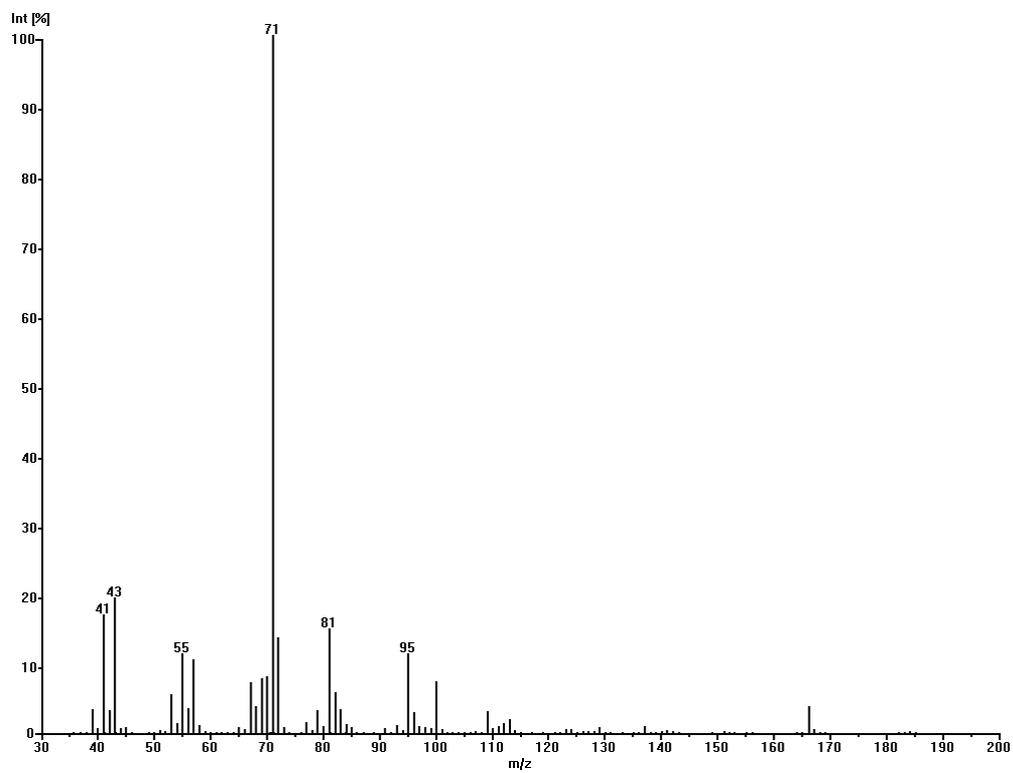


Abbildung 197: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylundec-2-en-4-ol

5.4.5 (EI)-Massenspektren der methylverzweigten (E)-Allylketone

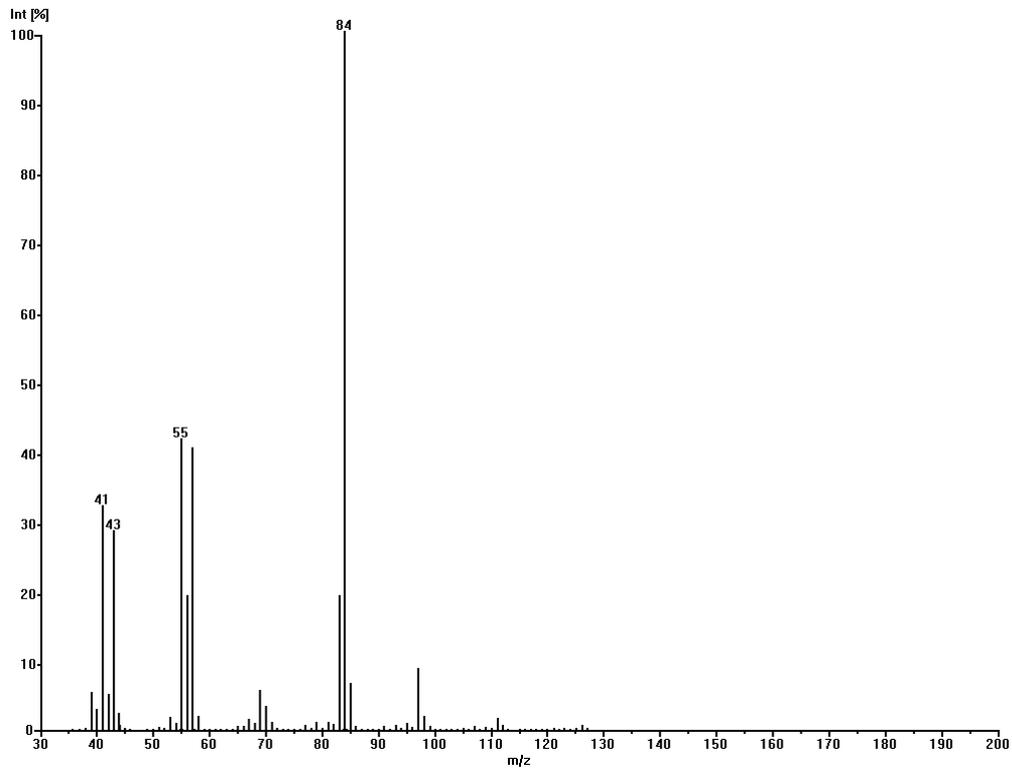


Abbildung 198: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylhept-1-en-3-on

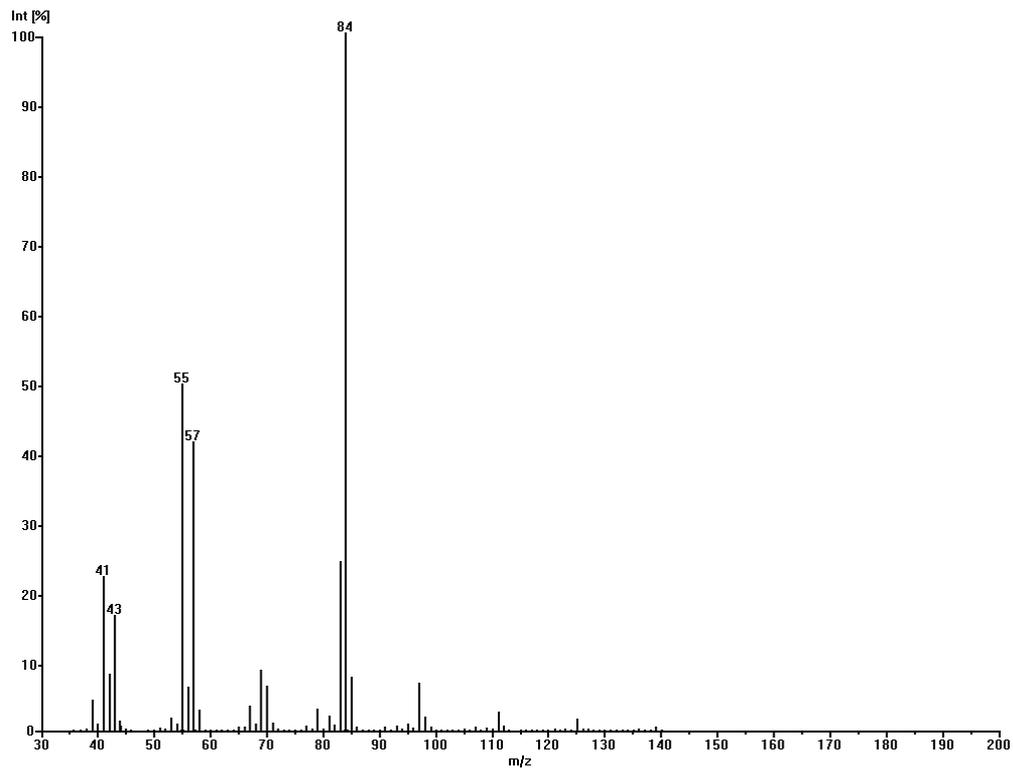


Abbildung 199: MS(EI)-Spektrum von 4-Methyloct-1-en-3-on

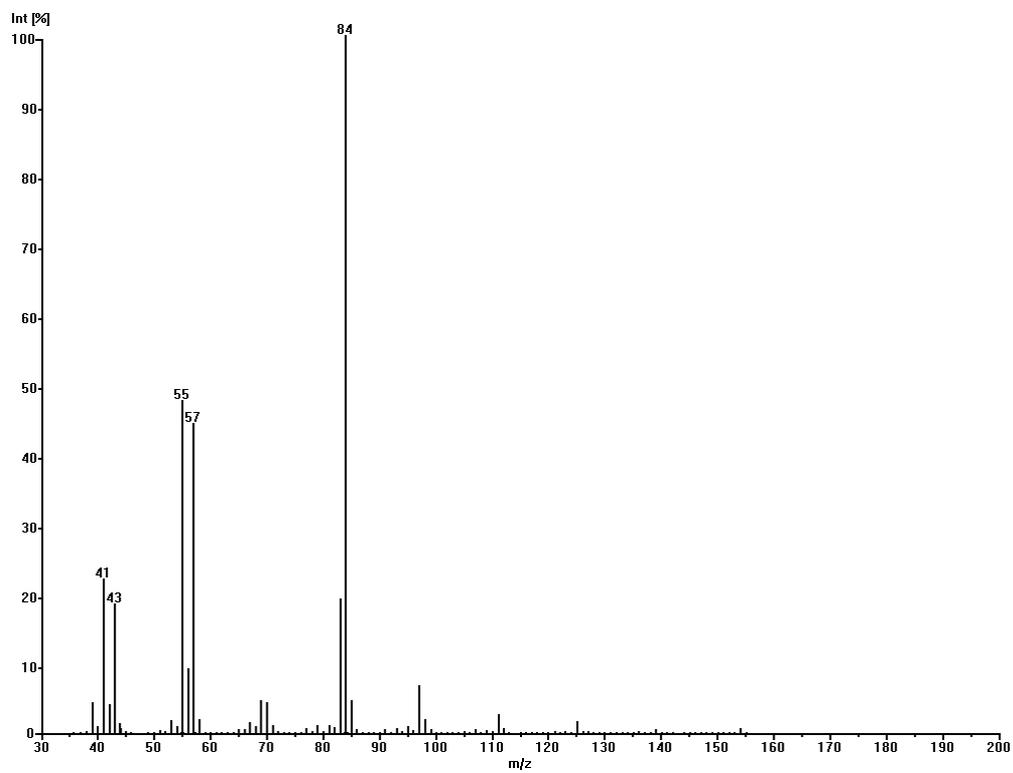


Abbildung 200: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylnon-1-en-3-on

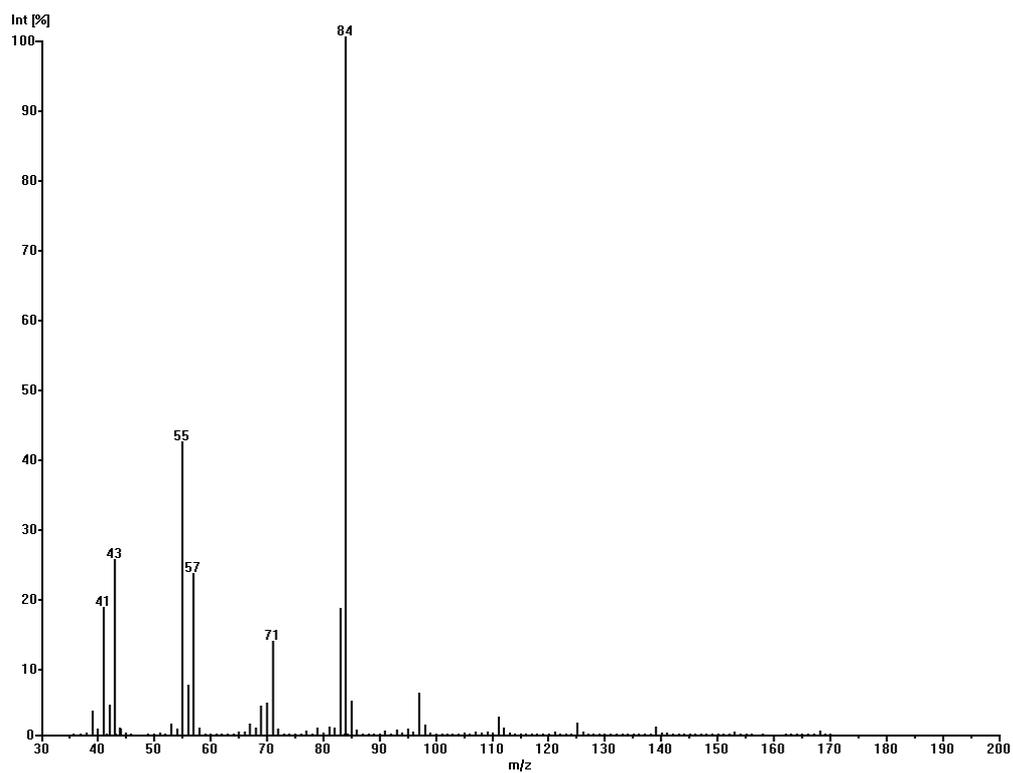


Abbildung 201: MS(EI)-Spektrum von 4-Methyldec-1-en-3-on

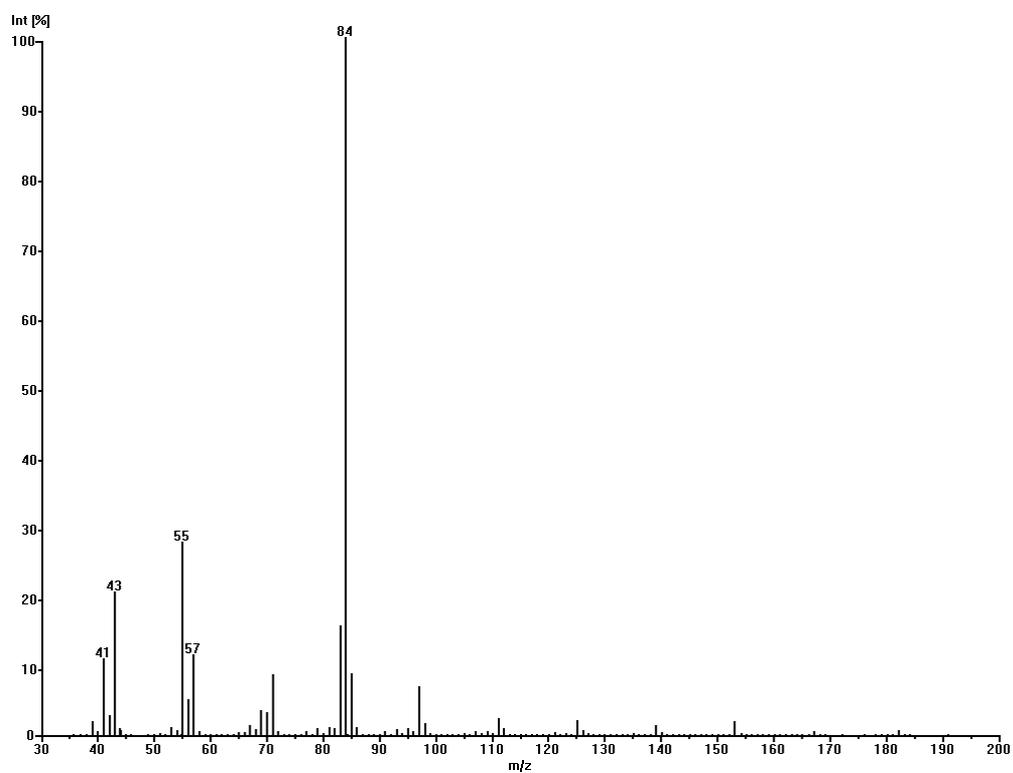


Abbildung 202: MS(EI)-Spektrum von 4-Methylundec-1-en-3-on

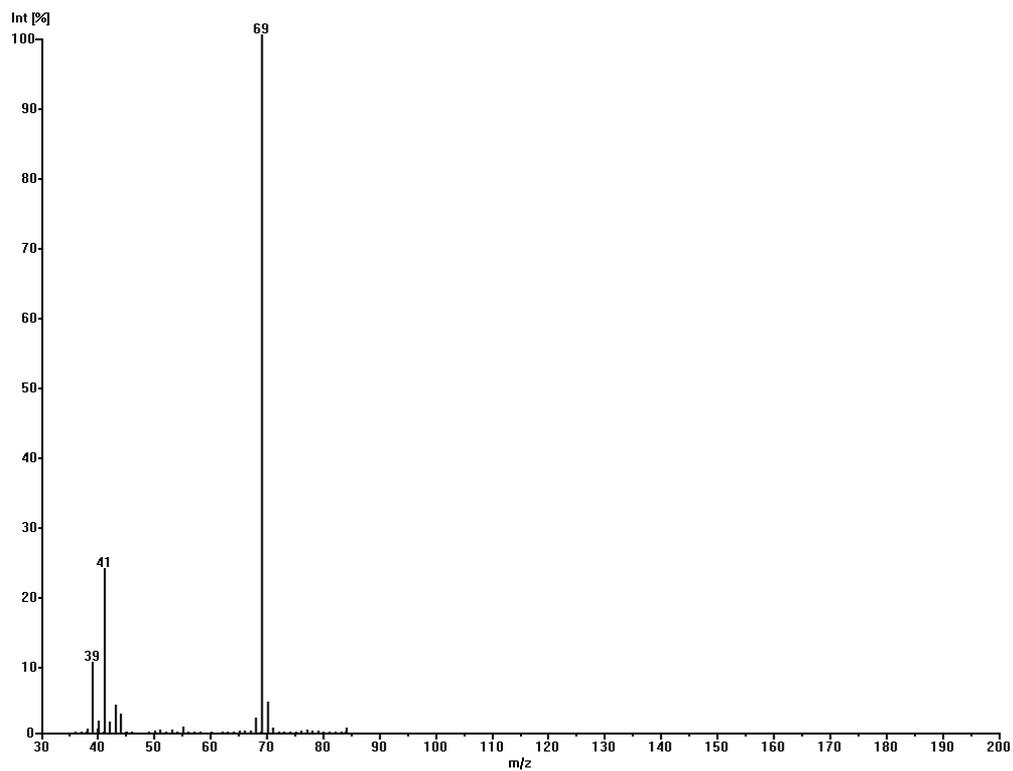


Abbildung 203: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylhex-2-en-4-on

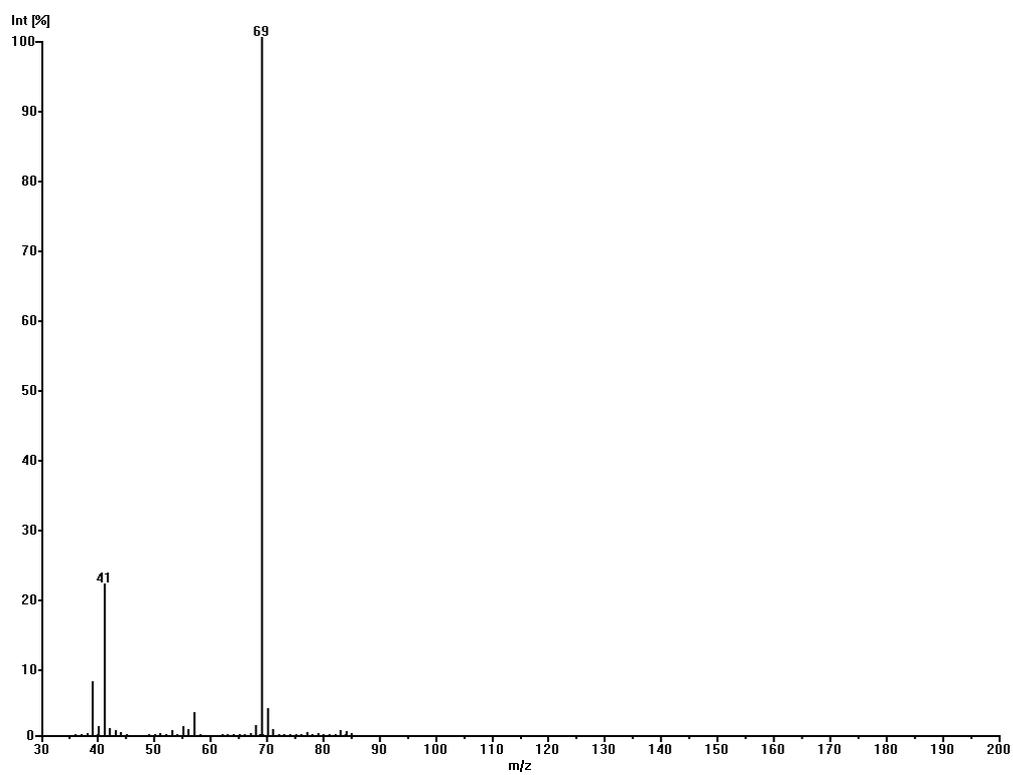


Abbildung 204: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylhept-2-en-4-on

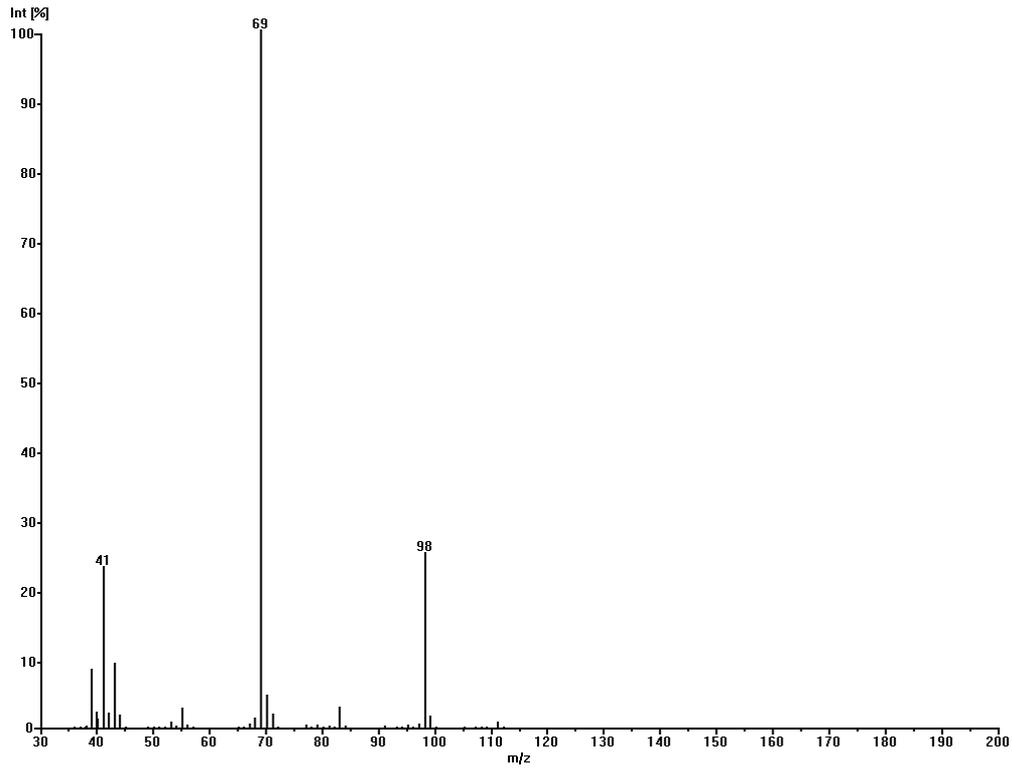


Abbildung 205: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyloct-2-en-4-on

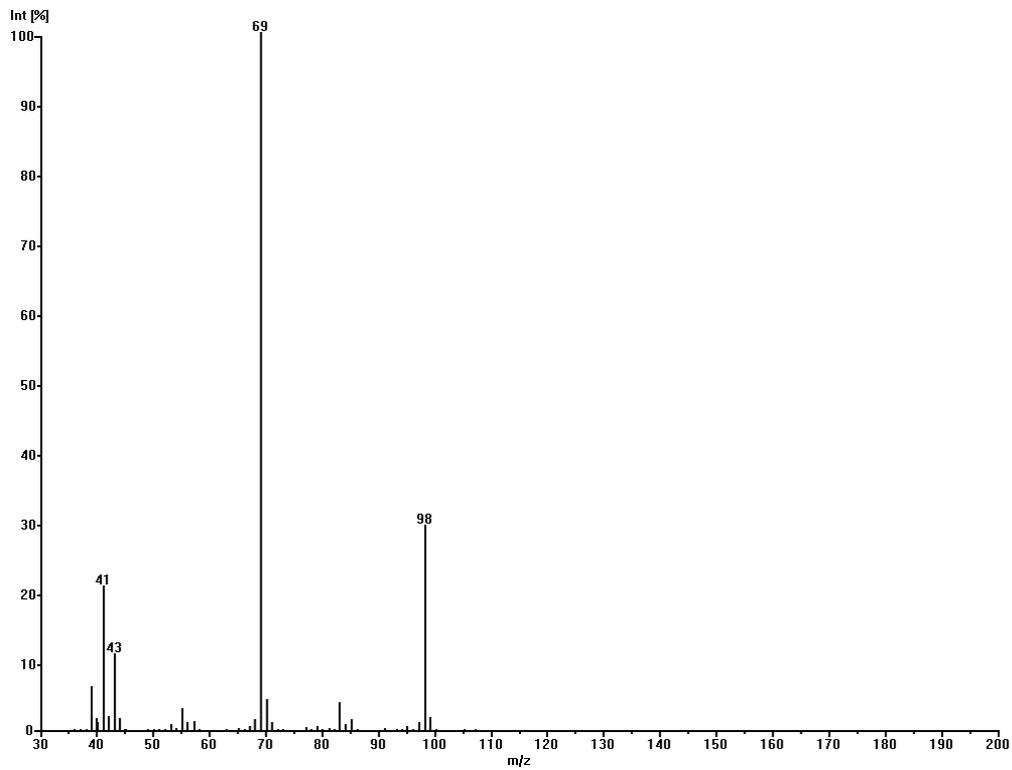


Abbildung 206: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylnon-2-en-4-on

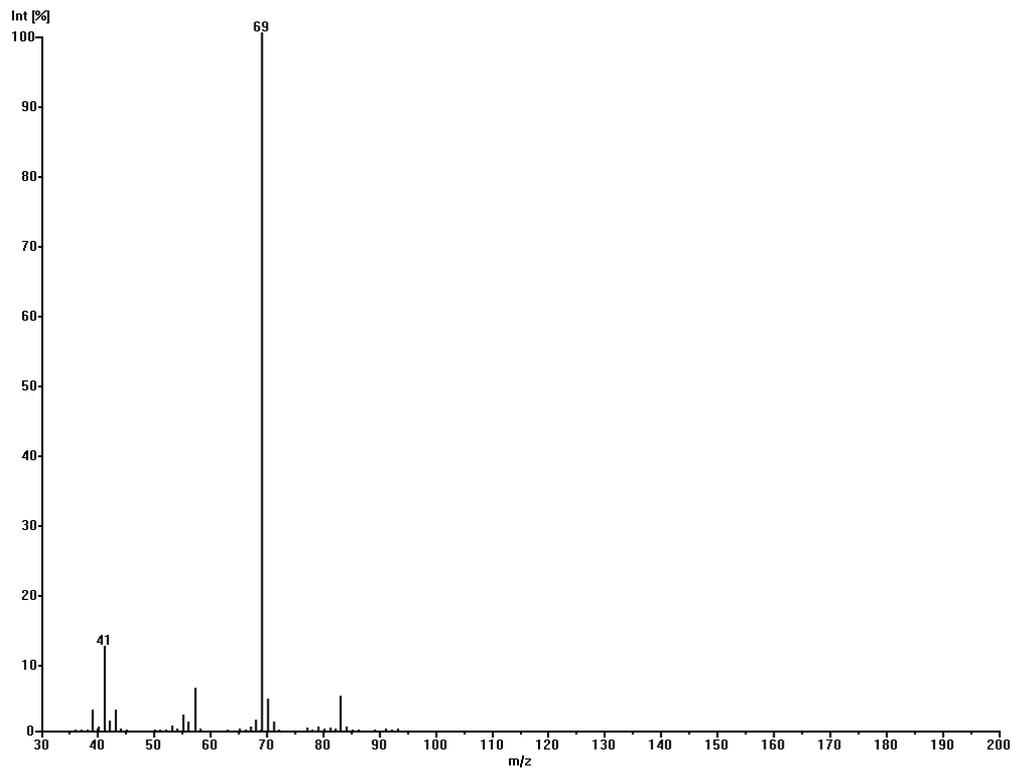


Abbildung 207: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyldec-2-en-4-on

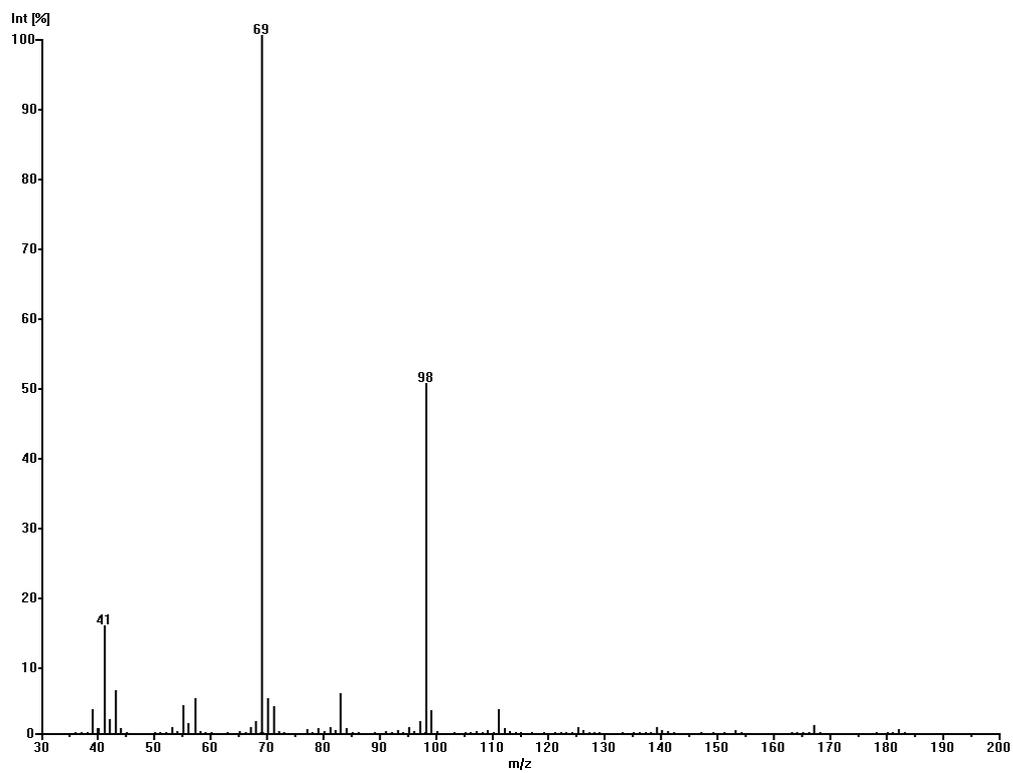


Abbildung 208: MS(EI)-Spektrum von 5-Methylundec-2-en-4-on

5.4.6 (EI)-Massenspektren der 5-Methyl-verzweigten Alk-2-in-4-ole, Alk-2-in-4-one, (Z)2-Alken-4-ole und (Z)2-Alken-4-one

5.4.6.1 (EI)-Massenspektren der 5-Methyl-alk-2-in-4-ole

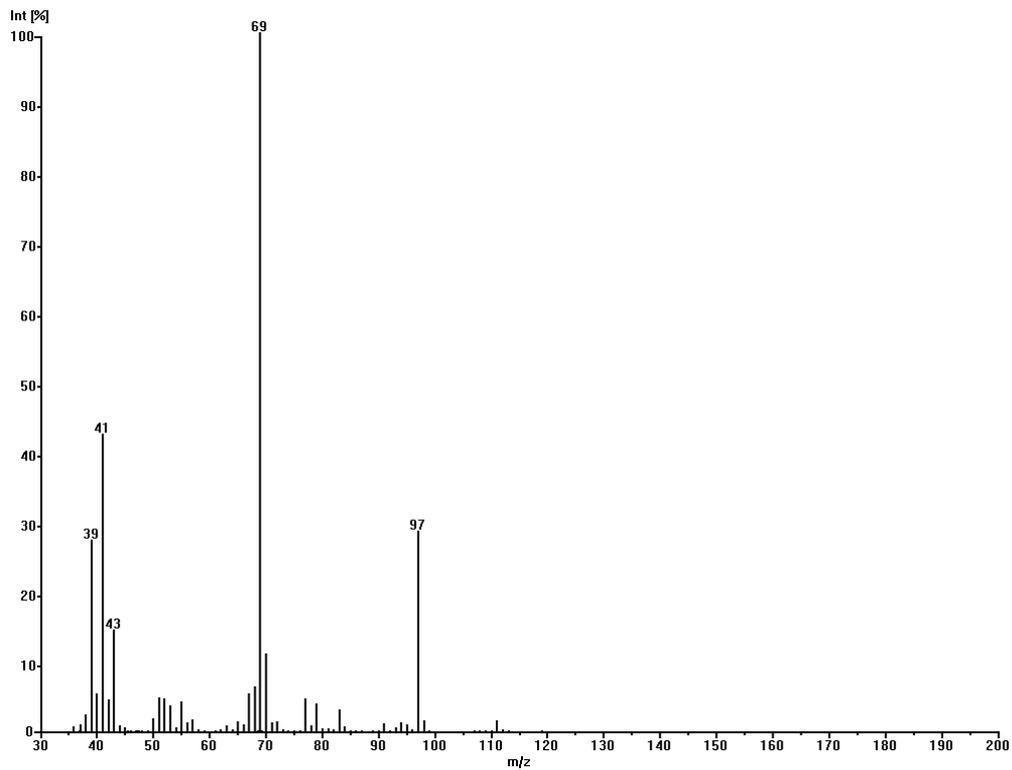


Abbildung 209: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hex-2-in-4-ol

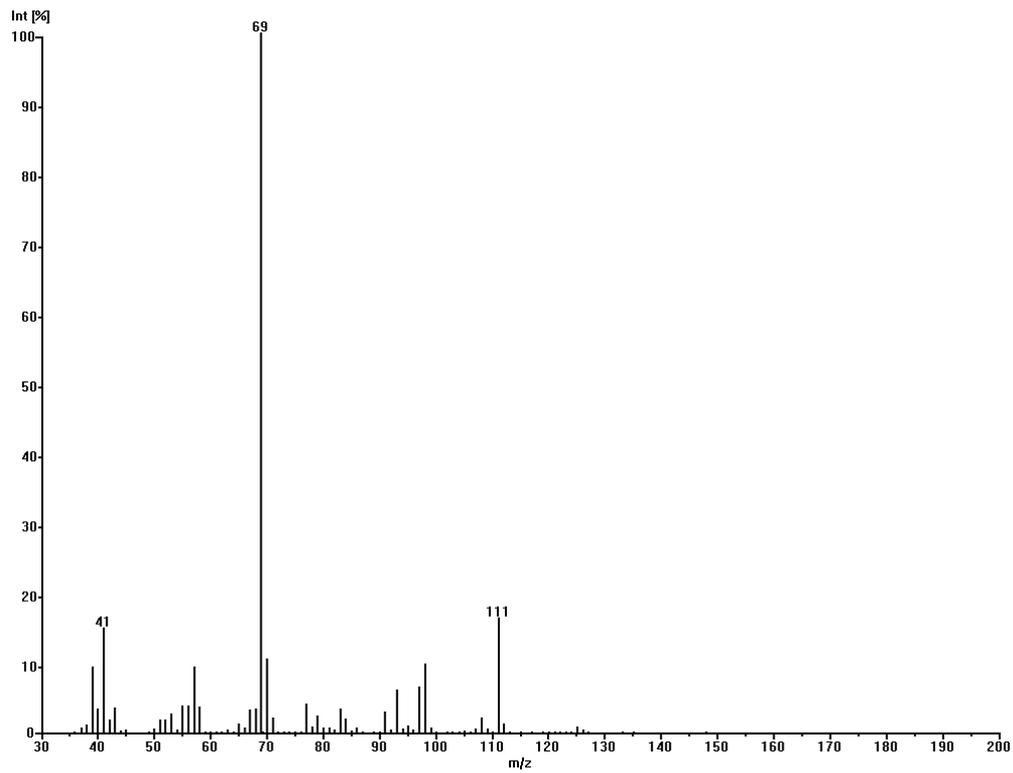


Abbildung 210: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hept-2-in-4-ol

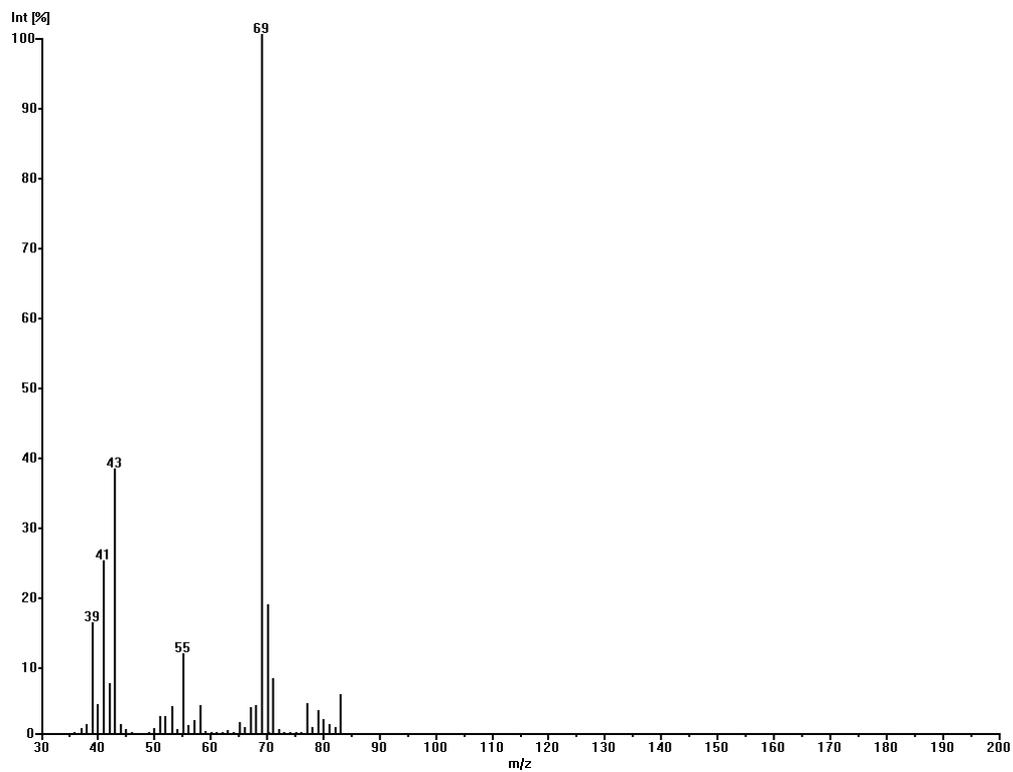


Abbildung 211: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-oct-2-in-4-ol

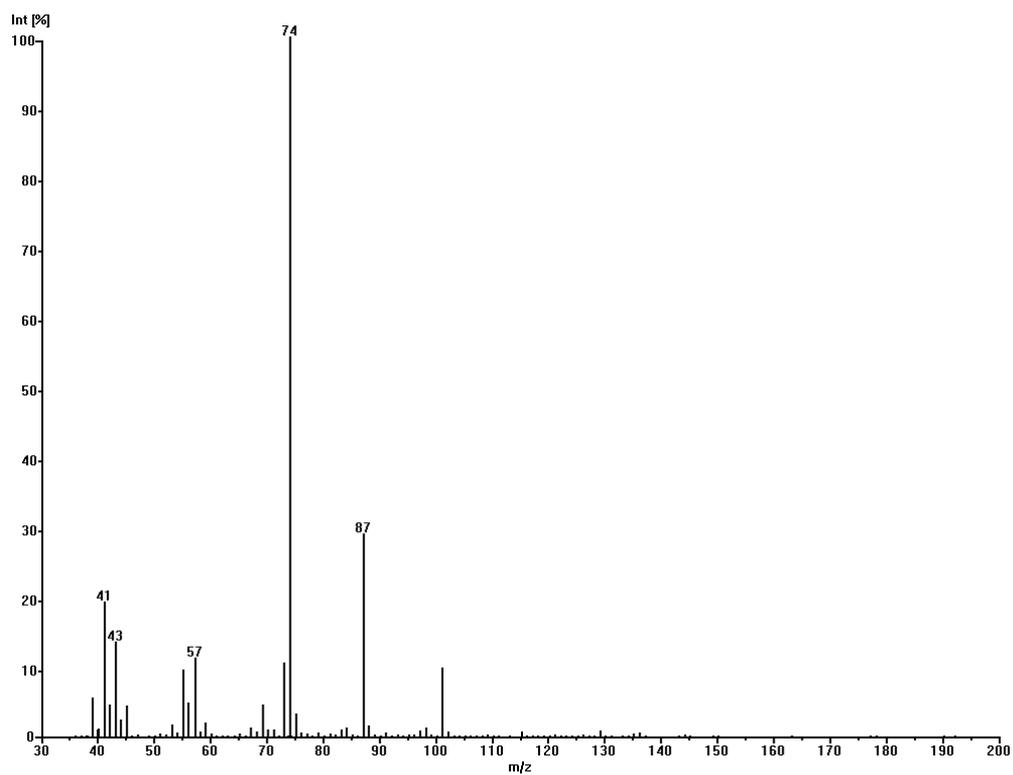


Abbildung 212: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-non-2-in-4-ol

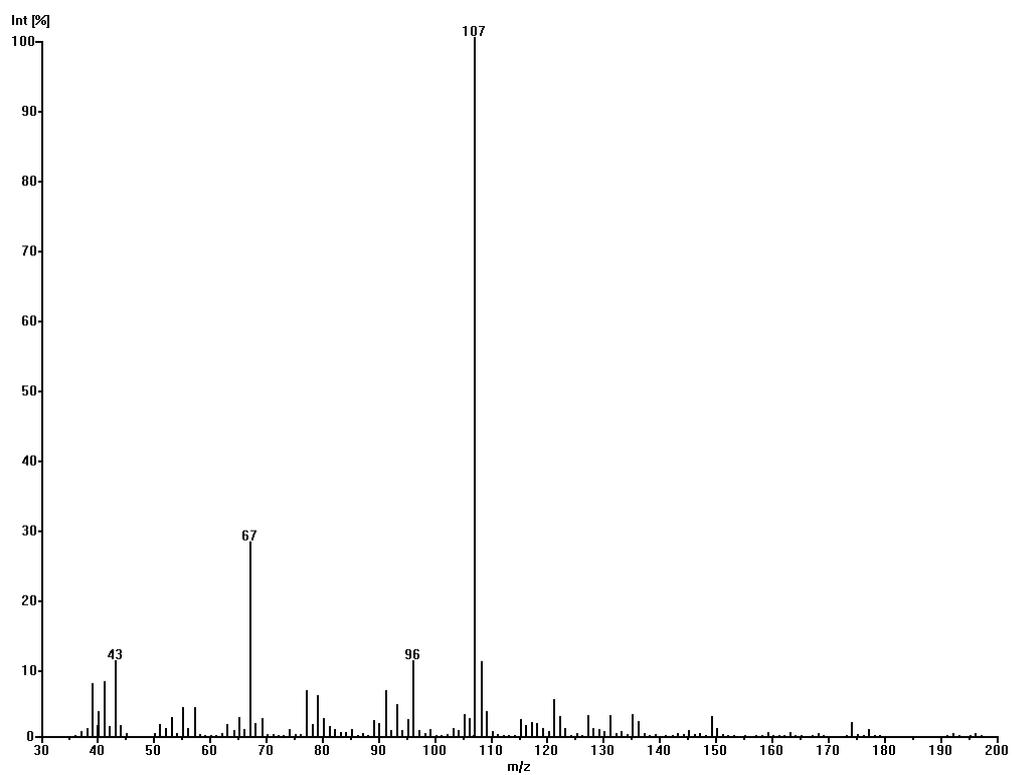


Abbildung 213: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-dec-2-in-4-ol

5.4.6.2 (EI)-Massenspektren der 5-Methyl-alk-2-in-4-one

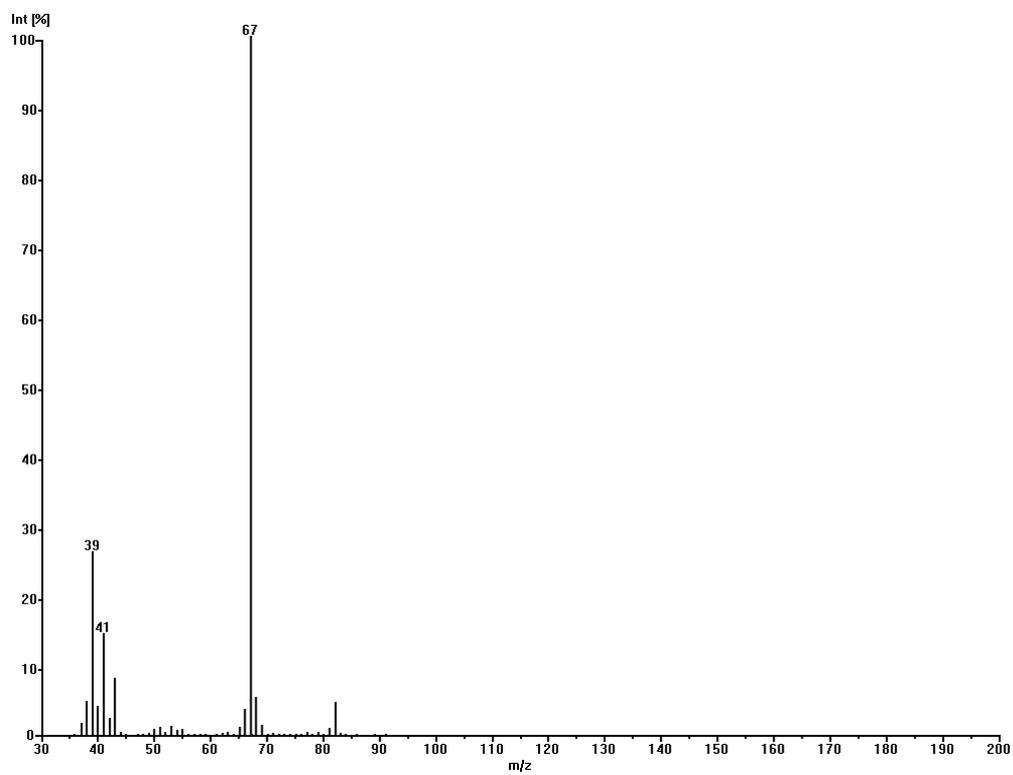


Abbildung 214: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hex-2-in-4-on

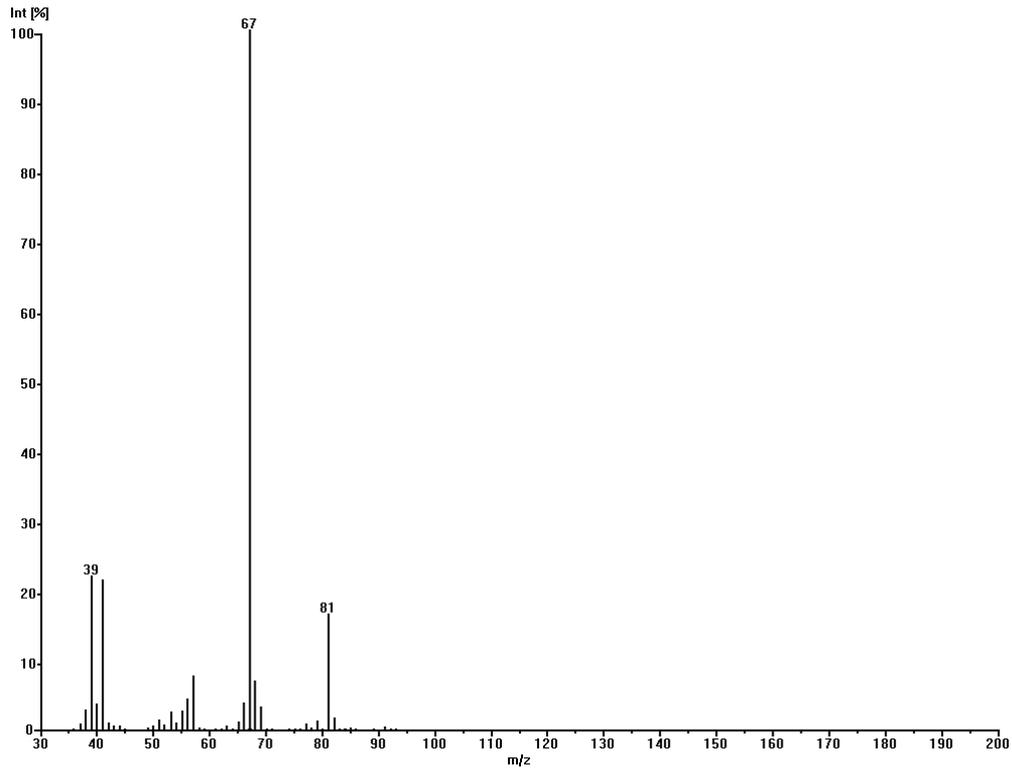


Abbildung 215: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hept-2-in-4-on

