

Ein chemisches Festmahl

Saltimbocca alla Wagner-Meerwein

KLAUS ROTH



Abb. 1 Echter Salbei (*Salvia officinalis*), Bilder: Javier Martin, public domain

Dieter Sicker zum Geburtstag

Der Echte Salbei (*Salvia officinalis*) ist ein Juwel in der Kochkunst. Kein anderes Küchenkraut kann mit seinem nuanzenreichen Aroma mithalten und Gourmets schwärmen von dessen naturverbundener Basisnote, die als krautig, würzig und leicht erdig beschrieben wird. Doch wie schafft es diese kleine Pflanze, all die dafür notwendigen und chemisch so komplex aufgebauten Aromastoffe herzustellen? Versuchen wir, uns in einem Getümmel von Ringschlüssen, Additionen, Eliminierungen und Umlagerungen zurechtzufinden und stauen wir über die chemische Virtuosität des Echten Salbeis.

Mit dem lateinischen Namen *Salvia officinalis* würdigen Botaniker den Echten Salbei gleich doppelt: Der Gattungsname *Salvia* leitet sich vom lateinischen Verb *salvare* ab, was *retten* bedeutet. Der Artname *officinalis* weist auf die Heilkraft der Pflanze hin. Sie wurde bereits in der Antike hochgeschätzt und war aus keinem mittelalterlichen Klostergarten wegzudenken. Im Jahr 2023 wurde der Echte Salbei zur „Arzneipflanze des Jahres“ gekürt (Abbildung 1).

Die weltweit verbreitete Pflanzengattung Salbei (*Salvia*) gehört zur Familie der Lippenblütler (*Lamiaceae*) und umfasst mehr als 900 Arten. Vor allem der Echte Salbei, der vor allem in Italien und auf der westlichen Balkanhalbinsel beheimatet ist, genießt bei Medizinern und Gourmets gleichermaßen hohes Ansehen. Er wird auch Garten-, Heil- oder Küchensalbei beziehungsweise Dalmatinischer Salbei genannt. Er wächst als Halbstrauch und erreicht eine Höhe von bis zu 80 cm. Als mediterrane Pflanze ist der Echte Salbei in Mittel- und Nordeuropa nur bedingt winterhart.

Erst im Mittelalter wurde der Echte Salbei als Küchengewürz entdeckt, und er erfreut sich bis heute bei Feinschmeckern großer Beliebtheit. Die Pflanze ist recht robust, sodass sich ein Kleinanbau auch für Menschen ohne „grünen Daumen“ eignet. Auch der höchste Ölgehalt innerhalb der Pflanzenfamilie *Salvia* trägt zu ihrer Beliebtheit bei [1]. Die einfachste Aufzuchtmethode ist das Einpflanzen käuflicher Jungpflanzen an einem warmen, sonnigen Ort im Garten oder in einem Blumentopf beziehungsweise Balkonkasten. Staunässe sollte unbedingt vermieden werden! Der Echte Salbei wird sich mit kräftigem Wachstum bedanken und schon nach kurzer Zeit kann man mit der Hand über die ersten selbst gezogenen Blätter streichen und ihren herrlichen Duft genießen.

Aufnahmen mit dem Rasterelektronen-Mikroskop verrieten, woher der Duft kommt [2]. Das Salbeiblatt ist dicht mit haarähnlichen Strukturen, sogenannten Trichomen bedeckt (Abbildung 2). In diesen produzieren Öldrüsen eine Mischung unpolarer Verbindungen, die in einem endständigen Köpfchen gesammelt und gespeichert werden. Bei Berührung brechen die Köpfchen ab und der flüssige Inhalt läuft aus. Es riecht nach Salbei. Um herauszufinden, welche flüchtigen Aromastoffe die Drüsen von *S. officinalis* herstellen, folgen wir Michaela Jonas und Peter Schieberle von der Technischen Universität München. Die beiden haben genau das meisterlich untersucht [3].

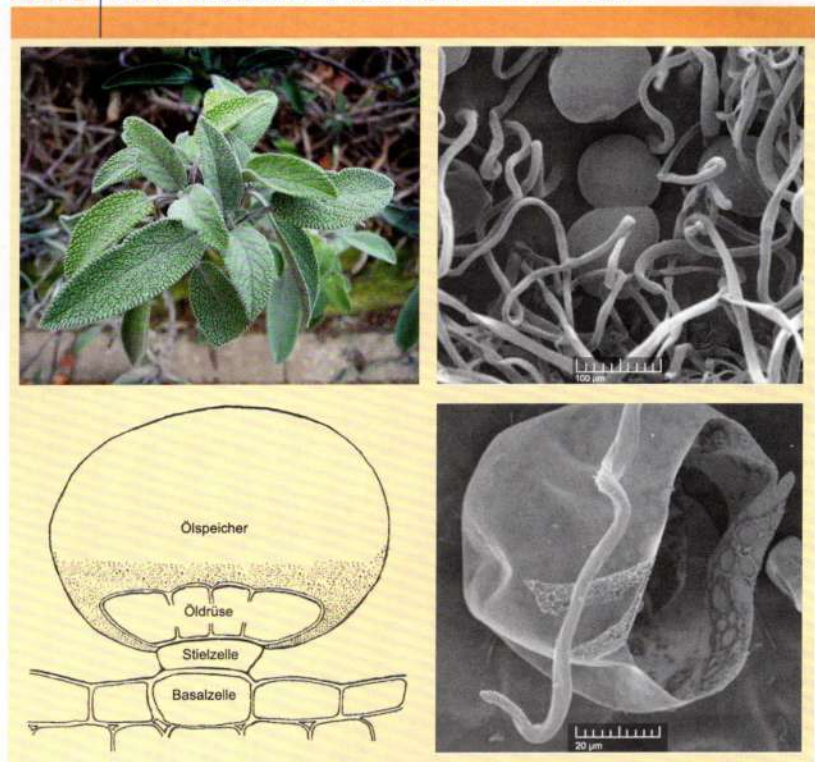
Im ersten Schritt werden 50 Gramm frisch geerntete Salbeiblätter in flüssigem Stickstoff schockgefroren und anschließend gemahlen. Dies verhindert Verluste und chemische Veränderungen während der Verarbeitung. Danach wird das gefrorene Blattpulver mit 600 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur extrahiert. Durch eine

Hochvakuumdestillation werden die flüchtigen von den nicht-flüchtigen Blattinhaltsstoffen abgetrennt [4]. Über die weitere Aufklärung solch komplexer Stoffgemische, bei der instrumentelle Analytik (Gaschromatographie, Massenspektroskopie) auf raffinierte Weise mit olfaktorischer Bewertung verknüpft wird, wurde in dieser Zeitschrift bereits aus unterschiedlichen Blickwinkeln berichtet [5].