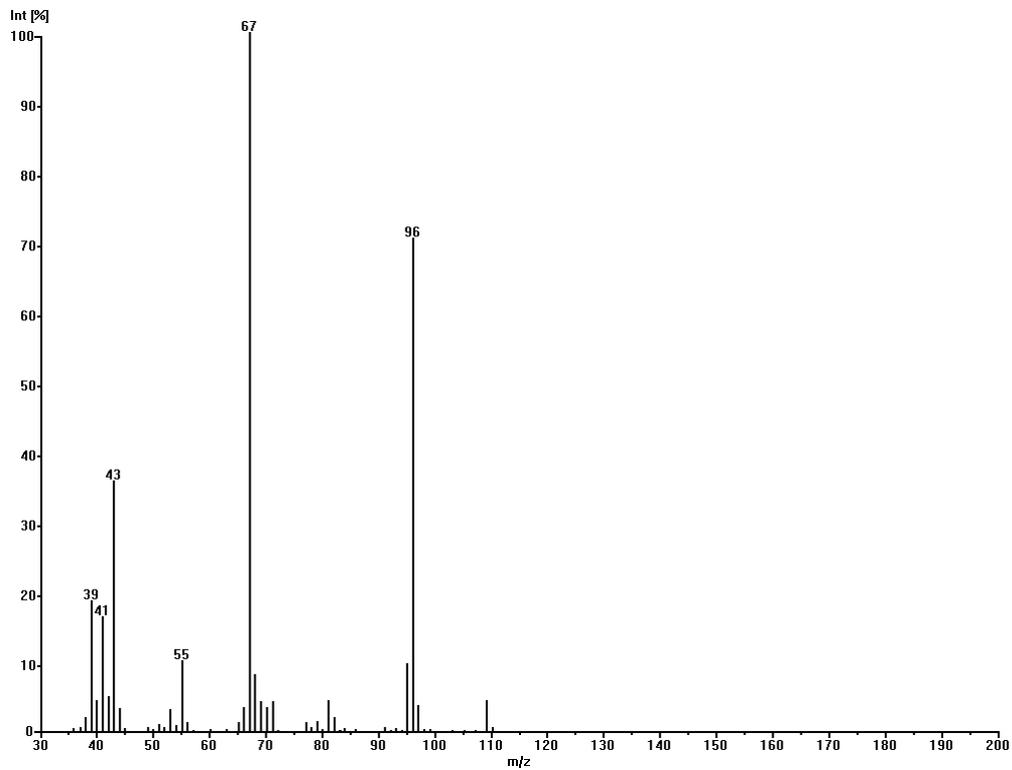


Abbildung 216: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-oct-2-in-4-on

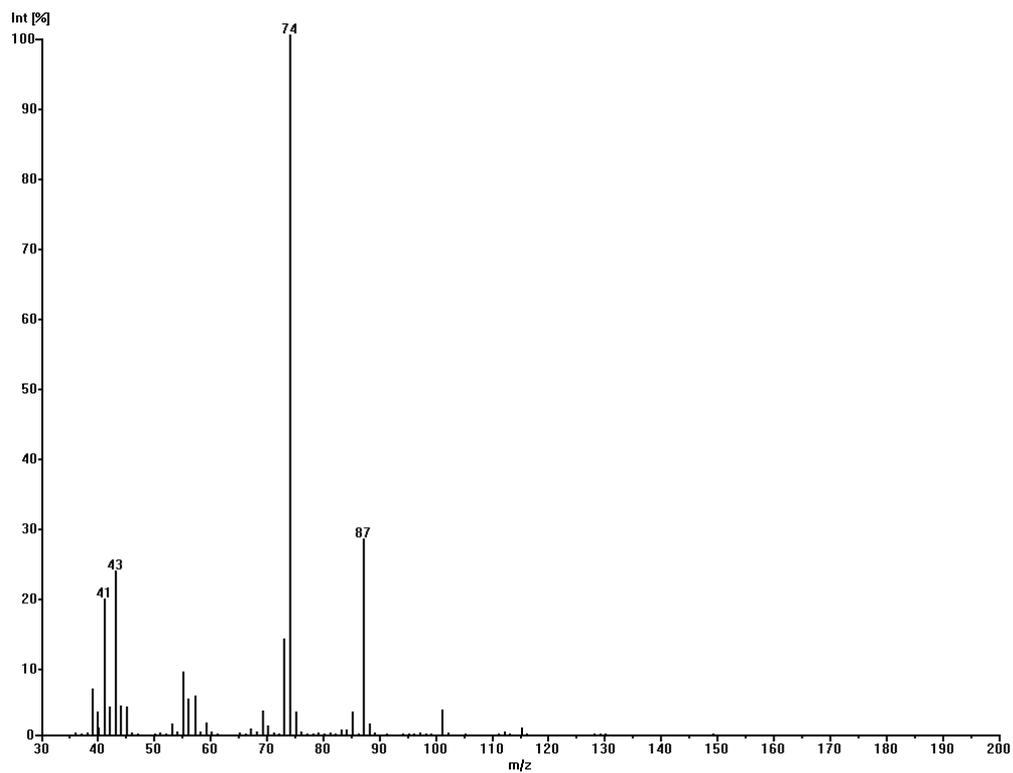


Abbildung 217: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-non-2-in-4-on

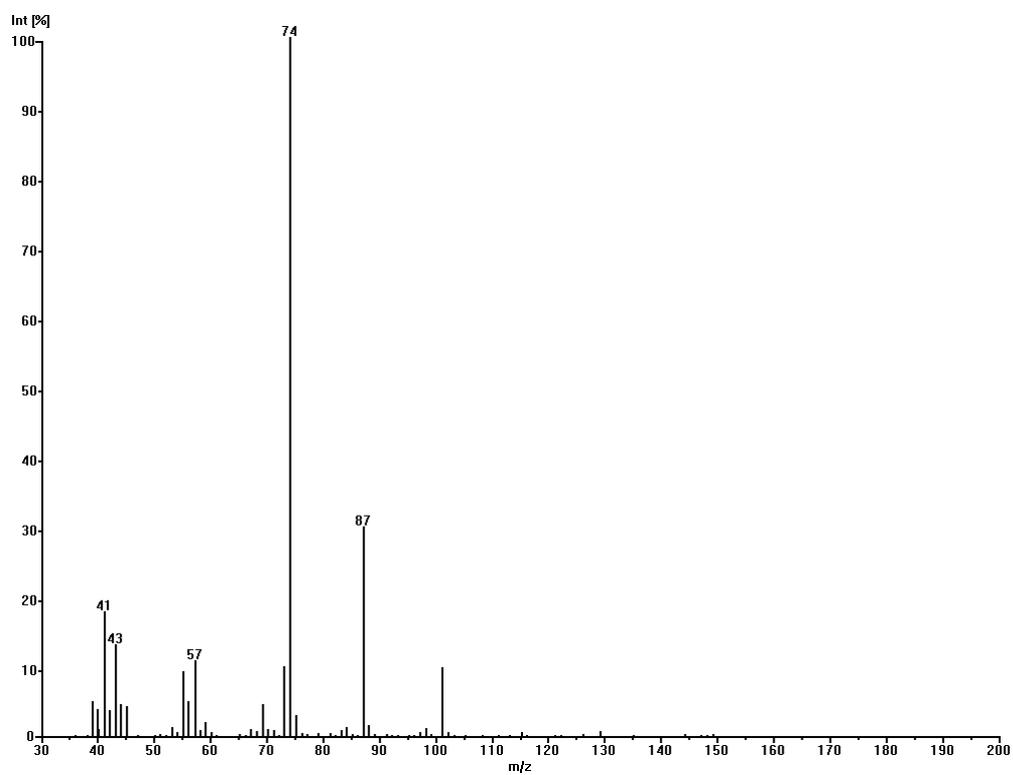


Abbildung 218: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-dec-2-in-4-on

5.4.6.3 (EI)-Massenspektren der 5-Methyl-alk-(Z)2-en-4-ole

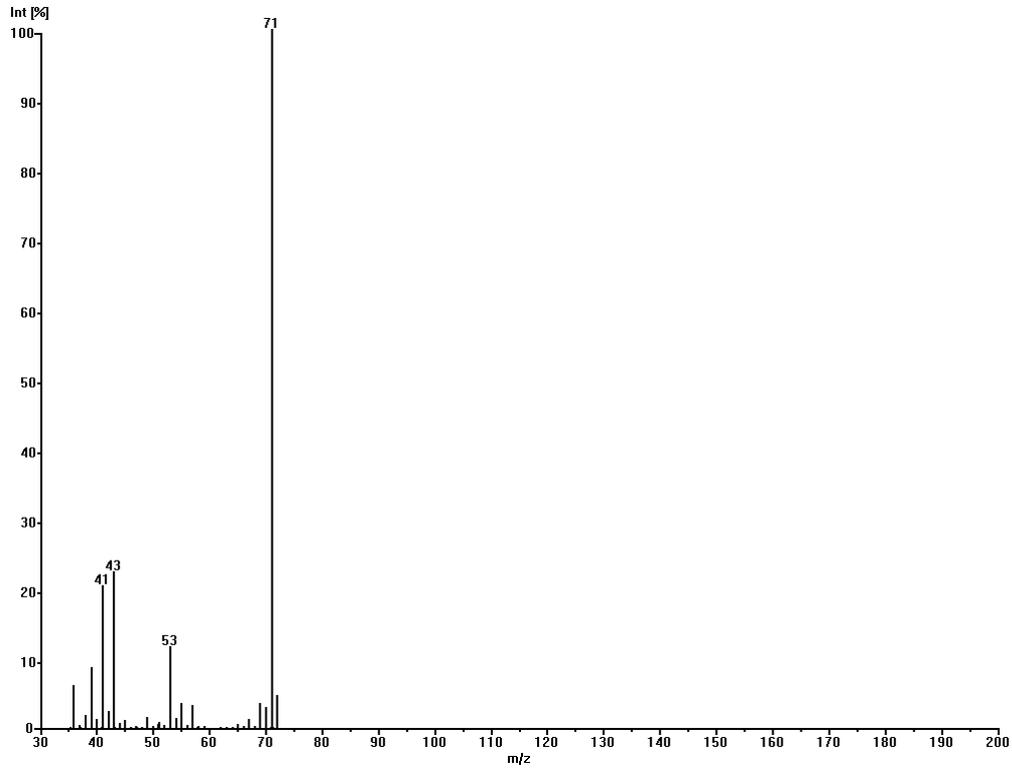


Abbildung 219: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hex-(Z)2-en-4-ol

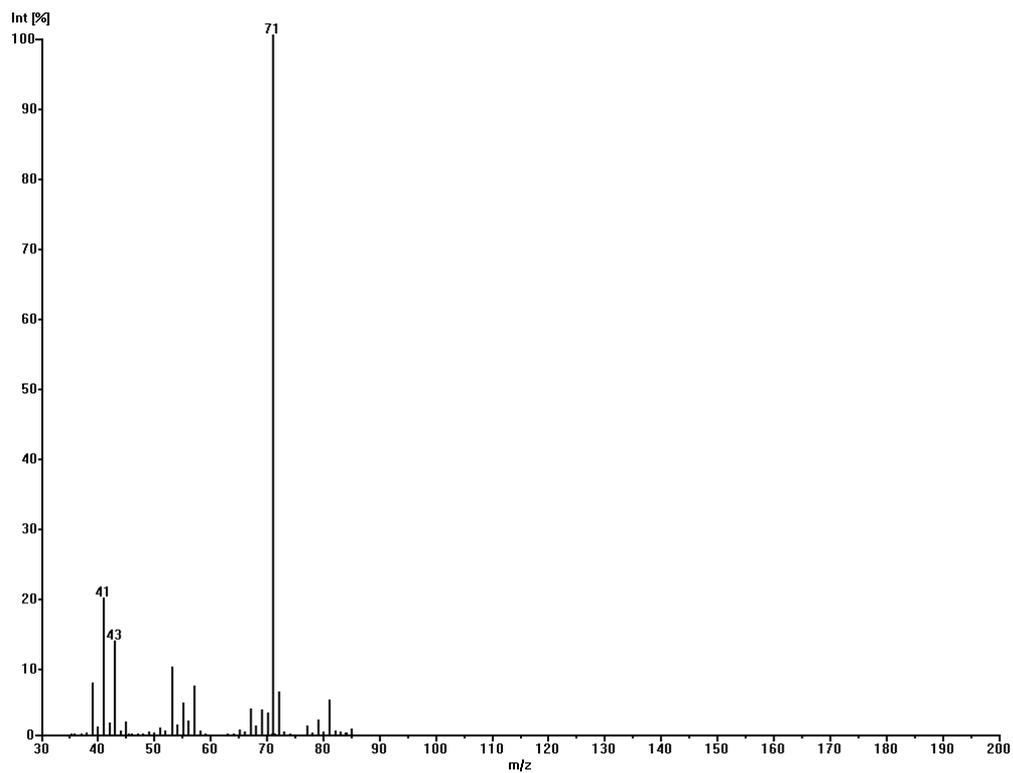


Abbildung 220: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hept-(Z)2-en-4-ol

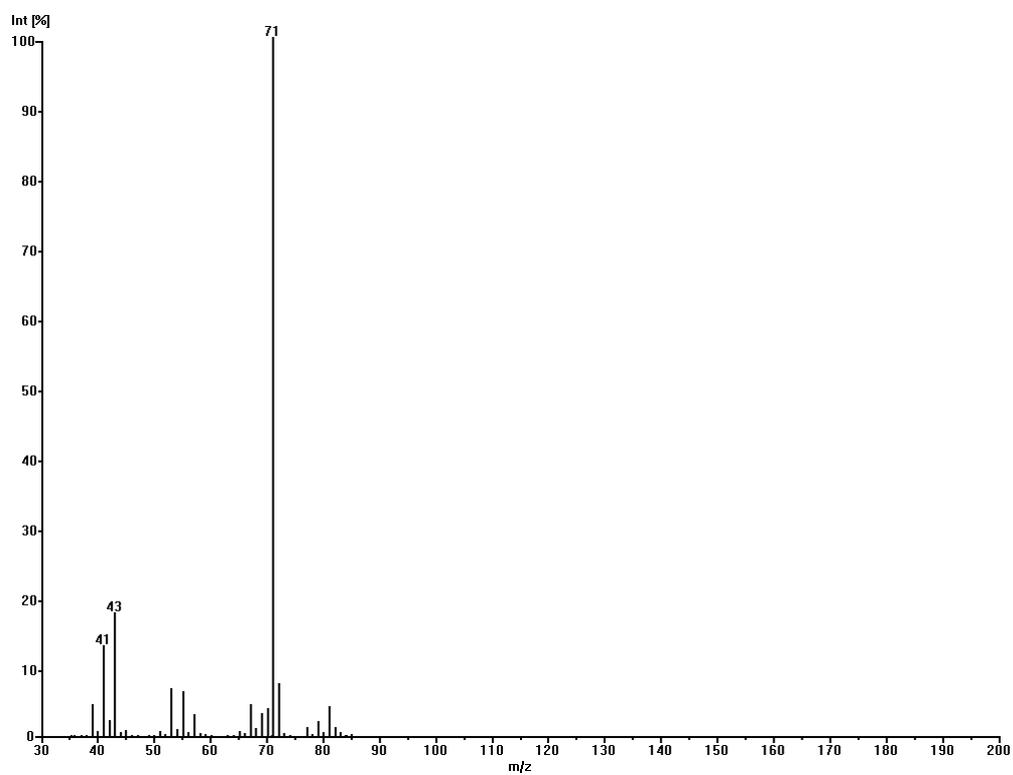


Abbildung 221: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-oct-(Z)2-en-4-ol

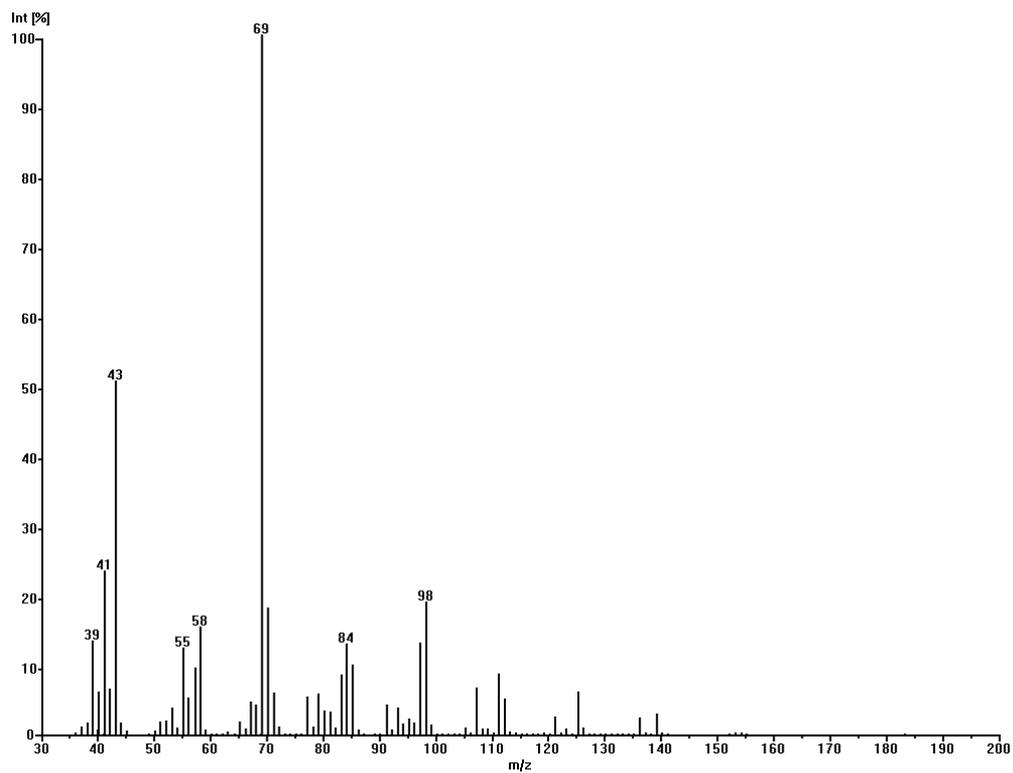


Abbildung 222: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-non-(Z)2-en-4-ol

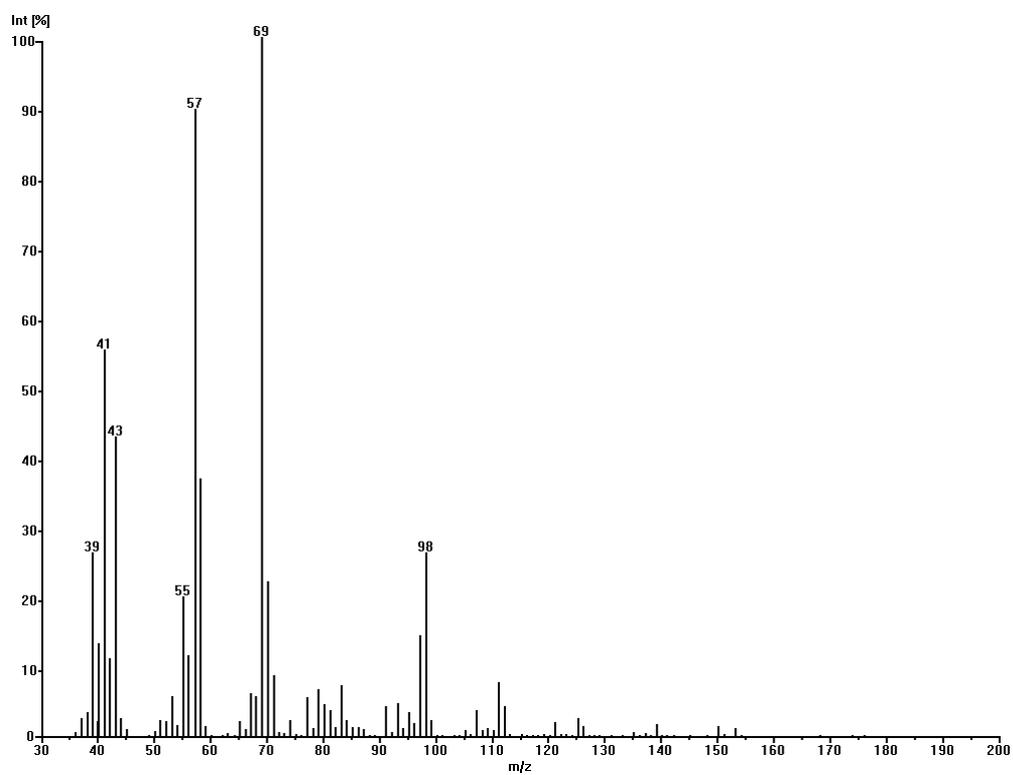


Abbildung 223: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-dec-(Z)2-en-4-ol

5.4.6.4 (EI)-Massenspektren der 5-Methyl-alk-(Z)2-en-4-one

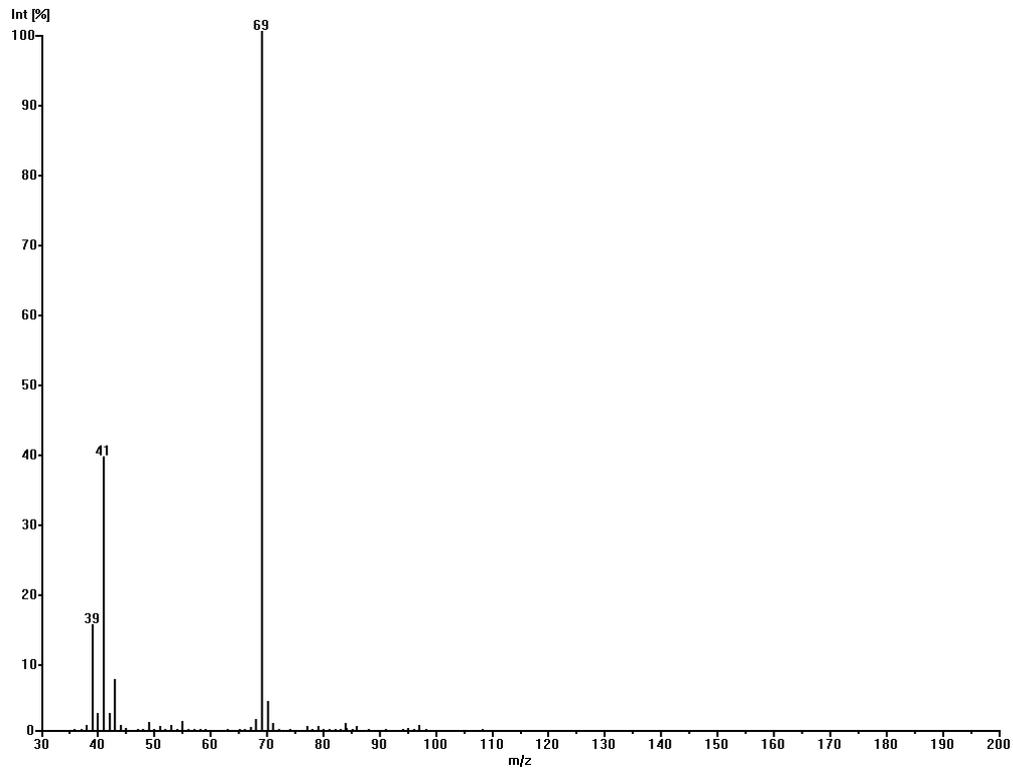


Abbildung 224: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hex-(Z)2-en-4-on

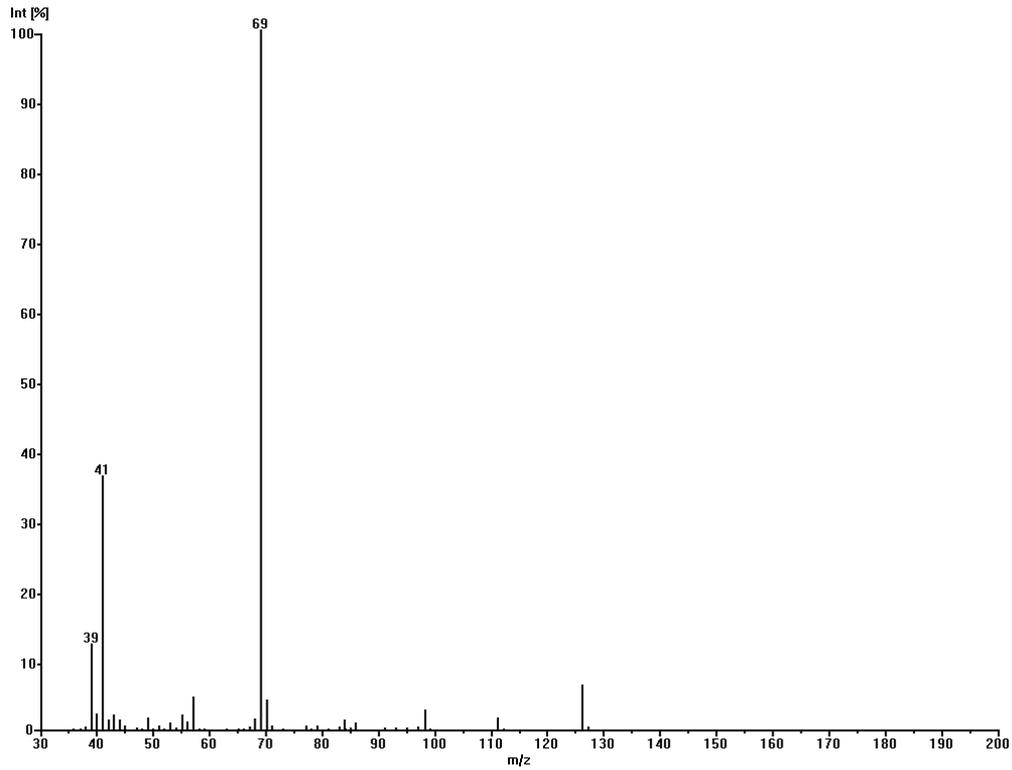


Abbildung 225: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-hept-(Z)2-en-4-on

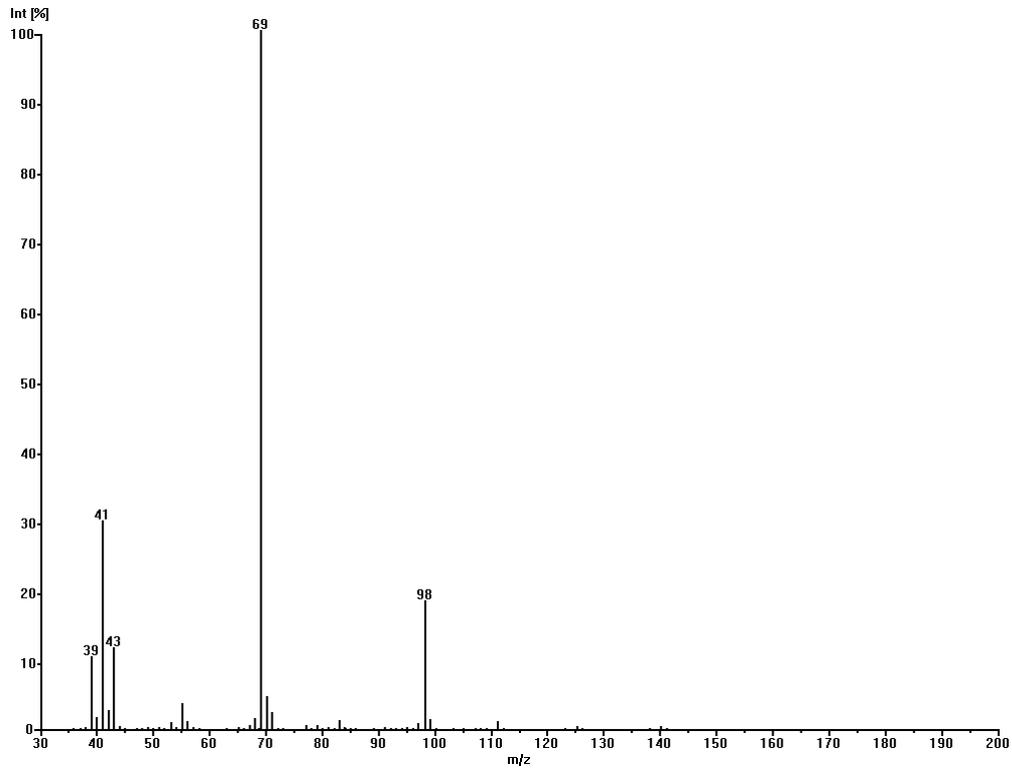


Abbildung 226: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-oct-(Z)2-en-4-on

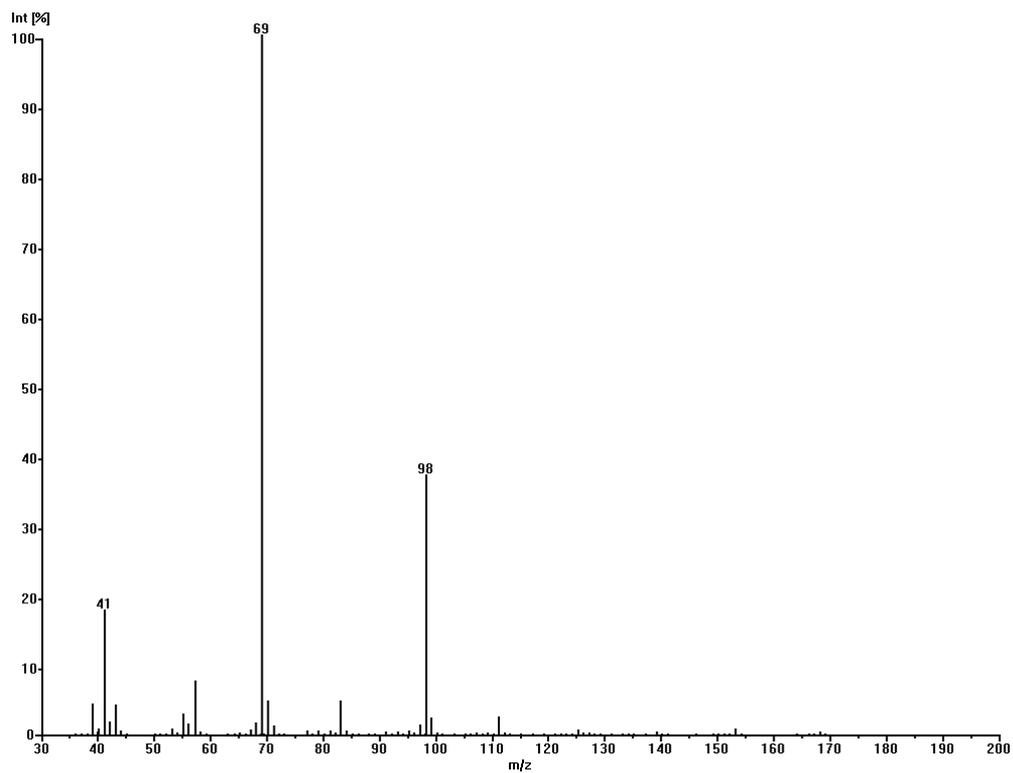


Abbildung 227: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-non-(Z)2-en-4-on

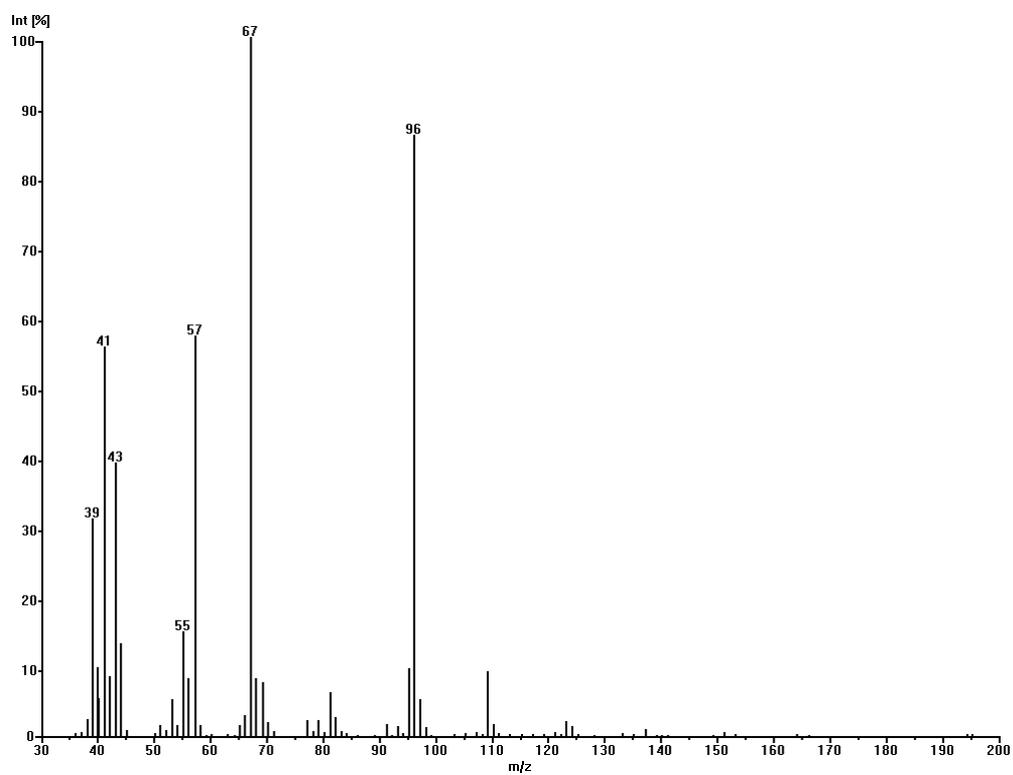


Abbildung 228: MS(EI)-Spektrum von 5-Methyl-dec-(Z)2-en-4-on

5.4.7 Alle (EI)-Massenspektren in tabellarischer Übersicht

Zur Übersicht aller im Electron-Ionization Modus aufgenommenen Massenspektren sind die synthetisierten Verbindungen mit allen Peaks, die eine Intensität über 10% aufweisen, in Tabelle 71 aufgeführt.

Tabelle 71: (EI)-Massenpeaks der unverzweigten Allylalkohole

Verbindungsname	m/z (rel. Intensität)
Pent-(E)2-en-4-ol	38,0 (21%), 41,0 (42%), 43,1 (33%), 69,0 (100%), 84,0 (27%)
Hex-(E)2-en-4-ol	39,0 (18%), 41,0 (33%), 43,0 (28%), 53,0 (14%), 71,1 (100%)
Hex-(E)3-en-5-ol	35,6 (14%), 38,9 (22%), 41,0 (34%), 42,9 (61%), 44,9 (15%), 48,9 (15%), 55,0 (13%), 57,0 (12%), 58,0 (14%), 67,0 (29%), 71,0 (100%), 83,9 (14%), 85,0 (11%)
Hept-(E)2-en-4-ol	39,0 (11%), 41,0 (24%), 43,0 (16%), 71,0 (100%), 86,1 (10%)
Hept-(E)3-en-5-ol	35,6 (12%), 38,9 (22%), 40,9 (48%), 42,9 (52%), 53,0 (11%), 55,0 (19%), 57,0 (43%), 67,0 (29%), 81,0 (26%), 85,0 (100%), 96,1 (11%)
Hept-(E)4-en-6-ol	35,6 (19%), 38,9 (17%), 41,0 (24%), 42,9 (47%), 44,9 (12%), 54,0 (10%), 55,0 (16%), 57,0 (47%), 58,0 (21%), 71,0 (100%), 81,0 (17%)
Oct-(E)2-en-4-ol	41,0 (23%), 43,0 (16%), 71,1 (100%)
Oct-(E)3-en-5-ol	35,6 (13%), 38,9 (27%), 40,9 (62%), 42,9 (52%), 43,0 (23%), 53,0 (16%), 55,0 (34%), 57,0 (72%), 67,0 (44%), 68,0 (20%), 79,0 (13%), 81,0 (41%), 85,0 (100%), 86,0 (11%), 99,1 (49%), 110,1 (17%)
Oct-(E)4-en-6-ol	38,9 (10%), 41,0 (20%), 42,9 (14%), 55,0 (14%), 57,0 (100%), 81,0 (24%), 85,0 (26%), 99,1 (29%)
Oct-(E)5-en-7-ol	35,6 (15%), 38,9 (14%), 41,0 (26%), 42,9 (39%), 45,0 (11%), 55,0 (14%), 57,0 (33%), 58,0 (19%), 67,0 (12%), 68,0 (13%), 71,0 (100%), 81,0 (15%)
Non-(E)2-en-4-ol	41,0 (20%), 43,0 (17%), 71,1 (100%)
Non-(E)3-en-5-ol	35,6 (10%), 38,9 (19%), 41,0 (50%), 42,9 (34%), 53,0 (12%), 55,0 (22%), 57,0 (41%), 58,0 (10%), 67,0 (47%), 68,0 (20%), 79,0 (11%), 81,0 (25%), 85,0 (100%), 95,1 (26%), 113,1 (20%), 124,1 (15%)
Non-(E)4-en-6-ol	41,0 (21%), 43,0 (14%), 55,0 (19%), 57,0 (100%), 67,0 (22%), 81,0 (18%), 95,1 (20%), 99,1 (65%), 124,1 (11%)
Non-(E)5-en-7-ol	35,6 (13%), 38,9 (12%), 41,0 (29%), 42,9 (14%), 43,0 (10%), 55,0 (14%), 57,0 (100%), 67,0 (21%), 68,0 (16%), 69,0 (11%), 81,0 (18%), 85,0 (36%), 95,1 (41%),

	113,1 (28%)
Non-(E)6-en-8-ol	35,6 (27%), 41,0 (20%), 42,9 (30%), 55,0 (14%), 57,0 (24%), 58,0 (20%), 67,0 (15%), 68,0 (10%), 71,0 (100%), 81,0 (10%)
Dec-(E)2-en-4-ol	41,0 (20%), 43,0 (16%), 68,1 (12%), 71,1 (100%), 81,1 (11%)
Dec-(E)3-en-5-ol	38,9 (17%), 40,9 (49%), 42,9 (30%), 43,0 (15%), 53,0 (13%), 55,0 (30%), 57,0 (34%), 58,0 (10%), 67,0 (58%), 68,0 (29%), 79,0 (13%), 81,0 (32%), 82,0 (14%), 85,0 (100%), 95,1 (18%), 127,1 (13%), 138,1 (17%)
Dec-(E)4-en-6-ol	35,6 (13%), 38,9 (11%), 41,0 (29%), 43,0 (11%), 55,0 (21%), 57,0 (100%), 67,0 (46%), 81,0 (19%), 82,0 (10%), 95,1 (21%), 99,1 (46%), 113,1 (17%), 138,1 (14%)
Dec-(E)5-en-7-ol	35,6 (22%), 38,9 (11%), 41,0 (33%), 43,0 (23%), 55,0 (24%), 57,0 (100%), 67,0 (44%), 69,0 (11%), 71,0 (13%), 81,0 (15%), 82,0 (10%), 95,1 (54%), 99,1 (33%), 113,1 (38%), 138,1 (14%)
Dec-(E)6-en-8-ol	35,6 (29%), 38,9 (10%), 40,9 (28%), 42,9 (14%), 55,0 (22%), 57,0 (100%), 67,0 (38%), 68,0 (17%), 72,0 (12%), 81,0 (21%), 85,0 (51%), 109,1 (36%), 127,1 (31%)
Dec-(E)7-en-9-ol	38,9 (16%), 40,9 (38%), 42,9 (30%), 43,0 (20%), 53,0 (12%), 54,0 (24%), 55,0 (28%), 57,0 (18%), 58,0 (20%), 67,0 (37%), 68,0 (36%), 69,0 (11%), 71,0 (100%), 79,0 (14%), 81,0 (42%), 82,0 (11%), 138,1 (18%)
Undec-(E)2-en-4-ol	41,0 (22%), 43,0 (16%), 55,0 (10%), 68,1 (15%), 71,1 (100%), 81,1 (13%)
Undec-(E)3-en-5-ol	38,9 (15%), 41,0 (51%), 42,9 (26%), 43,0 (24%), 53,0 (12%), 55,0 (34%), 57,0 (31%), 58,0 (12%), 67,0 (59%), 68,0 (42%), 69,0 (10%), 79,0 (16%), 81,0 (44%), 82,0 (21%), 85,0 (100%), 95,1 (25%), 152,2 (17%)
Undec-(E)4-en-6-ol	35,6 (10%), 38,9 (11%), 41,0 (33%), 43,0 (19%), 54,0 (11%), 55,0 (28%), 57,0 (100%), 67,0 (61%), 68,0 (11%), 71,0 (10%), 79,0 (12%), 81,0 (32%), 82,0 (17%), 95,1 (21%), 99,1 (60%), 109,1 (10%), 127,1 (15%), 152,2 (16%)
Undec-(E)5-en-7-ol	35,6 (19%), 38,9 (11%), 41,0 (43%), 43,0 (17%), 54,0 (14%), 55,0 (24%), 57,0 (100%), 58,0 (12%), 67,0 (67%), 68,0 (11%), 69,1 (16%), 71,0 (10%), 79,0 (12%), 81,0 (27%), 82,0 (11%), 85,0 (10%), 95,1 (54%), 96,1 (10%), 109,1 (11%), 113,1 (68%), 152,2 (17%)
Undec-(E)6-en-8-ol	35,6 (49%), 37,9 (12%), 41,0 (33%), 43,0 (24%), 55,0 (31%), 57,0 (100%), 58,0 (11%), 67,0 (55%), 71,0 (16%), 81,0 (19%), 82,0 (14%), 95,1 (16%), 99,1 (41%), 109,1 (39%), 127,1 (33%)
Undec-(E)7-en-9-ol	38,9 (20%), 40,9 (56%), 42,9 (14%), 43,0 (26%), 53,0 (19%), 54,0 (10%), 55,0 (47%), 57,0 (86%), 67,0 (85%), 68,0 (72%), 69,0 (17%), 72,0 (13%), 77,0 (11%), 79,0 (28%), 81,0 (100%), 82,0 (33%), 85,0 (54%), 95,0 (33%), 96,0 (11%), 123,1 (14%), 141,1 (24%), 152,1 (29%)
Undec-(E)8-en-10-ol	38,9 (15%), 40,9 (43%), 42,9 (29%), 43,0 (25%), 53,0 (12%), 54,0 (24%), 55,0 (29%), 57,0 (16%), 58,0 (21%), 67,0 (37%), 68,0 (41%), 69,0 (15%), 71,0 (100%),

	79,0 (14%), 81,0 (41%), 82,0 (15%), 95,0 (14%), 152,2 (15%)
Dodec-(E)2-en-4-ol	41,0 (23%), 43,0 (16%), 55,0 (10%), 68,1 (14%), 71,0 (100%), 81,1 (11%)
Dodec-(E)3-en-5-ol	35,6 (11%), 38,9 (14%), 41,0 (55%), 42,9 (22%), 43,0 (24%), 53,0 (13%), 55,0 (37%), 57,0 (32%), 58,0 (13%), 67,0 (68%), 68,0 (54%), 69,0 (16%), 79,0 (19%), 81,0 (52%), 82,0 (36%), 83,0 (12%), 85,0 (100%), 95,1 (37%), 166,2 (22%)
Dodec-(E)4-en-6-ol	35,6 (16%), 38,9 (11%), 41,0 (42%), 43,0 (27%), 54,0 (15%), 55,0 (36%), 57,0 (100%), 58,0 (11%), 67,0 (81%), 68,0 (16%), 69,1 (11%), 71,0 (10%), 79,0 (16%), 81,0 (47%), 82,0 (27%), 95,1 (33%), 96,1 (14%), 99,1 (69%), 141,1 (10%), 166,2 (21%)
Dodec-(E)5-en-7-ol	35,6 (29%), 38,9 (12%), 41,0 (43%), 43,0 (26%), 54,0 (20%), 55,0 (33%), 57,0 (100%), 58,0 (11%), 67,0 (86%), 68,0 (18%), 69,0 (17%), 71,0 (14%), 79,0 (16%), 81,0 (45%), 82,0 (16%), 95,1 (59%), 96,1 (17%), 109,1 (14%), 113,1 (55%), 127,1 (19%), 166,2 (21%)
Dodec-(E)6-en-8-ol	35,6 (44%), 37,9 (10%), 41,0 (38%), 43,0 (19%), 54,0 (11%), 55,0 (29%), 57,0 (100%), 58,0 (12%), 67,0 (62%), 68,0 (10%), 69,0 (13%), 71,0 (13%), 79,0 (11%), 81,0 (31%), 82,0 (14%), 95,1 (19%), 99,1 (24%), 109,1 (36%), 113,1 (25%), 127,1 (30%), 166,2 (12%)
Dodec-(E)7-en-9-ol	38,9 (13%), 40,9 (41%), 43,0 (28%), 53,0 (10%), 54,0 (17%), 55,0 (39%), 57,0 (58%), 67,0 (100%), 68,0 (19%), 69,0 (13%), 71,0 (12%), 77,0 (11%), 79,0 (20%), 81,0 (66%), 82,0 (37%), 95,0 (41%), 96,0 (17%), 99,0 (33%), 109,1 (11%), 123,1 (13%), 141,1 (20%), 166,1 (25%)
Dodec-(E)8-en-10-ol	38,9 (21%), 40,9 (67%), 42,9 (15%), 43,0 (34%), 43,9 (18%), 53,0 (19%), 54,0 (11%), 55,0 (48%), 57,0 (79%), 67,0 (81%), 68,0 (81%), 69,0 (29%), 72,0 (16%), 77,0 (12%), 79,0 (29%), 81,0 (100%), 82,0 (46%), 83,0 (14%), 85,0 (59%), 95,0 (69%), 96,0 (12%), 155,1 (23%), 166,2 (26%)
Dodec-(E)9-en-11-ol	38,9 (13%), 41,0 (43%), 42,9 (27%), 43,0 (23%), 53,0 (11%), 54,0 (23%), 55,0 (29%), 57,0 (16%), 57,0 (16%), 58,0 (21%), 67,0 (36%), 68,0 (46%), 69,0 (19%), 71,0 (100%), 79,0 (14%), 81,0 (41%), 82,0 (21%), 95,1 (18%), 166,2 (13%)

Tabelle 72: (E)-Massenpeaks der unverzweigten Allylketone

Verbindungsname	m/z (rel. Intensität)
Pent-(E)2-en-4-on	39,0 (41%), 41,0 (70%), 43,0 (48%), 69,0 (100%), 84,0 (25%)
Hex-(E)2-en-4-on	39,0 (18%), 41,0 (34%), 69,0 (100%)
Hex-(E)3-en-5-on	39,0 (19%), 43,0 (57%), 43,9 (11%), 55,0 (57%), 83,1 (100%), 98,1 (21%)
Hept-(E)2-en-4-on	39,0 (19%), 41,0 (36%), 69,0 (100%), 97,1 (20%)
Hept-(E)3-en-5-on	39,0 (10%), 55,0 (38%), 83,1 (100%)

Hept-(E)4-en-6-on	39,0 (22%), 41,0 (39%), 43,0 (69%), 55,0 (100%), 97,1 (37%)
Oct-(E)2-en-4-on	39,0 (12%), 41,0 (30%), 69,1 (100%), 84,1 (34%)
Oct-(E)3-en-5-on	55,1 (30%), 83,1 (100%), 97,1 (20%)
Oct-(E)4-en-6-on	39,0 (11%), 41,0 (25%), 55,0 (100%), 97,1 (76%)
Oct-(E)5-en-7-on	39,0 (22%), 41,0 (40%), 43,0 (78%), 43,9 (13%), 55,0 (100%), 69,1 (16%), 71,1 (11%), 97,1 (25%), 111,1 (65%), 126,2 (12%)
Non-(E)2-en-4-on	39,0 (15%), 41,0 (32%), 69,0 (100%), 84,0 (40%)
Non-(E)3-en-5-on	39,0 (11%), 41,0 (10%), 55,0 (32%), 83,1 (100%), 98,1 (24%), 111,1 (14%)
Non-(E)4-en-6-on	39,0 (11%), 41,0 (28%), 43,0 (12%), 55,0 (90%), 97,1 (100%)
Non-(E)5-en-7-on	39,0 (15%), 41,0 (30%), 55,0 (100%), 57,0 (17%), 111,1 (97%)
Non-(E)6-en-8-on	39,0 (23%), 41,0 (39%), 43,0 (89%), 53,0 (10%), 55,0 (100%), 67,1 (14%), 69,0 (19%), 71,1 (25%), 82,1 (19%), 97,1 (33%), 125,1 (52%)
Dec-(E)2-en-4-on	39,0 (11%), 41,0 (30%), 69,0 (100%), 84,1 (48%)
Dec-(E)3-en-5-on	39,0 (10%), 41,0 (11%), 43,0 (12%), 43,0 (12%), 55,0 (32%), 83,1 (100%), 98,1 (31%), 125,2 (13%)
Dec-(E)4-en-6-on	41,0 (28%), 55,0 (93%), 70,1 (15%), 97,1 (100%), 111,1 (19%), 112,1 (32%)
Dec-(E)5-en-7-on	39,0 (16%), 41,0 (36%), 43,0 (25%), 55,0 (100%), 71,1 (14%), 97,1 (31%), 111,1 (87%)
Dec-(E)6-en-8-on	39,0 (13%), 41,0 (27%), 55,0 (100%), 57,0 (26%), 125,1 (85%)
Dec-(E)7-en-9-on	39,0 (17%), 41,0 (39%), 43,0 (100%), 43,0 (25%), 55,0 (76%), 67,1 (12%), 69,1 (49%), 71,0 (30%), 81,1 (13%), 96,1 (20%), 97,1 (33%), 139,1 (35%)
Undec-(E)2-en-4-on	41,0 (27%), 69,0 (100%), 84,1 (63%)
Undec-(E)3-en-5-on	41,0 (12%), 43,0 (12%), 43,0 (12%), 55,0 (27%), 83,1 (100%), 98,1 (42%), 139,2 (15%)
Undec-(E)4-en-6-on	39,0 (16%), 41,0 (45%), 43,0 (15%), 43,0 (23%), 55,0 (100%), 69,1 (10%), 70,1 (20%), 97,1 (77%), 112,2 (28%), 125,2 (14%)
Undec-(E)5-en-7-on	39,0 (14%), 41,0 (37%), 55,0 (93%), 57,1 (16%), 70,1 (20%), 83,1 (11%), 85,1 (13%), 97,1 (14%), 111,1 (100%), 126,2 (31%)
Undec-(E)6-en-8-on	39,0 (15%), 41,0 (34%), 43,0 (29%), 55,0 (100%), 71,1 (22%), 97,1 (38%), 125,1 (94%)
Undec-(E)7-en-9-on	41,0 (15%), 55,0 (48%), 57,0 (21%), 69,1 (33%), 139,1 (100%)
Undec-(E)8-en-10-on	39,0 (20%), 41,0 (50%), 43,0 (100%), 43,0 (36%), 43,9 (19%), 53,0 (12%), 54,0 (11%), 55,0 (77%), 67,1 (20%), 68,1 (14%), 69,1 (56%), 71,1 (47%), 79,1 (13%), 81,1 (24%), 83,1 (26%), 84,1 (17%), 95,1 (12%), 97,1 (45%), 110,1 (23%), 111,1 (12%), 153,2 (37%)
Dodec-(E)2-en-4-on	41,0 (30%), 69,0 (100%), 84,0 (71%)

Dodec-(E)3-en-5-on	41,0 (14%), 43,0 (12%), 55,0 (27%), 57,1 (13%), 83,1 (100%), 98,1 (52%), 153,2 (16%)
Dodec-(E)4-en-6-on	39,0 (15%), 41,0 (48%), 43,0 (17%), 43,0 (28%), 55,0 (100%), 69,1 (13%), 70,1 (25%), 97,1 (95%), 112,1 (46%), 113,1 (11%), 139,2 (17%)
Dodec-(E)5-en-7-on	39,0 (15%), 41,0 (38%), 43,0 (29%), 55,0 (100%), 68,1 (11%), 70,1 (29%), 71,1 (14%), 83,1 (15%), 97,1 (24%), 99,1 (16%), 111,1 (100%), 125,2 (28%), 126,2 (47%)
Dodec-(E)6-en-8-on	39,0 (17%), 41,0 (42%), 55,0 (100%), 57,0 (29%), 67,1 (10%), 70,0 (24%), 82,1 (11%), 83,0 (11%), 85,1 (24%), 97,1 (16%), 111,1 (29%), 125,1 (71%), 140,2 (25%)
Dodec-(E)7-en-9-on	39,0 (16%), 41,0 (46%), 43,0 (54%), 55,0 (96%), 67,1 (13%), 68,0 (11%), 69,1 (57%), 71,1 (44%), 81,0 (12%), 97,1 (46%), 139,2 (100%)
Dodec-(E)8-en-10-on	39,0 (10%), 41,0 (29%), 43,0 (15%), 43,9 (11%), 55,0 (64%), 57,0 (31%), 67,1 (11%), 69,1 (46%), 81,1 (12%), 83,1 (25%), 153,2 (100%), 154,2 (11%)
Dodec-(E)9-en-11-on	39,0 (17%), 39,9 (14%), 41,0 (48%), 43,0 (100%), 43,0 (30%), 43,9 (20%), 53,0 (10%), 55,0 (63%), 57,1 (18%), 67,1 (18%), 68,1 (11%), 69,1 (33%), 71,1 (46%), 79,1 (12%), 81,1 (23%), 82,1 (20%), 83,1 (32%), 84,1 (18%), 95,1 (15%), 97,1 (50%), 124,2 (17%), 167,2 (27%)

Tabelle 73: (EI)-Massenpeaks der unverzweigten C₈-Alkohole

Verbindungsname	m/z (rel. Intensität)
1-Octin-3-ol	38,9 (17%), 40,9 (46%), 41,9 (14%), 42,9 (100%), 54,9 (76%), 55,9 (18%), 70,0 (38%), 71,0 (17%), 78,9 (19%), 82,9 (21%), 93,0 (15%)
2-Octin-4-ol	43,0 (12%), 44,0 (10%), 45,1 (100%), 59,1 (44%), 72,1 (47%), 73,1 (48%)
3-Octin-5-ol	39,0 (14%), 41,1 (60%), 42,1 (10%), 43,1 (42%), 44,0 (11%), 45,1 (12%), 55,1 (100%), 56,1 (12%), 57,1 (12%), 69,1 (95%), 70,1 (11%), 73,1 (63%), 87,1 (38%)
4-Octin-6-ol	39,0 (14%), 41,1 (34%), 43,0 (16%), 55,1 (19%), 67,1 (12%), 77,1 (13%), 83,1 (14%), 97,1 (100%)
5-Octin-7-ol	39,0 (37%), 41,1 (63%), 43,0 (100%), 45,0 (30%), 51,0 (11%), 53,1 (18%), 55,1 (46%), 65,1 (12%), 66,1 (16%), 67,1 (38%), 68,1 (13%), 69,1 (70%), 77,1 (29%), 79,1 (20%), 81,1 (16%), 83,1 (14%), 84,1 (36%), 91,1 (16%), 93,1 (13%), 97,1 (84%), 111,1 (72%)
6-Octin-8-ol	39,0 (60%), 40,1 (16%), 41,1 (100%), 42,1 (26%), 43,0 (15%), 43,1 (14%), 51,0 (15%), 52,1 (27%), 53,1 (29%), 54,1 (17%), 55,1 (73%), 56,1 (19%), 57,1 (16%), 65,1 (13%), 67,1 (60%), 68,1 (17%), 69,1 (36%), 70,1 (65%), 77,1 (18%), 79,1 (35%), 81,1 (24%), 82
(Z)2-Octen-4-ol	41,1 (22%), 43,1 (13%), 53,1 (10%), 71,1 (100%), 81,1 (10%), 86,1 (10%)
(Z)3-Octen-5-ol	39,0 (22%), 41,1 (42%), 43,0 (38%), 45,0 (13%), 53,1 (15%), 54,1 (22%), 55,1 (21%), 57,1 (37%), 58,1 (22%), 67,1 (28%), 68,1 (34%), 71,1 (100%), 79,1

	(14%), 81,1 (44%), 85,1 (10%), 95,1 (14%), 110,1 (22%)
(Z)4-Octen-6-ol	39,0 (13%), 41,1 (24%), 43,0 (12%), 53,1 (10%), 55,1 (16%), 57,1 (100%), 67,1 (14%), 68,1 (16%), 81,1 (36%), 85,1 (20%), 99,1 (25%), 110,1 (13%)
(Z)6-Octen-8-ol	39,0 (27%), 41,0 (65%), 42,1 (20%), 43,1 (33%), 44,0 (15%), 53,1 (11%), 54,1 (49%), 55,1 (45%), 56,1 (20%), 57,1 (100%), 67,1 (35%), 68,1 (29%), 69,1 (19%), 81,1 (32%), 82,1 (18%), 110,1 (18%)
(E)6-Octen-8-ol	41,0 (11%), 43,0 (10%), 85,0 (100%), 128,0 (10%)

Tabelle 74: (EI)-Massenpeaks der unverzweigten C₈-Ketone und -Aldehyde

Verbindungsname	m/z (rel. Intensität)
1-Octin-3-on	38,9 (12%), 40,9 (26%), 42,9 (26%), 52,9 (42%), 67,9 (100%), 80,9 (17%)
(Z)2-Octen-4-on	39,0 (10%), 41,1 (28%), 69,1 (100%), 84,1 (20%)
(Z)2-Octenal	39,0 (25%), 41,0 (43%), 42,0 (15%), 55,0 (47%), 57,0 (14%), 67,0 (13%), 69,0 (21%), 70,0 (58%), 82,0 (27%), 82,9 (100%), 83,9 (15%)
(Z)3-Octen-5-on	39,0 (15%), 41,1 (33%), 43,0 (83%), 55,1 (37%), 69,1 (19%), 97,1 (100%), 111,1 (13%), 126,1 (16%)
(Z)4-Octen-6-on	39,0 (18%), 41,1 (41%), 43,0 (17%), 55,0 (100%), 57,1 (32%), 69,1 (14%), 97,1 (73%), 111,1 (16%), 126,1 (26%)
(E)6-Octenal	39 (42%), 41 (100%), 42 (37%), 43 (18%), 53 (14%), 55 (94%), 56 (14%), 57 (44%), 58 (13%), 67 (19%), 69 (26%), 70 (62%), 82 (31%), 83 (54%), 84 (15%), 97 (12%)

Tabelle 75: (EI)-Massenpeaks der methylverzweigten Allylalkohole

Verbindungsname	m/z (rel. Intensität)
4-Methyl-1-penten-3-ol	39,0 (11%), 41,0 (22%), 43,0 (16%), 43,0 (21%), 57,0 (100%), 58,0 (36%)
4-Methyl-1-hexen-3-ol	41,0 (25%), 57,0 (100%), 58,0 (41%)
5-Methyl-(E)2-hexen-4-ol	41,2 (16%), 43,2 (18%), 43,2 (11%), 53,2 (11%), 71,2 (100%)
4-Methyl-1-hepten-3-ol	41,0 (15%), 43,0 (30%), 55,0 (10%), 56,1 (19%), 57,1 (100%), 69,1 (11%), 70,1 (15%), 71,1 (18%), 85,1 (10%), 98,1 (36%)
5-Methyl-(E)2-hepten-4-ol	41,0 (17%), 43,0 (12%), 71,0 (100%)
4-Methyl-1-octen-3-ol	41,0 (19%), 43,0 (100%), 55,0 (12%), 57,0 (76%), 58,0 (55%), 85,1 (18%)
5-Methyl-(E)2-octen-4-ol	41,2 (29%), 43,2 (48%), 53,2 (15%), 55,2 (12%), 71,2 (100%), 72,2 (21%), 100,2 (13%)
4-Methyl-1-nonen-3-ol	40,9 (32%), 43,0 (43%), 55,0 (14%), 56,0 (13%), 57,0 (100%), 58,0 (63%)

5-Methyl-(E)2-nonen-4-ol	41,2 (12%), 43,2 (19%), 71,2 (100%)
4-Methyl-1-decen-3-ol	40,9 (30%), 43,0 (61%), 55,0 (19%), 56,0 (10%), 57,0 (100%), 58,0 (50%), 69,0 (11%), 70,0 (11%), 71,0 (70%)
5-Methyl-(E)2-decen-4-ol	41,0 (12%), 43,0 (11%), 71,0 (100%)
4-Methyl-1-undecen-3-ol	41,0 (32%), 43,0 (100%), 55,0 (25%), 56,0 (13%), 57,0 (93%), 58,0 (61%), 69,0 (12%), 71,0 (87%), 85,1 (50%), 86,0 (11%), 126,1 (11%)
5-Methyl-(E)2-undecen-4-ol	41,0 (17%), 43,0 (19%), 55,0 (11%), 57,0 (11%), 71,0 (100%), 72,0 (14%), 81,0 (15%), 95,1 (11%)

Tabelle 76: (EI)-Massenpeaks der methylverzweigten Allylketone

Verbindungsname	m/z (rel. Intensität)
5-Methyl-(E)2-hexen-4-on	39,1 (10%), 41,1 (23%), 69,1 (100%), 112,2 (10%)
4-Methyl-1-hepten-3-on	41,0 (32%), 43,0 (29%), 55,0 (42%), 56,0 (19%), 57,0 (40%), 83,0 (19%), 84,0 (100%)
5-Methyl-(E)2-hepten-4-on	41,1 (22%), 69,1 (100%)
4-Methyl-1-octen-3-on	43,0 (100%), 57,0 (75%), 58,0 (54%), 41,0 (18%), 85,1 (17%), 55,0 (12%)
5-Methyl-(E)2-octen-4-on	41,1 (23%), 69,1 (100%), 98,2 (25%)
4-Methyl-1-nonen-3-on	57,0 (100%), 58,0 (63%), 43,0 (43%), 40,9 (31%), 55,0 (14%), 56,0 (12%)
5-Methyl-(E)2-nonen-4-on	41,1 (21%), 43,1 (11%), 69,1 (100%), 98,2 (30%)
4-Methyl-1-decen-3-on	57,0 (100%), 71,0 (69%), 43,0 (61%), 58,0 (50%), 40,9 (30%), 55,0 (18%), 70,0 (11%), 69,0 (11%), 56,0 (10%), 112,1 (9%), 83,0 (9%)
5-Methyl-(E)2-decen-4-on	41,1 (15%), 69,1 (100%), 98,2 (32%)
4-Methyl-1-undecen-3-on	43,0 (100%), 57,0 (92%), 71,0 (87%), 58,0 (61%), 85,1 (50%), 41,0 (31%), 55,0 (25%), 56,0 (12%), 69,0 (12%), 126,1 (10%)
5-Methyl-(E)2-undecen-4-on	41,1 (15%), 69,1 (100%), 98,2 (50%)

Tabelle 77: (EI)-Massenpeaks der 5-Methyl-verzweigten Alkinole und (Z)-Alkenole

Verbindungsname	m/z (rel. Intensität)
5-Methyl-hex-2-in-4-ol	39,0 (27%), 41,0 (42%), 43,0 (14%), 69,0 (100%), 70,0 (11%), 97,0 (29%)
5-Methyl-hept-2-in-4-ol	41,0 (15%), 69,0 (100%), 70,0 (10%), 111,1 (16%)
5-Methyl-oct-2-in-4-ol	41,0 (14%), 43,0 (22%), 69,0 (100%), 70,0 (20%), 98,1 (18%), 111,1 (16%)
5-Methyl-non-2-in-4-ol	41,1 (19%), 43,1 (14%), 57,2 (11%), 73,1 (11%), 74,1 (100%), 87,1 (29%)
5-Methyl-dec-2-in-4-ol	43,1 (11%), 67,1 (28%), 96,2 (11%), 107,1 (100%), 108,2 (11%)
5-Methyl-(Z)2-hexen-4-ol	39,0 (13%), 41,0 (27%), 43,0 (25%), 53,1 (15%), 71,1 (100%)
5-Methyl-(Z)2-hepten-4-ol	41,0 (19%), 43,0 (13%), 71,1 (100%)
5-Methyl-(Z)2-octen-4-ol	41,0 (13%), 43,0 (18%), 71,1 (100%)
5-Methyl-(Z)2-nonen-4-ol	39,1 (13%), 41,1 (23%), 43,1 (51%), 55,1 (12%), 58,1 (15%), 69,1 (100%), 70,1 (18%), 84,2 (13%), 97,2 (13%), 98,2 (19%)
5-Methyl-(Z)2-decen-4-ol	39,1 (26%), 40,1 (13%), 41,1 (55%), 42,1 (11%), 43,1 (43%), 55,1 (20%), 56,1 (12%), 57,2 (90%), 58,1 (37%), 69,1 (100%), 70,1 (22%), 97,2 (14%), 98,2 (26%)

Tabelle 78: (EI)-Massenpeaks der 5-Methyl-verzweigten Alkinone und (Z)-Alkenone

Verbindungsname	m/z (rel. Intensität)
5-Methyl-hex-2-in-4-on	39,0 (26%), 41,0 (14%), 67,1 (100%)
5-Methyl-hept-2-in-4-on	39,0 (10%), 67,0 (100%), 81,0 (19%), 96,0 (32%), 109,0 (11%)
5-Methyl-oct-2-in-4-on	39,0 (19%), 41,0 (16%), 43,0 (36%), 55,1 (10%), 67,1 (100%), 96,1 (70%)
5-Methyl-non-2-in-4-on	41,1 (19%), 43,1 (23%), 73,1 (14%), 74,1 (100%), 87,1 (28%)
5-Methyl-dec-2-in-4-on	41,1 (18%), 43,1 (13%), 57,2 (11%), 74,1 (100%), 87,1 (30%)
5-Methyl-(Z)2-hexen-4-on	39,0 (15%), 41,0 (39%), 69,1 (100%)
5-Methyl-(Z)2-hepten-4-on	39,0 (12%), 41,0 (36%), 69,1 (100%)
5-Methyl-(Z)2-octen-4-on	39,0 (10%), 41,0 (30%), 43,0 (12%), 69,1 (100%), 98,2 (18%)
5-Methyl-(Z)2-nonen-4-on	41,1 (18%), 69,1 (100%), 98,2 (37%)
5-Methyl-(Z)2-decen-4-on	39,1 (31%), 41,1 (56%), 43,1 (39%), 44,0 (13%), 55,1 (15%), 57,2 (57%), 67,1 (100%), 96,2 (86%)

5.5 Massenspektroskopische Daten im Chemical Ionization-Modus

In den folgenden Abbildungen und Tabellen sind die im Chemical-Ionization-Modus (CI-Modus) aufgenommenen Massenspektren der unverzweigten (E)-Allylalkohole und (E)-Allylketone aufgeführt.