Insgesamt können in *frischen* Salbeiblättern 20 Schlüsselaromastoffe identifiziert und deren chemische Strukturen sowie Konzentrationen bestimmt werden (Tabelle 1). Aus dem *Aromawert*, dem Quotienten aus Konzentration und Geruchsschwelle [6], kann abgeschätzt werden, welchen Beitrag jede Einzelkomponente zum Gesamtaroma leistet.

oben links: Die Blätter von *S. officinalis* bekommen durch die dichte Belegung mit weißfilzigen Pflanzenhaaren ihr samtiges graugrünes (*salbeigrünes!*) Aussehen. Der Blattrand ist ringsherum fein gekerbt bis fast ganzrandig. **oben rechts:** Einige Pflanzenhaare haben Drüsenfunktion und produzieren eine Mischung unpolarer Stoffe („ätherisches Öl“). **unten links:** Die Öldrüsen speichern ihre Produkte in einem endständigen Köpfchen. **unten rechts:** Bei Berührung bricht das Köpfchen ab und der Inhalt läuft aus. Quellen: oben links: wikimedia commons, cc 3.0, Autor: 4028mdk09, unten links: nach G.W. Turner et al., *Plant Physiol.* 2000, 124, 655, rechts: SEM-Aufnahmen: Z. Jazo et al., *plants*, 2023, 12, 1794. cc 4.0

ABB. 2 | BLATTOBERFLÄCHE VON *SALVIA OFFICINALIS*



TAB. 1 | SCHLÜSSELAROMASTOFFE IN FRISCHEN SALBEIBLÄTTERN

Aromenoten	Aromastoff	Geruchsschwellenwert [µg/L H ₂ O] [7]	Konzentration [mg/kg Frischgew.]	Aromawert
1 erdig, moosig, kampferartig	Borneol	14	581	37.680
2 würzig, erdig, leichte Moschusnote	Myrcen	1,2	44,3	36.900
3 grün, grasartig	(3Z)-Hex-3-enal	0,12	4,0	33.300
4 Eukalyptus	1,8-Cineol	4,0	130	32.500
5 grüner Apfel, frisches Gras, fischig	(4Z)-Hex-4-enal	0,0087	0,10	11.500
6 Fichtennadel	Bornylacetat	12	123	10.300
7 malzig	3-Methyl-butanal	0,5	1,54	3.080
8 Spargelurin, faulig	Dimethylsulfid	0,84	2,45	2.920
9 malzig, muffig	2-Methylpropanal	0,5	1,24	2.480
10 Tannennadel	α-Pinen	170	130	1.984
11 Bergamot-ähnlich	Linalool	0,8	1,6	1.430
12 Honig, Bienenwachs	Phenylacetaldehyd	5,2	5,3	1.020
13 grün, grasartig	Hexanal	2,4	2,26	942
14 gekochte Kartoffeln	3-(Methylthio)propanal	0,43	0,25	581
15 kampferartig	Campher	1.600	678	528
16 krautig	α-Thujon	690	324	470
17 krautig	β-Thujon	422	151	358
18 süßlich, nussig	2-Methylbutanal	1,5	0,24	160
19 Pfefferminz	Carvon	4,2	0,60	143
20 oregano-ähnlich	Carvacrol	5	0,58	118

links: Die typischen Blattaromastoffe 3, 5 und 13 entstehen beim oxidativen Abbau von höheren ungesättigten Fettsäuren, die restlichen beim oxidativen Abbau von Aminosäuren: 8 aus Leucin, 9 und 16 aus Methionin, 10 aus Valin, 11 aus Phenylalanin und 22 aus Isoleucin. rechts: Alle würzig-krautig riechenden Aromastoffe enthalten 10 Kohlenstoffatome, wobei jedes Kohlenstoffgerüst formal in zwei Isopren-Bausteine des Typs $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ zerlegt werden kann. Zur Verdeutlichung sind die C_5 -Bausteine rot und schwarz, die Substituenten und neu verknüpften Bindungen hell-grau markiert.

ABB. 3 | STRUKTUREN DER SCHLÜSSELAROMASTOFFE FRISCHER SALBEIBLÄTTER

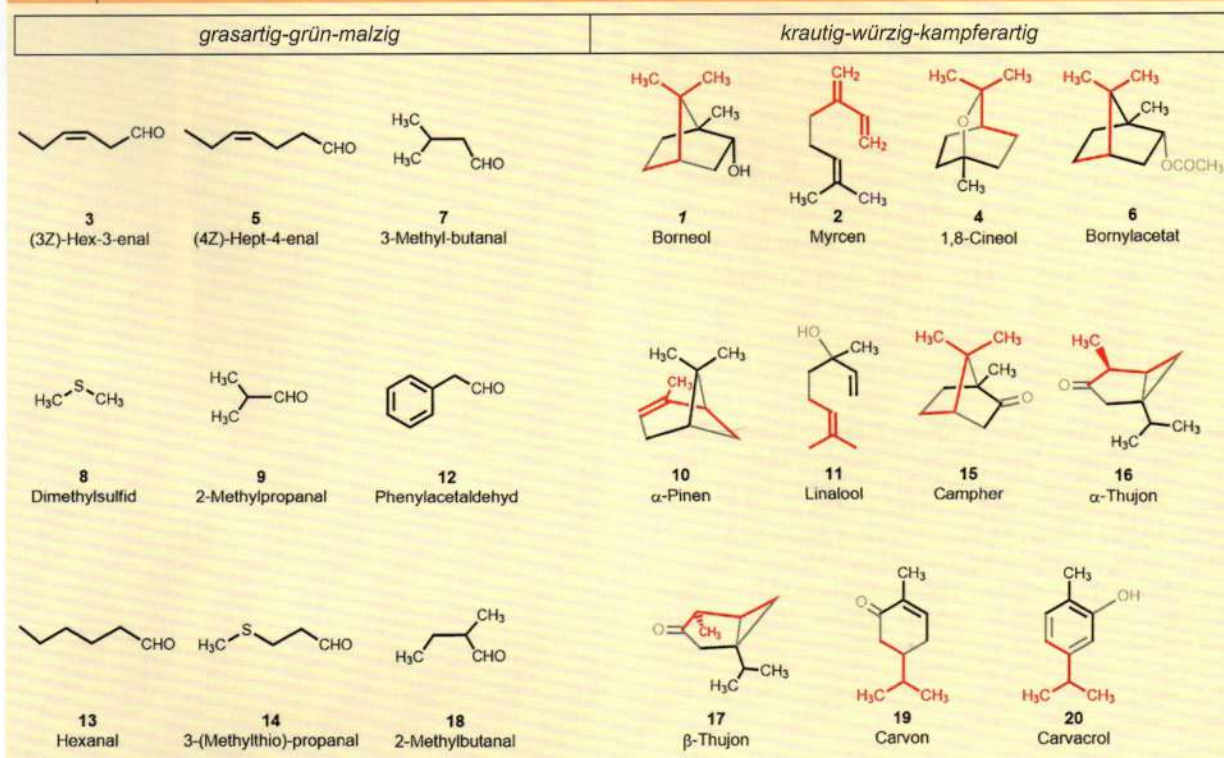
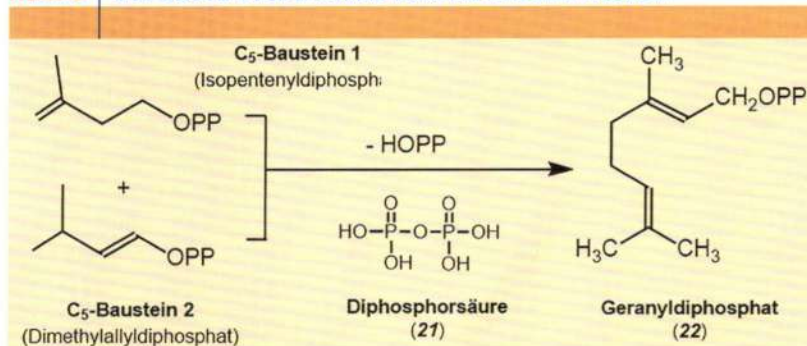