5.5.1 (CI)-Massenspektren der unverzweigten homologen (E)-Allylalkohole

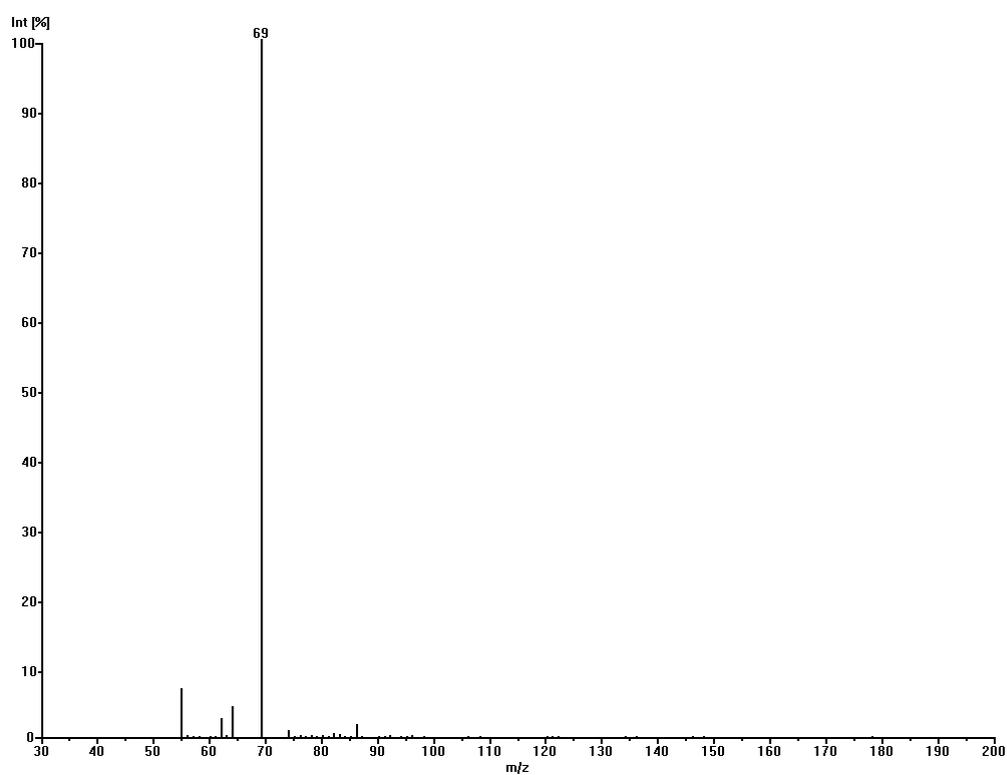


Abbildung 229: MS(CI)-Spektrum von Pent-(E)2-en-4-ol

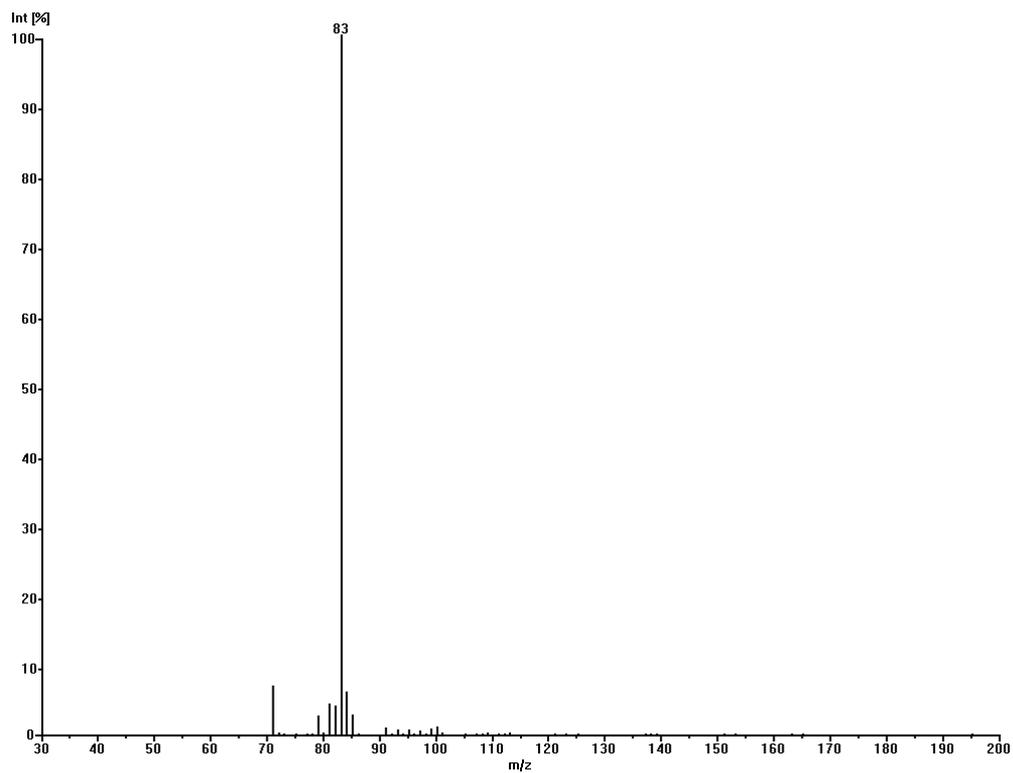


Abbildung 230: MS(CI)-Spektrum von Hex-(E)2-en-4-ol

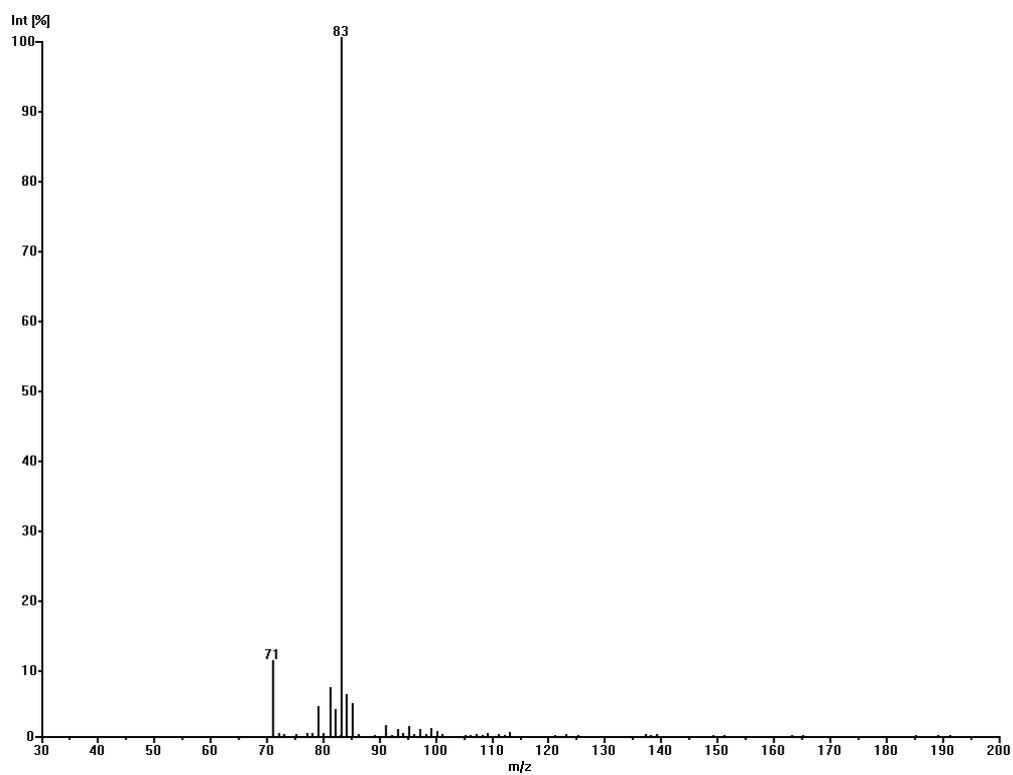


Abbildung 231: MS(CI)-Spektrum von Hex-(E)3-en-5-ol

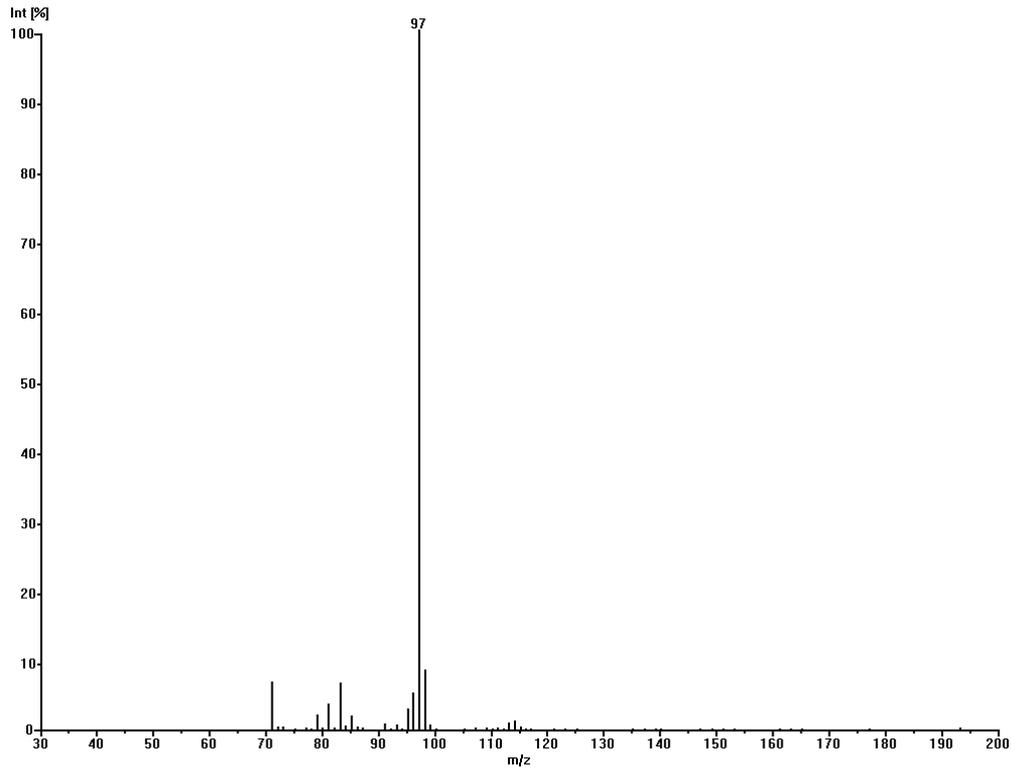


Abbildung 232: MS(CI)-Spektrum von Hept-(E)2-en-4-ol

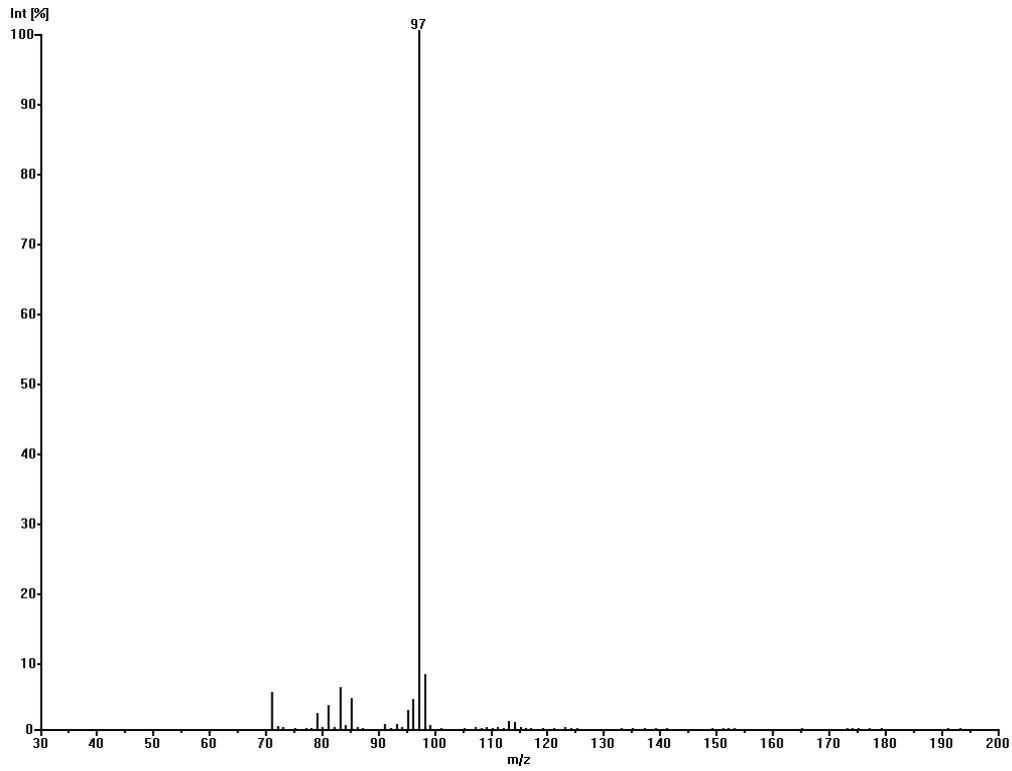


Abbildung 233: MS(CI)-Spektrum von Hept-(E)3-en-5-ol

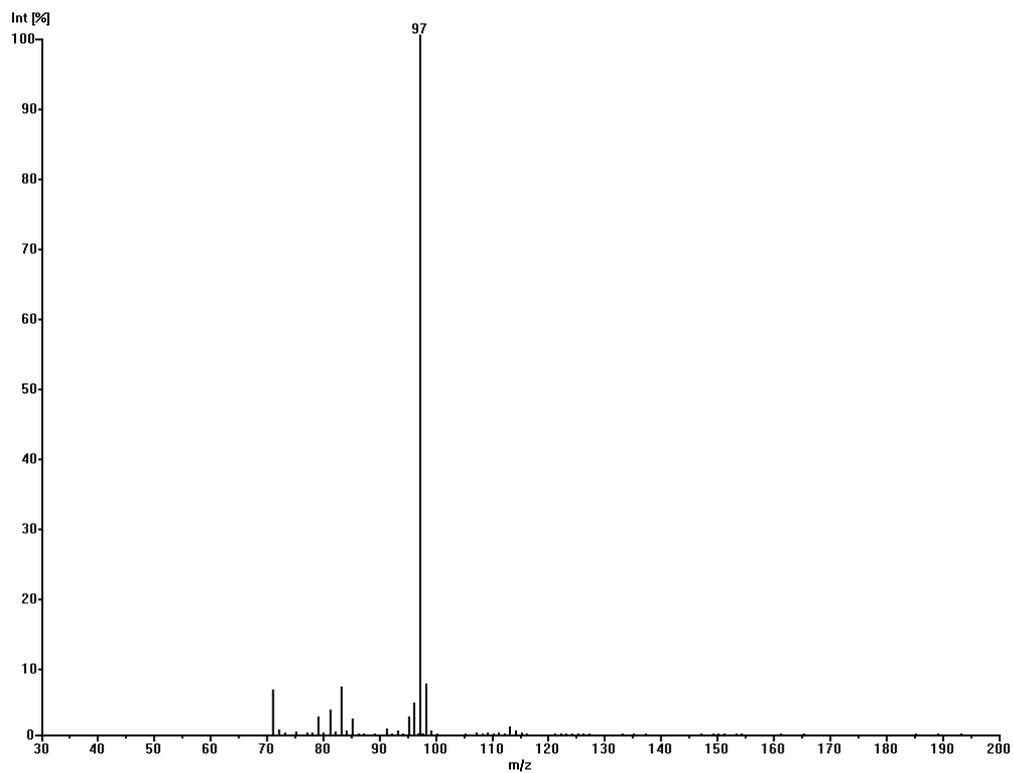


Abbildung 234: MS(CI)-Spektrum von Hept-(E)4-en-6-ol

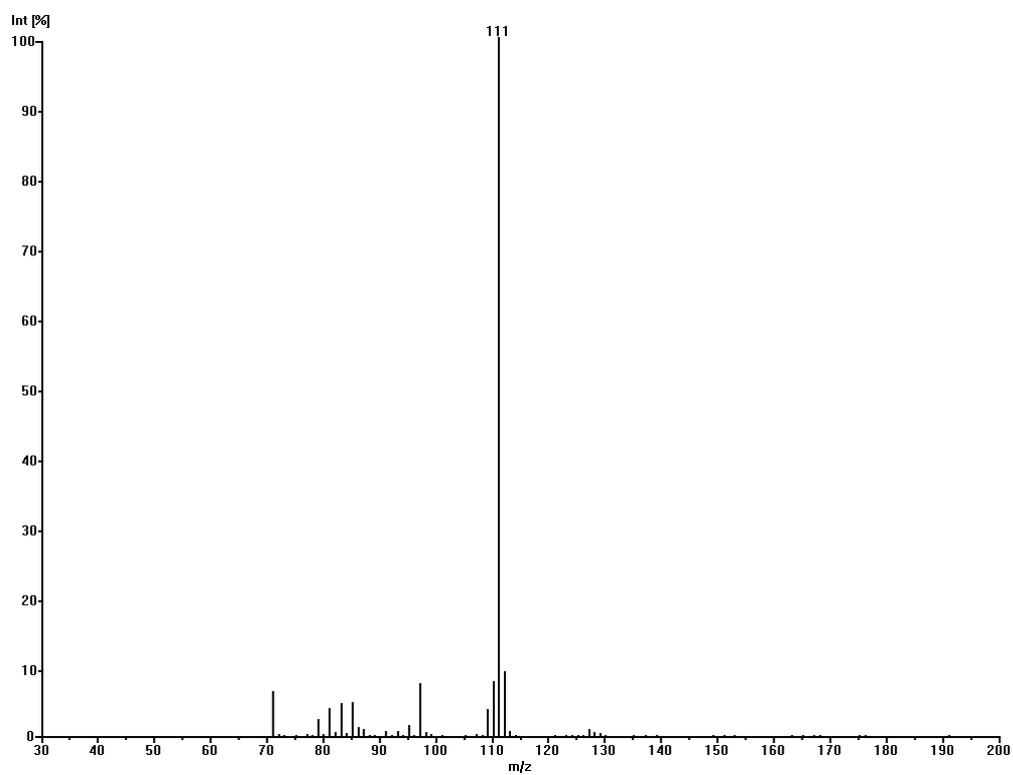


Abbildung 235: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)2-en-4-ol

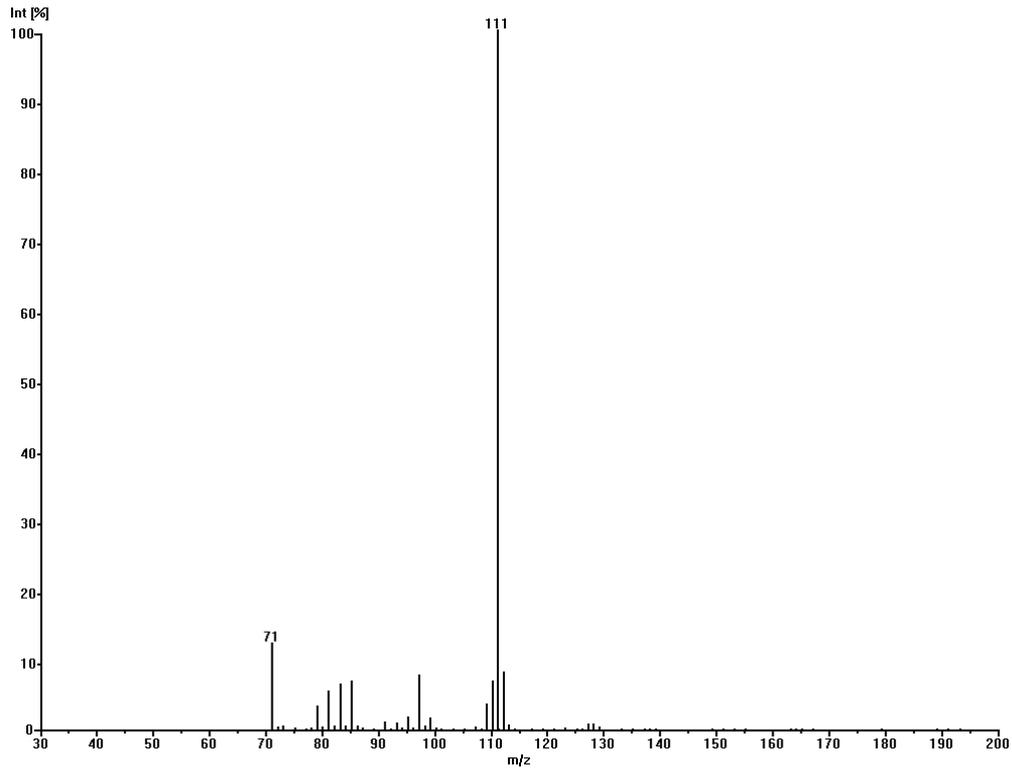


Abbildung 236: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)3-en-5-ol

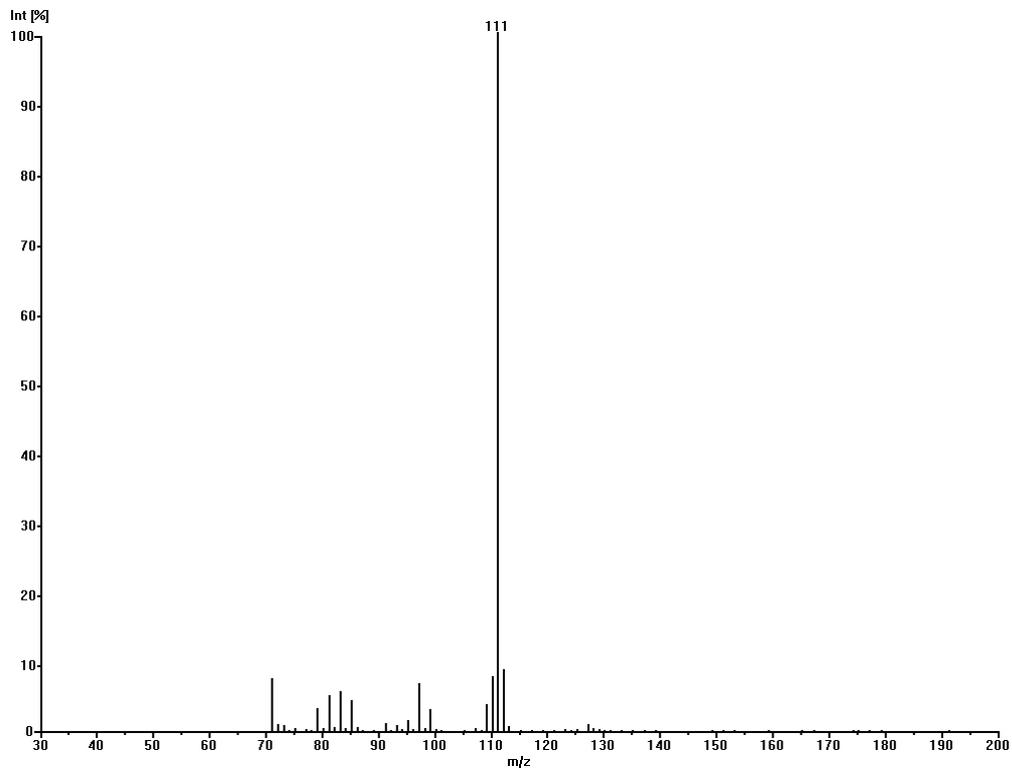


Abbildung 237: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)4-en-6-ol

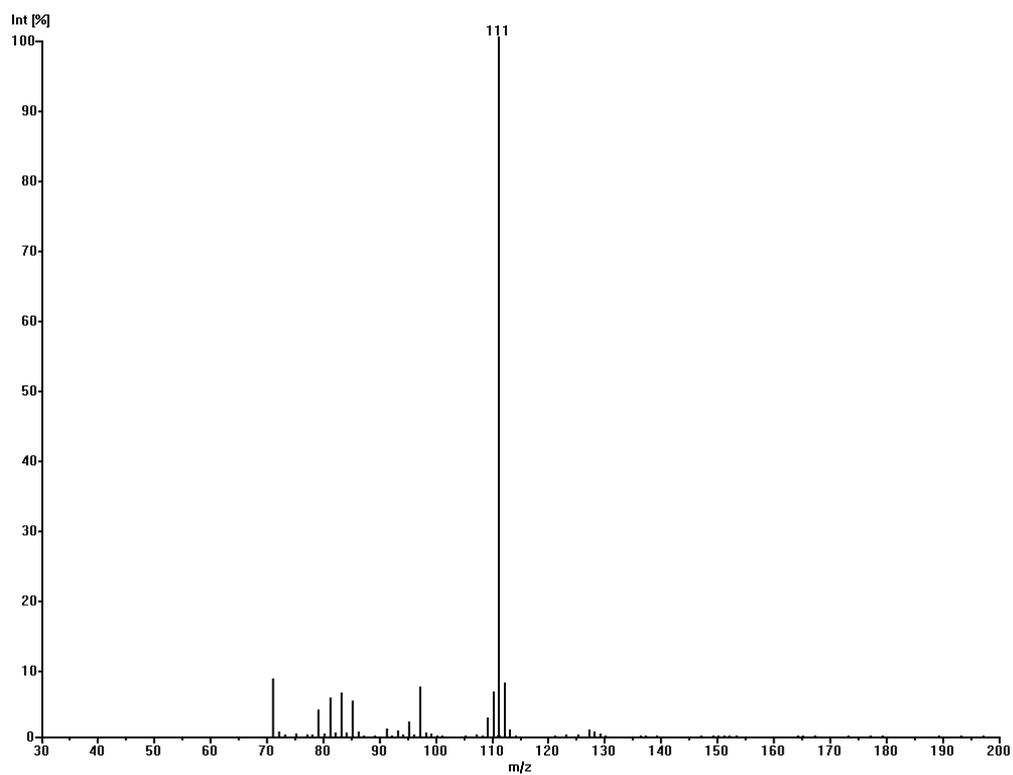


Abbildung 238: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)5-en-7-ol

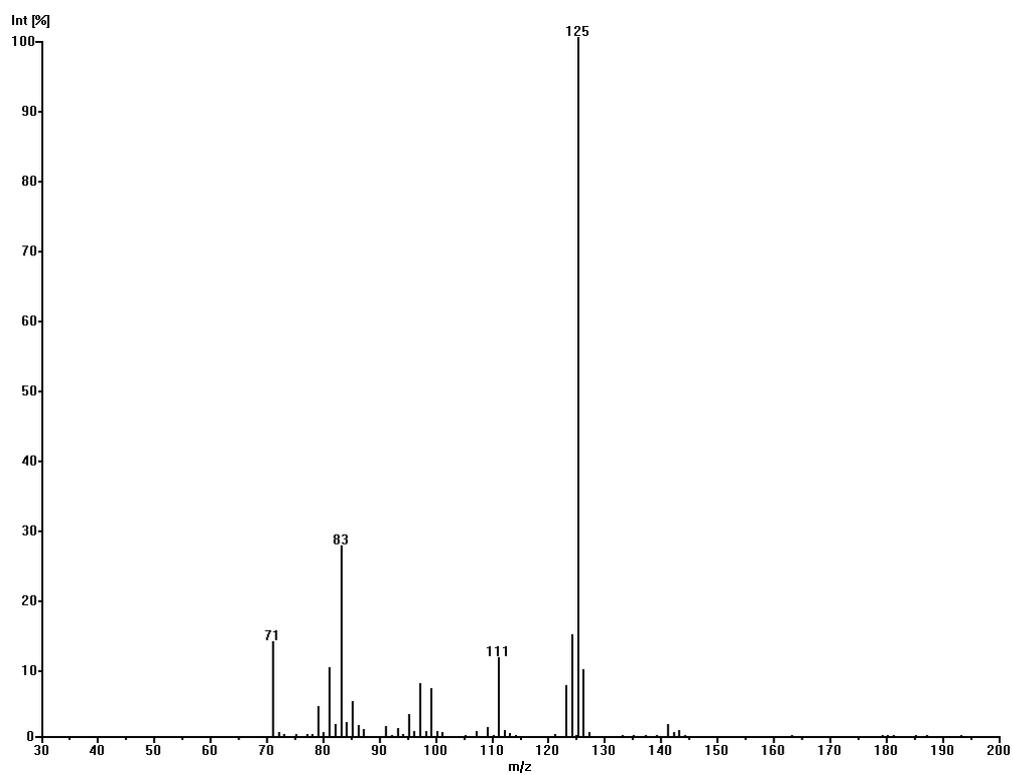


Abbildung 239: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)2-en-4-ol

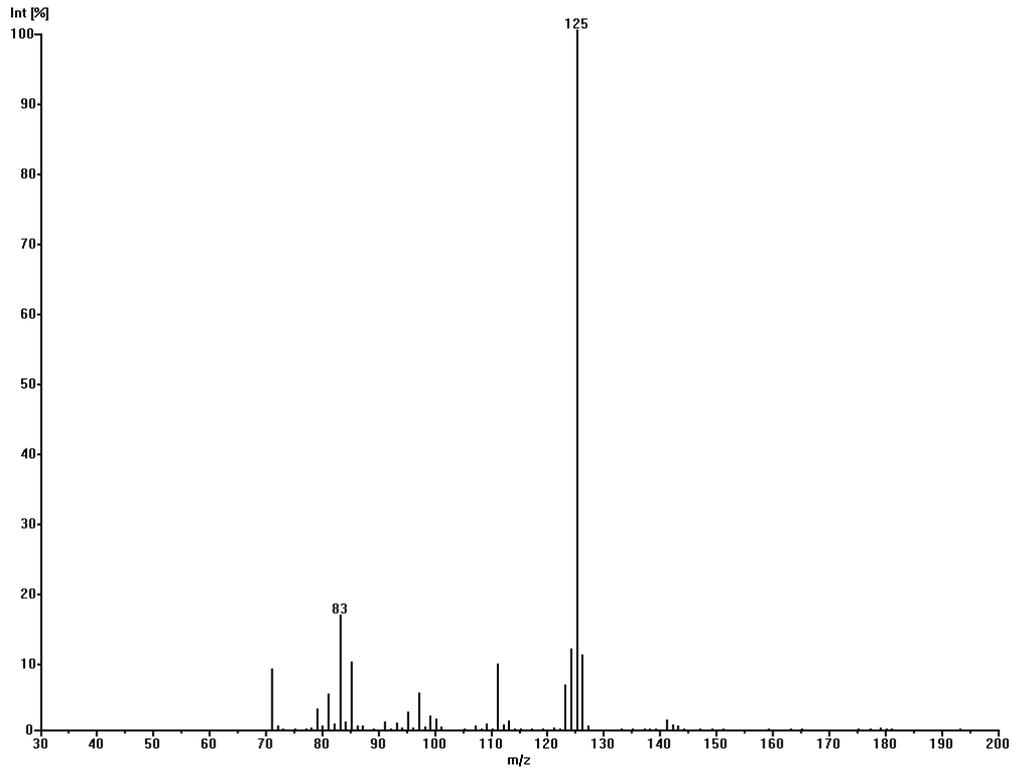


Abbildung 240: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)3-en-5-ol

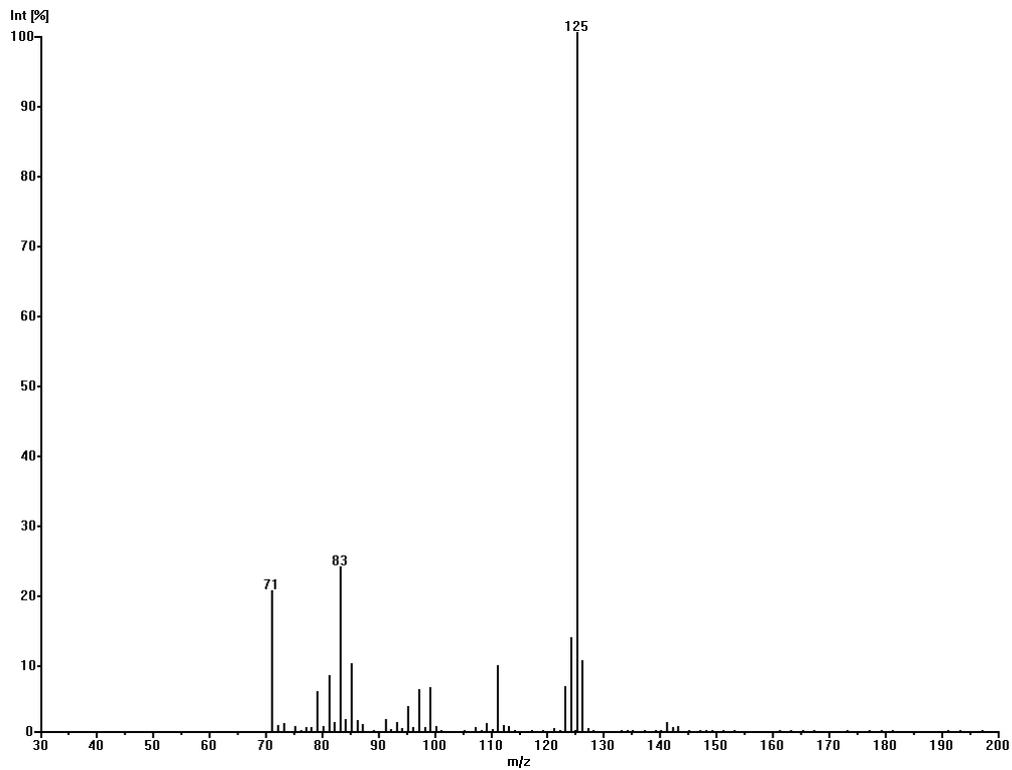


Abbildung 241: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)4-en-6-ol

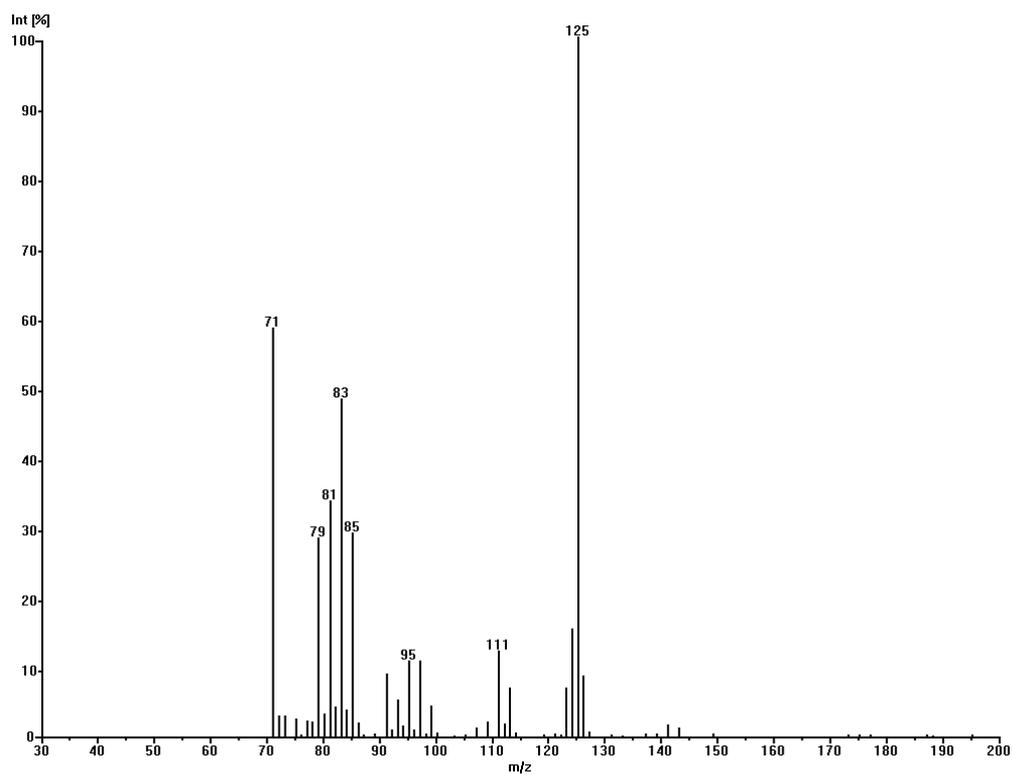


Abbildung 242: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)5-en-7-ol

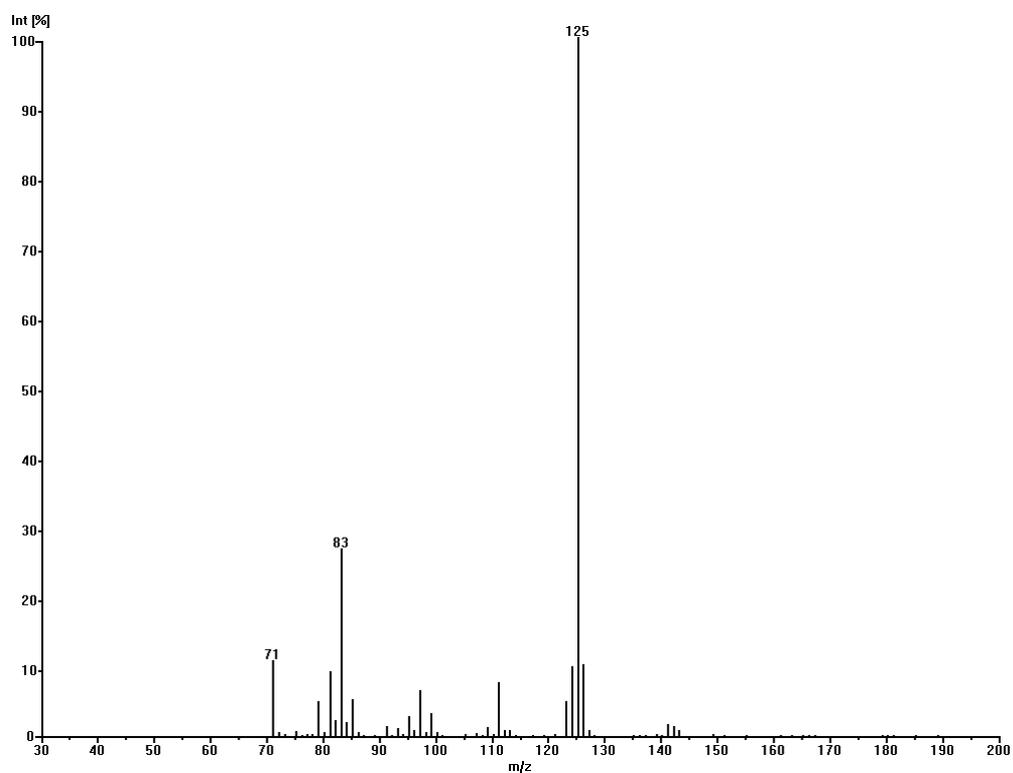


Abbildung 243: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)6-en-8-ol

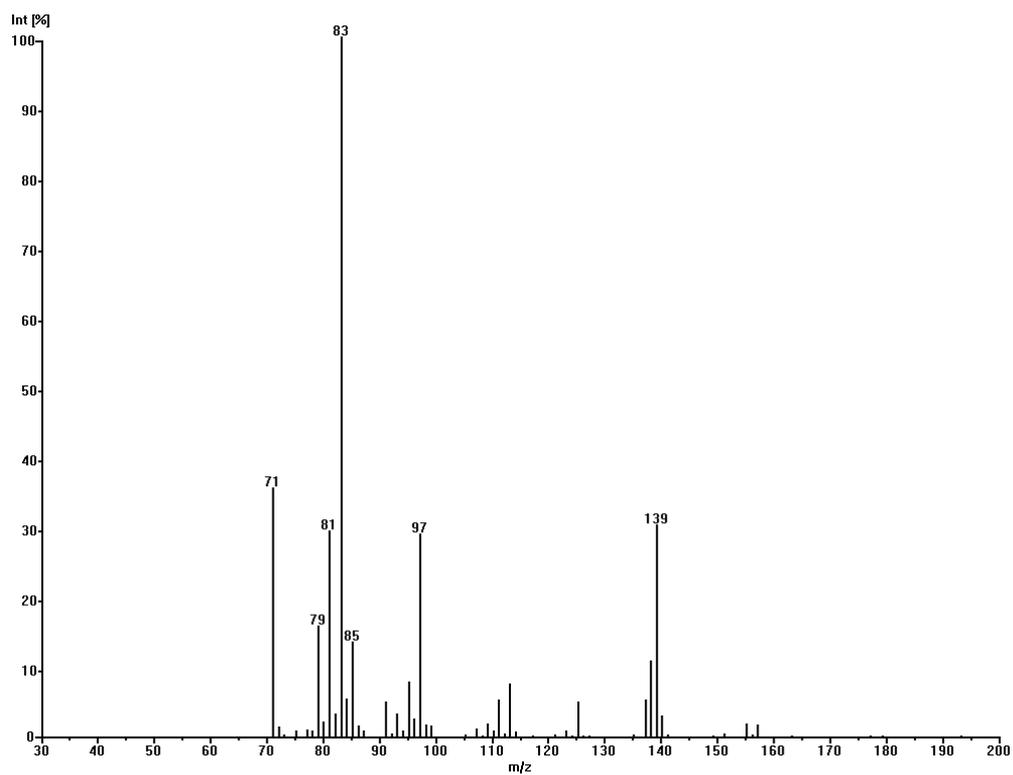


Abbildung 244: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)2-en-4-ol

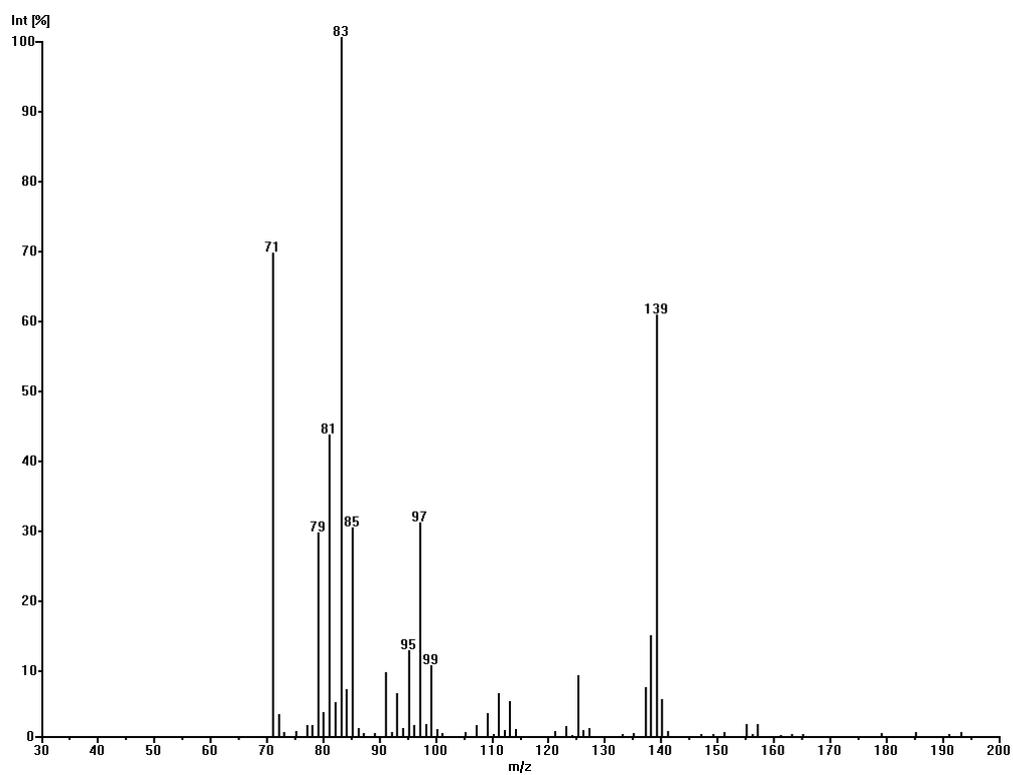


Abbildung 245: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)3-en-5-ol

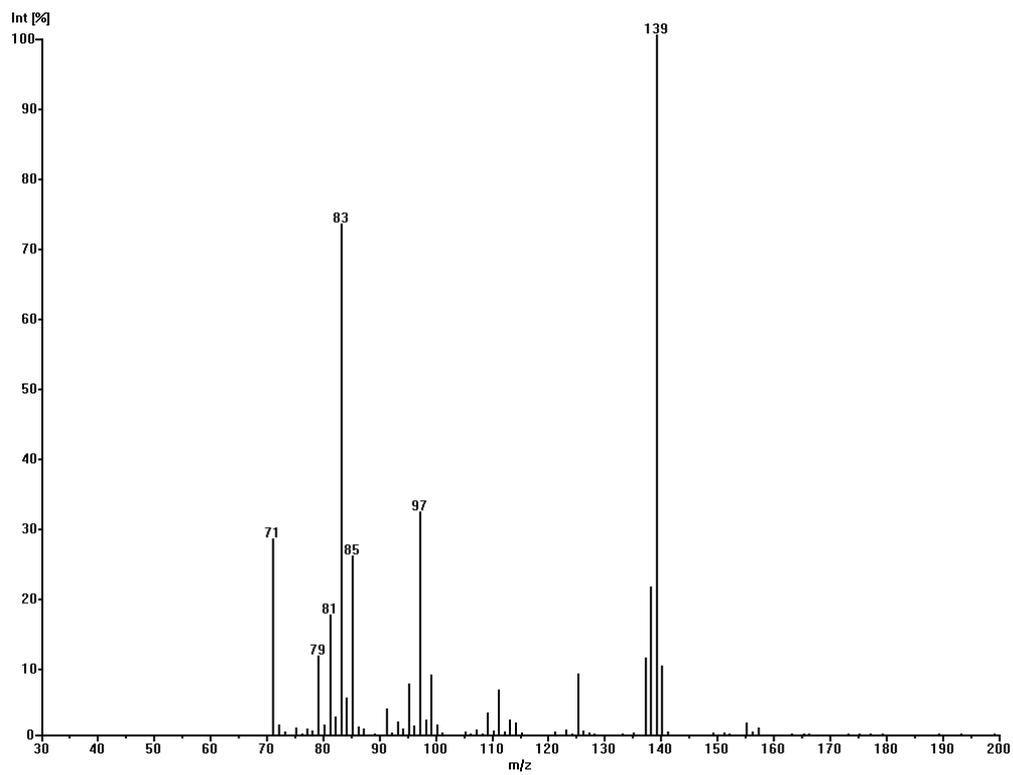


Abbildung 246: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)4-en-6-ol

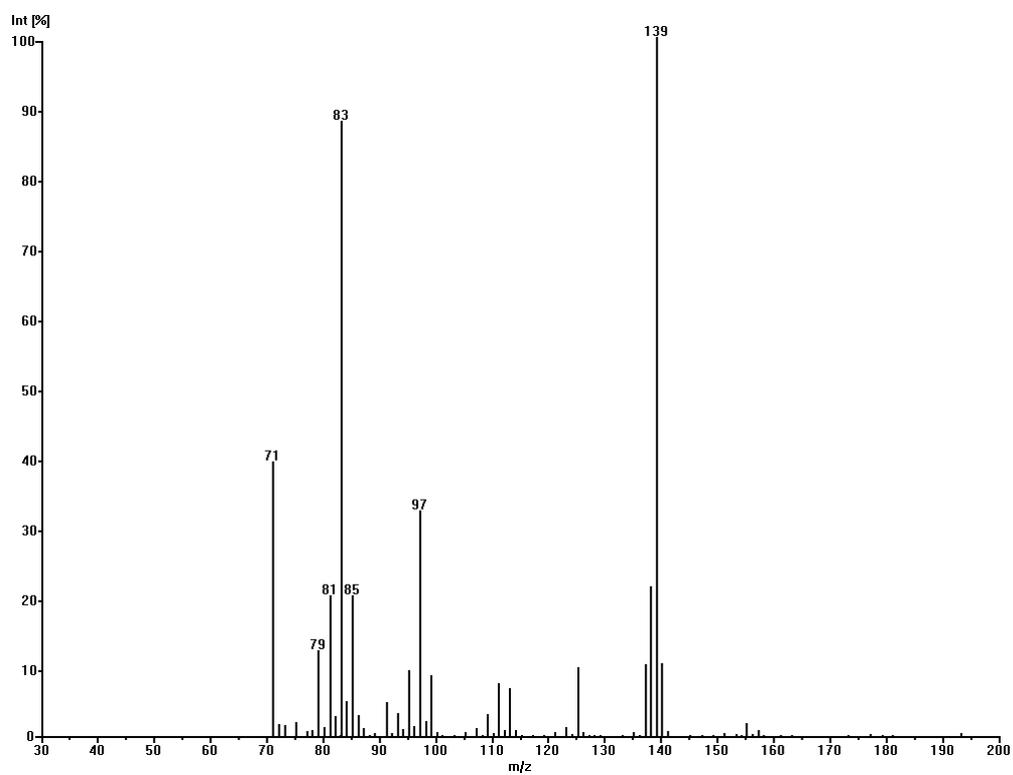


Abbildung 247: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)5-en-7-ol

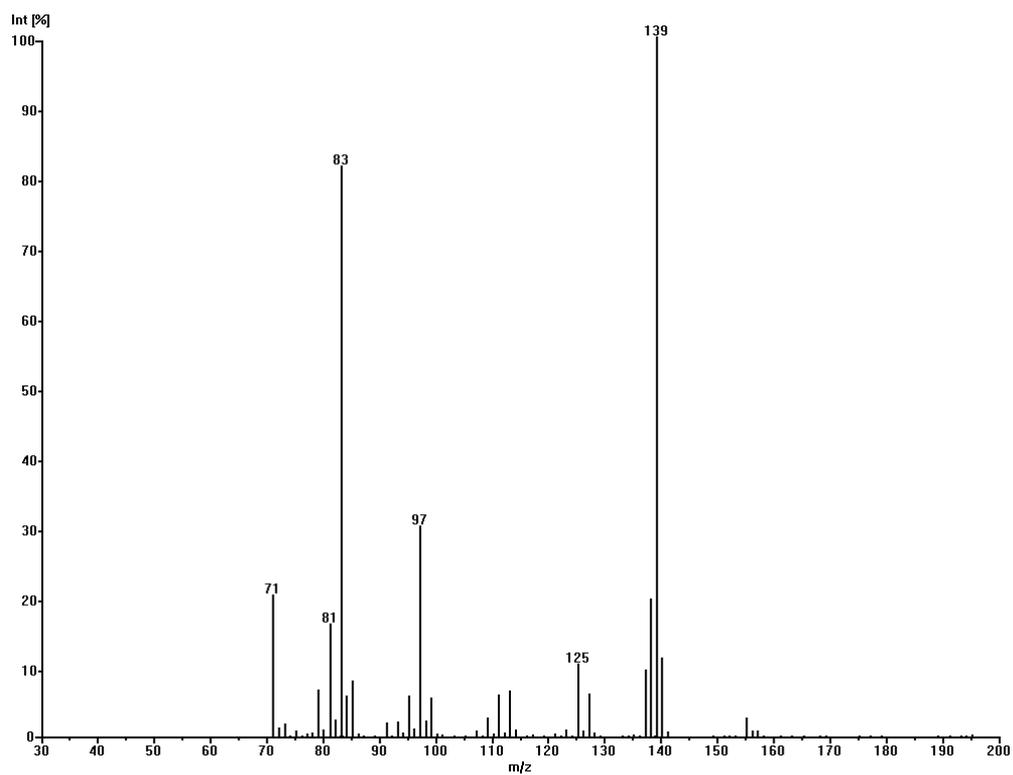


Abbildung 248: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)6-en-8-ol

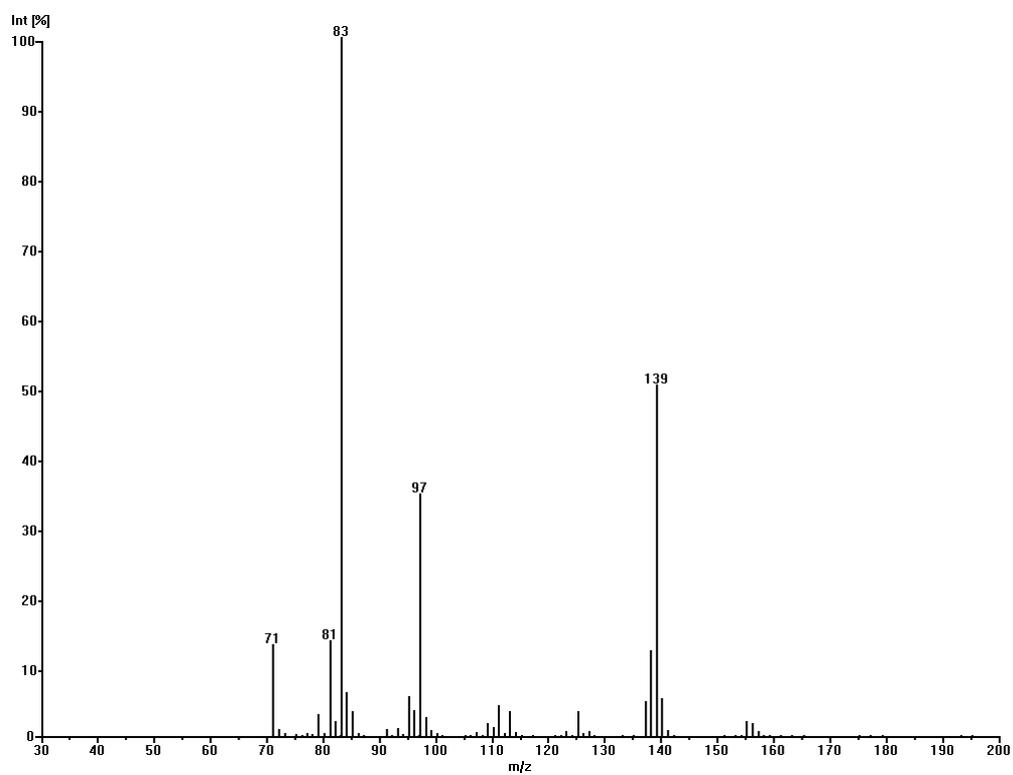


Abbildung 249: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)7-en-9-ol

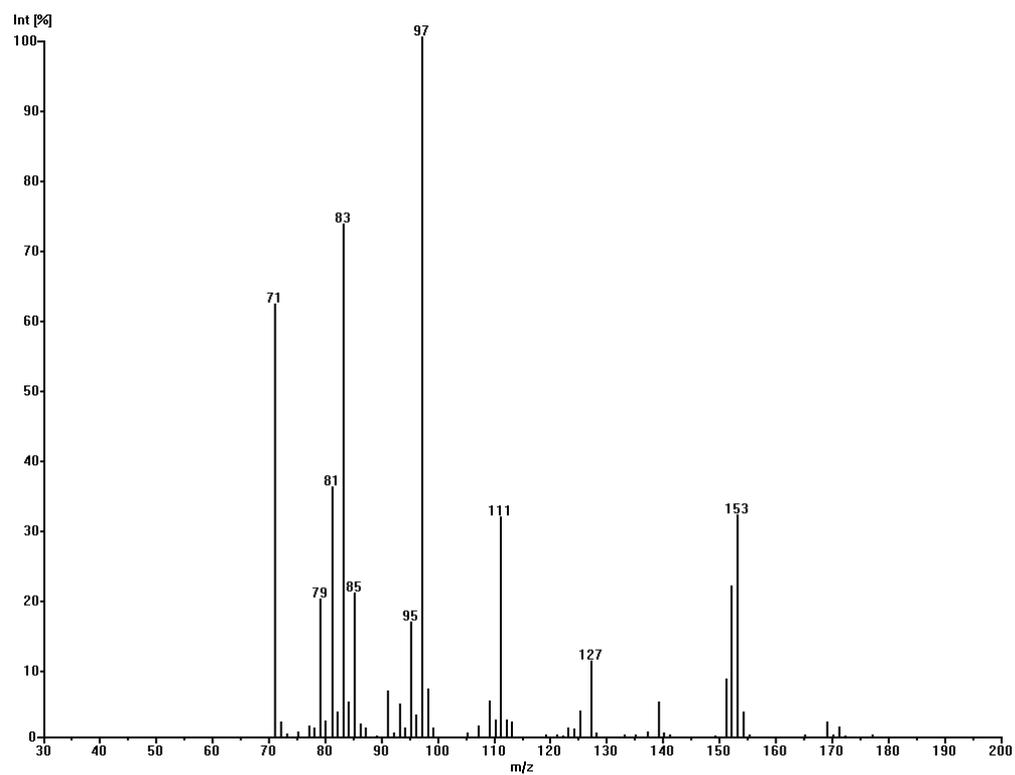


Abbildung 250: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)2-en-4-ol

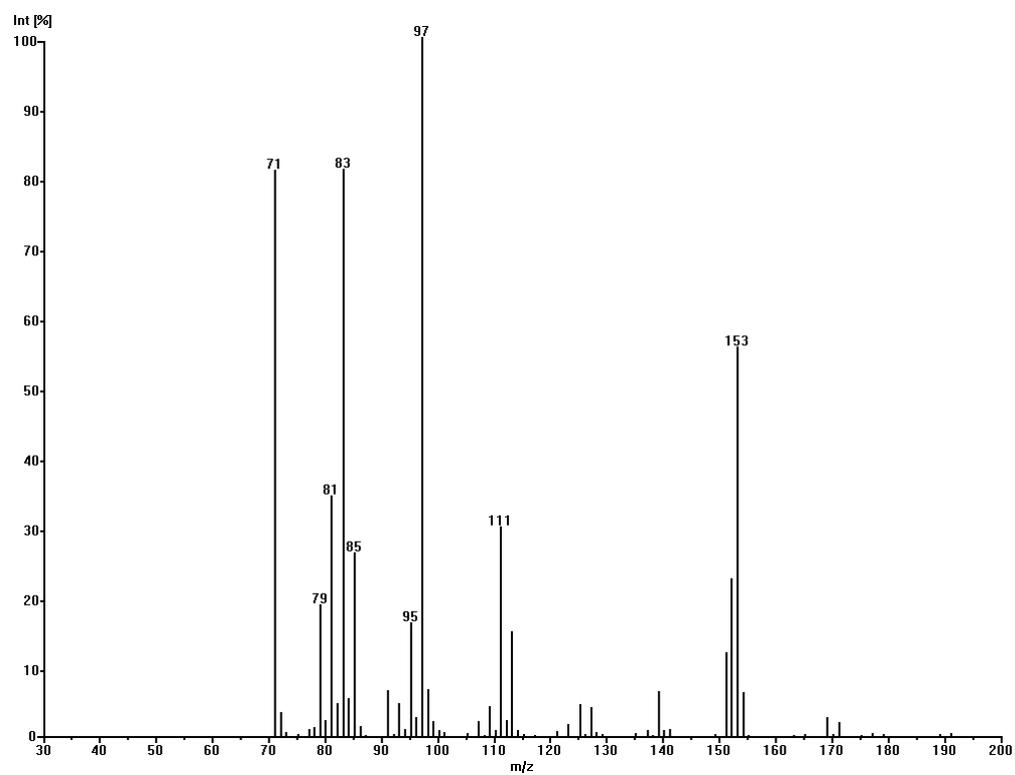


Abbildung 251: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)3-en-5-ol

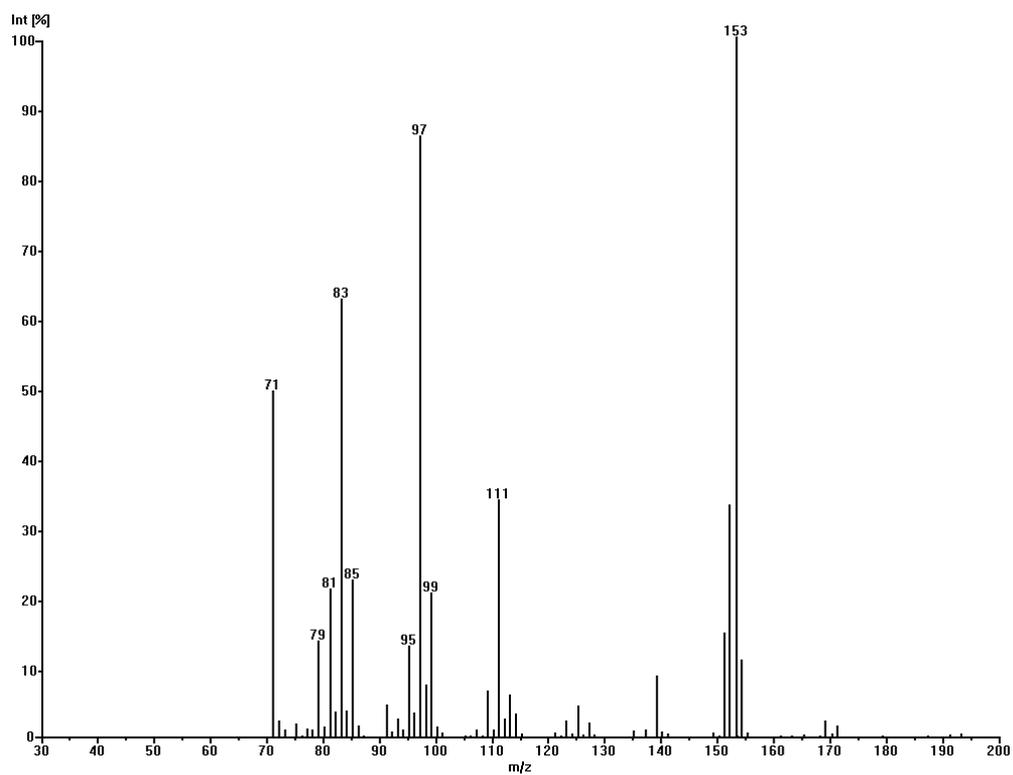


Abbildung 252: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)4-en-6-ol

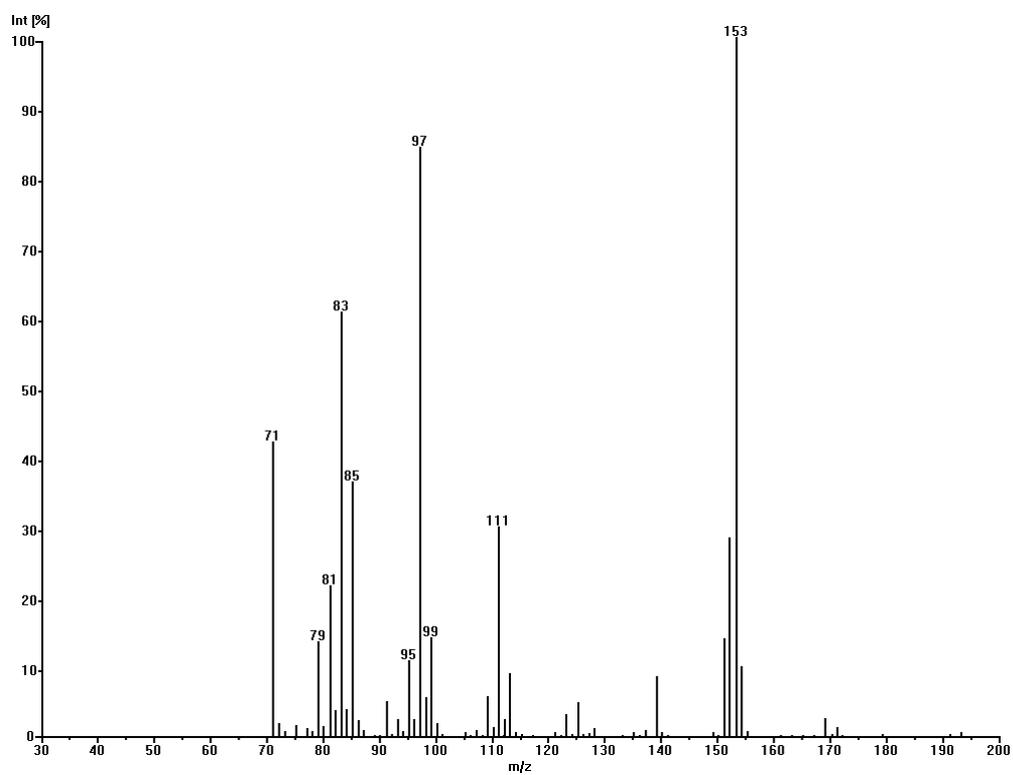


Abbildung 253: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)5-en-7-ol

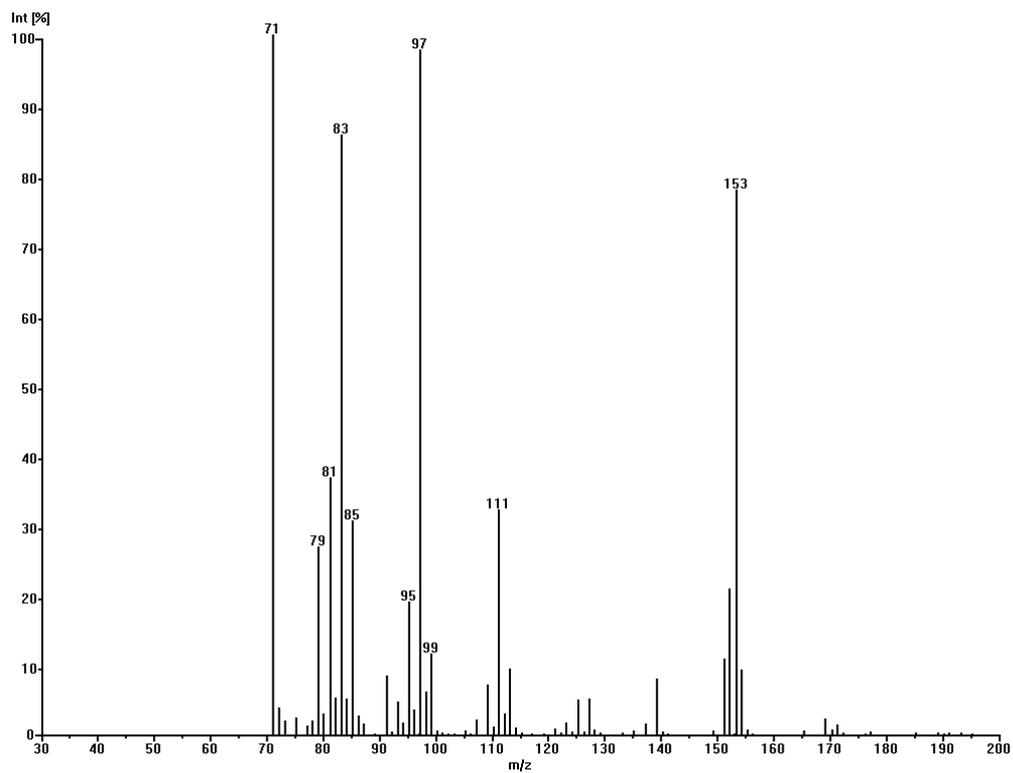


Abbildung 254: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)6-en-8-ol

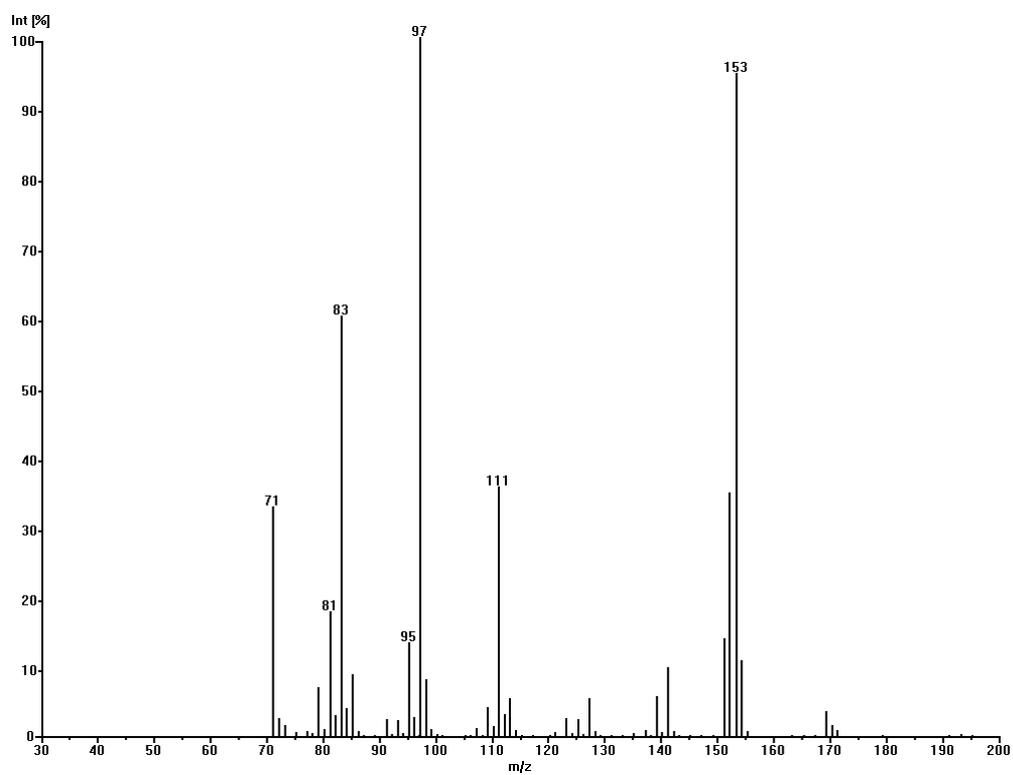


Abbildung 255: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)7-en-9-ol

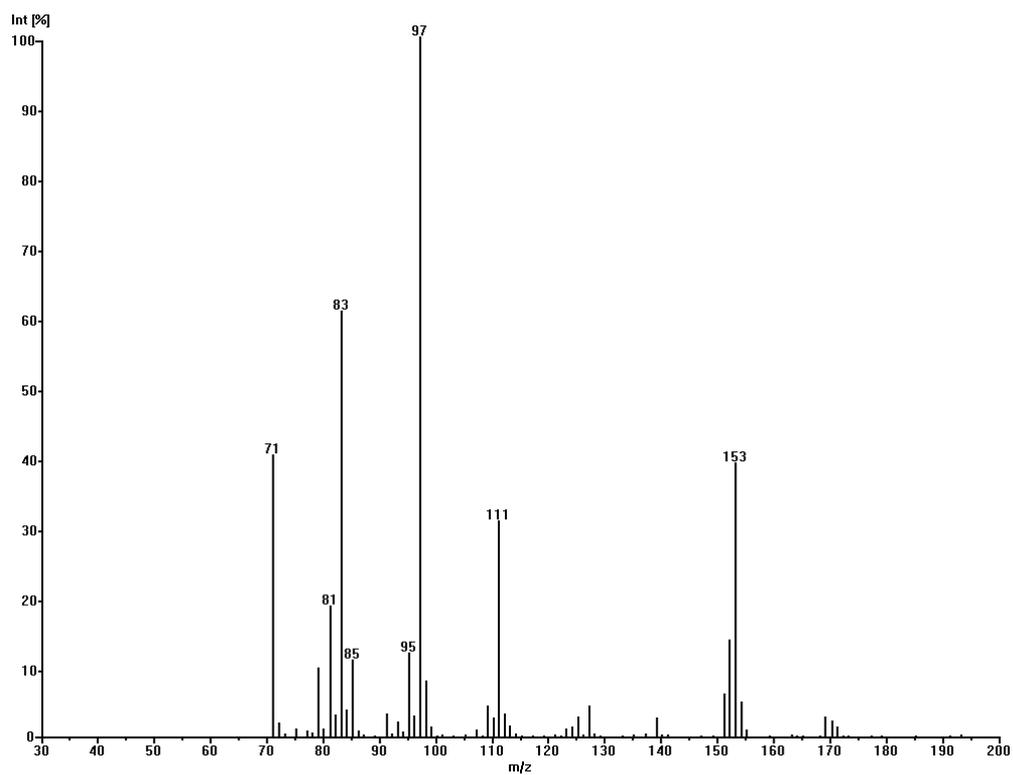


Abbildung 256: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)8-en-10-ol

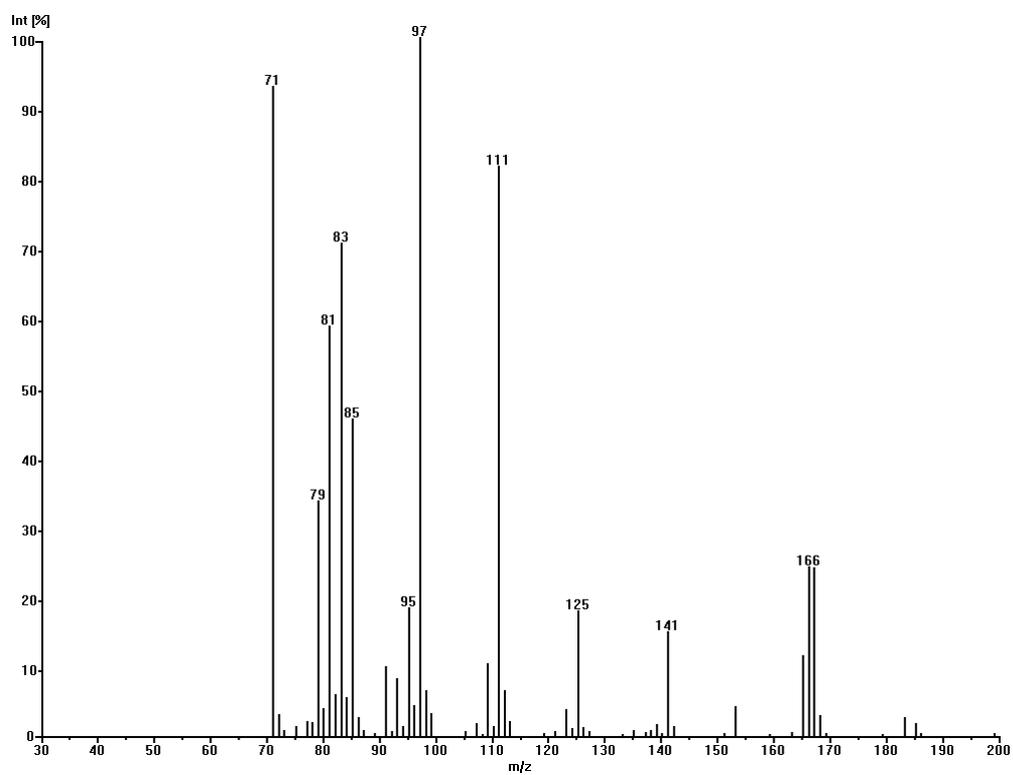


Abbildung 257: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)2-en-4-ol

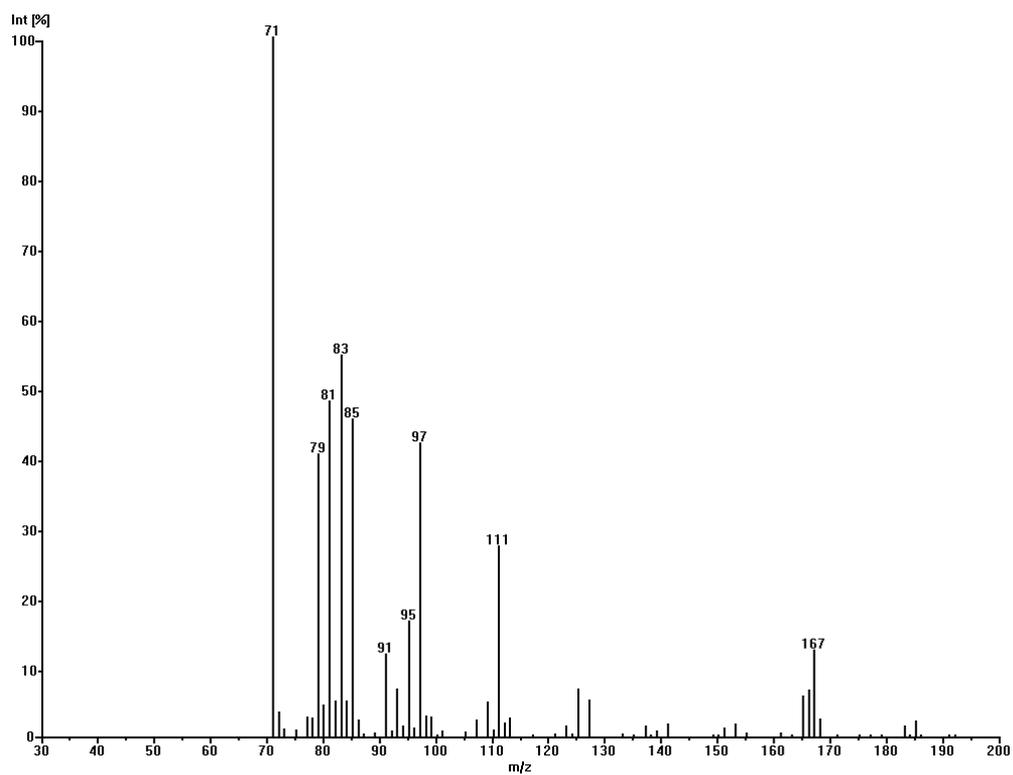


Abbildung 258: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)3-en-5-ol

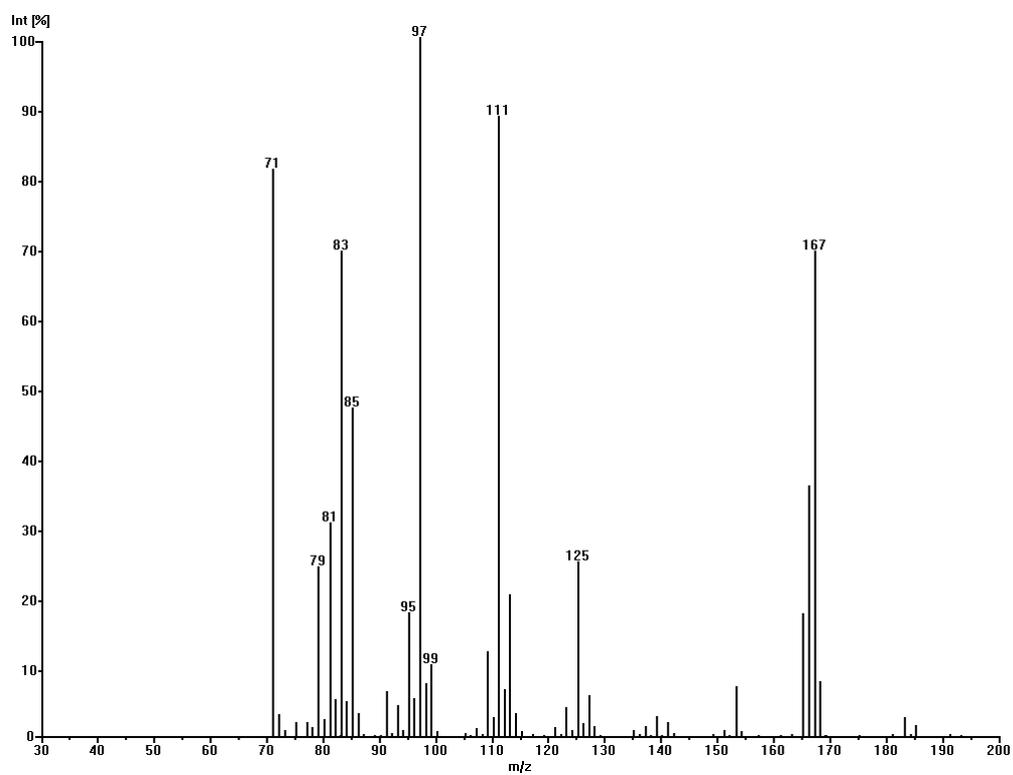


Abbildung 259: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)4-en-6-ol

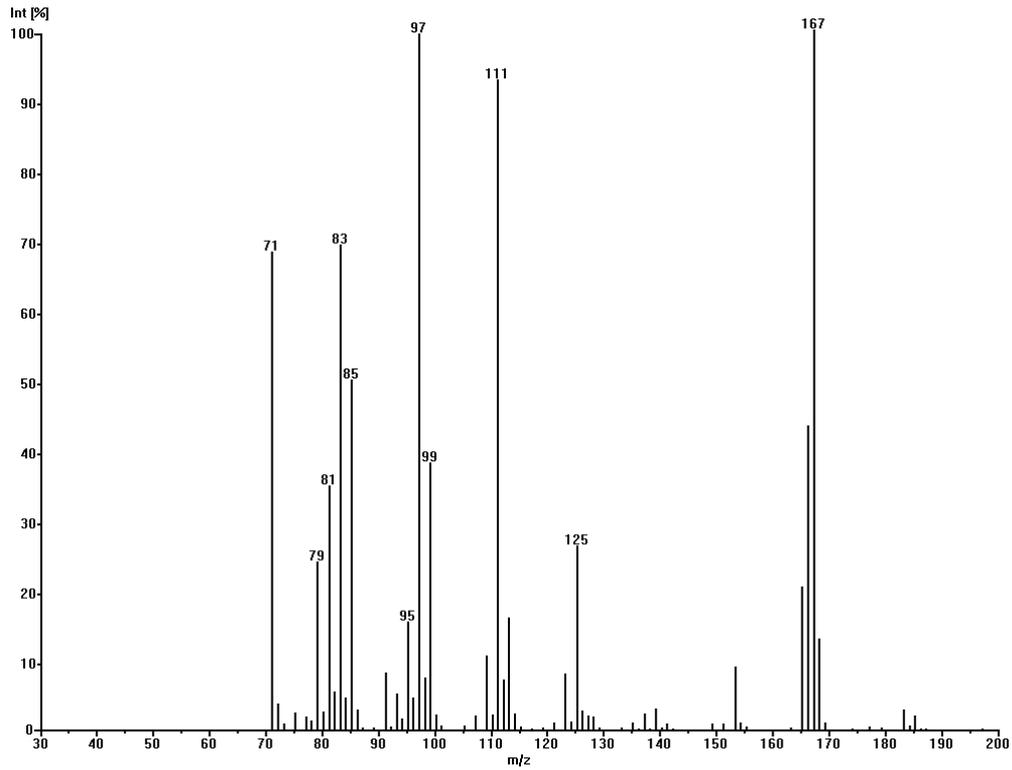


Abbildung 260: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)5-en-7-ol

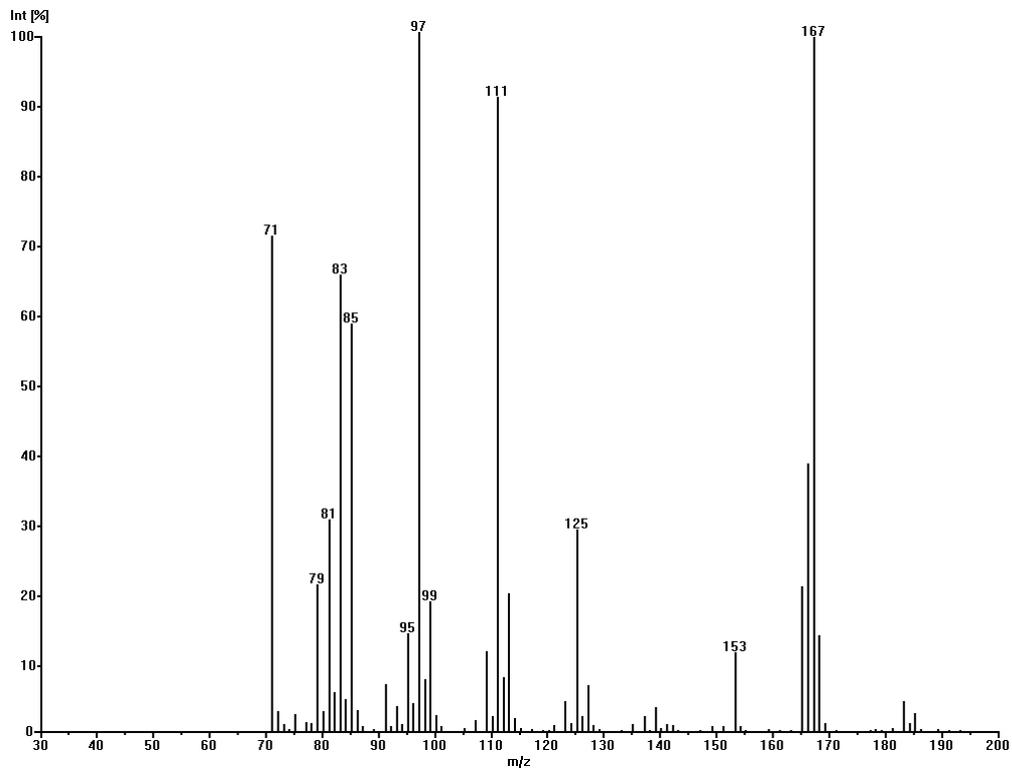


Abbildung 261: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)6-en-8-ol

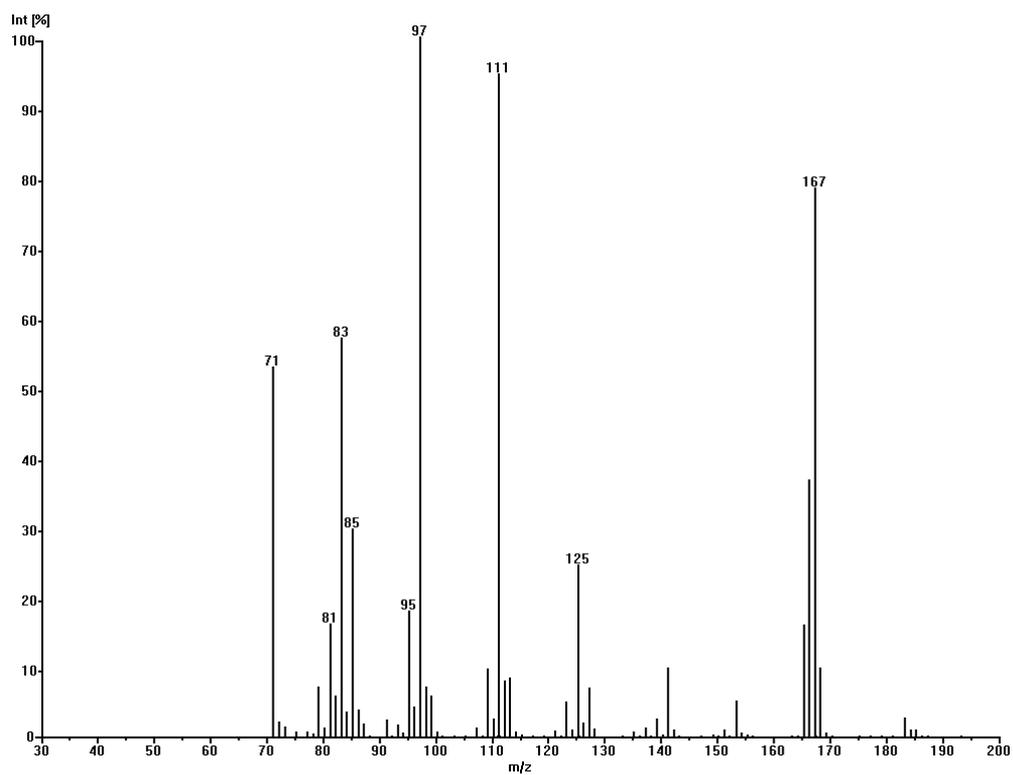


Abbildung 262: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)7-en-9-ol

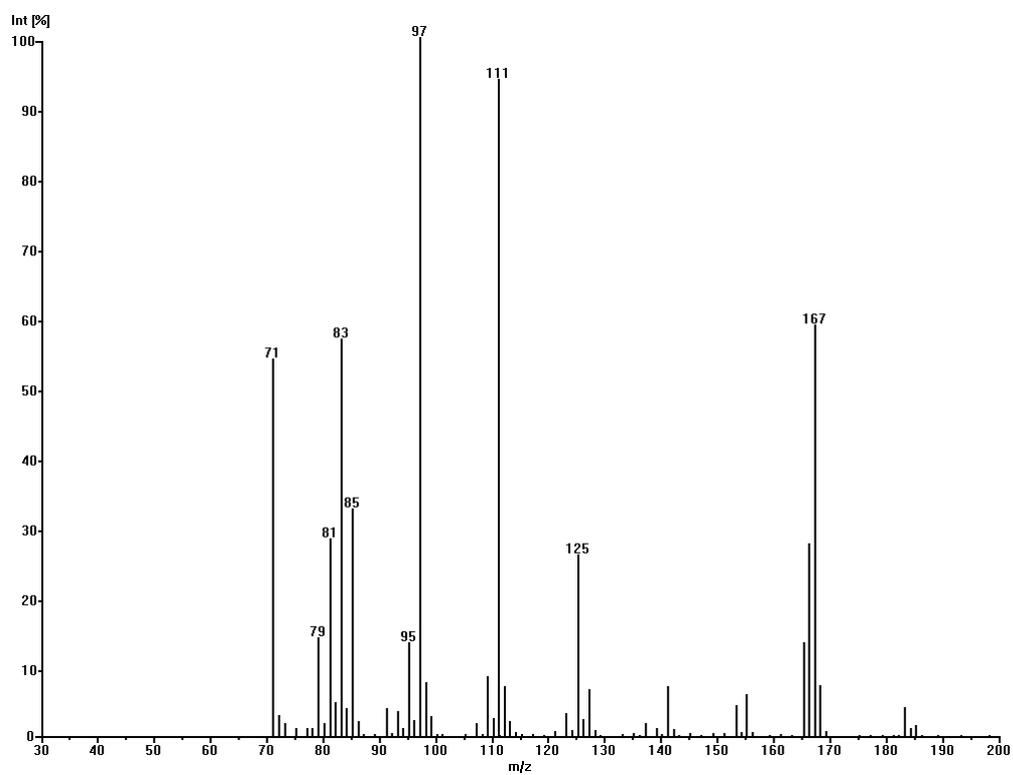


Abbildung 263: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)8-en-10-ol

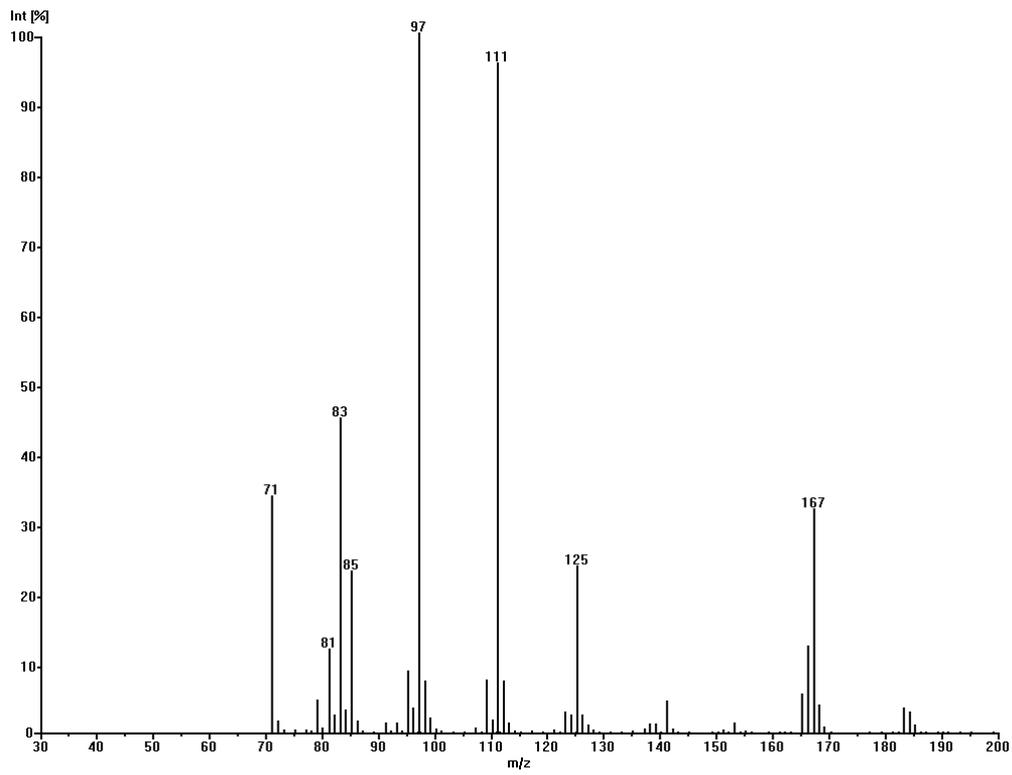


Abbildung 264: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)9-en-11-ol

5.5.2 (CI)-Massenspektren der unverzweigten homologen (E)-Allylketone

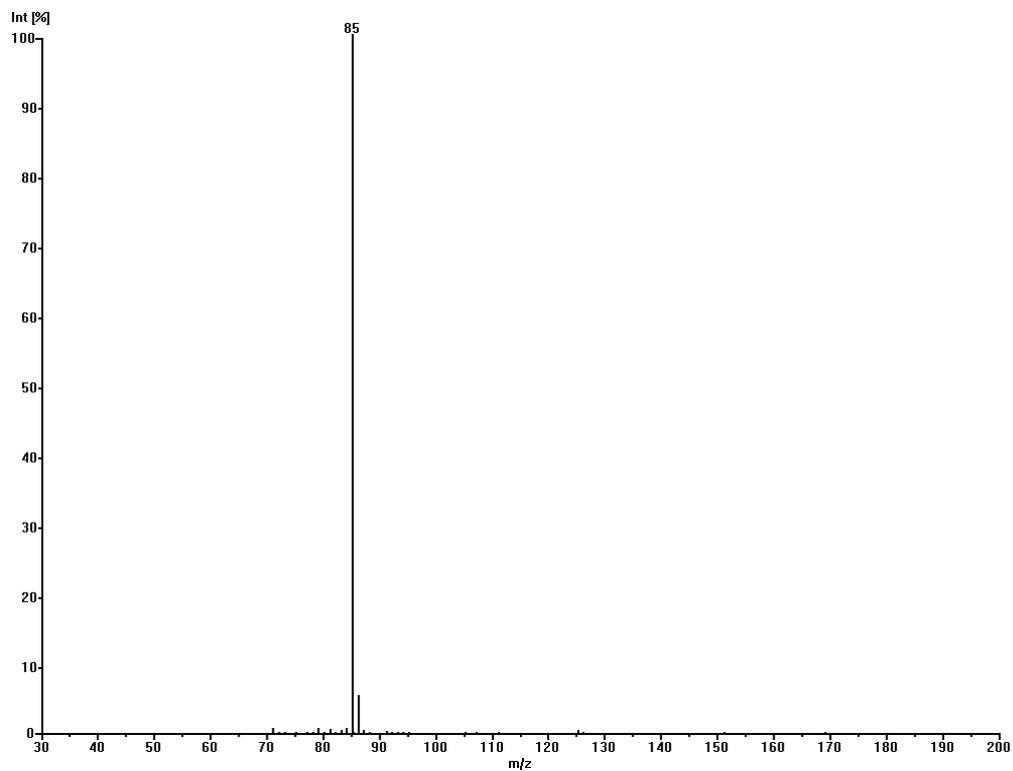


Abbildung 265: MS(CI)-Spektrum von Pent-(E)2-en-4-on

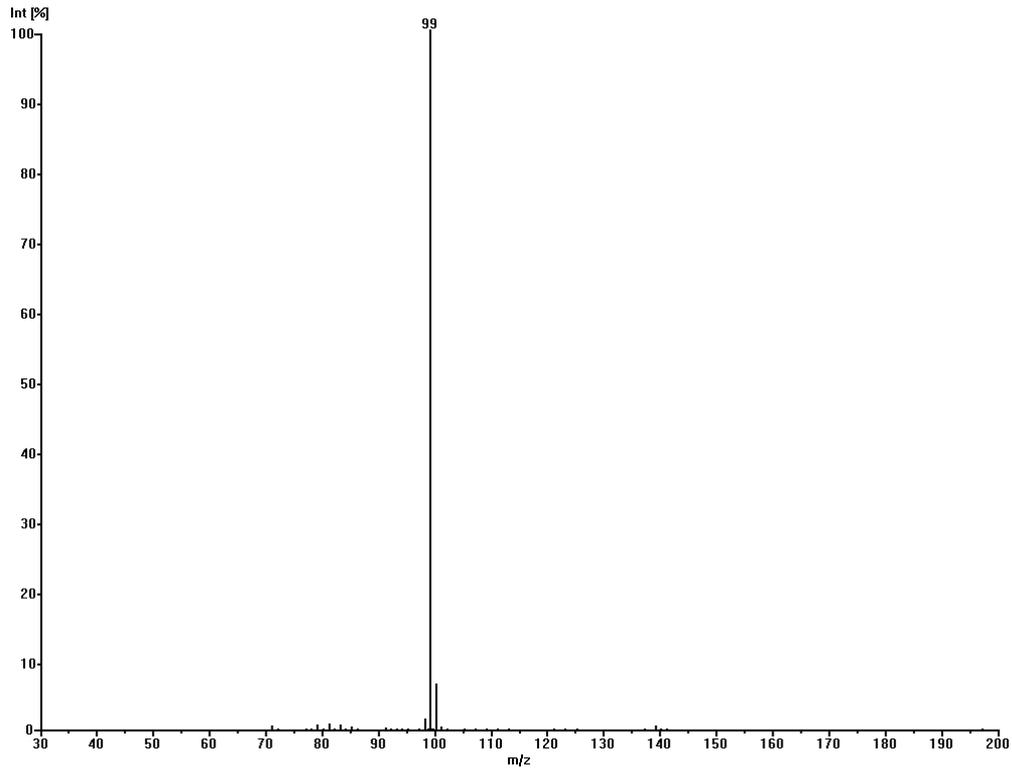


Abbildung 266: MS(CI)-Spektrum von Hex-(E)2-en-4-on

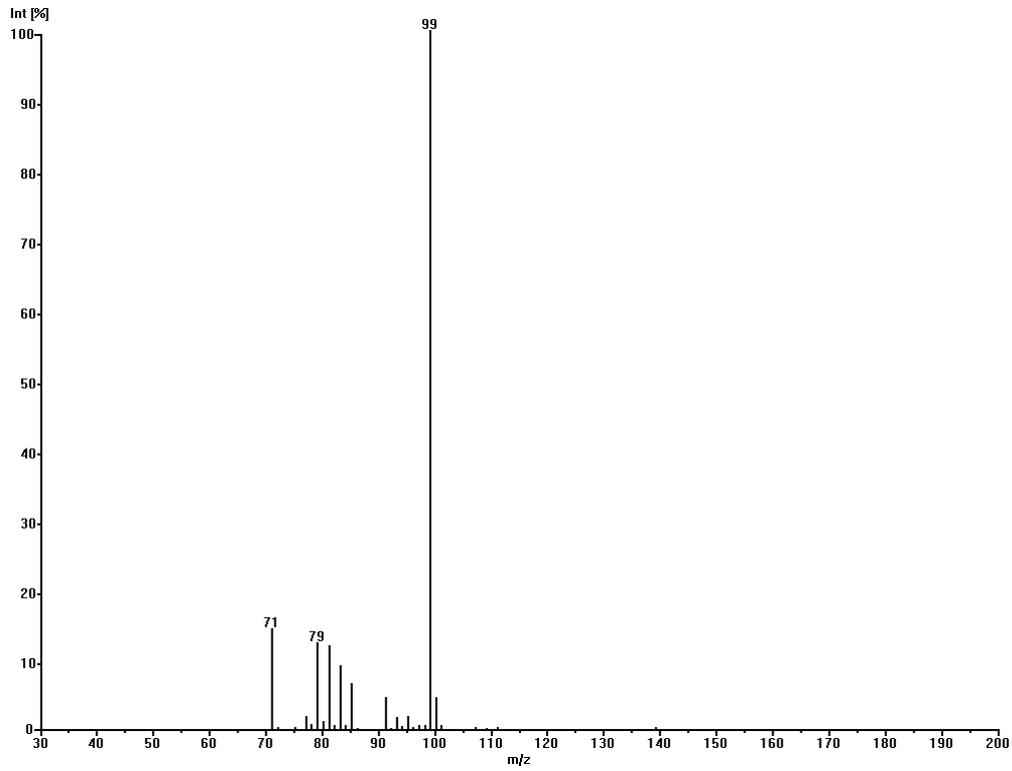


Abbildung 267: MS(CI)-Spektrum von Hex-(E)3-en-5-on

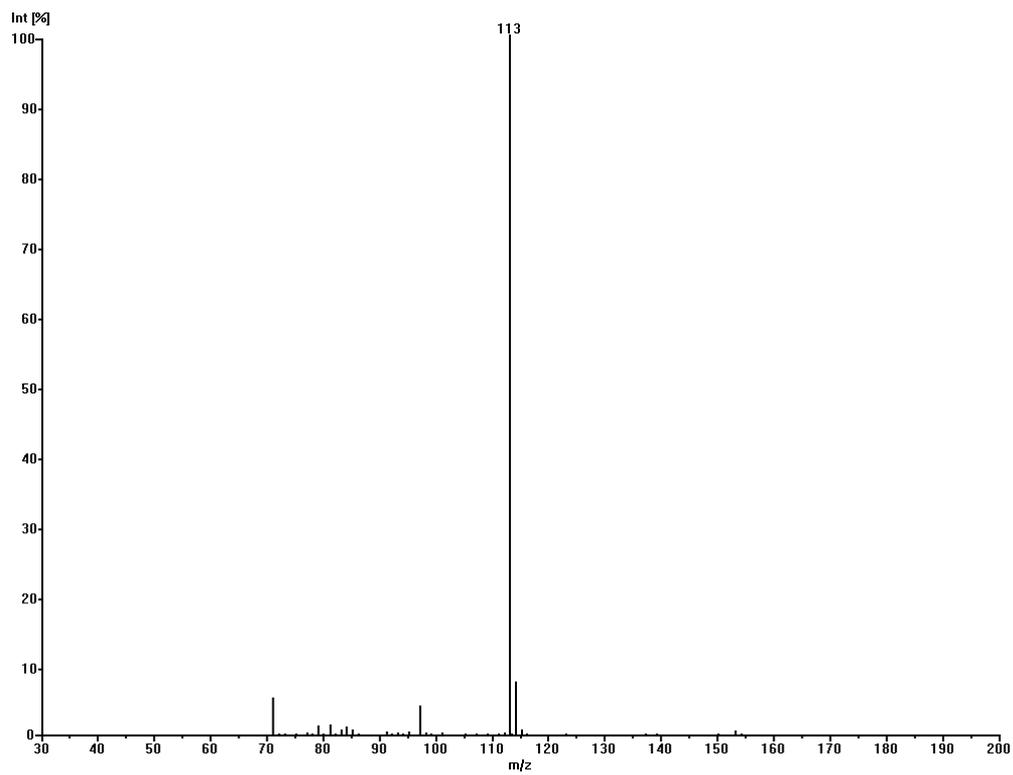


Abbildung 268: MS(CI)-Spektrum von Hept-(E)2-en-4-on

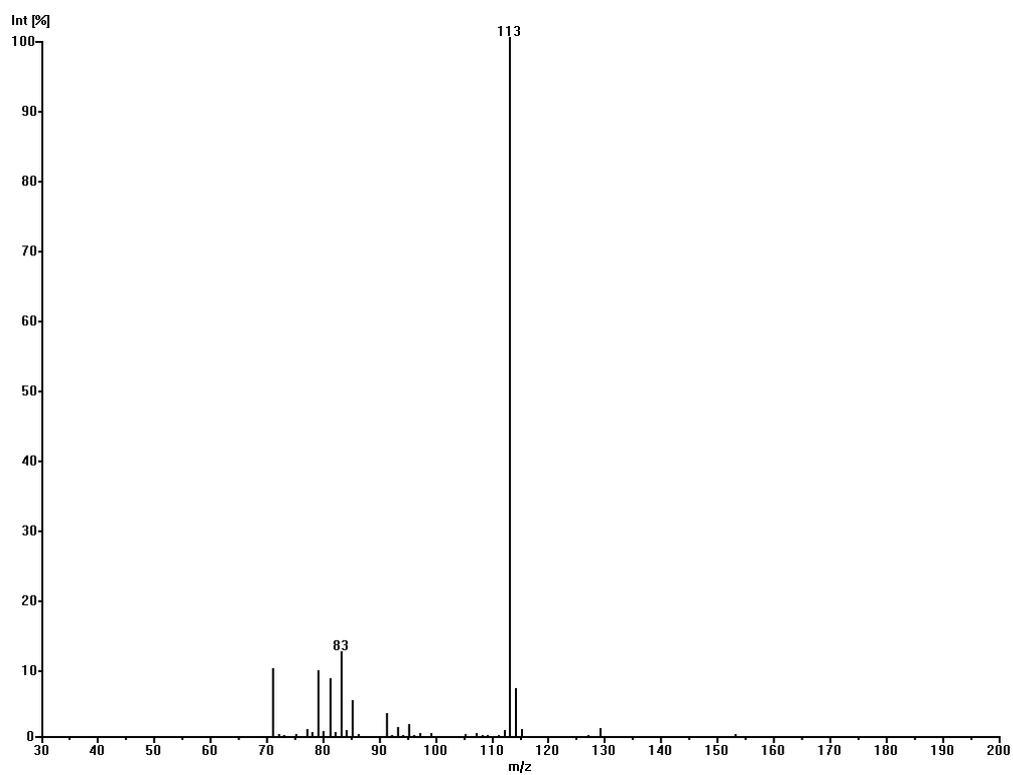


Abbildung 269: MS(CI)-Spektrum von Hept-(E)3-en-5-on

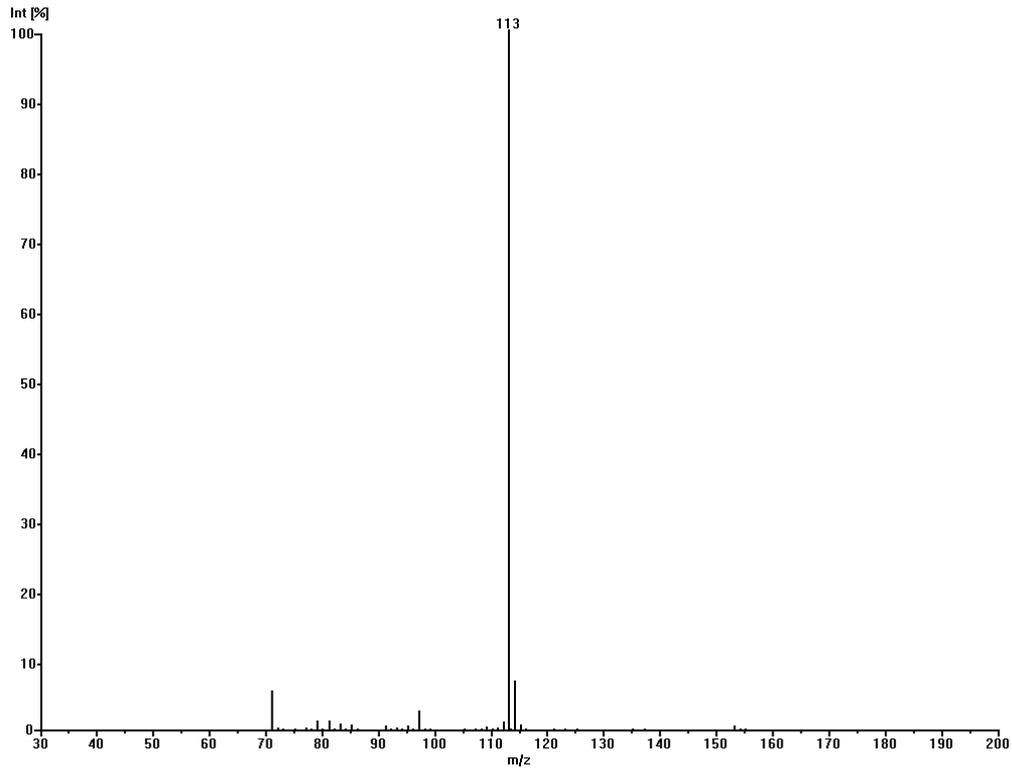


Abbildung 270: MS(CI)-Spektrum von Hept-(E)4-en-6-on

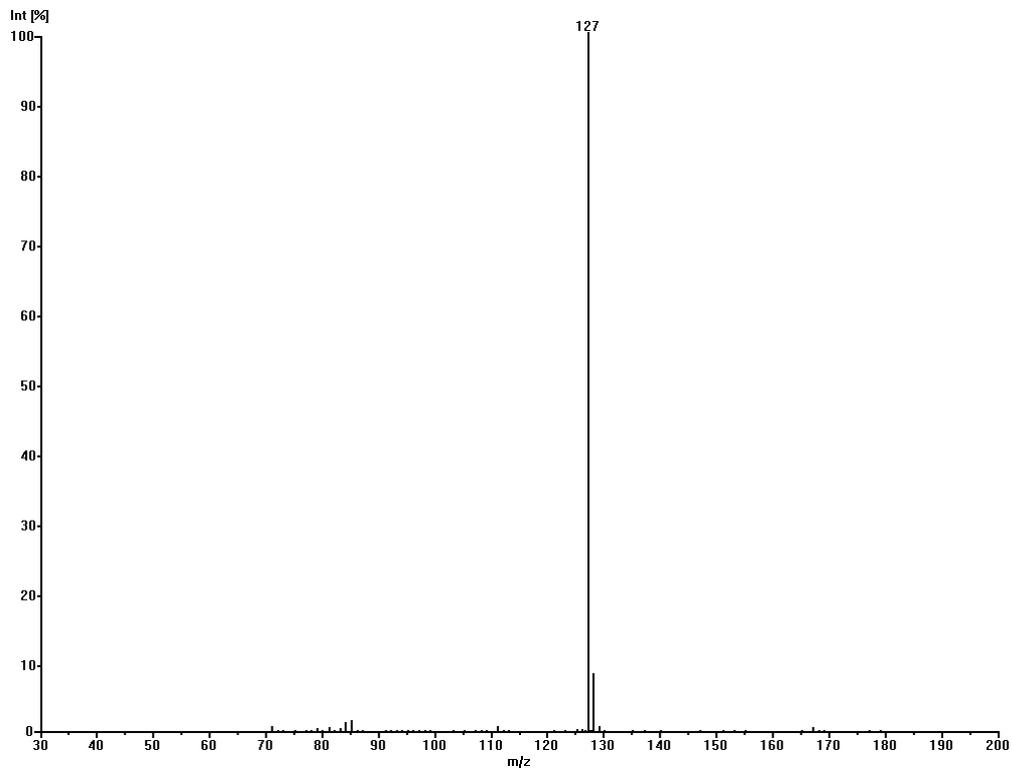


Abbildung 271: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)2-en-4-on

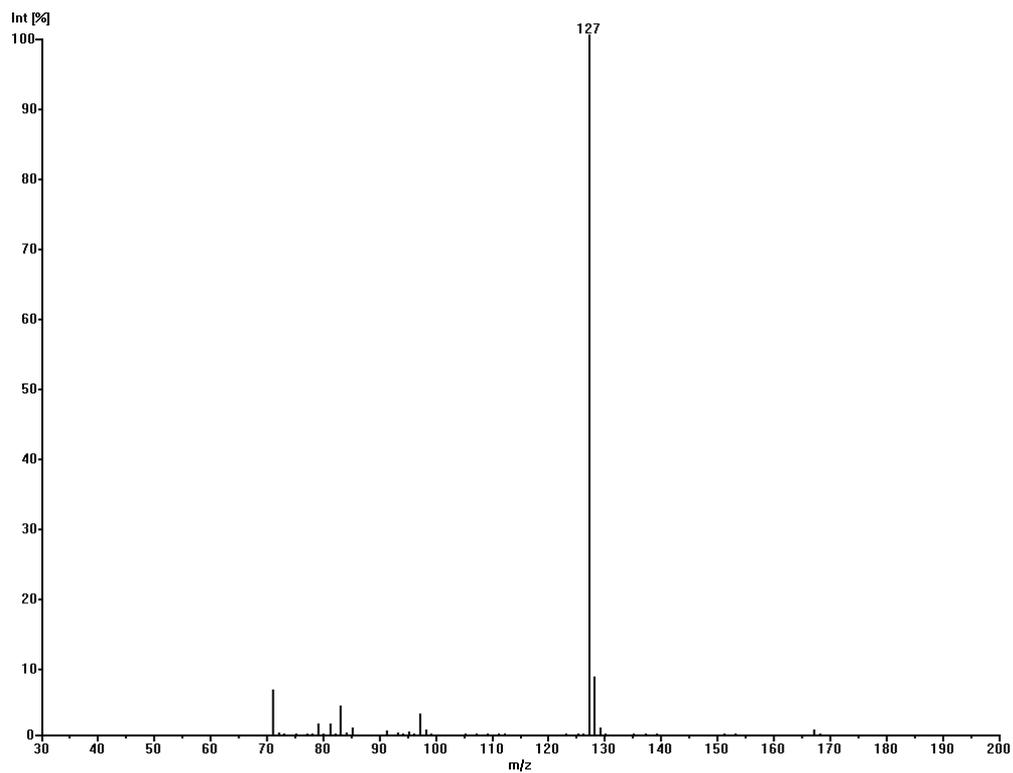


Abbildung 272: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)3-en-5-on

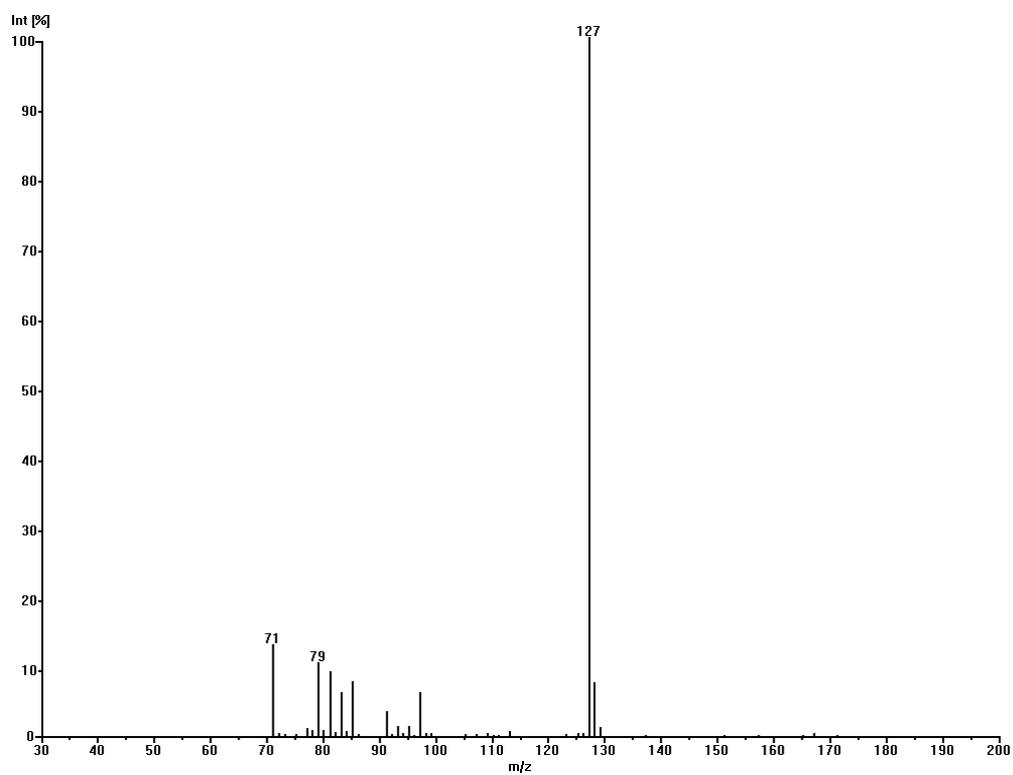


Abbildung 273: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)4-en-6-on

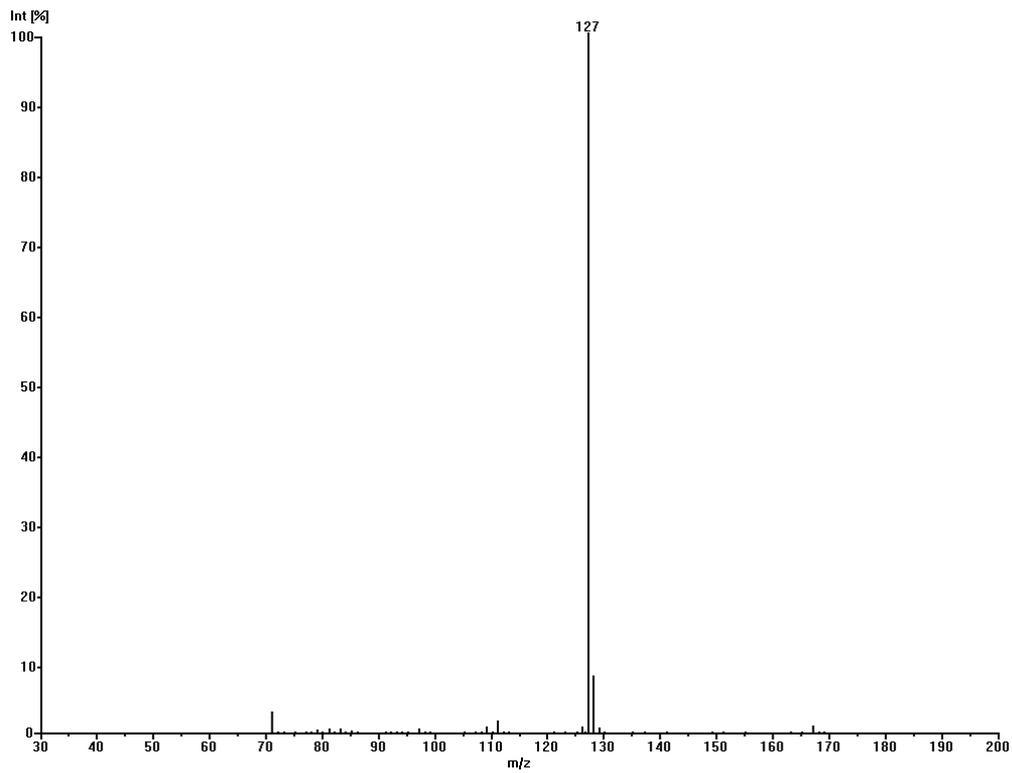


Abbildung 274: MS(CI)-Spektrum von Oct-(E)5-en-7-on

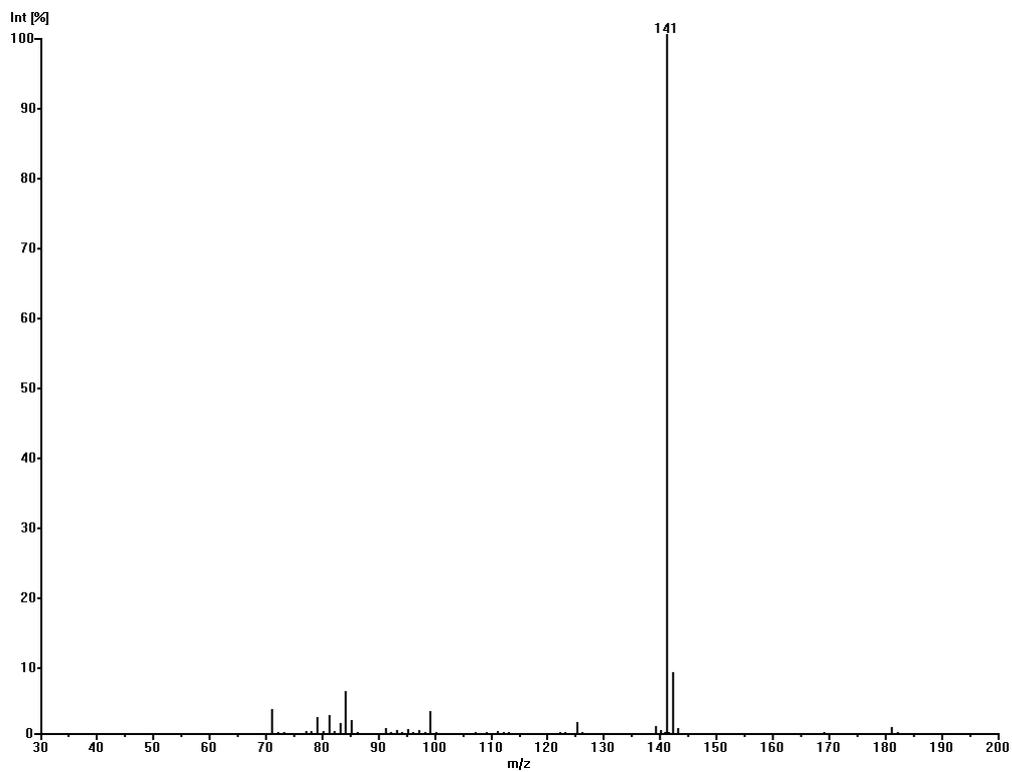


Abbildung 275: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)2-en-4-on

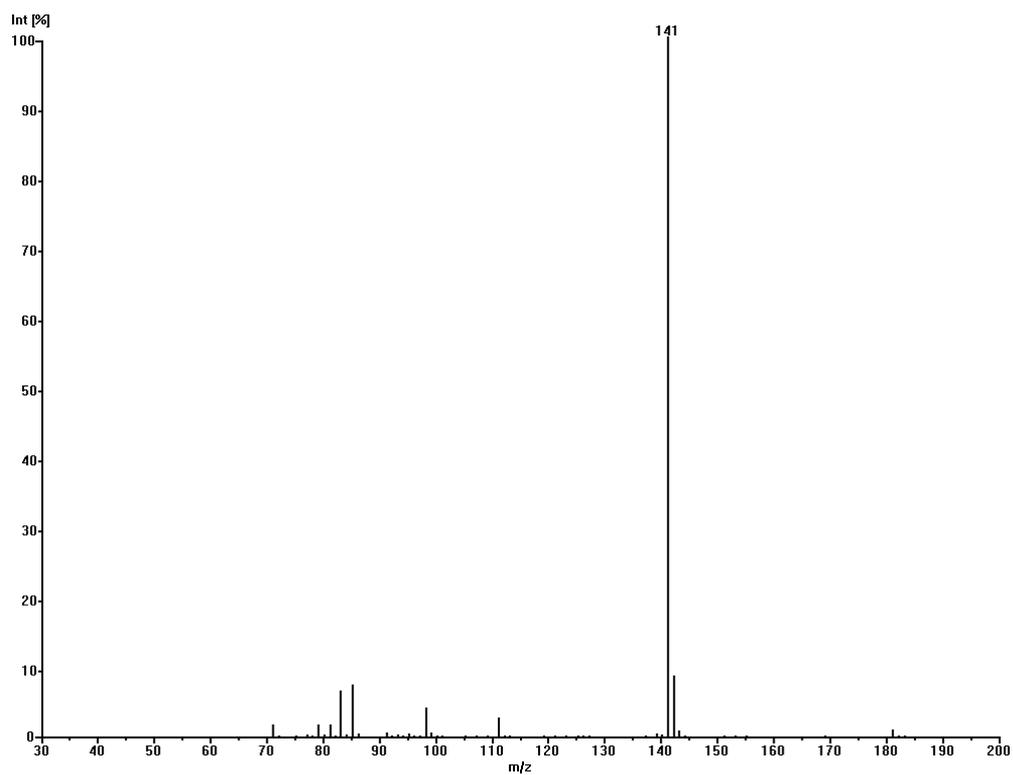


Abbildung 276: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)3-en-5-on

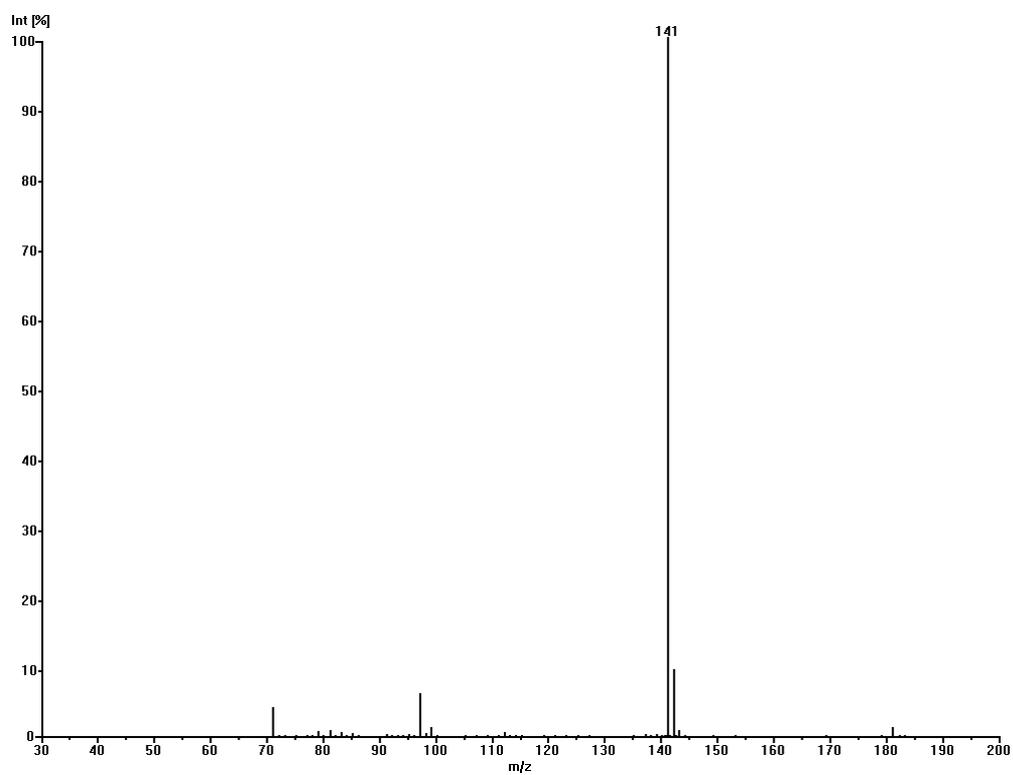


Abbildung 277: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)4-en-6-on

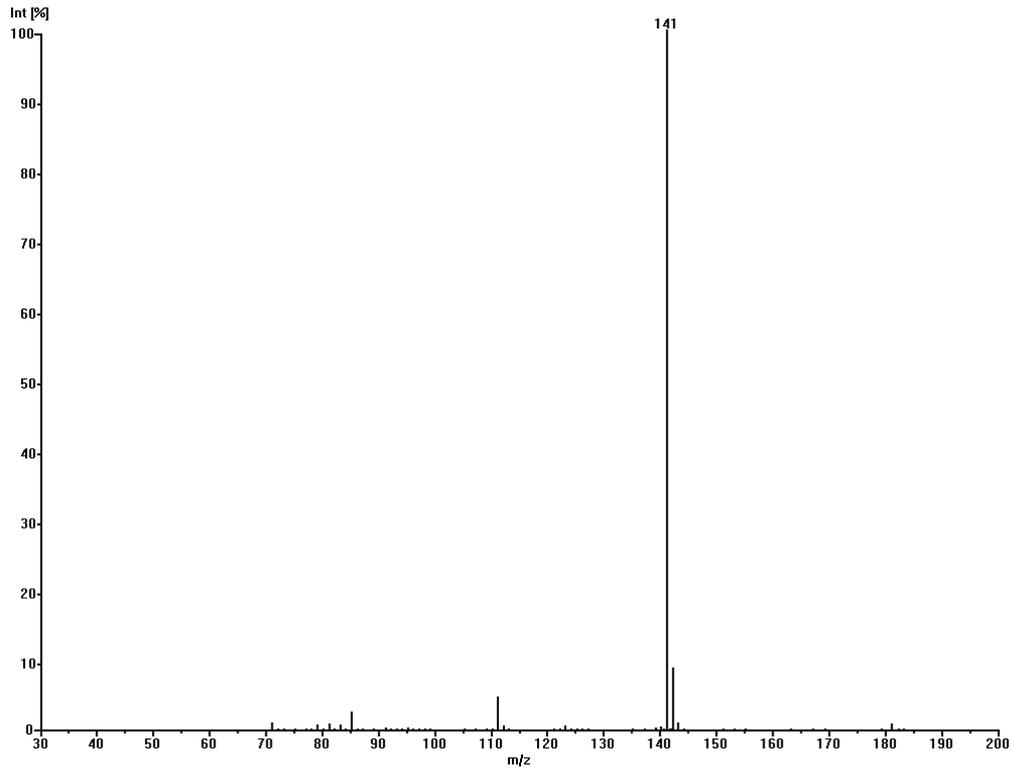


Abbildung 278: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)5-en-7-on

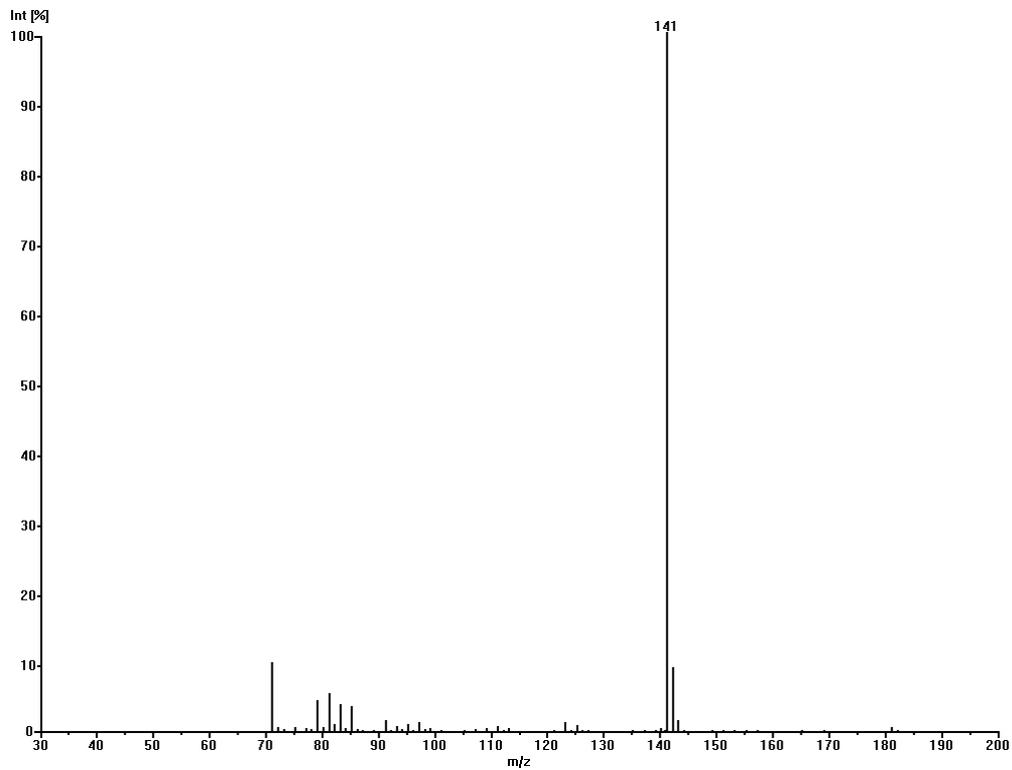


Abbildung 279: MS(CI)-Spektrum von Non-(E)6-en-8-on

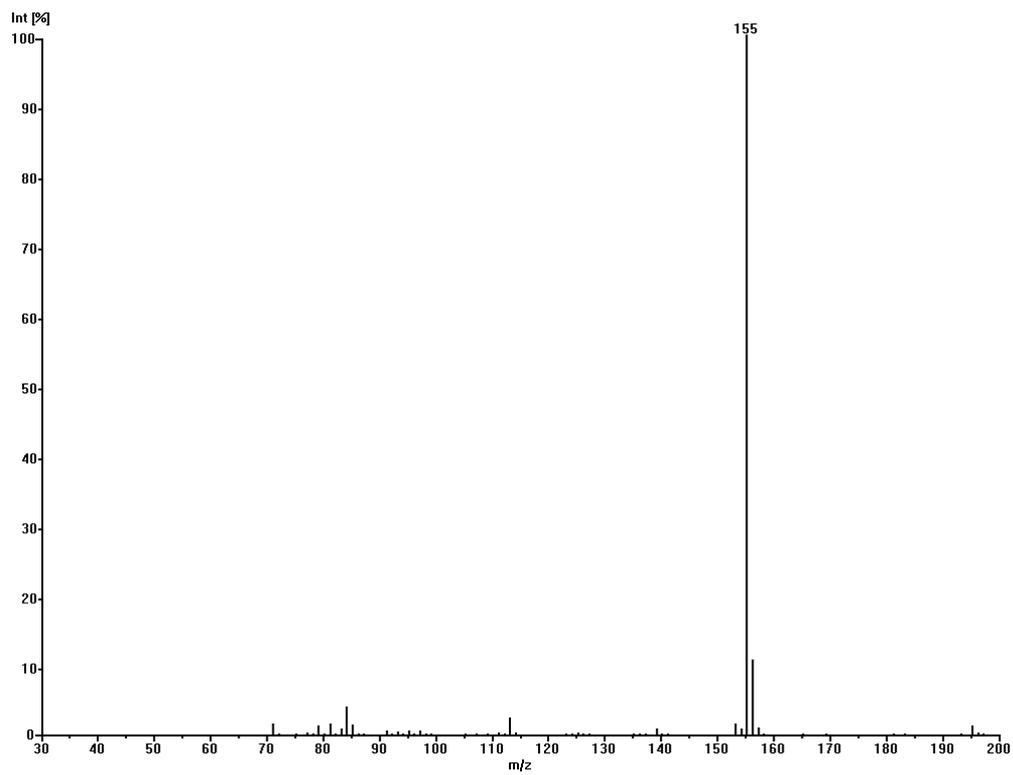


Abbildung 280: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)2-en-4-on

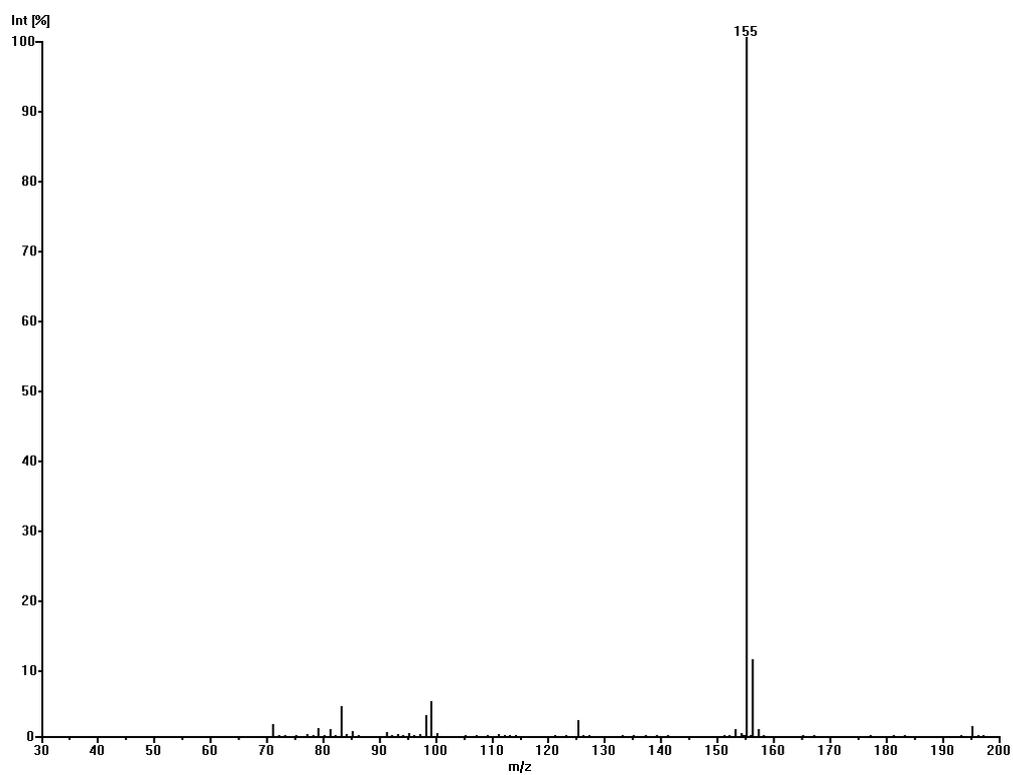


Abbildung 281: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)3-en-5-on

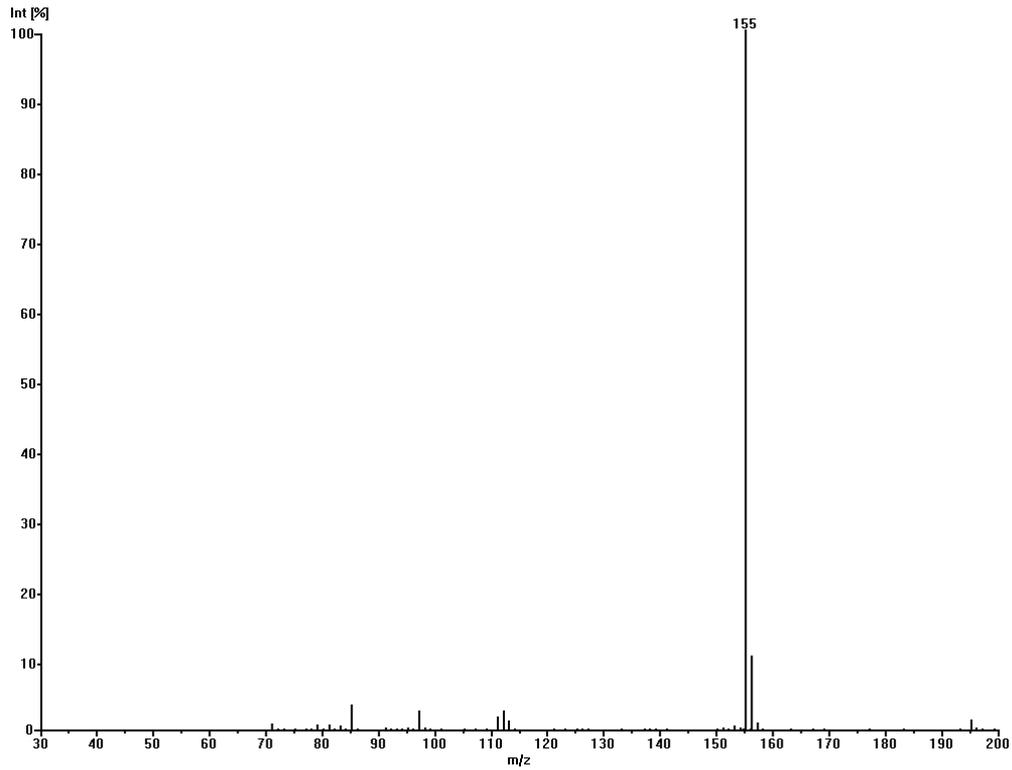


Abbildung 282: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)4-en-6-on

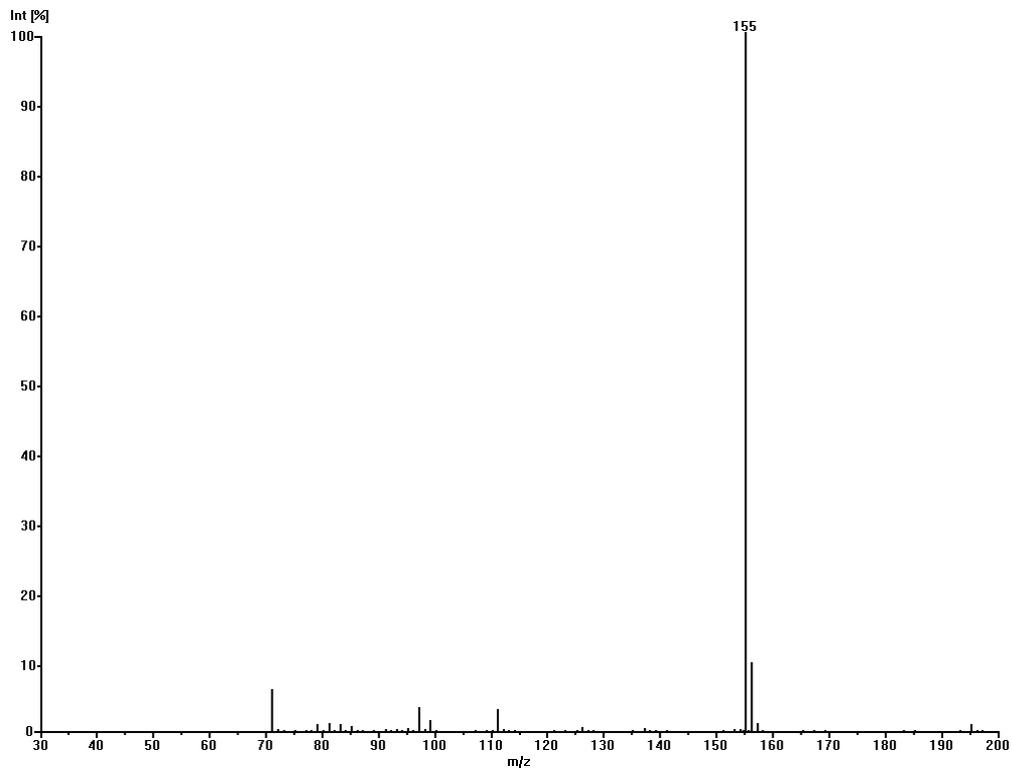