Abb. 4 | Nobelpreise für die Erforschung der Terpenchemie von links nach rechts: Otto Wallach (1847-1931), Nobelpreis für Chemie 1910 „in recognition of his services to organic chemistry and the chemical industry by his pioneer work in the field of alicyclic compounds“ [13]. Leopold Růžička (1887-1976) Nobelpreis für Chemie 1939/45 „in recognition for his work on polymethylenes and higher terpenes“ [14]. Konrad Bloch (1912-2000), Nobelpreis in Physiologie oder Medizin 1964 „for his discoveries concerning the mechanism and regulation of the cholesterol and fatty acid metabolism“. [15]. Feodor Lynen (1911-79), Nobelpreis in Physiologie oder Medizin 1964 „for his discoveries concerning the mechanism and regulation of the cholesterol and fatty acid metabolism“ [16]. Fotos: © www.nobelprize.org.

ABB. 5 | DIE ERSTE STUFE ALLER TERPEN-BIOSYNTHESEN



Die Duftqualitäten der 20 Schlüsselaromastoffe im Salbei lassen sich klar in zwei Kategorien einteilen: Sie sind entweder würzig-krautig-kampferartig oder grün-grasartig-muffig. Diese Zweiteilung spiegelt sich auch in den chemischen Strukturen der Aromastoffe wider (Abbildung 3). Die grünen Noten stammen von Blattduftstoffen und entstehen auch nach der Ernte durch oxidativen Abbau ungesättigter Fett- und Aminosäuren [8]. Die würzig-krautig riechenden Verbindungen, die den typischen Salbeigeruch ausmachen, spielen dagegen im normalen Pflanzenstoffwechsel keine Rolle. Sie sind weder am Auf- oder Abbau von Stoffen, noch an der Aufrechterhaltung des Energiestoffwechsels beteiligt. Somit unterstützen sie nicht das produzierende Pflanzenindividuum, sondern sichern als Lock-, Signal- oder Kampfstoffe das Überleben der Pflanzenart in ihrem Lebensraum [9]. Auf den ersten Blick wirkt die chemische Vielfalt der krautig-würzig riechenden Stoffe verwirrend. Bei genauerem Betrachtung erkennt man jedoch: Alle Verbindungen enthalten

zehn Kohlenstoffatome! Aber nicht nur deren Anzahl ist gleich, sondern man kann alle diese Duftstoffe formal in zwei C₅-Isopren-Bausteine CH₂=CH(CH₃)-CH=CH₂ zerlegen.

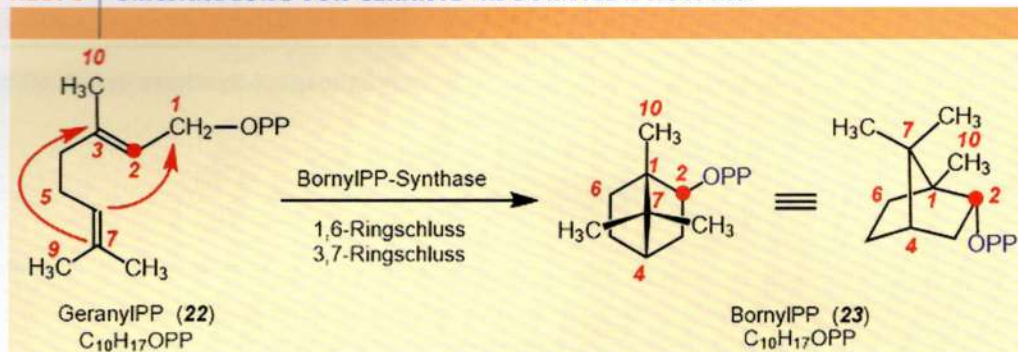
Moleküle, die aus Isopren-Bausteinen aufgebaut sind, werden als Terpene und Terpenoide bezeichnet [10]. Mit über 100.000 charakterisierten Substanzen ist dies die größte Naturstoffklasse [11] und umfasst Hormone, Vitamine, Pigmente, ätherische Öle, Antioxidantien sowie Substanzen, die Pflanzen Geruch, Geschmack und medizinische Wirkung verleihen. Kein Wunder, dass

diese Substanzklasse von herausragende Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler erforscht wurde und dafür vier Nobelpreise vergeben wurden (Abbildung 4). So beeindruckend die chemische Diversität der Terpene ist, so einfach ist deren biosynthetisches Aufbauprinzip. Am Anfang jeder Terpenbiosynthese stehen zwei isomere Ester der Diphosphorsäure (21) als C₅-Bausteine. Eine Verknüpfung der beiden führt zum C₁₀-Körper Geranyldiphosphat (GeranylPP) (22) [12], der Ausgangsverbindung aller Monoterpene und -terpenoide (Abbildung 5).

Bei der Verleihung des Nobelpreises an Otto Wallach am 10. Dezember 1910 konnte Prof. O. Montelius, Präsident der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften, seine Begeisterung für die Terpenchemie nicht zurückhalten [17]:

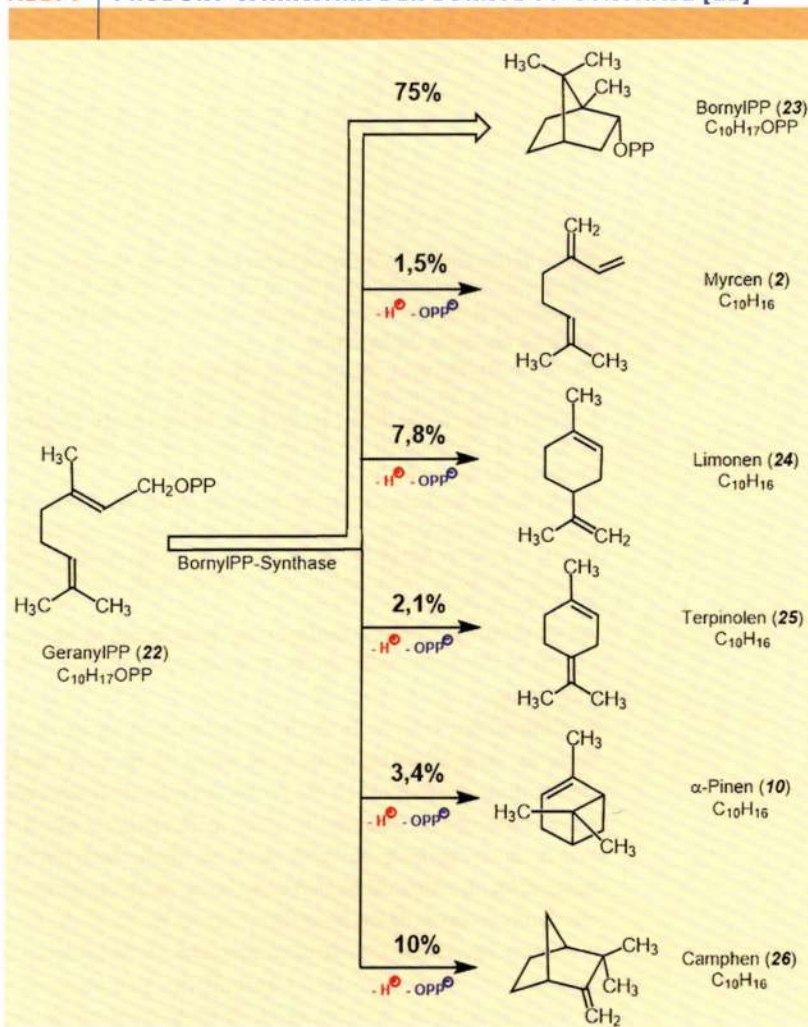
„Pflanzen enthalten bekanntlich mehr oder weniger stark duftende Komponenten, die in ihren Lebensfunktionen und insbesondere der Befruchtung eine wichtige Rolle spielen. Diese Duftstoffe wurden seit der Antike wegen ihrer Flüchtigkeit immer unter dem Sammelnamen „ätherische Öle“ zusammengefasst. Schon früh konnten einige dieser Kohlenwasserstoffe isoliert werden, die man Terpene nannte, da das gewöhnliche Terpentinöl ein Gemisch dieser Stoffe ist. Chemisch gesehen nahmen diese Kohlenwasserstoffe aber eine Sonderstellung ein, denn sie hatten die gleiche prozentuale Zusammensetzung, die meisten sogar das gleiche Molekulargewicht und siedeten bei annähernd gleicher Temperatur. Sie unterschieden sich jedoch im Geruch, in den optischen Eigenschaften und in den chemischen Reaktionen, sodass sie nicht identisch waren. Im Laufe der Zeit wurden fast hundert dieser Terpene in der chemischen Literatur beschrieben. Sie wurden in der Regel nach den Pflanzen benannt, in denen sie zuerst entdeckt worden waren. Die chemische Theorie konnte eine so große Anzahl von Isomeren nicht annähernd erfassen, sodass eine gründliche Untersuchung dieses Bereichs praktisch aussichtslos schien. Unter diesen Umständen muss die Tatsache, dass sich uns dieses bisher so rätselhafte Gebiet nun sowohl in experimenteller als auch in theoretischer Hinsicht klar präsentiert, als eine der größten Errungenschaften der Chemie betrachtet werden.“

ABB. 6 | UMWANDLUNG VON GERANYL- IN BORNLYLDIPHOSPHAT



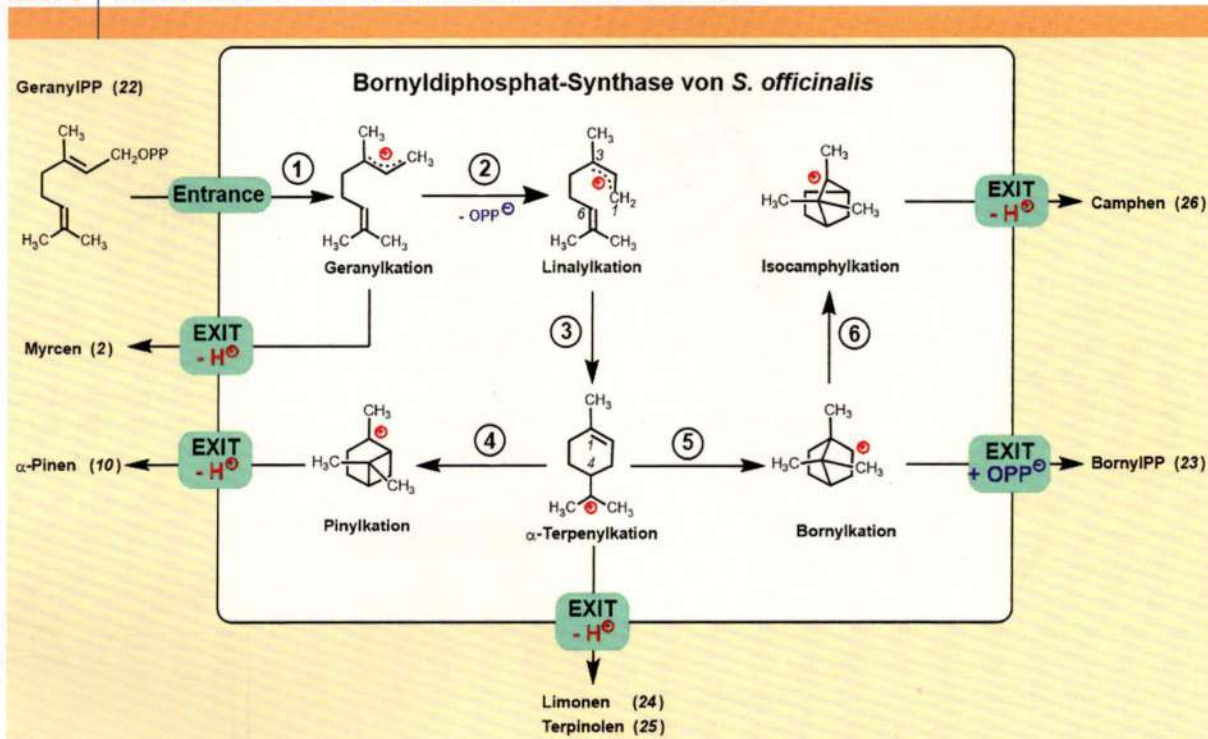
Durch die unterschiedliche Nummerierung von offenkettigen und bicyclischen Systemen kann leicht übersehen werden, dass bei dieser Umlagerung der Diphosphat-Substituent -OPP, der im Edukt an C-1 gebunden war, im Produkt an das ehemalige C-2 (roter Punkt) gewandert ist.

ABB. 7 | PRODUKT-WIRRWARR DER BORNLYL-PP-SYNTHESE [22]



Als pflanzliche Duftstoffe eignen sich nur kleinere, unpolare Monoterpene mit einem höheren Dampfdruck. Welche der heute bekannten 11.000 Monoterpene [18] in den Öldrüsen des Echten Salbeis aus GeranylPP hergestellt werden, wird durch die dort präsenten Monoterpene-Synthasen bestimmt [19]. Drei davon sind produktbestimmend: eine Sabinen-, eine Bornyldiphosphat- und eine 1,8-Cineol-Synthase.

ABB. 8 | DIE KOMPLEXE CHEMIE EINER MONOTERPEN-SYNTHESE



Schritt 1: Bildung des Geranylkatons; acyclisches Nebenprodukt: Myrcen (2)

Nach der Bindung an die BornylIPP-Synthase dissoziiert das GeranylIPP (22) in das Diphosphat-Anion und das Geranylkation. Ein geringer Anteil des Geranylkatons scheidet nach Abgabe eines Protons als Myrcen vom weiteren Reaktionsverlauf aus.

Schritt 2: cis-trans Umlagerung

Die C2-C3-Bindung des Geranylkatons lässt wegen ihrer cis-Konfiguration eine direkte Ringbildung zwischen C1 und C6 nicht zu. Dies ist erst nach einer Rotation um die C2-C3-Bindung zum stabileren Linalylkation mit trans-Anordnung möglich.