Abbildung 283: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)5-en-7-on

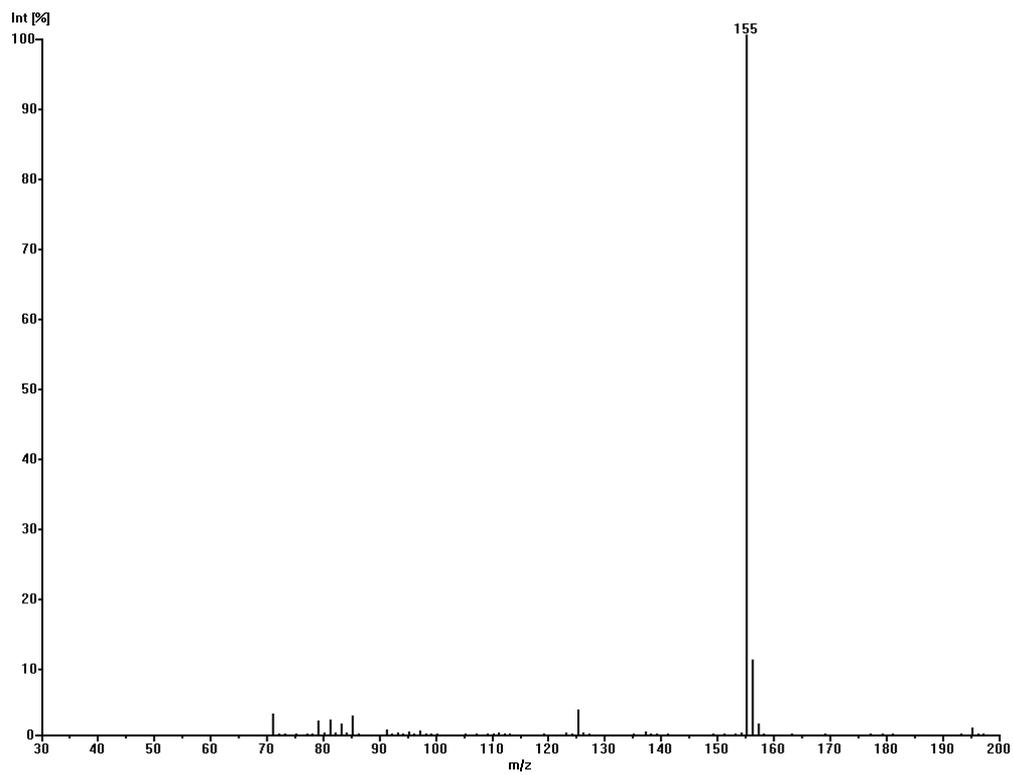


Abbildung 284: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)6-en-8-on

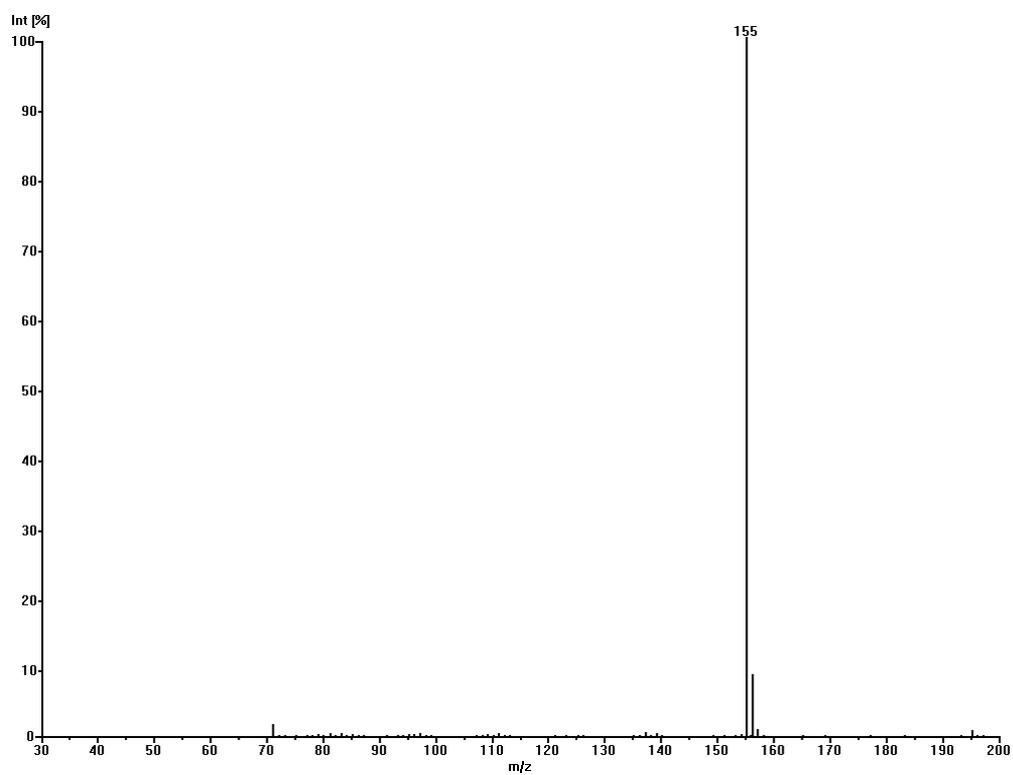


Abbildung 285: MS(CI)-Spektrum von Dec-(E)7-en-9-on

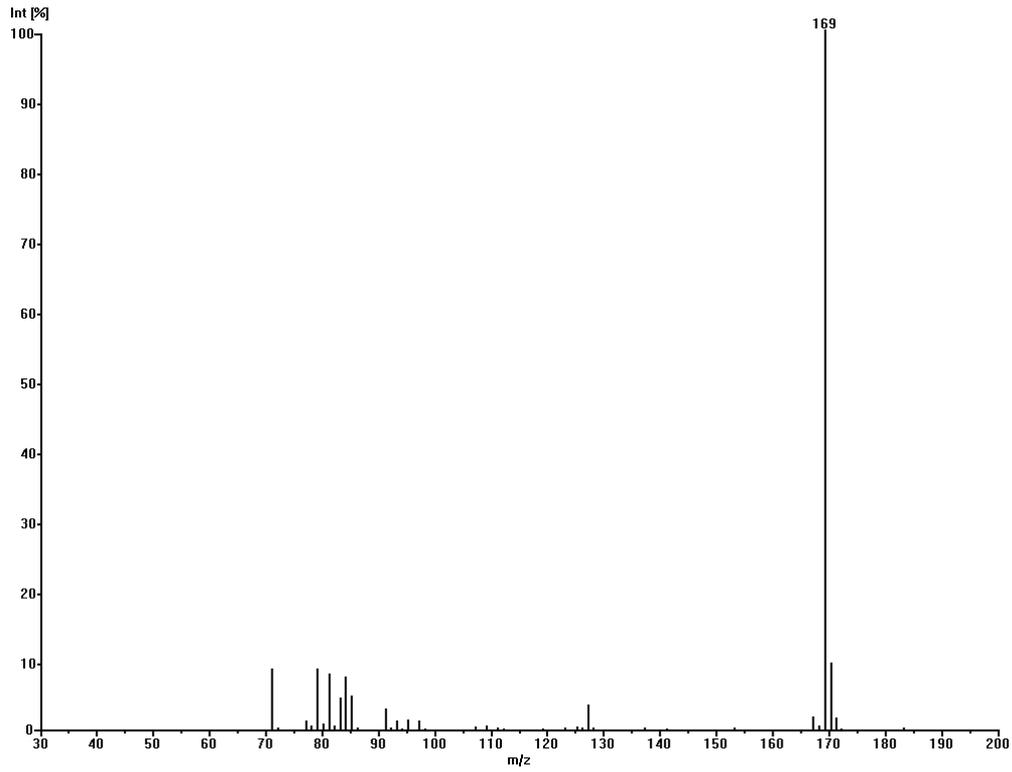


Abbildung 286: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)2-en-4-on

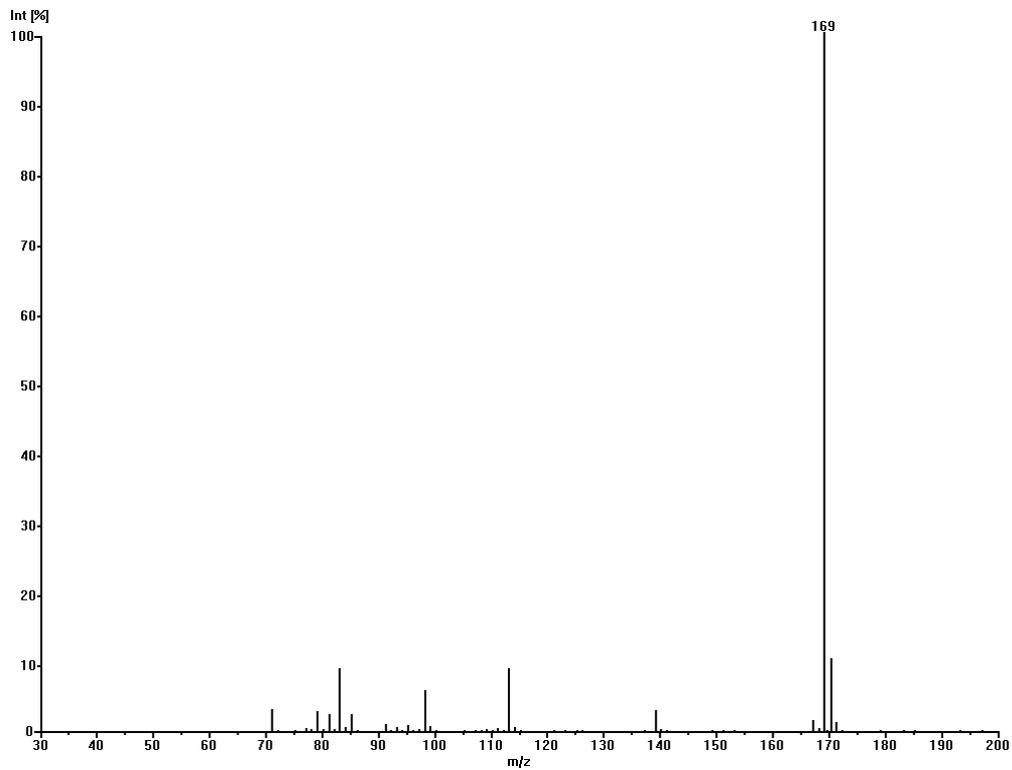


Abbildung 287: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)3-en-5-on

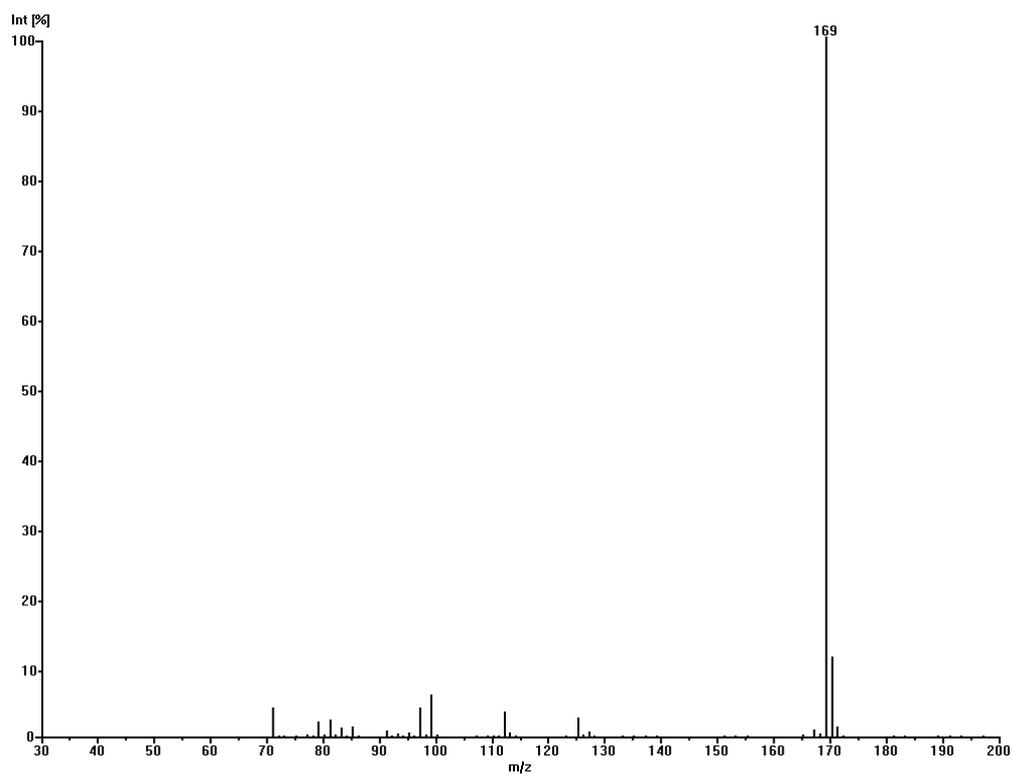


Abbildung 288: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)4-en-6-on

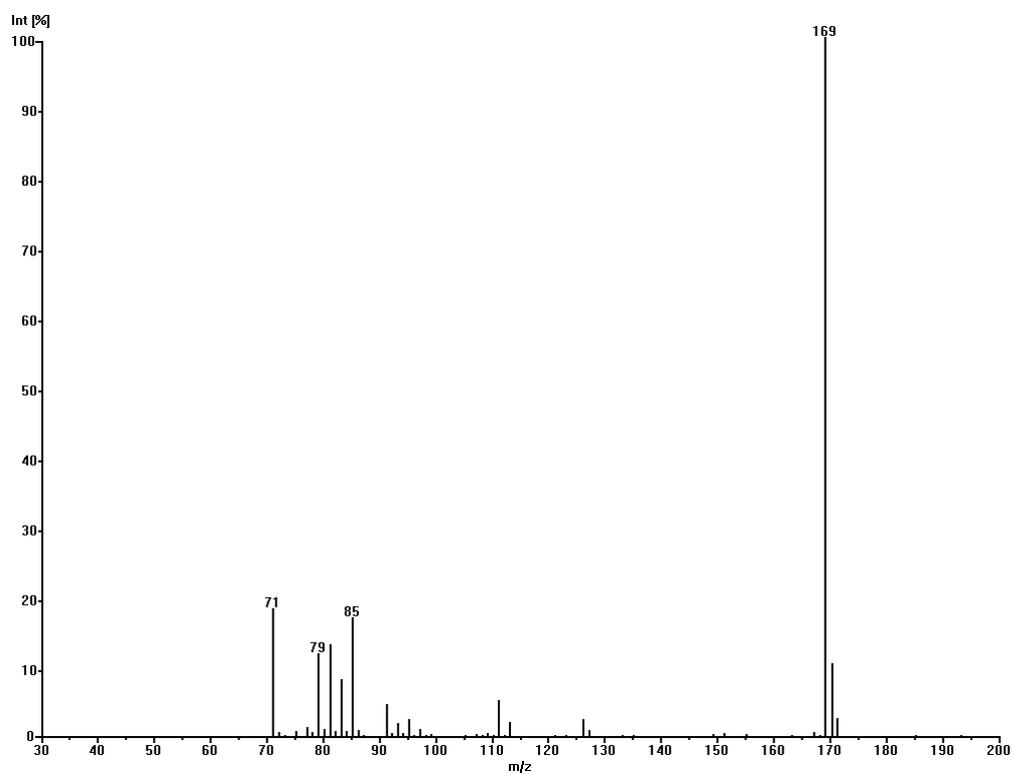


Abbildung 289: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)5-en-7-on

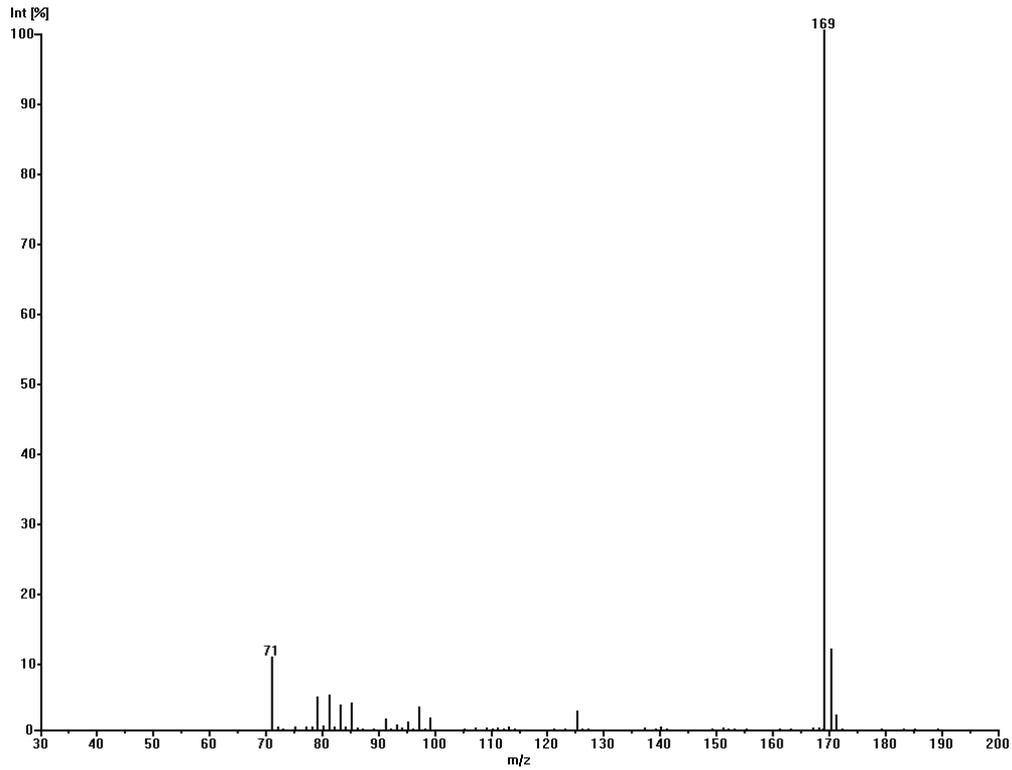


Abbildung 290: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)6-en-8-on

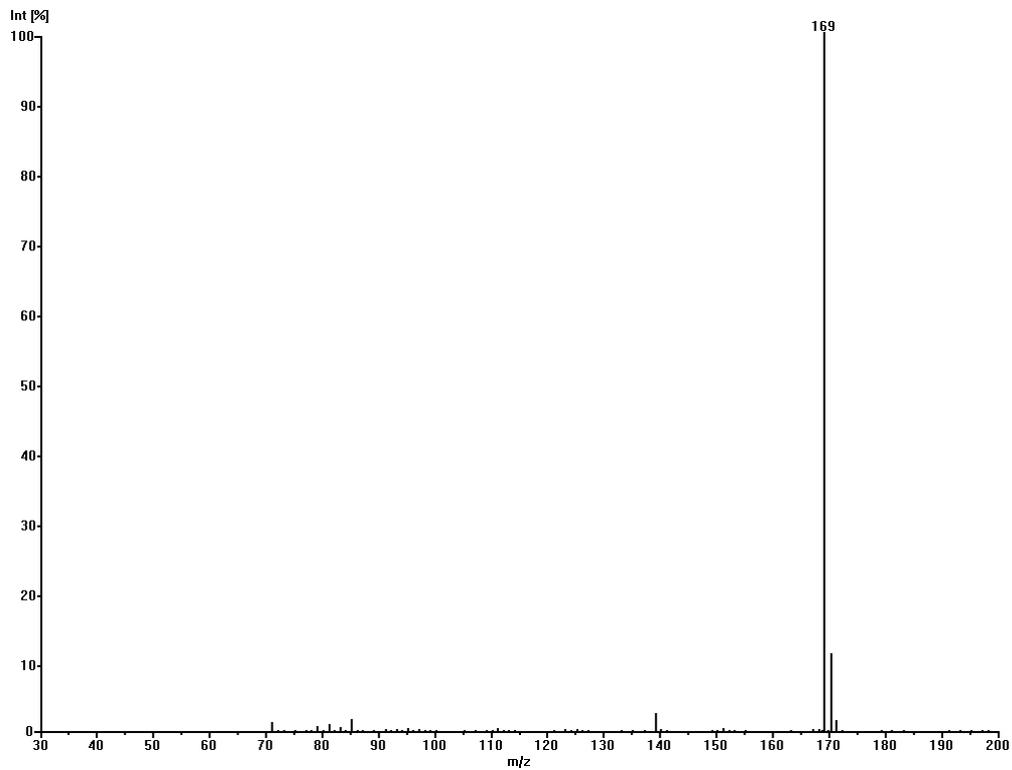


Abbildung 291: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)7-en-9-on

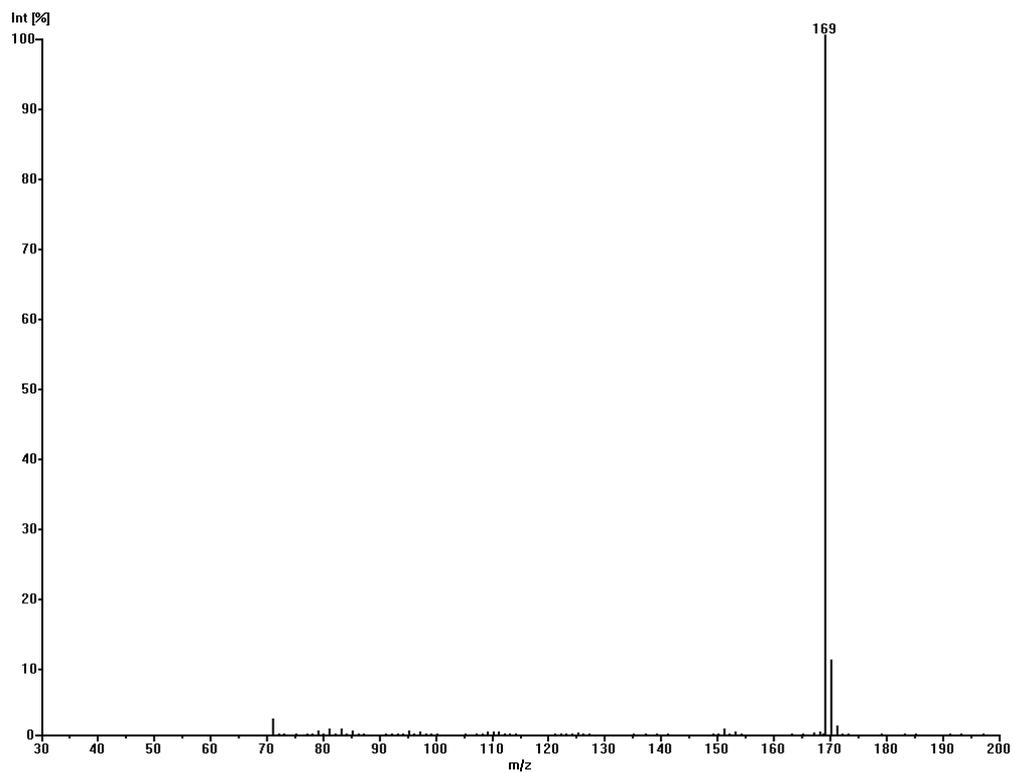


Abbildung 292: MS(CI)-Spektrum von Undec-(E)8-en-10-on

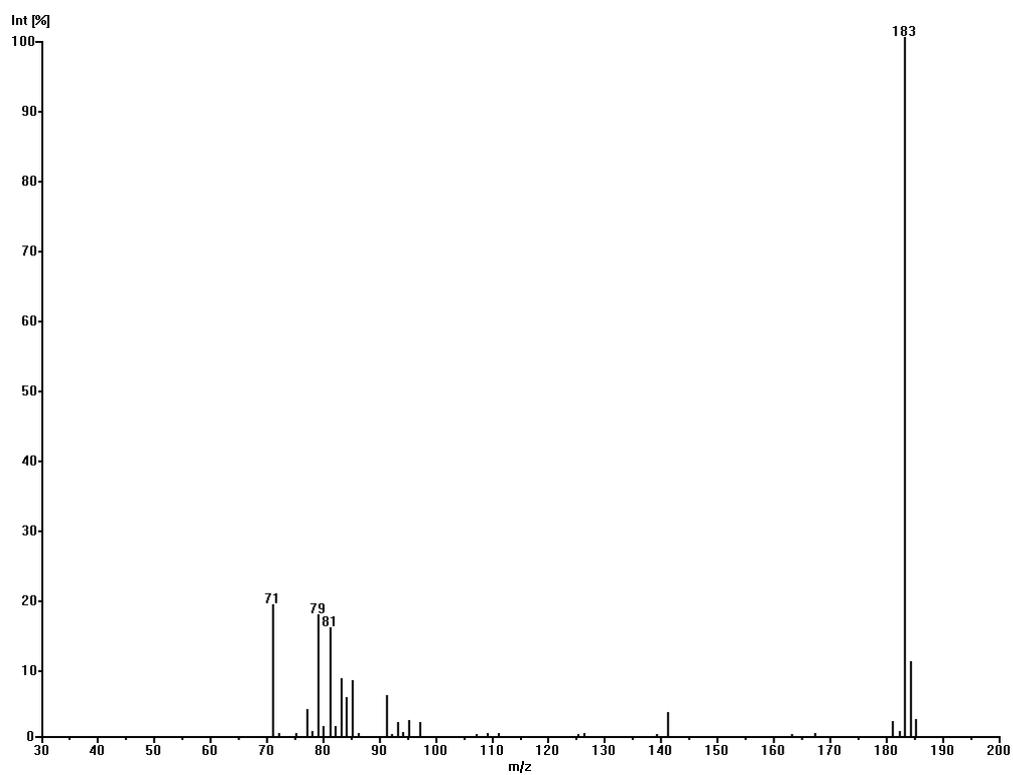


Abbildung 293: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)2-en-4-on

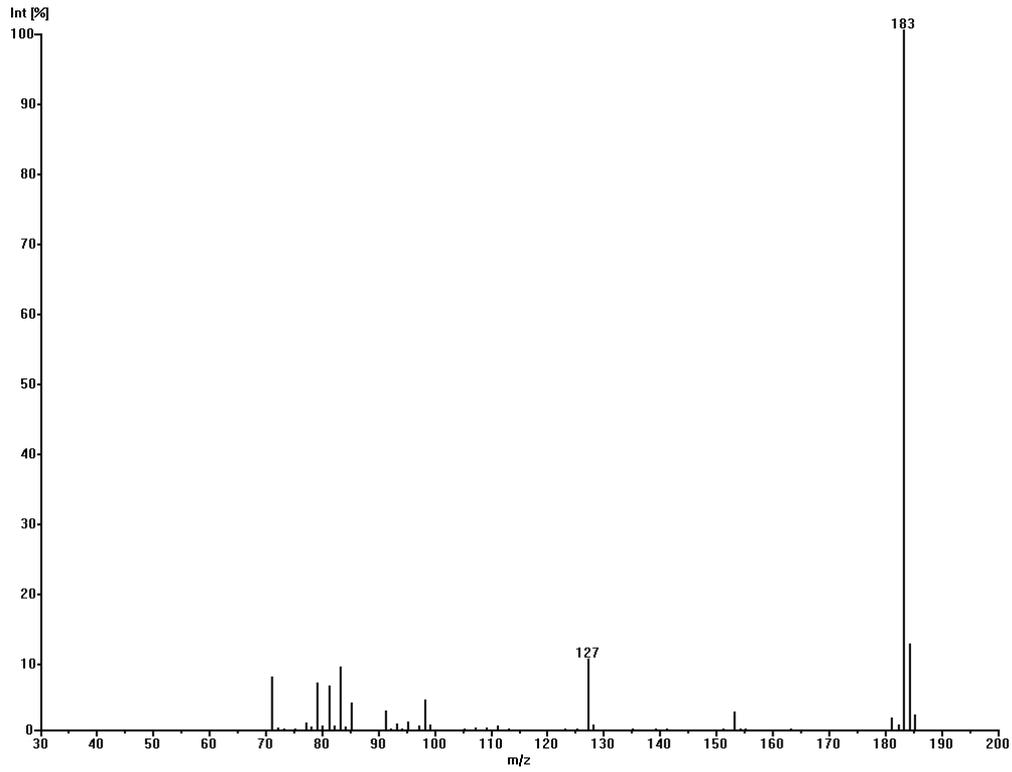


Abbildung 294: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)3-en-5-on

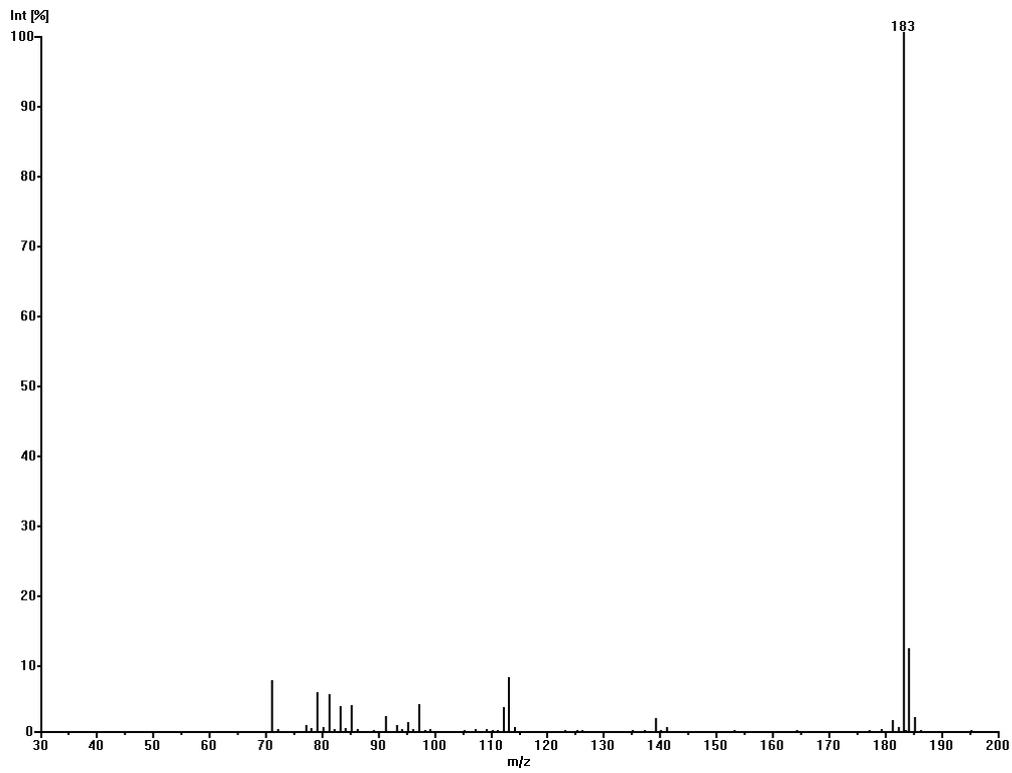


Abbildung 295: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)4-en-6-on

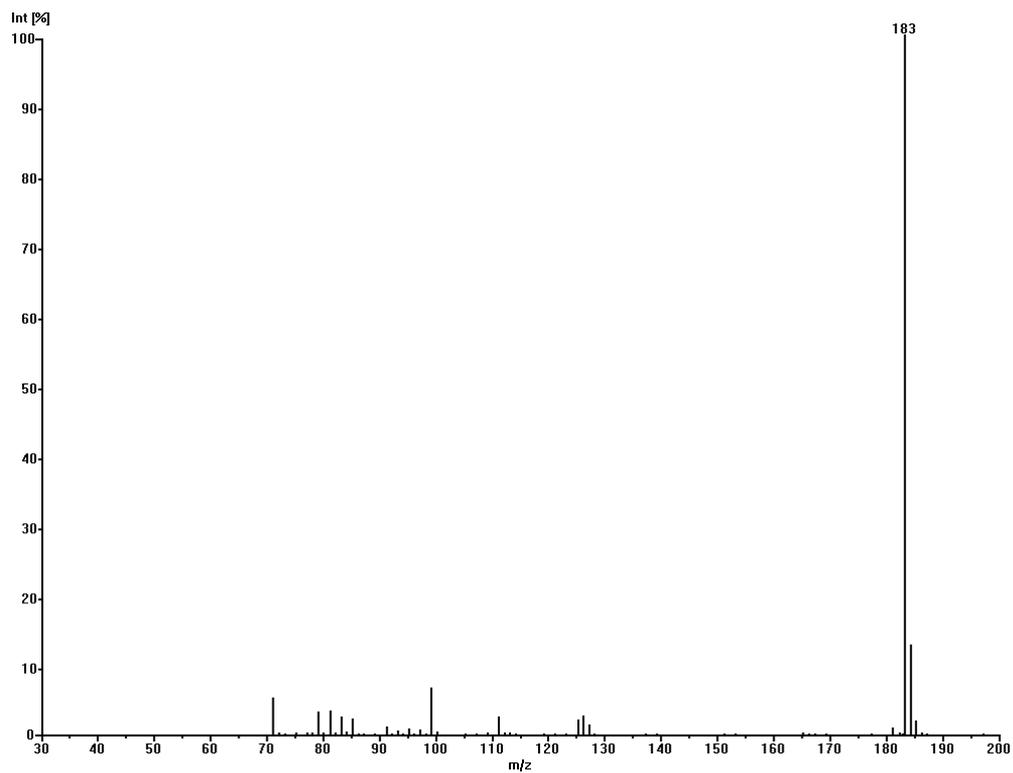


Abbildung 296: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)5-en-7-on

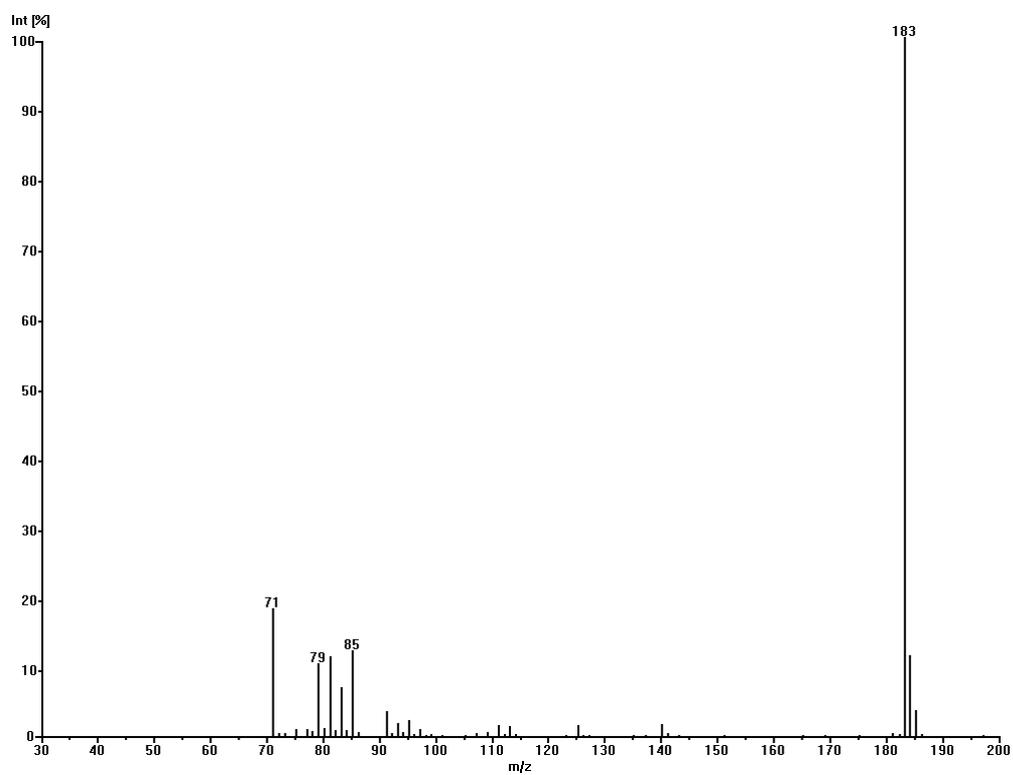


Abbildung 297: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)6-en-8-on

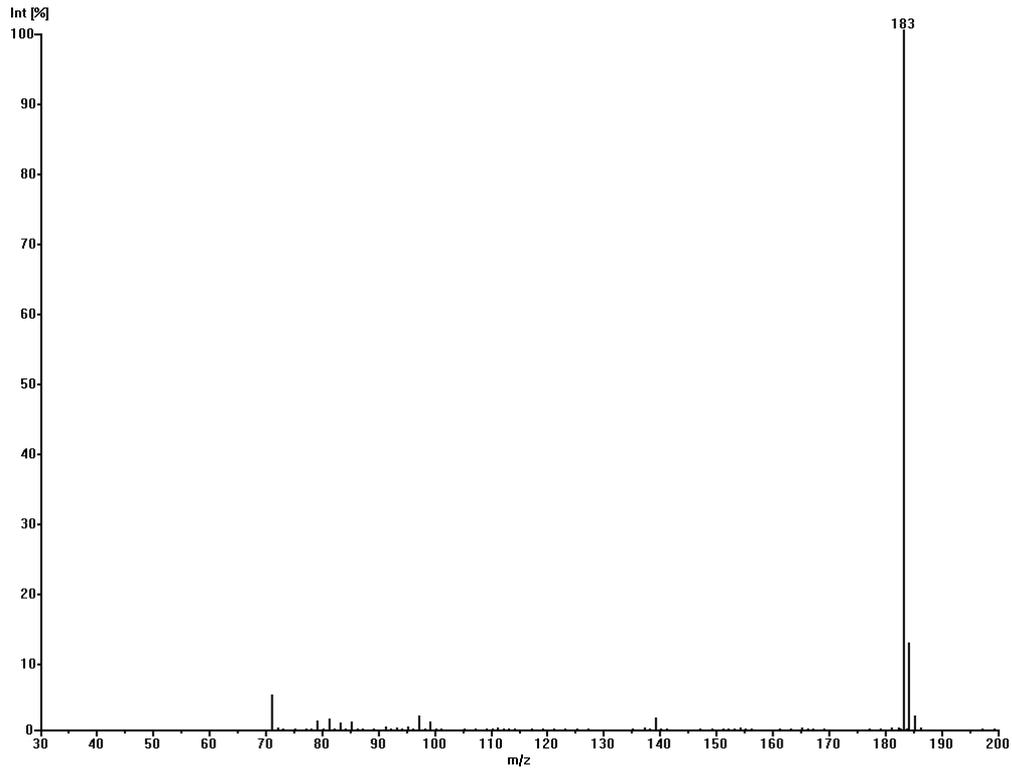


Abbildung 298: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)7-en-9-on

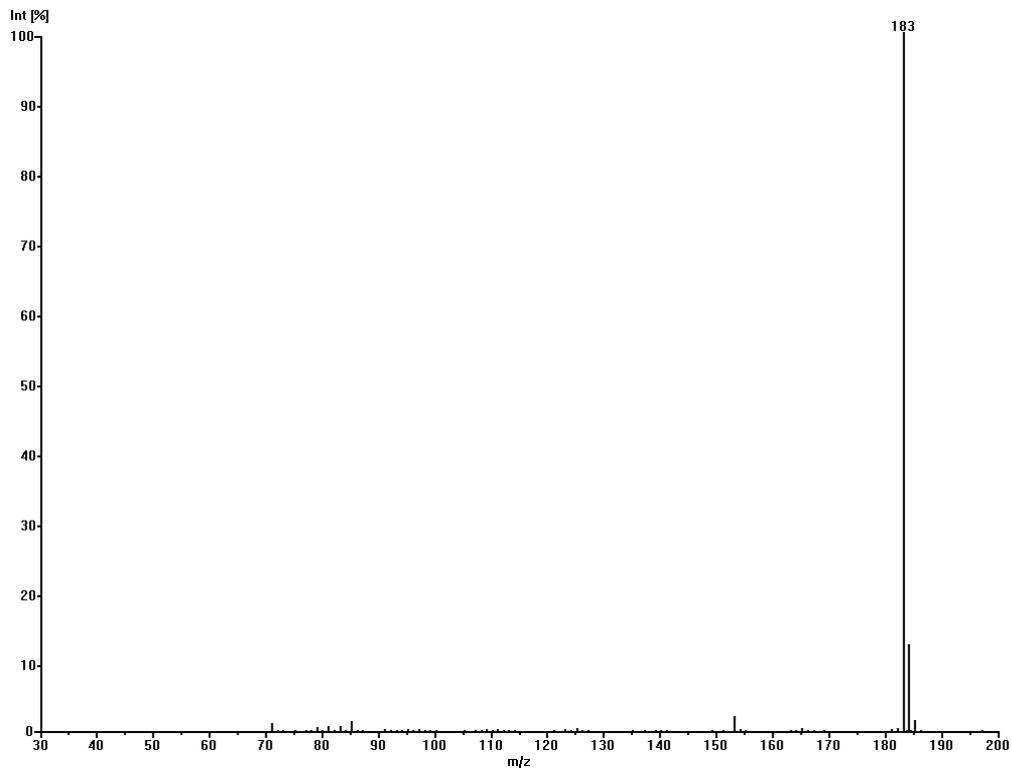


Abbildung 299: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)8-en-10-on

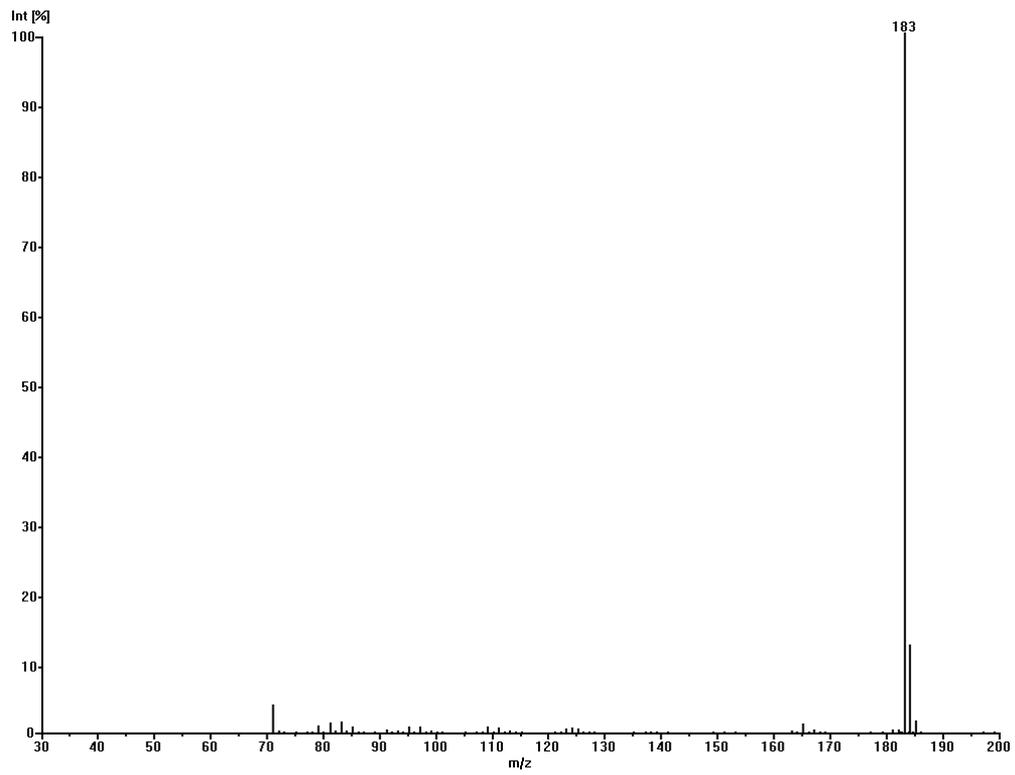


Abbildung 300: MS(CI)-Spektrum von Dodec-(E)9-en-11-on

5.5.3 Alle (CI)-Massenspektren in tabellarischer Übersicht

Zur Übersicht aller im Chemical-Ionization-Modus aufgenommenen Massenspektren sind die Daten der einzelnen Verbindungen gruppenweise mit allen Peaks, die eine über 10% liegende Intensität aufweisen, in Tabelle 79 aufgeführt:

Tabelle 79: (CI)-Massenpeaks und relative Intensitäten der unverzweigten Allylalkohole

Verbindungsname	m/z (rel. Intensität)
Pent-(E)2-en-4-ol	69,2 (100%)
Hex-(E)2-en-4-ol	83,2 (100%)
Hex-(E)3-en-5-ol	71,0 (11%), 83,2 (100%)
Hept-(E)2-en-4-ol	97,2 (100%)
Hept-(E)3-en-5-ol	97,2 (100%)
Hept-(E)4-en-6-ol	97,2 (100%)
Oct-(E)2-en-4-ol	111,2 (100%)
Oct-(E)3-en-5-ol	71,0 (12%), 111,2 (100%)
Oct-(E)4-en-6-ol	111,2 (100%)
Oct-(E)5-en-7-ol	111,2 (100%)
Non-(E)2-en-4-ol	71,0 (13%), 83,2 (27%), 111,2 (11%), 124,2 (14%), 125,2 (100%)
Non-(E)3-en-5-ol	83,2 (16%), 124,2 (12%), 125,2 (100%), 126,2 (11%)
Non-(E)4-en-6-ol	71,0 (20%), 83,2 (23%), 124,2 (13%), 125,2 (100%), 126,2 (10%)
Non-(E)5-en-7-ol	71,1 (58%), 79,1 (28%), 81,2 (34%), 83,2 (48%), 85,2 (29%), 95,2 (11%), 97,2 (11%), 111,2 (12%), 124,2 (15%), 125,2 (100%)
Non-(E)6-en-8-ol	71,0 (11%), 83,2 (27%), 125,2 (100%), 126,2 (10%)
Dec-(E)2-en-4-ol	71,0 (36%), 79,1 (16%), 81,1 (29%), 83,2 (100%), 85,2 (13%), 97,2 (29%), 138,2 (11%), 139,2 (30%)
Dec-(E)3-en-5-ol	71,0 (69%), 79,1 (29%), 81,1 (43%), 83,2 (100%), 85,2 (30%), 95,2 (12%), 97,2 (31%), 99,2 (10%), 138,2 (14%), 139,2 (60%)
Dec-(E)4-en-6-ol	71,1 (28%), 79,1 (11%), 81,2 (17%), 83,2 (73%), 85,2 (25%), 97,2 (32%), 137,2 (11%), 138,2 (21%), 139,2 (100%)

Dec-(E)5-en-7-ol	71,1 (39%), 79,1 (12%), 81,2 (20%), 83,2 (88%), 85,2 (20%), 97,2 (32%), 137,2 (10%), 138,2 (21%), 139,2 (100%), 140,2 (10%)
Dec-(E)6-en-8-ol	71,0 (20%), 81,2 (16%), 83,2 (81%), 97,2 (30%), 125,2 (10%), 138,2 (20%), 139,2 (100%), 140,2 (11%)
Dec-(E)7-en-9-ol	71,0 (13%), 81,2 (14%), 83,2 (100%), 97,2 (35%), 138,2 (12%), 139,2 (50%)
Undec-(E)2-en-4-ol	71,0 (62%), 79,1 (20%), 81,2 (36%), 83,2 (73%), 85,2 (20%), 95,2 (16%), 97,2 (100%), 111,2 (31%), 127,2 (11%), 152,2 (21%), 153,2 (32%)
Undec-(E)3-en-5-ol	71,0 (81%), 79,1 (19%), 81,1 (34%), 83,2 (81%), 85,2 (26%), 95,2 (16%), 97,2 (100%), 111,2 (30%), 113,2 (15%), 151,2 (12%), 152,2 (23%), 153,2 (56%)
Undec-(E)4-en-6-ol	71,1 (49%), 79,1 (14%), 81,2 (21%), 83,2 (63%), 85,2 (22%), 95,2 (13%), 97,2 (86%), 99,2 (20%), 111,2 (34%), 151,2 (15%), 152,2 (33%), 153,3 (100%), 154,3 (11%)
Undec-(E)5-en-7-ol	71,0 (42%), 79,1 (13%), 81,2 (22%), 83,2 (61%), 85,2 (36%), 95,2 (11%), 97,2 (84%), 99,2 (14%), 111,2 (30%), 151,2 (14%), 152,2 (28%), 153,3 (100%)
Undec-(E)6-en-8-ol	71,1 (100%), 79,1 (27%), 81,2 (37%), 83,2 (86%), 85,2 (31%), 95,2 (19%), 97,2 (98%), 99,2 (12%), 111,2 (32%), 151,2 (11%), 152,2 (21%), 153,3 (78%)
Undec-(E)7-en-9-ol	71,1 (33%), 81,2 (18%), 83,2 (60%), 95,2 (13%), 97,2 (100%), 111,2 (36%), 151,2 (14%), 152,2 (35%), 153,3 (95%), 154,3 (11%)
Undec-(E)8-en-10-ol	71,0 (40%), 81,2 (19%), 83,2 (61%), 85,2 (11%), 95,2 (12%), 97,2 (100%), 111,2 (31%), 152,2 (14%), 153,2 (39%)
Dodec-(E)2-en-4-ol	71,0 (93%), 79,1 (34%), 81,1 (59%), 83,2 (71%), 85,2 (45%), 95,2 (18%), 97,2 (100%), 109,2 (10%), 111,2 (81%), 125,2 (18%), 141,2 (15%), 165,2 (12%), 166,2 (24%), 167,2 (24%)
Dodec-(E)3-en-5-ol	71,0 (100%), 79,1 (40%), 81,1 (48%), 83,2 (54%), 85,2 (45%), 91,1 (12%), 95,2 (16%), 97,2 (42%), 111,2 (27%), 167,2 (12%)
Dodec-(E)4-en-6-ol	71,0 (81%), 79,1 (24%), 81,2 (31%), 83,2 (69%), 85,2 (47%), 95,2 (18%), 97,2 (100%), 99,2 (10%), 109,2 (12%), 111,2 (89%), 113,2 (20%), 125,2 (25%), 165,2 (18%), 166,2 (36%), 167,3 (69%)
Dodec-(E)5-en-7-ol	71,0 (68%), 79,1 (24%), 81,2 (35%), 83,2 (69%), 85,2 (50%), 95,2 (15%), 97,2 (99%), 99,2 (38%), 109,2 (11%), 111,2 (93%), 113,2 (16%), 125,2 (26%), 165,2 (20%), 166,2 (43%), 167,3 (100%), 168,3 (13%)
Dodec-(E)6-en-8-ol	71,0 (71%), 79,1 (21%), 81,2 (30%), 83,2 (65%), 85,2 (58%), 95,2 (14%), 97,2 (100%), 99,2 (18%), 109,2 (11%), 111,2 (91%), 113,2 (20%), 125,2 (29%), 153,3 (11%), 165,2 (21%), 166,2 (38%), 167,3 (99%), 168,3 (14%)
Dodec-(E)7-en-9-ol	71,1 (53%), 81,2 (16%), 83,2 (57%), 85,2 (30%), 95,2 (18%), 97,2 (100%), 111,2 (95%), 125,2 (24%), 165,3 (16%), 166,3 (37%), 167,3 (78%)

Dodec-(E)8-en-10-ol	71,1 (54%), 79,1 (14%), 81,2 (28%), 83,2 (57%), 85,2 (32%), 95,2 (13%), 97,2 (100%), 111,2 (94%), 125,2 (26%), 165,3 (13%), 166,3 (27%), 167,3 (59%)