Schritt 3: Erster Ringschluss; cyclische Nebenprodukte: Limonen (24), Terpinolen (25)

C1 bindet an C6, wodurch sich das thermodynamisch stabilere α-Terpenylkation bildet. Nach Protonenabgabe von C4 oder C8 entstehen Limonen und Terpinolen.

Schritt 4: Zweiter Ringschluss; bicyclisches Nebenprodukt: α-Pinen (10)

Das α-Terpenylkation kann sich auch in ein Pinylykation umlagern, das nach Abgabe eines Protons zum Nebenprodukt α-Pinen führt.

Schritt 5: Zweiter Ringschluss; bicyclisches Hauptprodukt: BornylIPP (23)

Das α-Terpenylkation kann sich auch in ein Bornylkation umlagern, das nach Aufnahme eines Diphosphat-Anions zum Hauptprodukt BornylIPP führt.

Schritt 6: Bornyl-Camphyl-Umlagerung; bicyclisches Nebenprodukt: Camphen (26)

Das Bornylkation kann sich in das Isocamphylkation umlagern, das nach Protonenabgabe zum Camphen wird.

Betrachten wir die BornylIPP-Synthase etwas genauer, denn sie ist am besten untersucht und es liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor [20]. Dieses Enzym katalysiert die Umwandlung von GeranylIPP (22) in BornylIPP (23). Da Edukt und Produkt die gleiche Summenformel haben, beschreibt die Reaktionsgleichung eine scheinbar einfache Umlagerung (Abbildung 6).

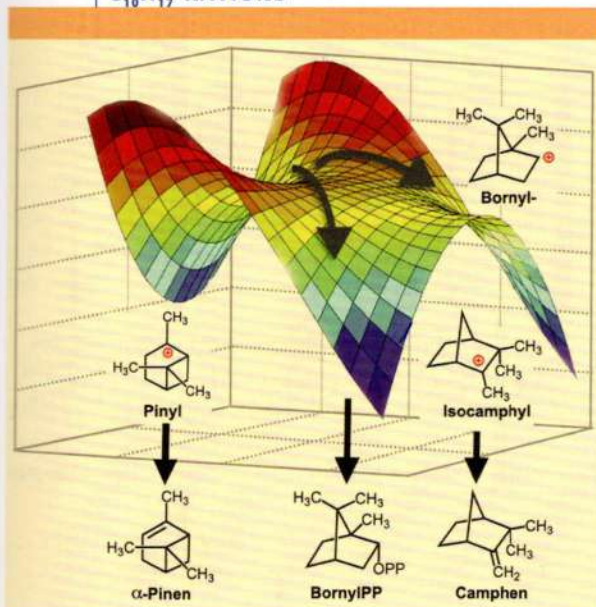
Betrachtet man die Strukturformeln in Abbildung 6 genauer, so zeigt sich, dass während der Reaktion zwei Doppelbindungen verschwinden, vier Kohlenstoffatome ihre Bindungszahlen ändern, zwei getrennte Ringschlüsse bis zum stereochemisch anspruchsvollen Bicyclus gelingen müssen und der [OPP]-Substituent im Produkt mit einem anderen C-Atom gebunden ist als im Edukt. Kurzum: Nahezu nichts ist mehr da, wo es vorher war. Solche radikalischen Änderungen im Kohlenstoffgerüst können nicht in einer einzigen simplen Umlagerungsreaktion erfolgt sein.

Aber es wird noch rätselhafter! Die BornylIPP-Synthase setzt das GeranylIPP nur mit einer Ausbeute von 75 % in BornylIPP um. Zu 25 % entstehen fünf ganz andere Monoterpene (Abbildung 7). Das bedeutet, dass die BornylIPP-Synthase, wie auch die anderen Monoterpene-Synthasen, nicht ein Edukt in ein Produkt umwandeln, sondern ein ganzes Produkt-Wirrwarr. Das ist eine einzigartige Ausnahme unter den Enzymen [21]!

Um zu verstehen, wie die BornylIPP-Synthase dieses Produkt-Wirrwarr bewerkstelligt, verfolgen wir ein Molekül GeranylIPP vom Anbinden bis zum Verlassen der BornylIPP-Synthase. Eins ist klar: Auf dem Reaktionsweg muss es einige Abzweigungen geben, und welches Produkt aus unserem GeranylIPP entstehen wird, ist nicht vorhersehbar. Tasten wir uns nun in Abbildung 8 vorsichtig voran.

Bereits beim Reaktionsschritt 1, dem Anbinden des GeranylIPPs an die BornylIPP-Synthase, wird deutlich,

ABB. 9 FREIE ENERGIEOBERFLÄCHE EINES AN BORNYL-PP-SYNTASE GEBUNDENEN $C_{10}H_{17}$ -KATIONS



Quantenchemische Berechnungen legen nahe [23], das Bornylkation eher als Übergangszustand zu betrachten, von dem aus die energetisch tiefer liegenden Pinylyl- und Isocamphyl-Kationen erreicht werden. Bild: Elsevier, CCC 076530741902

dass es sich bei diesem Enzym um etwas Besonderes handelt. Unter kräftiger Mithilfe eines Metallclusters aus drei Metallionen (Mg^{2+} oder Mn^{2+}), der sich im Reaktionszentrum befindet, wird GeranylPP in ein Diphosphatanion und ein Geranylkation aufgespalten. Ausgehend von diesem $C_{10}H_{17}^+$ Carbeniumion eröffnet sich eine kationische Reaktionskaskade mit atemberaubenden *cis-trans*-Isomerisierungen, Ringbildungen und Umlagerungen (Abbildung 8).

Bemerkenswert dabei ist, dass alle Zwischenstufen die gleiche Summenformel: $C_{10}H_{17}^+$ besitzen und sich lediglich die Verknüpfungen im Kohlenstoffgerüst laufend verändern. So ist Reaktionsschritt 2 eine *cis-trans*-Umlagerung, die aus dem Geranylkation ein Linaylkation macht. Dadurch wird in Reaktionsschritt 3 die erste Ringbildung zum α -Terpenylkation möglich. Vom monocyclischen α -Terpenylkation aus eröffnen sich mehrere Wege 4, 5 und (5 + 6), die zu bicyclischen Isomeren führen (Abbildung 9). Bei allen Zwischenstufen sind Abbruchreaktionen möglich, bei denen aus dem entsprechenden Carbeniumion durch Protonenabgabe ein neutraler Kohlenwasserstoff als Nebenprodukt entsteht. Beim Bornylkation ist ein Abbruch auch durch Bindung eines Diphosphat-Anions möglich, der in diesem Fall sogar zum Hauptprodukt BornylPP führt.