Dodec-(E)9-en-11-ol	71,0 (34%), 81,2 (12%), 83,2 (45%), 85,2 (23%), 97,2 (100%), 111,2 (96%), 125,2 (24%), 166,2 (12%), 167,3 (32%)

Tabelle 80: (CI)-Massenpeaks und relative Intensitäten der unverzweigten Allylketone

Verbindungsname	m/z (rel. Intensität)
Pent-(E)2-en-4-on	85,2 (100%)
Hex-(E)2-en-4-on	99,2 (100%)
Hex-(E)3-en-5-on	71,0 (14%), 79,1 (12%), 81,2 (12%), 99,2 (100%)
Hept-(E)2-en-4-on	113,2 (100%)
Hept-(E)3-en-5-on	83,2 (12%), 113,2 (100%)
Hept-(E)4-en-6-on	113,2 (100%)
Oct-(E)2-en-4-on	127,2 (100%)
Oct-(E)3-en-5-on	127,2 (100%)
Oct-(E)4-en-6-on	71,0 (13%), 79,1 (10%), 127,2 (100%)
Oct-(E)5-en-7-on	127,2 (100%)
Non-(E)2-en-4-on	141,2 (100%)
Non-(E)3-en-5-on	141,2 (100%)
Non-(E)4-en-6-on	141,2 (100%)
Non-(E)5-en-7-on	141,2 (100%)
Non-(E)6-en-8-on	141,2 (100%)
Dec-(E)2-en-4-on	155,2 (100%), 156,3 (11%)
Dec-(E)3-en-5-on	155,2 (100%), 156,2 (11%)
Dec-(E)4-en-6-on	155,2 (100%), 156,2 (11%)
Dec-(E)5-en-7-on	155,2 (100%)
Dec-(E)6-en-8-on	155,2 (100%), 156,2 (11%)
Dec-(E)7-en-9-on	155,2 (100%)
Undec-(E)2-en-4-on	169,3 (100%)
Undec-(E)3-en-5-on	169,2 (100%), 170,3 (10%)
Undec-(E)4-en-6-on	169,3 (100%), 170,3 (11%)

Undec-(E)5-en-7-on	71,0 (18%), 79,1 (12%), 81,2 (13%), 85,2 (17%), 169,2 (100%), 170,3 (10%)
Undec-(E)6-en-8-on	71,0 (10%), 169,2 (100%), 170,3 (11%)
Undec-(E)7-en-9-on	169,2 (100%), 170,3 (11%)
Undec-(E)8-en-10-on	169,2 (100%), 170,2 (11%)
Dodec-(E)2-en-4-on	71,1 (19%), 79,2 (17%), 81,2 (16%), 183,3 (100%), 184,3 (11%)
Dodec-(E)3-en-5-on	127,2 (10%), 183,2 (100%), 184,3 (12%)
Dodec-(E)4-en-6-on	183,2 (100%), 184,2 (12%)
Dodec-(E)5-en-7-on	183,3 (100%), 184,3 (13%)
Dodec-(E)6-en-8-on	71,0 (18%), 79,1 (10%), 81,2 (11%), 85,2 (12%), 183,2 (100%), 184,2 (12%)
Dodec-(E)7-en-9-on	183,2 (100%), 184,2 (12%)
Dodec-(E)8-en-10-on	183,2 (100%), 184,2 (12%)
Dodec-(E)9-en-11-on	183,2 (100%), 184,2 (12%)

5.6 Geruchsschwellen und Geruchsqualitäten

5.6.1 Ketone

In Tabelle 81 bis Tabelle 88 sind alle in dieser Arbeit behandelten Ketone in Abhängigkeit ihrer Gesamtkohlenstoffzahl mit ihren zugehörigen Geruchsschwellen und Geruchsqualitäten aufgeführt. Alle Geruchsschwellen wurden durch Abriechen am Gaschromatographen in Luft ermittelt.

Tabelle 81: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₅-Ketone

Verbindungsname	Schwelle Luft [ng/l]	Geruchsqualität
Pent-1-en-3-on	0,17	lösungsmittelartig
Pent-2-en-4-on	252	lösungsmittelartig, Klebstoff, Bittermandel

Tabelle 82: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₆-Ketone

Verbindungsname	Schwelle [ng/l]	Geruchsqualität
Hex-1-en-3-on	0,02	lösungsmittelartig, metallisch
Hex-2-en-4-on	148	lösungsmittelartig
Hex-3-en-5-on	63	lösungsmittelartig, Klebstoff, Bittermandel

Tabelle 83: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₇-Ketone

Verbindungsname	Schwelle [ng/l]	Geruchsqualität
Hept-1-en-3-on	0,08	grün
Hept-2-en-4-on	117	leicht fruchtig, lösungsmittelartig
Hept-3-en-5-on	88	lösungsmittelartig, grün, Klebstoff
Hept-4-en-6-on	42	Klebstoff, lösungsmittelartig
5-Methyl-hex-2-in-4-on	953	muffig, lösungsmittelartig
5-Methyl-(E)2-hexen-4-on	81	lösungsmittelartig, leicht holzig
5-Methyl-(Z)2-hexen-4-on	983	muffig, stechend

Tabelle 84: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₈-Ketone und - Aldehyde

Verbindungsname	Schwelle [ng/l]	Geruchsqualität
1-Octin-3-on	238	Stechend, lösungsmittelartig
Oct-1-en-3-on	0,04	Pilzartig, metallisch
Oct-2-en-4-on	52	Fruchtig (Birne), leicht pilzartig
Oct-3-en-5-on	56	Fruchtig (Quitte)
Oct-4-en-6-on	44	Fruchtig, krautig
Oct-5-en-7-on	43	Fruchtig (Birne), muffig
Oct-6-en-8-on	54	Citrus, fettig
(Z)-2-Octen-4-on	54	Lösungsmittelartig, gekochte Frucht
(Z)-4-Octen-6-on	63	Fruchtig, minzartig, metallisch
(Z)-5-Octen-7-on	49	Fruchtig, pilzartig
(Z)-6-Octen-8-on	69	Fettig, citrus
4-Methyl-1-hepten-3-on	109	Lösungsmittelartig, leicht haselnussartig
5-Methyl-hept-2-in-4-on	16	Stechend, fruchtig, lösungsmittelartig
5-Methyl-(E)2-hepten-4-on	87	Haselnussartig, fruchtig
5-Methyl-(Z)2-hepten-4-on	108	Haselnussartig, fruchtiger

Tabelle 85: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₉-Ketone

Verbindungsname	Schwelle [ng/l]	Geruchsqualität
Non-1-en-3-on	0,008	pilzartig, metallisch
Non-2-en-4-on	57	fruchtig, leicht muffig, grün
Non-3-en-5-on	78	fruchtig, grün, leicht muffig
Non-4-en-6-on	46	fruchtig (künstliche Kirsche), muffig
Non-5-en-7-on	55	grün, kümmelartig
Non-6-en-8-on	57	grün, leicht fettig
4-Methyl-1-octen-3-on	39	grün, muffig
5-Methyl-oct-2-in-4-on	13	stechend, lösungsmittelartig, muffig
5-Methyl-(E)2-octen-4-on	65	citrusartig, leicht haselnussartig
5-Methyl-(Z)2-octen-4-on	47	leicht nussig, fruchtig, muffig

Tabelle 86: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₁₀-Ketone

Verbindungsname	Schwelle [ng/l]	Geruchsqualität
Dec-1-en-3-on	0,08	seifig
Dec-2-en-4-on	63	fruchtig, fettig
Dec-3-en-5-on	81	seifig, citrus

Dec-4-en-6-on	80	seifig, fruchtig
Dec-5-en-7-on	48	fettig, würzig
Dec-6-en-8-on	112	frisch, seifig
Dec-7-en-9-on	180	fettig, Gurke
4-Methyl-1-nonen-3-on	64	citrusartig, leicht pilzartig
5-Methyl-non-2-in-4-on	794	gewürznelkenartig
5-Methyl-(E)2-nonen-4-on	118	blumig, seifig
5-Methyl-(Z)2-nonen-4-on	288	muffig

Tabelle 87: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₁₁-Ketone

Verbindungsname	Schwelle [ng/l]	Geruchsqualität
Undec-1-en-3-on	0,15	fettig, citrus
Undec-2-en-4-on	57	seifig, citrus
Undec-3-en-5-on	85	fettig, citrus
Undec-4-en-6-on	54	fettig, fruchtig
Undec-5-en-7-on	50	seifig, frisch
Undec-6-en-8-on	77	seifig, frisch
Undec-7-en-9-on	165	Gurke, fettig
Undec-8-en-10-on	128	frisch, seifig, leicht metallisch
4-Methyl-1-decen-3-on	77	citrusartig, seifig
5-Methyl-dec-2-in-4-on	938	seifig
5-Methyl-(E)2-decen-4-on	66	seifig, blumig
5-Methyl-(Z)2-decen-4-on	507	muffig

Tabelle 88: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₁₂-Ketone

Verbindungsname	Schwelle [ng/l]	Geruchsqualität
Dodec-1-en-3-on	33	fettig, citrus
Dodec-2-en-4-on	109	fettig, citrus
Dodec-3-en-5-on	84	fettig, frisch
Dodec-4-en-6-on	65	fettig, grün
Dodec-5-en-7-on	66	fettig, citrus
Dodec-6-en-8-on	83	fettig, citrus
Dodec-7-en-9-on	89	fettig, citrus
Dodec-8-en-10-on	147	frisch, fettig
Dodec-9-en-11-on	82	fettig, grün
4-Methyl-1-undecen-3-on	82	citrusartig, seifig
5-Methyl-(E)2-undecen-4-on	150	seifig, muffig

5.6.2 Alkohole

In Tabelle 89 bis Tabelle 96 sind alle in dieser Arbeit betrachteten Alkohole in Abhängigkeit ihrer Gesamtkohlenstoffzahl mit zugehörigen Geruchsschwellen in Luft und Geruchsqualitäten aufgeführt.