Zur Gesamtbewertung fügen wir zu den sechs Reaktionsprodukten der BornylPP-Synthase auch die beiden Monoterpen-Synthasen hinzu. Diese drei Synthasen

stellen insgesamt 11 Monoterpenoide her (Abbildung 10), von denen jedoch nur drei im Salbei aromarelevant sind. Die meisten Schlüsselaromastoffe entstehen tatsächlich erst nach einer weiteren Metabolisierung der von den drei Monoterpen-Synthasen hergestellten Verbindungen. So entsteht beispielsweise aus BornylPP mit Hilfe einer speziellen Hydrolase das Borneol (1). Das ist einerseits ein dominierendes Schlüsselaroma, aber andererseits wird ein Teil zu Bornylacetat (6) und Campher (15) weiterverarbeitet [24], auch die wichtige Schlüsselaromen des Salbeis. Insgesamt steigt durch nachgeschaltete Reaktionen die Anzahl der Produkte auf 18, wobei die Bildungen von Borneol sowie von α - und β -Thujon für den Salbeigeruch prägend ist.

Bei aller Freude darüber, dass wir die Synthesewege fast aller Schlüsselaromastoffe im Echten Salbei nachvollziehen können, haben wir beinahe sein chemisches Meisterstück übersehen. Es geht um Camphen (24), dessen Synthese die BornylPP-Synthase mit einer Ausbeute von immerhin 10 % katalysiert hat. Zwar gehört Camphen (24) nicht zu den Top Twenty der Schlüsselaromen des Salbei, aber sein holziger und moschusähnlicher Duft mit Noten von Tannennadeln und feuchtem Waldboden [25] rundet das Gesamtaroma ab.

Tatsächlich ist die Bildung von Camphen aus dem Bornylkation ein Klassiker der organischen Synthesechemie. Der Reaktionsmechanismus hat schon viele Chemiestudenten beim Erlernen zur Verzweiflung gebracht, es ist eine Wagner-Meerwein-Umlagerung (Abbildung 11) [26].

Fassen wir die Chemie des Salbeidufts zusammen: Hinter der auf den ersten Blick völlig verwirrenden Vielfalt seiner Aromastoffe steckt System. Es sind drei Monoterpen-Synthasen, die mit ihren katalytischen Fähigkeiten eine atemberaubende Chemie ermöglichen [27]. Angesichts dieser unglaublichen Umlagerungen der acyclischen-, mono- und bicyclischen Monoterpenyl-Kationen sprechen Fachleute wohl zu Recht von den kompliziertesten chemischen Reaktionen in der Natur [28]. Einige dieser Umsetzungen können wir auch im Labor nachvollziehen, allerdings nur mit viel Aufwand und unter harschen Bedingungen. Neidlos ziehen wir den Hut vor dem Echten Salbei, der das bei Zimmertemperatur mit ein bisschen Licht, Blumenerde und Wasser auf dem Fensterbrett schafft. Seien wir dankbar, dass uns die kleine Pflanze mit ihren Schlüsselaromastoffen verwöhnt, und bei chemophilen Genießern die wohl komplizierteste Biochemie in die Nase hochsteigt en lässt.

Kulinarischer Teil

In der Küche werden nur die Blätter des Salbeis verwendet. Die meisten Küchenchefs bevorzugen frische Blätter, weil der Trocknungsprozess Aromaveränderungen verursachen könnte. Michaela Jonas und Peter Schieberle von der Technischen Universität München haben diese Fragestellung untersucht und nachgewiesen, dass bei milder Trocknung (50 °C) die *grasartig-grün-malzigen*

ABB. 10 | PRODUKTE DES MONOTERPEN-SYNTHESEN-TRIOS VON *S. OFFICINALIS*

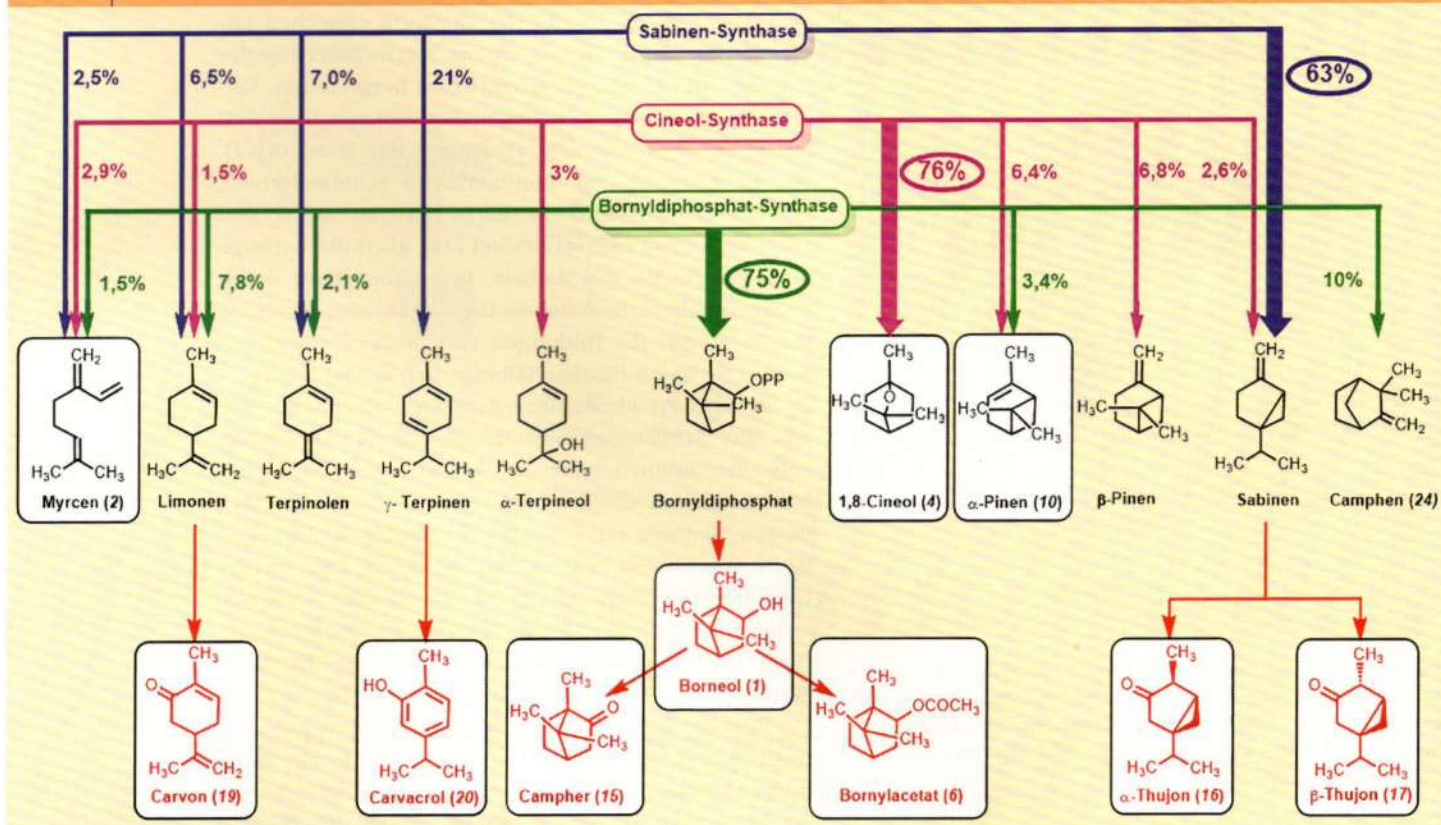
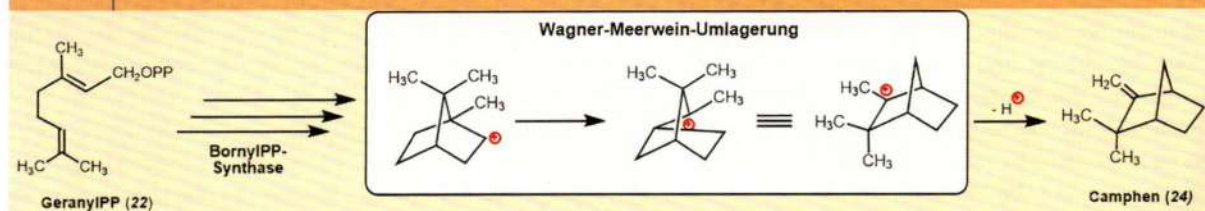