Tabelle 89: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₅-Alkohole

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
Pent-1-en-3-ol	46	stechend
Pent-2-en-4-ol	374	lösungsmittelartig, stechend, Klebstoff

Tabelle 90: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₆-Alkohole

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
Hex-1-en-3-ol	2,3	stechend, lösungsmittelartig
Hex-2-en-4-ol	347	lösungsmittelartig, Klebstoff, leicht stechend
Hex-3-en-5-ol	440	stechend, lösungsmittelartig, geranienartig
4-Methyl-1-penten-3-ol	729	lösungsmittelartig, geranienartig

Tabelle 91: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₇-Alkohole

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
Hept-1-en-3-ol	40	grün, metallisch
Hept-2-en-4-ol	212	lösungsmittelartig, fruchtig (Banane), muffig
Hept-3-en-5-ol	343	lösungsmittelartig, phenolisch
Hept-4-en-6-ol	220	lösungsmittelartig, phenolisch
4-Methyl-1-hexen-3-ol	710	lösungsmittelartig, leichte Fruchtnote
5-Methyl-hex-2-in-4-ol	84	rauchig
5-Methyl-(E)2-hexen-4-ol	679	lösungsmittelartig, pfeffrig
5-Methyl-(Z)2-hexen-4-ol	4477	stechend, campherartig

Tabelle 92: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₈-Alkohole

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
1-Octin-3-ol	343	grün, leicht fruchtig
Oct-1-en-3-ol	52	pilzartig
Oct-2-en-4-ol	272	fruchtig (Banane), grün, muffig
Oct-3-en-5-ol	279	leicht fruchtig, muffig, überreife Banane
Oct-4-en-6-ol	213	frisch, kühl, Birne
Oct-5-en-7-ol	210	Gletschereis, kühl
Oct-6-en-8-ol	210	citrusartig, fettig
(Z)-2-Octen-4-ol	348	fruchtig, muffig
(Z)-4-Octen-6-ol	209	ethanolisch, metallisch
(Z)-5-Octen-7-ol	216	fettig, pilzartig
(Z)-6-Octen-8-ol	246	fruchtig, frisch
4-Methyl-1-hepen-3-ol	718	muffig, lösungsmittelartig
5-Methyl-hept-2-in-4-ol	41	fruchtig
5-Methyl-(E)2-hepten-4-ol	579	haselnussartig
5-Methyl-(Z)2-hepten-4-ol	4794	stechend, terpenartig

Tabelle 93: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₉-Alkohole

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
Non-1-en-3-ol	2,7	pilzartig
Non-2-en-4-ol	269	fruchtig (Banane), grün, Pilz
Non-3-en-5-ol	260	fruchtig (Banane), warm
Non-4-en-6-ol	278	fruchtig (Banane), holzig
Non-5-en-7-ol	246	muffig, würzig
Non-6-en-8-ol	250	fettig, grün, leicht citrus
4-Methyl-1-octen-3-ol	339	holzig, leicht fruchtig
5-Methyl-oct-2-in-4-ol	23	gewürznelkenartig
5-Methyl-(E)2-octen-4-ol	448	muffig, leicht holzig
5-Methyl-(Z)2-octen-4-ol	5023	holzig, fruchtig, muffig

Tabelle 94: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₁₀-Alkohole

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
Dec-1-en-3-ol	20	krautig, citrus-artig
Dec-2-en-4-ol	193	frisch, anisartig, pilzartig
Dec-3-en-5-ol	274	Fruchtig, kirschartig, frisch
Dec-4-en-6-ol	314	fettig, frisch, citrus (Grapefruit)
Dec-5-en-7-ol	317	grün, Banane
Dec-6-en-8-ol	324	grün, fettig, Gletschereis
Dec-7-en-9-ol	1473	fettig, citrus, Gletschereis
4-Methyl-1-nonen-3-ol	515	citrusartig, leicht fruchtig
5-Methyl-non-2-in-4-ol	59	gewürznelkenartig, würzig
5-Methyl-(E)2-nonen-4-ol	294	muffig, leicht holzig
5-Methyl-(Z)2-nonen-4-ol	264	citrus, fettig

Tabelle 95: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₁₁-Alkohole

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
Undec-1-en-3-ol	22	krautig, citrus-artig
Undec-2-en-4-ol	259	fettig, metallisch, erinnert an (E),(E)-2,4-Decadienal
Undec-3-en-5-ol	254	fruchtig, Banane, frisch
Undec-4-en-6-ol	348	fettig, fruchtig (Kirsch), leicht pilzartig
Undec-5-en-7-ol	320	schwach fruchtig (Banane), leicht pilzartig
Undec-6-en-8-ol	270	fettig, grün
Undec-7-en-9-ol	1479	gurke, fettig, metallisch
Undec-8-en-10-ol	306	phenolisch, rauchig, ranzig
4-Methyl-1-decen-3-ol	612	seifig, citrusartig
5-Methyl-dec-2-in-4-ol	149	citrusartig
5-Methyl-(E)2-decen-4-ol	306	seifig, citrusartig, grün
5-Methyl-(Z)2-decen-4-ol	478	seifig

Tabelle 96: Geruchsschwellen und –qualitäten der homologen C₁₂-Alkohole

Verbindungsname	Schwelle in Luft [ng/l]	Geruchsqualität
Dodec-1-en-3-ol	285	krautig, citrus-artig
Dodec-2-en-4-ol	224	fettig, citrusartig, erinnert an (Z)2-Nonenal
Dodec-3-en-5-ol	415	fettig, citrusartig
Dodec-4-en-6-ol	308	fettig
Dodec-5-en-7-ol	312	fettig, Gurke
Dodec-6-en-8-ol	336	krautig, grün
Dodec-7-en-9-ol	1498	fettig, würzig, phenolisch
Dodec-8-en-10-ol	484	Rauchig, phenolisch
Dodec-9-en-11-ol	220	phenolisch, würzig, leicht citrusartig
4-Methyl-1-undecen-3-ol	447	seifig, fettig
5-Methyl-(E)2-undecen-4-ol	604	seifig

6 Literatur

- ¹ Süskind, P. (1985). Das Parfum, Diogenes Verlag AG.
- ² Cahill, L., Babinsky, R., Markowitsch, H. J., McGaugh, J. L. (1995). "The amygdala and emotional memory." Nature **377**: 295-296.
- ³ Buck, L., R. Axel (1991). "A novel multigene family may encode odor recognition: a molecular basis for odor recognition." Cell **65**(1): 175-187.
- ⁴ Schertler, G. F. X., Villa, C., Henderson, R. (1993). "Projection Structure of Rhodopsin." Nature **362**: 770-772.
- ⁵ Zhao, H., Ivic, L., Otaki, J.M., Hashimoto, M., Mikoshiba, K., Firestein, S. (1998). "Functional expression of a mammalian odorant receptor." Science **279**(5348): 237-242.
- ⁶ Chess, A., Simon, I., Cedar, H., Axel, R. (1994). "Allelic inactivation regulates olfactory receptor gene expression." Cell **78**: 823-834.
- ⁷ Friedrich, R. W., Korsching, S.I. (1998). "Chemotopic, combinatorial and noncombinatorial odorant representations in the olfactory bulb revealed using a voltage-sensitive axon tracer." J. Neurosci. **18**: 9977-9988.
- ⁸ Ressler, K. J., Sullivan, S.L., Buck, L.B. (1994). "Information coding in the olfactory system: evidence for a stereotyped and highly organized epitope map in the olfactory bulb." Cell **79**: 1245-1255.
- ⁹ Zozulya, S., Echeverri, F., Nguyen, T. (2001). "The human olfactory receptor repertoire." Genome Biology **2**(6): Research 0018.1-0018.12.
- ¹⁰ Deeb, S. S., Kohl S. (2003). "Genetics of color vision deficiencies." Dev. Ophthalmol. **37**: 170-87.
- ¹¹ Duchamp, A., Revial, M.F., Holley, A., MacLeod P. (1974). "Odor discrimination by frog olfactory receptors." Chem. Senses, **1**: 213-233.
- ¹² Meister, M., Bonhoeffer, T. (2001). "Tuning and Topography in an Odor Map on the Rat Olfactory Bulb." J. Neurosci. **21**(4): 1351-1360.
- ¹³ Lysetskiy, M., Lozowski, A., Zurada, J.M. (2002). "Invariant Recognition of Spatio-Temporal Patterns in The Olfactory System Model." Neural Processing Letters **15**: 225-234.

-
- ¹⁴ Doty, R. L., Editor (2003). Handbook of Olfaction and Gustation, HarperCollins Publishers.
- ¹⁵ Kaissling, K. E., Thorson, J. (1980). Receptors for Transmitters, Hormones and Pheromones in Insects. D. B. Sattelle, Hall, L.M., Hildebrand, J.G. Amsterdam, Elsevier/North-Holl: 261-282.
- ¹⁶ Malnic, B., Hirono, J., Sato, T., Buck L.B. (1999). "Combinatorial receptor codes for odors." Cell **96**(5): 713-723.
- ¹⁷ Jinks, A., Laing, D.G. (2001). "The analysis of odor mixtures by humans: evidence for a configurational process." Physiol Behav. **72**(1-2): 51-63.
- ¹⁸ Livermore, A., Laing, D.G. (1996). "Influence of training and experience on the perception of multicomponent odor mixtures." J Exp Psychol Hum Percept Perform **22**(2): 267-277.
- ¹⁹ Rossiter, K. J. (1996). "Structure-Odor Relationships." Chemical Reviews **96**: 3201-3240.
- ²⁰ Pauling, L. (1946). "Analogies between antibodies and simpler molecules." Chemical & Engineering News **24**: 1064-1065.
- ²¹ Amoore, J. E. (1952). "The stereochemical specificities of human olfactory receptors." Perfumery & Essential Oil Record **43**: 321-330.
- ²² Mori, K., Shepherd, G.M. (1994). "Emerging principles of molecular signal processing by mitral/tufted cells in the olfactory bulb." Semin. Cell Biol. **5**(1): 65-74.
- ²³ Lancet, D., Sadovsky, E., Seidemann, E. (1993). "Probability model for molecular recognition in biological repertoires: Significance to the olfactory system." Proc. Nat. Acad. Sci. USA **90**(8): 3715-3719.
- ²⁴ <http://www.leffingwell.com/chirality/chirality.htm>
- ²⁵ Chastrette, M., Rognon, C., Sauvegrain, P., Amouroux, R. (1992). "On the role of chirality in structure-odor relationships." Chem. Senses **17**: 555-572.
- ²⁶ Cramer, R. D., Patterson, D.E., Bunce, J.D. (1988). "Comparative molecular field analysis (CoMFA). 1. Effect of shape on binding of steroids to carrier proteins." J. Am. Chem. Soc. **110**(18): 5959-5967.
- ²⁷ Yoshii, F., Nakamura, T., Hirono, S., Shimizu, Y., Hoshi, T., Ando, M., Hagiwara, H. (2001). "Conformational Analysis and Selection of Odor-Active Conformers: Synthesis of Molecules Designed for the Lily-of-the-Valley (Muguet)-Type Odor." Helvetica Chimica Acta **84**: 2051-2063.

- ²⁸ Singer, M. S. (2000). "Analysis of the molecular basis for octanal interactions in the expressed rat 17 olfactory receptor." Chem. Senses **25**(2): 155-165.
- ²⁹ Colquhoun, D. (1998). "Binding, gating, affinity and efficacy: the interpretation of structure-activity relationships for agonists and of the effects of mutating receptors." British Journal of Pharmacology **125**: 924-947.
- ³⁰ Dyson, G. M. (1938). "The Scientific Basis of Odor." Chem. Ind. **57**: 647-651.
- ³¹ Wright, R. H. (1954). "Odour and chemical constitution." Nature **173**: 831.
- ³² Klopping, H. L. (1971). "Olfactory theories and the odors of small molecules." J. Agric. Food Chem. **19**(5): 999-1004.
- ³³ Turin, L. (1996). "A spectroscopic mechanism for primary olfactory reception." Chemical Senses **21**(6): 773-791.
- ³⁴ Jaklevic, R. C., Lambe, J. (1966). "Molecular vibration spectra by electron tunnelling." Phys. rev. lett. **17**: 1139-1140.
- ³⁵ Adkins, C. J., Phillips, W.A. (1985). "Inelastic electron tunnelling spectroscopy." J. Phys. C: Solid State Phys **18**: 1313-1346.
- ³⁶ Frausto Da Silva, J. R. R., Williams, R.J.P. (1991). The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life, Oxford Univ. Pr.
- ³⁷ Wannagat, U., Damrath, V, Huch V, Veith, M., Harder, U. (1993). "Sila-Riechstoffe und Riechstoffisostere XII. Geruchsvergleiche homologer Organoelementverbindungen der vierten Hauptgruppe (C, Si, Ge, Sn)." Journal of Organometallic Chemistry **443**: 153-165.
- ³⁸ Havens, B. R., Meloan, C.E. (1995). The Application of Deuterated Sex Pheromone Mimics of the American Cockroach (Periplaneta americana, L.), to the Study of Wright's vibrational theory of olfaction, Elsevier Science B.B.
- ³⁹ Zelano, C., Rubenstein, N., Mainland, J., Porter, J., Bremner, E., Johnson, and K. B., R., Sobel, N. (2004). Discriminating Deuterated from Nondeuterated Acetophenone: Comparing Humans and a Dog. Association for Chemoreception Sciences (AChemS).
- ⁴⁰ Lim, Y., Levy, M., Bray, T.M. (2004). "Dietary zinc alters early inflammatory responses during cutaneous wound healing in weanling CD-1 mice." J. Nutr. **134**(4): 811-816.

-
- ⁴¹ Henkin, R. I. (1977). Zinc dependent control of food intake, taste and smell function. Trace Elem. Metab. Man Anim., Arbeitskreis Tierernaehrungsforschung Weihenstephan Inst. Ernaehrungsphysiol.
- ⁴² Russell, R. M., Cox, M.E., Solomons, N. (1983). "Zinc and the special senses." ANNALS OF INTERNAL MEDICINE **99**(2): 227-39.
- ⁴³ Ripa, S., Ripa, R. (1995). "Zinc and immune function." Minerva Med. **86**(7-8): 315-318.
- ⁴⁴ Christian, P., Khatry, S.K., Yamini, S., Stallings, R., LeClerq, S.C., Shrestha, S.R., Pradhan, E.K., West, K.P.Jr. (2001). "Zinc supplementation might potentiate the effect of vitamin A in restoring night vision in pregnant Nepalese women." Am. J. Clin. Nutr. **73**(6): 1045-1051.
- ⁴⁵ Noell, C. A., Mabry, R.L. (2002). "Disorders of Taste and Smell." <http://www.emedicine.com/ent/topic333.htm>.
- ⁴⁶ Alpers, D. H. (1994). "Zinc and deficiencies of taste and smell." JAMA **272**(16): 1233-1234.
- ⁴⁷ Hodgkin, D. C. (1974). "Proceedings: Varieties of insulin. The Sir Henry Dale lecture for 1974." J. Endocrinol. **63**(2): 3P-14P.
- ⁴⁸ Wang, J., Luthey-Schulten, Z.A., Suslick, K.S. (2003). "Is the olfactory receptor a metalloprotein?" Proc. Natl. Acad. Sci. U S A **100**(6): 3035-3039.
- ⁴⁹ Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR), Public Health Statement for Selenium.
- ⁵⁰ Meijboom, P. W., Jongenotter, G.A. (1981). "Flavor perceptibility of straight chain, unsaturated aldehydes as a function of double-bond position and geometry." J. Am. Oil. Chem. Soc. **6**: 680-682.
- ⁵¹ Boelens, M. H. G., L.J. (1987). "Organoleptic properties of aliphatic aldehydes." Perfumer Flavorist **12**: 31-40.
- ⁵² Schnabel, K. O., Belitz, H.D., von Ranson, C. (1988). " Untersuchungen zur Struktur-Aktivitätsbeziehung bei Geruchsqualitätsstoffen." 1. Mitteilung, Z. Lebensm. Unters. Forsch. **187**: 215-223.
- ⁵³ Takeoka, G. R., Buttery, R.G., Perrino, C.T. (1995). "Synthesis and occurrence of oxoaldehydes in used frying oils." J. Agric. Food. Chem. **43**(1): 22-26.

- ⁵⁴ Polak, E., Fetison, G., Fombon, A.M., Skalli, A. (1988). "Structure-odor relationships for "catty"-smelling mercapto compounds in humans." J. Agric. Food.Chem. **46**: 668-672.
- ⁵⁵ Roling, I., Schmarr, H.-G., Eisenreich, W., Engel, K.-H. (1998). "Analytical and Sensory Characterization of α - and β -Thiolactones." J. Agric. Food Chem. **46**: 668-672.
- ⁵⁶ Boelens, M. H., van Gemert, L.J. (1987). "Volatile character-impact sulfur compounds and their sensory properties." Perfumer flavorist **18**: 29-39.
- ⁵⁷ Shibamoto, T. (1986). "Odor thresholds of some pyrazines." J.Food.Sci. **51**: 1098-1099.
- ⁵⁸ Masuda, H., Mahara, S. (1988). "Olfactive properties of alkylpyrazines and 3-substituted 2-alkylpyrazines." J. Agric. Food Chem. **36**: 584-587.
- ⁵⁹ Wagner, R., Czerny, M., Bielohradsky, J., Grosch, W. (1999). "Structure-odour-activity relationships of alkylpyrazines." Z. Lebensm. Unters. Forsch. A. **208**: 308-316.
- ⁶⁰ Tressl, R., Bahri, D., Engel, K.-H. (1982). "Formation of eight-carbon and ten-carbon components in mushrooms (*Agaricus campestris*)." J. Agric. Food. Chem. **30**: 89-93.
- ⁶¹ Reiners, J., Grosch, W. (1998). "Odorants of virgin olive oils with different flavor profiles." J. Agric. Food. Chem. **46**: 2754-2763.
- ⁶² Büttner, A., Schieberle, P. (1999). "Characterization of the most odor-active volatiles in fresh, hand-squeezed juice of grapefruit (*Citrus paradisi* Macfadyen)." J. Agric. Food Chem. **44**: 3319-3325.
- ⁶³ Rota, V. (1999). "personal communication."
- ⁶⁴ Buttery, R. G., Teranishi, R., Ling, C.L. (1987). "Fresh tomato aroma volatiles: a quantitative study." J. Agric. Food Chem. **35**: 540-544.
- ⁶⁵ Blank, I., Fischer, K.-H., Grosch, W. (1989). "Intensive neutral odorants of linden honey. Differences from honeys of other botanical origin." Z. Lebensm. Unters. Forsch. **189**: 426-433.
- ⁶⁶ Buettner, A., Schieberle, P., Ed. (2001). Aroma active compounds in foods. ACS Symposium series.
- ⁶⁷ McLafferty, F. W. (1959). "Mass Spectrometric Analysis. Molecular Rearrangements." Anal. Chem. **31**(1): 82-87.

-
- ⁶⁸ Van den Dool, H., Kratz, P.D. (1963). "A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography." J. Chromatogr. **11**: 463-471.
- ⁶⁹ Yoshii, F., Hirono, S. (1996). "Construction of a quantitative three-dimensional model for odor quality using comparative molecular field analysis (CoMFA)." Chem Senses. **21**(2): 201-210.
- ⁷⁰ Kovatcheva, A., Golbraikh, A., Oloff, S., Xiao, Y., Zheng, W., Wolschann, P., Buchbauer, G., Tropsha, A. (2004). "Combinatorial QSAR of Ambergris Fragrance Compounds." J. Chem. Inf. Comput. Sci. **44**(2): 582-595.
- ⁷¹ Robinson, D. D., Winn, P.J., Lyne, P.D., Richards, W.G. (1999). "Self-Organizing Molecular Field Analysis: A Tool for Structure-Activity Studies." J. Med. Chem. **42**(4): 573-583.
- ⁷² Wailzer, B., Klocker, J., Buchbauer, G., Ecker, G., Wolschann, P. (2001). "Prediction of the Aroma Quality and the Threshold Values of Some Pyrazines Using Artificial Neural Networks." J. Med. Chem. **44**(17): 2805-2813.
- ⁷³ Turner, D. B., Willett, P. (2000). "The EVA spectral descriptor." European Journal of Medicinal Chemistry **35**(4): 367-375.
- ⁷⁴ Börger, D., Büttner, A., Schieberle, P. (2003). Structure/odour relationships in homologous series of aroma-active allylalcohols and allylketones. Flavour Research at the Dawn of the Twenty-first Century, Proceedings of the 10th Weurman Flavour Research Symposium, Beaune, Lavoisier, London.
- ⁷⁵ Dewar, M. J. S., Zoebisch, Eve G., Healy, Eamonn F., Stewart, James J. P. (1985). "Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model." J. Am. Chem. Soc. **107**: 3902-3909.
- ⁷⁶ Bingham, R. C., Dewar, Michael J. S., Lo, Donald H. (1975). "Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. Improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method." J. Am. Chem. Soc. **97**(6): 1285-1293.
- ⁷⁷ Thiel, W. V., A. A. (1996). "Extension of MNDO to d Orbitals: Parameters and Results for the Second-Row Elements and for the Zinc Group." J. Phys. Chem. **100**(2): 616-626.
- ⁷⁸ Stewart, J. J. P. (1989). "Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method." J. Comput. Chem. **10**: 209-220.

-
- ⁷⁹ Dreizler, R. M., Gross, Eberhard K.U. (1990). Density Functional Theory. An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer Verlag.
- ⁸⁰ Ireland, R. E., Longbin, L. (1993). "An Improved Procedure for the preparation of the Dess-Martin-Periodinane." J. Org. Chem. **58**: 2899-2899.
- ⁸¹ Frigerio, M., Santagostino, M., Sputore, S. (1999). "A user-friendly entry to 2-iodoxybenzoic acid (IBX)." J. Org. Chem. **64**: 4537-4538.
- ⁸² Coates, G. E., Wade, K. (1967). Organometallic Compounds. Vol. I. London, Methuen.
- ⁸³ Dauben, W., Wolf, R. (1970). "Reductive opening of acyclic conjugated cyclopropyl ketones with Litium in liquid Ammonia." Journal of organic Chemistry **35**: 374-379.
- ⁸⁴ Lindlar, H. (1952). "Ein neuer Katalysator für selektive Hydrierungen." Helv. Chim. Acta **57**: 446-450.
- ⁸⁵ Rajaram, J., Narula, A.P.S., Chawla, H.P.S., Dev, S. (1983). "Semihydrogenation of acetylenes. Modified Lindlar catalyst." Tetrahedron **39**: 2315-2322.
- ⁸⁶ Dess, D. B., Martin, J. C. (1991). "A Useful 12-I-5 Triacetoxypiperidine (the Dess-Martin Periodinane) for the Selective Oxidation of Primary or Secondary Alcohols and a Variety of Related 12-I-5 Species." J. Am. Chem. Soc. **113**: 7277-7287.
- ⁸⁷ Bruker Instruments Inc (1997). Win-NMR. Billerica, MA 01821, USA.
- ⁸⁸ Boelens, M. H., van Gemert, L.J. (1986). Developments in food flavors., Elsevier Appl. Sci., London, 23-43.
- ⁸⁹ Ullrich, F., Grosch, W. (1987). "Identification of the most intense volatile flavour compounds formed during autoxidation of linolic acid." Z. Lebensm. Unters. Forsch. **184**: 277-282.
- ⁹⁰ Quantum Chemistry Program Exchange, Creative Arts Building 181, Indiana University, Bloomington, Indiana 47405, USA. Phone: +1 (812) 855-4784; Fax: +1 (812) 855-5678.
- ⁹¹ Leo, A. J. (1993). "Calculating log Poct from structures." Chem. Rev. **93**(4): 1281-1306.
- ⁹² Thiel, W., Voityuk, A.A. (1992). "Extension of the MNDO Formalism to d-Orbitals: Integral Approximations and Preliminary Numerical Results." Theor. Chim. Acta **81**(93): 391-404.
- ⁹³ PureBasic 3.62, Fantaisie Software. <http://www.purebasic.com>

-
- ⁹⁴ Ferguson, A. M., Heritage, T. W., Jonathon, P., Pack, S. E., Phillips, L., Rogan, J., Snaith, P. J. (1997). "EVA: A new theoretically based molecular descriptor for use in QSAR/QSPR analysis." J. Comput.-Aided Molec. Des. **11**: 143-152.
- ⁹⁵ Microsoft Qbasic 4.5
- ⁹⁶ Wold, S., Albano, C., Dunn, W.J., Edlund, U., Esbensen, K., Geladi, P., Hellberg, S., Johansson, E., Lindberg, W., Sjostrom, M. (1984). Multivariate data analysis in chemistry, Reidel, Dordrecht (Netherlands).
- ⁹⁷ Pehk, T. (1978). NSV Teaduste Akadeemia Toimetised, Keemia **27**(3): 184-8.
- ⁹⁸ Bravo-Altamirano, K. J.-L. M. (2006). "Palladium-Catalyzed Dehydrative Allylation of Hypophosphorous Acid with Allylic Alcohols " Organic Letters **8**(18): 4169-4171.
- ⁹⁹ Liu Lin-Yu, L. G.-Q. (1990). "Enantiomeric synthesis of dominicalure, aggregation pheromone of lesser grain borer, *Rhyzopertha dominica* (F.)." Journal of Chemical Ecology **16**(6): 1921-1925.
- ¹⁰⁰ David A. Oare, M. A. H., Mark A. Sanner, and Clayton H. Heathcock (1990). "Acyclic stereoselection. 46. Stereochemistry of the Michael addition of N,N-disubstituted amide and thioamide enolates to .alpha.,.beta.-unsaturated ketones." Journal of Organic Chemistry **55**(1): 132-57.
- ¹⁰¹ Christian Herber, B. B. (2006). "Iterative Deoxypropionate Synthesis Based on a Copper-Mediated Directed Allylic Substitution: Formal Total Synthesis of Borrelidin (C3-C11 Fragment)." Chemistry - A European Journal **12**(25): 6684-6691.
- ¹⁰² William E. Fristad, T. R. B., and Leo A. Paquette (1980). "Silanes in organic synthesis. 9. Enesilylation as a method for 1,2-carbonyl migration within ketones and for conversion to 1,2-transposed allylic alcohols." Journal of Organic Chemistry **45**(18): P3028-37
- ¹⁰³ Solladie, G. (1987). Bulletin de la Societe Chimique de France **5**: 827-36.
- ¹⁰⁴ Masnyk, M. T. L., V29(20), P2497-500 (1988). Tetrahedron Letters **29**(20): 2497-500.
- ¹⁰⁵ Pritzkow, W. (1979). Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) **321**(5): 813-26.
- ¹⁰⁶ Mordini, A., Ben Rayana, E., Margot, C., Schlosser, M. (1990). "Facile isomerization of oxiranes to allyl alcohols by mixed metal bases " Tetrahedron **46**(7): 2401-2410.

- ¹⁰⁷ Zhan Lu, S. M. (2006). "Studies on the Cu(I)-Catalyzed Regioselective anti-Carbometallation of Secondary Terminal Propargylic Alcohols." Journal of Organic Chemistry **71**(7): 2655-2660.
- ¹⁰⁸ Proto, A., Capacchione, C., Scettri, A., Motta, O. (2003). "Oxidation of saturated and unsaturated alcohols promoted by aluminum alkyls and t-butyl hydroperoxide " Applied Catalysis A: General **247**(1): 75-81.
- ¹⁰⁹ Zhang, R. J., Minhua; Cai, Mingzhong (2008). "Stereoselective synthesis of (E,E)-1-arylseleno-substituted 1,5-dien-3-yne " Journal of Chemical Research(2): 101-3.
- ¹¹⁰ Marcello Nicoletti, D. O. H., Alexandra M. Z. Slawin (2005). "a,b,g-Trifluoroalkanes: A Stereoselective Synthesis Placing Three Vicinal Fluorines along a Hydrocarbon Chain." Journal of the American Chemical Society **127**(2): 482-483.
- ¹¹¹ Boughdady, N., Chynoweth KR, Hewitt DG "Regioselective Synthesis of Secondary Allyl Chlorides." Australian Journal of Chemistry **40**(4): 767-774.
- ¹¹² Hongjun Ren, A. K., and Paul Knochel (2004). "Stereoselective Preparation of Functionalized Acyclic Alkenylmagnesium Reagents Using i-PrMgCl•LiCl." Organic Letters **6**(23): 4215-4217.
- ¹¹³ Diego Savoia, E. T., Claudio Trombini, and Achille Umani-Ronchi (1981). "Active metals from potassium-graphite. Highly dispersed nickel on graphite as a new catalyst for the stereospecific semihydrogenation of alkynes." Journal of Organic Chemistry **46**(26): 5340-3.
- ¹¹⁴ Crundwell, E., Pinnegar M. A., Templeton W. (1965). "Synthesis of Fatty Acids with Smooth Muscle Stimulant Activity." Journal of Medicinal Chemistry **8**(1): 41-5.
- ¹¹⁵ Nielsen, T. E. Q., Sebastian Le; Tanner, David: (2004). "Palladium-Catalyzed Silastannation of Secondary Propargylic Alcohols and their Derivatives." Synthesis **9**: 1381-1390.
- ¹¹⁶ Tatiana I. Netzeva, A. O. A., Emilio Benfenati, Mark T. D. Cronin, Giuseppina Gini, Iglia Lessigiarska, Uko Maran, Marjan Vrako, and Gerrit Schüürmann (2005). "Description of the Electronic Structure of Organic Chemicals Using Semiempirical and Ab Initio Methods for Development of Toxicological QSARs." Journal of Chemical Information and Computer Sciences **45**(1): 106-114.
- ¹¹⁷ Goldmann, S. (1980). "Stereoselektive Synthese von Alkoholen; V1. Einfache regioselective Umwandlung von Alkyl-ketonen in Allylalkohole." Synthesis **8**: 640-2.

-
- ¹¹⁸ Richard R. Baker, L. J. B. (2004). "The pyrolysis of tobacco ingredients." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **71**(1): 223-311.
- ¹¹⁹ Crabalona, L. (1944). Bull. soc. chim. **11**(67-75).
- ¹²⁰ Myagkova, G. I. (1968). Biol. Aktiv. Soedin.: 3-6.
- ¹²¹ Martínez, A. G. R., Manuel Oliver; Contelles, José Luis Marco: (1986). "Herstellung und Isomerisierung von 1-Alken-3-yl-acetaten und 2-Alken-1-yl-acetaten." Synthesis **2**: 125-8.
- ¹²² Felluga, F. (2007). "Atom transfer radical cyclization (ATRC) applied to a chemoenzymatic synthesis of Quercus lactones." Tetrahedron: Asymmetry **18**(4): 527-536.
- ¹²³ Mandai, J. T. a. T. (1977). "A SIMPLE SYNTHESIS OF 1-OCTEN-3-OL(MATSUTAKE ALCOHOL) BY THE TITANIUM-CATALYZED HIGHLY SELECTIVE REDUCTION OF THE BUTADIENE TELOMER WITH LiAlH₄." Chemistry Letters **8**: 975-6.
- ¹²⁴ Mohamed Adahchour, L. L. P. v. S., Jan Beens, René J. J. Vreuls, Max A. Batenburg, Udo A. Th. Brinkman "Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection for the trace analysis of flavour compounds in food." Journal of Chromatography A, **1019**(1-2): 157-172.
- ¹²⁵ William F. Wood, J. S., Kjirsten Wayman & David L. Largent (2003). "Indole and 3-chloroindole: The source of the disagreeable odor of *Hygrophorus paupertinus* " Mycologia **95**: 807-808.
- ¹²⁶ Manitto, P. (2004). Bulgarian Chemistry and Industry **75**(3-4): 89-95.
- ¹²⁷ Stephane La Guerche, B. D., Monique Pons, Dominique Blancard, and Philippe Darriet (2006). "Characterization of Some Mushroom and Earthy Off-Odors Microbially Induced by the Development of Rot on Grapes." Journal of Agricultural and Food Chemistry **54**(24): 9193-9200.
- ¹²⁸ Schoon, N., Amelynck, C., Debie, E., Bultinck, P., Arijs, E. (2007). "A selected ion flow tube study of the reactions of H₃O⁺, NO⁺ and O₂⁺ with a series of C₅, C₆ and C₈ unsaturated." International Journal of Mass Spectrometry **263**(2): 127-136.
- ¹²⁹ Mirjana, S. (2004). Journal of Essential Oil Research **16**(4): 387-391.
- ¹³⁰ Henry J. Shine, P. R., John N. Marx, Dennis C. Shelly, Teyeb Ould-Ely, and Kenton H. Whitmire (2005). "Adducts of Thianthrene- and Phenoxathiin Cation

Radical Salts with Symmetrical Alkynes. Structure and Formation of Cumulenes on Alumina Leading to Diketones, -Hydroxyalkynes, and -Acetamidoalkynes." Journal of Organic Chemistry **70**(10): 3877-3883.

¹³¹ Shaozhong Wang, L. Z. (2006). "A Highly Efficient Preparative Method of Ylidene-Diketones via AuIII-Catalyzed Acyl Migration of Propargylic Esters." Journal of the American Chemical Society **128**(26): 8414-8415.

¹³² Delair, T. (1988). Bulletin de la Societe Chimique de France **1**: 125-31.

¹³³ Genji Iwasaki, M. S., Mikiko Sodeoka, Kiyoshi Yoshida, and Masakatsu Shibasaki (1988). "Asymmetric synthesis of (2R)-2-hydroxy-2-(2(Z)-octenyl)-1-cyclopentanone." Journal of Organic Chemistry **53**(20): 4864-7.

¹³⁴ Kajiwara, T. (1977). Agricultural and Biological Chemistry **41**(8): 1481-4.

¹³⁵ K. Schlögl, K. O. (1959). "Einwirkung von Kaliumcyanid auf Jodmethylate von Acetylen-Mannich-Basen " Monatshefte fuer Chemie **90**: 306-20.

¹³⁶ Sarycheva, I. K. (1959). Zhurnal Obshchei Khimii **29**: 2318-23.

¹³⁷ R. A. Raphael, F. S. (1950). "The synthesis of long-chain aliphatic acids from acetylenic compounds. Part II. The synthesis of a geometrical isomer of pellitorine." J. Chem. Soc.: 120.

¹³⁸ Serebrennikov, G. A. (1966). Doklady Akademii Nauk SSSR **140**: 1083-6.

¹³⁹ Pyatnova, Y. B. (1962). Zhurnal Obshchei Khimii **32**(138-9).

¹⁴⁰ Walter J. Gensler, G. R. T. (1951). "Synthesis of Unsaturated Fatty Acids: Linoleic Acid." Journal of the American Chemical Society **73**(10): 4601-4604.

¹⁴¹ Smets, G. (1947). Trav. lab. chim. gen., Univ. Louvain: 69.

¹⁴² Smets, G. (1947). Acad. roy. Belg., Classe sci., Mem., Collection in 8° **21**(3-72).

¹⁴³ Charles C. Kanakam, N. S. M., Halasya Ramanathan, G. S. R. Subba Rao (1989). "Syntheses based on cyclohexadienes. Part 2. Convenient synthesis of 6-alkylsalicylates, 6-alkyl-2,4-dihydroxybenzoate, and 2,5-dialkylresorcinols." J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **11**: 1907-1913.

¹⁴⁴ Stoffel, W. (1964). Ann. **673**: 26-36.

¹⁴⁵ Subramaniam Bhanu, F. S. (1979). "Chain extension reactions of acetylenes. Part 3. 1,3-Disubstitution reactions of propyne, conjugate addition reactions of acetylides, and further reactions of 1,3-dithioacetylenes with two different electrophiles " J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1218-1221.

¹⁴⁶ Thijs, L. (1986). Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas **105**(9): 332-7.

-
- ¹⁴⁷ N. A. Porter, C. B. Z., F. F. Khouri, D. H. Roberts (1985). "General synthesis of polyunsaturated fatty acid hydroperoxides involving a novel vinylcyclopropyl bromide ring opening." Journal of Organic Chemistry **50**(13): 2252-8.
- ¹⁴⁸ Keith A. Pover, F. S. (1980). "Chain-extension reactions of acetylenes. Part 4. Reaction of 1,3-dithioacetylides with carbonyl electrophiles, hexamethylphosphoric triamide, and benzylideneaniline." J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1: 2338-2345.
- ¹⁴⁹ Helmut Poleschner, M. H. (1995). "¹³C NMR chemical shifts of unbranched alk-2-yn-1-ols, ω-alkyn-1-ols and internal alkyn-1-ols." Magnetic Resonance in Chemistry **33**(11): 917-921.
- ¹⁵⁰ Jennifer M. Schomaker, V. R. P., and Babak Borhan (2004). "Synthesis of Diastereomerically and Enantiomerically Pure 2,3-Disubstituted Tetrahydrofurans Using a Sulfoxonium Ylide." Journal of the American Chemical Society **126**(42): 13600-13601.
- ¹⁵¹ Andreas Gansäuer, C.-A. F., Florian Keller, and Jutta Keil (2007). "Titanocene-Catalyzed Regiodivergent Epoxide Openings." Journal of the American Chemical Society **129**(12): 3484-3485.
- ¹⁵² Kuchin, A. V. (1987). Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya **2**: 397-403.
- ¹⁵³ Andreeva, N. I. (1985). Zhurnal Obshchei Khimii **55**(3): 693-5.
- ¹⁵⁴ Zhengheng, L. Z. W. T. Z. D. G. (1989). "A Stereoselective Synthesis of Pear Ester Via Arsenic Ylide." Synthetic Communications **19**(1-2): 91-6.
- ¹⁵⁵ José Barluenga, J. R. F., Miguel Yus, (1985). "sp²-Hybridized -substituted organo-lithium, -sodium, and -potassium dianions; preparation, stability, and reactivity" J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1(447-451).
- ¹⁵⁶ Francisco Alonso, I. O., Miguel Yus (2007). "Highly selective hydrogenation of multiple carbon-carbon bonds promoted by nickel(0) nanoparticles." Tetrahedron, Volume 63, Issue 1, 1 January 2007, Pages 93-102 **Volume 63**(Issue 1): 93-102.
- ¹⁵⁷ Silvia M. Glueck, W. M. F. F., Kurt Faber, Sandra F. Mayer (2004). "Biocatalytic Asymmetric Rearrangement of a Methylene-Interrupted Bis-epoxide: Simultaneous Control of Four Asymmetric Centers Through a Biomimetic Reaction Cascade." Chemistry - A European Journal **10**(14): 3467-3478.
- ¹⁵⁸ Vasil'eva, L. L. (1983). Zhurnal Organicheskoi Khimii **19**(5): 941-51.
- ¹⁵⁹ de Gaudemarais, M. (1962). Bulletin de la Societe Chimique de France: 315-25.

- ¹⁶⁰ MR Binns, R. H., DE Lambert, PA Schober and SG Turner "The Preparation of Some Octenyl Sulfides From Oct-1-en-3-Ol and Oct-2-en-1-ol." Australian Journal of Chemistry **40**(2): 281-290.
- ¹⁶¹ James D. West, C. J., Stephen T. Duncan, Venkataraman Amarnath, Claus Schneider, Carmelo J. Rizzo, Alan R. Brash, and Lawrence J. Marnett (2004). "Induction of Apoptosis in Colorectal Carcinoma Cells Treated with 4-Hydroxy-2-nonenal and Structurally Related Aldehydic Products of Lipid Peroxidation." Chemical Research in Toxicology **17**(4): 453-462.
- ¹⁶² Yang Li, Y. Z., Zhi Huang, Xiaoping Cao, and Kun Gao (2004). "Stereoselective synthesis of naturally occurring unsaturated amide alkaloids by a modified Ramberg-Bäcklund reaction " Canadian Journal of Chemistry **82**(5): 622-630.
- ¹⁶³ Mark J. Hoekman, G. L. F., A. Dinsmoor Webb, and Richard E. Kepner (1982). "Synthesis of homologs of 4,5-dihydroxy- and 4-hydroxy-5-oxohexanoic acid .gamma.-lactones." Journal of Agricultural and Food Chemistry **30**(5): 920-4.
- ¹⁶⁴ Nazarov, I. N. (1959). Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya: 472-83.
- ¹⁶⁵ Saito, S. (1962). Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi **20**(150-7).
- ¹⁶⁶ Leotte, H. (1965). Revista Portuguesa de Quimica **7**(4): 214-29.
- ¹⁶⁷ Taillier, C., Hameury, T., Bellosta, V., Cossy, J. (2007). "Synthesis of 3-oxooxa- and 3-oxoazacycloalk-4-enes by ring-closing metathesis. Application to the synthesis of an... ." Tetrahedron **63**(21): 4472-4490.
- ¹⁶⁸ David M. Hodgson, M. J. F., and Steven J. Stanway (2007). "The Reactivity of Epoxides with Lithium 2,2,6,6-Tetramethylpiperidide in Combination with Organolithiums or Grignard Reagents." Journal of Organic Chemistry **72**(13): 4763-4773.
- ¹⁶⁹ Harding, K. E. S., R. / Hollingsworth, D.R. , (1984). "Stereoselective conversion of allylic alcohols to n-acyl-trans-4,5-dialkyloxazolidines. ." Tetrahedron Letters **24**(41): 4631-4632.
- ¹⁷⁰ Jenny Rickerby, M. V., Gerald Bernardinelli, Florian Viton, E. Peter Kündig (2007). "Ruthenium-Lewis Acid Catalyzed Asymmetric Diels-Alder Reactions between Dienes and Unsaturated Ketones." Chemistry - A European Journal **13**(12): 3354-3368.

-
- ¹⁷¹ Ian Fleming, K. T., Andrew P. Thomas, (1987). "Synthesis of allenylsilanes from propargyl carbamates " J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1: 2269-2273.
- ¹⁷² Attilio Citterio, F. M., and Elena Vismara (1982). "Steric, polar, and resonance effects in reactivity and regioselectivity of aryl radical addition to .alpha.,.beta.-unsaturated carbonyl compounds." Journal of Organic Chemistry(47): 1.
- ¹⁷³ Melanie J. Loots, L. R. W., and Ronald H. Levin (1976). "Application of carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy to the analysis of charge distribution patterns in unsaturated carbonyl-containing compounds." Journal of the American Chemical Society **98**(15): 4571-7.
- ¹⁷⁴ Lien, J.-C. (2004). "Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei, Taiwan)." **51** **4**(847-852).
- ¹⁷⁵ J. S. Yadav, L. C. (2007). "Stereoselective Total Synthesis of Bistramide A." Organic Letters **9**(22): 4587-4589.
- ¹⁷⁶ Krasnaya, Z. A. (1980). Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya **6**: 1362-73.
- ¹⁷⁷ Victor L. Heasley, T. J. L., David K. Luttrull, Mark D. Millar, Hal B. Moore, Danny F. Nogales, Andreas M. Sauerbrey, Amy B. Shevel, Terry Y. Shibuya, and et al. (1988). "Effect of N-bromosuccinimide (NBS) and other N-brominating agents on the bromination of .alpha,beta-unsaturated ketones in methanol." Journal of Organic Chemistry **53**(10): 2199-204.
- ¹⁷⁸ Bertrand, M. (1965). Compt. Rend. **261**(3 Groupe 8): 762-765.
- ¹⁷⁹ W. K. R. Franke, W. R. (1964). "Herstellung von 3-Hexen-2-on aus 1-Methoxybut-1-en-3-on." Angewandte Chemie **76**(19): 817.
- ¹⁸⁰ David H. Grayson, M. R. J. T. (1986). "Knoevenagel reactions with b-oxo acids. Regiospecific enol equivalents for syntheses of a,b-unsaturated ketones and of some b-ketols." Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry(12): 2137-2142.
- ¹⁸¹ Yi, W. B., Cai, C. (2005). "Aldol condensations of aldehydes and ketones catalyzed by rare earth(III) perfluorooctane sulfonates in fluorous... ." Journal of Fluorine Chemistry **126**(11): 1553-1558.
- ¹⁸² Vora, K. P., Lochow, C.F., Miller, R.G. (1980). "Rhodium catalyzed hydroacylation of ethylene with 4-pentenals. reactions of 4-hexenal-1-d." Journal of Organometallic Chemistry **192**(2): 257-264.

- ¹⁸³ Le Roux, J., Le Corre, M. (1990). "A new synthesis of α,β -unsaturated ketones " Tetrahedron Letters **31**(18): 2591-2594.
- ¹⁸⁴ Tanno, N. (1983). Chemical & Pharmaceutical Bulletin **31**(3): 837-51.
- ¹⁸⁵ A. Alexakis, G. C., J. F. Normant (1980). "Vinyl-copper derivatives—XI: Reactivity of Z-alkenyl cuprates towards various electrophiles. Application to the synthesis of some natural products." Tetrahedron: Asymmetry **36**(13): 1961-1969.
- ¹⁸⁶ Yao-Zeng Huang, C. C., Yanchang Shen (1989). "a-Enone by the Reaction of Aldehyde and a-Bromoketone with Tri-n-Butylstibine." Synthetic Communications **19**(3-4): 501-9.
- ¹⁸⁷ Fujita, T. (1978). Journal of Applied Chemistry & Biotechnology **28**(12): 882-888.
- ¹⁸⁸ Yoshihiko Ito, T. H., and Takeo Saegusa (1978). "Synthesis of alpha,beta-unsaturated carbonyl compounds by palladium(II)-catalyzed dehydrosilylation of silyl enol ethers." Journal of Organic Chemistry **45**(5): 1011-13.
- ¹⁸⁹ Takaya Mise, P. H. a. H. Y. (1982). "RHODIUM CARBONYL-CATALYZED CROSS-HYDROCARBONYLATION OF ACETYLENES AND ETHYLENE. SYNTHESIS OF α,β -UNSATURATED KETONES." **3**: 401-4.
- ¹⁹⁰ Jeung Gon Kim, K. M. W., Iliana F. Garcia, David Kwiatkowski, and Patrick J. Walsh (2004). "Catalytic Asymmetric Allylation of Ketones and a Tandem Asymmetric Allylation/Diastereoselective Epoxidation of Cyclic Enones." Journal of the American Chemical Society **126**(39): 12580-12585.
- ¹⁹¹ Wei Wang, Y. M., Hao Li, and Jian Wang (2005). "A Novel Pyrrolidine Imide Catalyzed Direct Formation of a,b -Unsaturated Ketones from Unmodified Ketones and Aldehydes." Organic Letters **7**(4): 601-604.
- ¹⁹² Louis S. Hegedus, R. E. W., Michael A. McGuire, and Tamio Hayashi (1980). "Palladium-assisted alkylation of olefins." Journal of the American Chemical Society **102**(15): 4973-9.
- ¹⁹³ Hayakawa, S. (1988). Heterocycles **27**(2): 457-73.
- ¹⁹⁴ Yamamoto, H., Nishiyama, M., Imagawa, H., Nishizawa, M. (2006). "Hg(OTf)₂-Catalyzed cyclization of alkynyl tert-butylcarbonate leading to cyclic enol carbonate." Tetrahedron Letters **47**(47): 8369-8373.
- ¹⁹⁵ Masahito Ochiai, A. Y., Takeshi Mori, Yoshio Nishi, and Masaya Hirobe (2008). "Difluoro-I3-Bromane-Induced Oxidative Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions:

Ethanol as an Electrophilic Partner and Alkynes as Nucleophiles." Journal of the American Chemical Society **130**(12): 3742-3743.

¹⁹⁶ Nicolas Marion, P. C., Ronan Gealageas, Pierre de Frémont, Feliu Maseras, Steven P. Nolan (2007). "[NHC)Au]-Catalyzed Formation of Conjugated Enones and Enals: An Experimental and Computational Study." Chemistry - A European Journal **13**(22): 6437-6451.

¹⁹⁷ Derek H. R. Barton, D. C. (1985). "Oxidation of olefins with 2-pyridineseleninic anhydride." Tetrahedron **41**(19): 4359-4364.

¹⁹⁸ Lopp, M. E. (1980). NSV Teaduste Akadeemia Toimetised, Keemia 1980, V29(3), P185-90 **29**(3): 185-90.

¹⁹⁹ Loiseau, A.-M. (1982). Bulletin de la Societe Chimique de France **5-6**(2): PII-144/II-152.

²⁰⁰ Padron, J. M., Miranda, P.O., Padron, J.I., Martin, V.S. (2006). "β'-Hydroxy-α,β-unsaturated ketones: A new pharmacophore for the design of anticancer drugs " Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters **16**(8): 2266-2269.

²⁰¹ Wolfgang Giersch, F. N. (2004). "Unsymmetrical Unsaturated Ketones from Lactones and Carboxylic Acids in One Step." Helvetica Chimica Acta **87**(7): 1704-1710.

²⁰² Sato, S., Matsuda, I., Izumi, Y. (1989). "Rhodium-catalyzed isomerization of 1,3-diene monoepoxides to α,β-unsaturated carbonyl compounds " Journal of Organometallic Chemistry **359**(2): 255-266.

²⁰³ Hiroshi Imagawa, Y. A., Hiroto Takano, Hitomi Hamagaki, and Mugio Nishizawa (2006). "Mercuric Triflate-Catalyzed Reaction of Propargyl Acetates with Water Leading Vinyl Ketones." Organic Letters **8**(3): 447-450.

²⁰⁴ Quintard, J.-P., Elissondo, B., Hattich, T., Pereyre, M. (1985). "alpha-Ethoxybutenyltributyletains precursors d'alpha-ethoxybutenyllithiums: Application a la synthese d'enones via les... ." Journal of Organometallic Chemistry **285**(1): 149-162.

²⁰⁵ Concellon, J. M. R.-S., H. / Mejica, C. (2006). "An efficient synthesis of (E)-α,β-unsaturated ketones and esters with total stereoselectivity by using chromium... ." Tetrahedron **62**(14): 3292-3300.

²⁰⁶ Rainer Schobert, C. J., Claire Melanophy and Gillian Mullen (2004). "Synthesis and reactions of polymer-bound Ph₃PCCO: a quick route to tenuazonic acid and

other optically pure 5-substituted tetramates." Organic & Biomolecular Chemistry **2**(23): 3524-3529.

²⁰⁷ Wei, J. W. D. Z. S. (2005). "Wittig Reactions of Stabilized Phosphorus Ylides with Aldehydes in Water " Synthetic Communications **35**(9): 1213-1222.

²⁰⁸ Paterson, I. (1988). " α -alkylation and α -alkylidenation of carbonyl compounds by o-silylated enolate phenylthioalkylation " Tetrahedron **44**(13): 4207-4219.

²⁰⁹ Young Jun Park, B.-I. K., Jeong-Ae Ahn, Hyuk Lee, and Chul-Ho Jun (2004). "Chelation-Assisted Hydrative Dimerization of 1-Alkyne Forming Enones by an Rh(I) Catalyst." Journal of the American Chemical Society **126**(43): 13892-13893.

²¹⁰ Kazuhiko Takai, M. S., Koichiro Oshima and Hitosi Nozaki (1984). "Cross-coupling Reaction between Enol Phosphates and Organoaluminium Compounds in the Presence of Palladium(0) Catalyst." Bulletin of the Chemical Society of Japan **57**(1): 108-15.

²¹¹ Ken Tanaka, T. S., Masao Hirano (2007). "Cationic Rhodium(I)/Bisphosphane Complex-Catalyzed Isomerization of Secondary Propargylic Alcohols to α,β -Enones." European Journal of Organic Chemistry **16**: 2687-2699.

²¹² Lindsay A. Batory, C. E. M., and Jon T. Njardarson (2006). "Copper-Catalyzed Rearrangement of Vinyl Oxiranes." Journal of the American Chemical Society **128**(50): 16054 - 16055.

²¹³ Busato, S. T., O.;Zhang, Z.-d.;Scheffold, R.; (1990). "Vitamin B129 a catalyst in the synthesis of prostaglandins." Tetrahedron **46**(9): 3155-3166.

²¹⁴ Jain, S. L., Sharma, V.B., Sain, B. (2006). "Highly efficient and selective oxidation of secondary alcohols to ketones under organic solvent and transition metal... ." Tetrahedron **62**(29): 6841-6847.

²¹⁵ Nilesh Kumar, M. K., John A. Tallarico, and Stuart L. Schreiber (2005). "Small-Molecule Diversity Using a Skeletal Transformation Strategy." Organic Letters **7**(13): 2535-2538.

²¹⁶ T. Wayne Schultz, T. I. N., David W. Roberts, and Mark T. D. Cronin (2005). "Structure-Toxicity Relationships for the Effects to *Tetrahymena pyriformis* of Aliphatic, Carbonyl-Containing, Unsaturated Chemicals." Chemical Research in Toxicology **18**(2): 330-341.

²¹⁷ Bergoin, M. (2005). Special Publication - Royal Society of Chemistry 300 (Food Flavor and Chemistry): 104-114.

-
- ²¹⁸ Sylvain Nlate, L. P., Didier Astruc (2006). "Synthesis of 9- and 27-Armed Tetrakis(diperoxotungsto)phosphate-Cored Dendrimers and Their Use as Recoverable and Reusable Catalysts in the Oxidation of Alkenes, Sulfides, and Alcohols with Hydrogen Peroxide." Chemistry - A European Journal **12**(3): 903-914.
- ²¹⁹ Magali Vuagnoux-d'Augustin, A. A. (2007). "Influence of the Double-Bond Geometry of the Michael Acceptor on Copper-Catalyzed Asymmetric Conjugate Addition." European Journal of Organic Chemistry **35**: 5852-5860.
- ²²⁰ Hans Jürgen Bestmann, K. R., Manfred Ettliger (1979). "Stereoselektive Synthese für Z-a,b-ungesättigte Aldehyde." Angewandte Chemie **91**(9): 748.
- ²²¹ Hans Jürgen Bestmann, K. R., Manfred Ettliger (1982). "Kumulierte Ylide, XII. Eine stereoselektive Synthesemethode für (Z)-a,b-ungesättigte Aldehyde." Chemische Berichte **115**(1): 161-171.
- ²²² Kallio, M., Jussila, M., Rissanen, T., Anttila, P., Hartonen, K., Reissell, A., Vreuls, R., (...), Hyotylainen, T. (2006). "Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry in the identification of... ." Journal of Chromatography A **1125**(2): 234-243.
- ²²³ Elias J. Corey, D. E. (1978). "Synthesewege zu polyfunktionellen Molekülen über metallierte Dimethylhydrazone." Chemische Berichte **111**(4): 1362-1383.
- ²²⁴ Jung, F. L., D.; Riehl, J. J.: (1979). "Improved Preparation of 2-Alkenals from the Corresponding Saturated Aldehydes." Synthesis **7**(507-8).
- ²²⁵ Yamamoto, K. N., Osamu; Tsuji, Jiro (1977). "A Simple Synthesis of α,β -Unsaturated Aldehydes." Synthesis **10**: 721-2.
- ²²⁶ Romualdo Benigni, L. C., Riccardo Crebelli, Andrea Rodomonte, Maria Rosaria Vari (2005). "Simple and unsaturated aldehydes: Correct prediction of genotoxic activity through structure-activity relationship models." Environmental and Molecular Mutagenesis **46**(4): 268-280.
- ²²⁷ Yoshichika Kawai, S. T., and Junji Terao (2007). "Lipidomic Analysis for Lipid Peroxidation-Derived Aldehydes Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry." Chemical Research in Toxicology **20**(1): 99-107.
- ²²⁸ Egle Bylaite, A. S. M., and Jens Adler-Nissen (2003). "Changes in Macroscopic Viscosity Do Not Affect the Release of Aroma Aldehydes from a Pectinaceous Food Model System of Low Sucrose Content." Journal of Agricultural and Food Chemistry **51**(27): 8020-8026.

²²⁹ Roger L. Snowden, S. M. L., Bernard L. Muller, Karl H. Schulte-Elte (1987). "b-Cleavage of Bis(homoallylic) Potassium Alkoxides. Two-Step Preparation of Propenyl Ketones from Carboxylic Esters. Synthesis of α -Turmerone, Damascone, b-Damascone, and g-Damascenone." Helvetica Chimica Acta **70**(7): 1858-1878.