ABB. 11 | WAGNER-MEERWEIN-UMLAGERUNG



Die Wagner-Meerwein-Umlagerung ist eine ungewöhnliche Gerüstveränderung: Ein Kohlenstoffatom wandert mit seinem Bindungselektronenpaar zum kationischen Nachbaratom (nucleophile [1,2]-Umlagerung). Voraussetzung dafür ist die Bildung eines stabileren Carbeniumions. Im Fall des Bornylkations wird ein sekundäres Carbeniumion in das stabilere, tertiäre Isocarphyllkation umgewandelt, das nach Protonenabgabe zum Camphen wird.

Aromastoffe verloren gehen, nicht aber die für Salbei charakteristischen *krautig-würzig-kampferartigen* Aromastoffe. Dies dürfte daran liegen, dass die Terpene meist wesentlich höher siedend und obendrein chemisch stabiler sind als die aliphatischen Abbauprodukte der Fett- und Aminosäuren. Man könnte den Trocknungsprozess sogar als Aromagewinn sehen. Erfreulich ist auch der Nachweis, dass getrocknete Salbeiblätter selbst nach monatelanger trockener Lagerung im Dunkeln die Aromaintensität nur wenig einbüßen [29].

Das Salbei-Aroma

Salbei hat ein einzigartig komplexes Geschmacksprofil. Einmal daran gerochen, erkennen wir es ein Leben lang

wieder. Sein Duft wird als erdig, würzig, leicht pfeffrig, krautig und leicht harzig-holzig mit Noten von Minze und Eukalyptus sowie einem Hauch von Moschus beschrieben. Das bedeutet, dass Salbei kein Allerweltsgewürz ist, sondern nur speziellen Speisen einen unverwechselbaren Charakter verleiht. Aufgrund seiner intensiven Würzkraft eignet sich Salbei für deftige Fleisch-, Geflügel-, Fisch- und Wildgerichte sowie für Innereien, Würste und Füllungen. Dabei ist jedoch immer Mäßigung geboten, da eine zu starke Salbeinote meist als negativ empfunden wird.

Das bekannteste Gericht, in dem Salbei unverzichtbar ist, ist ein Klassiker der italienischen Kochkunst: *Saltimbocca alla romana*, auf Deutsch: „Spring in den Mund, nach römischer Art!“. Im Standardwerk der italienischen

Küche „*La scienza in cucina e l'arte di mangiar bene*“ hat Pellegrino Artusi die Zubereitung bereits in der ersten Auflage von 1891 genau beschrieben (Infokasten 1) [30]. Das Originalrezept stammt aus der Trattoria *Le Venete* in Rom und daraus wurden inzwischen unzählige Variationen abgeleitet, darunter auch vegetarische und vegane. Egal, wie sehr sich die Rezepte unterscheiden, es ist immer Salbei dabei. Den meisten Feinschmeckern ist die Bedeutung des Salbeis nicht bewusst, und es wird höchste Zeit, eine Saltimbocca-Zubereitung zu kreieren, die die Monoterpenoide und die unglaubliche Syntheseleistungen des Echten Salbeis in den kulinarischen Mittelpunkt stellt.

Kulinarische Überlegungen für ein Monoterpen-betontes Saltimbocca

Ausgangspunkt für ein modifiziertes Saltimbocca-Rezept muss Artusis Originalrezept sein, das die folgenden Zutaten enthält:

Fleisch (Kalbsschnitzel)
Schinken
Salbeiblätter
Butter
Salz, Pfeffer

Er machte keine Angaben zur Art des Schinkens und auch kein Wort über eine Sauce. Ergo, nutzen wir die Freiheit, rücken das Salbeiaroma in den Vordergrund.

- (1) Wir ersetzen das Kalbfleisch durch Hähnchenbrustfilets [31]. Das hat Vorteile: Das Hähnchenfleisch ist proteinreicher, enthält weniger gesättigte Fettsäuren, ist bekömmlicher und wird vor allem bei niedrigeren Temperaturen gar. Das schützt vor Verlusten von Aromastoffen.
- (2) Im Unterschied zum Originalrezept wird das Salbeiblatt nicht offen *auf* das Fleisch gelegt (siehe Infokasten 1), sondern zusammen mit einer Butterflocke in eine Falte eingeschlossen und mit einer Scheibe Schinken umwickelt.
- (3) Bereits beim Anbraten lösen sich in der umschlossenen Falte die Monoterpenoide aus dem Salbeiblatt in den geschmolzenen Butterflocken., wobei der Schinken gegen Überhitzung schützt. Beim Anbraten wird Butterschmalz gegenüber Butter bevorzugt, da Butter leicht verbrennt.
- (4) Aus dem Bratensatz machen wir eine schmackhafte Sauce, indem wir ihn mit selbstgemachtem „Salbeiwein“ ablöschen. So tun wir Gutes für das Aroma und für unsere Gesundheit. Das verspricht uns jedenfalls der Medicus und Chirurgus Walter Ryff in seinem 1544 erschienenen „*Confect Büchlin vnd Hausz Apotek*“ [32] in dem er über „Des Salbeyweins krafft und tugent“ schwärmt: *Diser (Salbey)-wein hat auch sonderliche grosse tugent und krafft/ stilltet den unleidlichen*

schmertzten des Zanwees/ unnd befestiget die wackelenden zäne, trücknet und erwermet das hirn von kalten flegmatischen feuchten gschädiget. Diser Wein erwärmt den magen/die Leber und dienet in allen gebrechen der selbigen.

- (5) Bei diesen prächtigen Aussichten runden wir die Sauce mit flüssiger Sahne ab und garen die zwischenzeitlich warmgestellten Fleischstücke für einige Minuten darin nach [33]. Nun kann serviert werden, Buon appetito a tutti!

Nun bleibt noch die Auswahl der Beilage. Artusi lässt uns freie Hand – trotzdem sind Beilagen keineswegs kulinarisch zweitrangig. In diesem Fall hat sich eine Kombination aus Nudeln und frischem Ciabatta, Baguette oder Weißbrot bewährt. Als Nudelformen haben sich Fettuccine oder Bandnudeln bewährt, weil sie mit normalem Essbesteck nur schwer zu bändigen sind und dadurch ein „Spring in den Mund“ stark verlangsamten (*slow food*) und damit den Genuss verlängern. Zusätzlich nehmen Bandnudeln nur eine dünne Schicht der Sauce auf. Dadurch bleibt genug Sauce auf dem Teller, die am Ende mit Weißbrot voller Lust aufgetunkt werden kann. Das ist Genuss pur und ein untrügliches Kompliment für die Köchin, den Koch oder die Küchenbrigade.

Einen passenden Namen für das neue Gericht zu finden, war einfach. Sowohl die italienische Küche, als

1: PELLEGRINO ARTUSI (1820-1911) UND DAS SALTIMBOCCA ALLA ROMANA

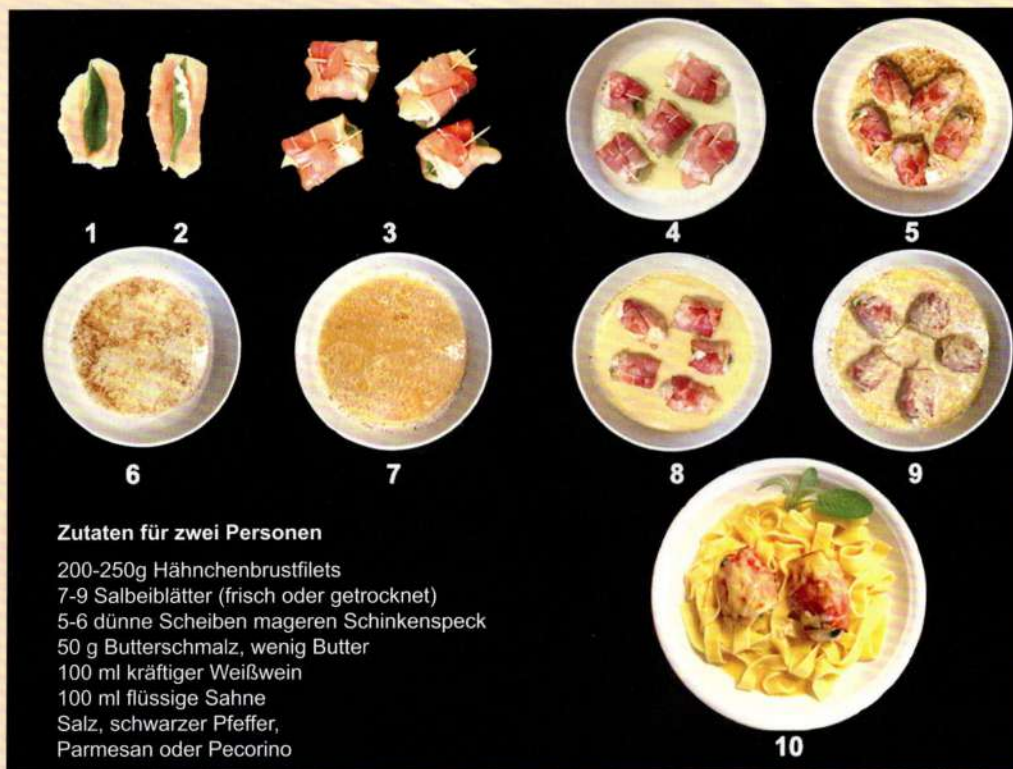


Pellegrino Artusi war ein erfolgreicher italienischer Seidenhändler und Feinschmecker. Mit 71 Jahren beschloss er, seine Sammlung von Kochrezepten in einem Buch über die italienische Kochkunst zu veröffentlichen. Artusi hat mit „La scienza in cucina e l'arte di mangiar bene“ („Von der Wissenschaft des Kochens und der Kunst des Genießens“) ein echtes Meisterwerk geschaffen, das in Italien als das „Evangelium der italienischen Küche“ gilt.



Artusis Rezept von 1891: „Auf leicht mit Salz und Pfeffer gewürzten Milchkalbsschnitzel legt man ein halbes Salbeiblatt (ein ganzes wäre zu viel) und darauf eine Scheibe durchwachsenen Schinken. Die drei Zutaten werden mit einem Zahnstocher fixiert. Beim beidseitigen Braten darf die Schinkenseite nur kurz auf dem Pfannenboden liegen. So wird der Schinken nicht hart. Es ist ein einfaches und gesundes Gericht, das mit jeder beliebigen Beilage serviert werden kann.“ (Bild: Arnaud 25 wikimedia commons)

2: DAS REZEPT FÜR SALTIMBOCCA ALLA WAGNER-MEERWEIN



Zutaten für zwei Personen

200-250g Hähnchenbrustfilets
7-9 Salbeiblätter (frisch oder getrocknet)
5-6 dünne Scheiben mageren Schinkenspeck
50 g Butterschmalz, wenig Butter
100 ml kräftiger Weißwein
100 ml flüssige Sahne
Salz, schwarzer Pfeffer,
Parmesan oder Pecorino

Salbeiwein: Etwa zwei Stunden vor Kochbeginn werden zwei Salbeiblätter in ein Glasgefäß gegeben und mit 100 ml kräftigem Weißwein übergossen. Mit einem Teelöffel werden die Blattoberflächen mehrmals ausgedrückt, um die Köpfchen der Öldrüsen zu öffnen.

Rezept: Die abgewaschenen und abgetrockneten Brustfilets werden leicht gesalzen und gepfeffert. Sie werden so in 5-6 Stücke geschnitten, dass ein Einfalten je eines Salbeiblatts möglich ist (1). Mit dem Salbeiblatt wird ein Butterflöckchen mit eingelegt (2), mit einer Scheibe Schinkenspeck umwickelt und mit einem Zahnstocher fixiert (3).

Die Fleischröllchen werden in einer Pfanne in Butterschmalz leicht angebraten (4,5) und anschließend aus der Pfanne genommen

und warm gestellt. Der Bratensatz (6) wird mit 100 ml Salbeiwein abgelöscht (7) und nach Zugabe von 100 ml Sahne mit dem Schneebesen kräftig gerührt. Die Soße wird mit Salz und Pfeffer abgeschmeckt und die Fleischröllchen werden nach Entfernen der Zahnstocher in die Sauce zurückgegeben (8), mit frisch geriebenem Parmesan bestreut und einige Minuten bei geschlossenem Pfannendeckel geköchelt bis der Käse geschmolzen ist (9). Die Saltimbocca und Fettuccine werden auf dem auf dem Teller angerichtet und mit Sauce übergossen (10). Dazu wird ein kräftiger Weißwein und geschnittenes Weißbrot gereicht.

Angestoßen werden sollte auf das Wohl aller Anwesenden, auf *Salvia officinalis* und auf die Wagner-Meerwein-Umlagerung.

auch die Syntheseleistung von *Salvia officinalis* sollten gewürdigt werden. Da die Biochemie des Salbeis mit den Wagner-Meerwein-Umlagerungen einen chemischen Höhepunkt erreicht, scheint der Begriff *Saltimbocca alla Wagner-Meerwein* naheliegend und angemessen.

Danksagung

Mein Dank gilt Dr. Sabine Streller (Freie Universität Berlin) und Dr. Hans Bauer (Berlin) für ihre Hilfe bei den Recherchen und der Manuskriptgestaltung.

Literatur

- [1] R. Ivanić, K. Savin, *Planta Medica*, **1976**, 30, 25.
[2] Z. Jazo et al., *plants*, **2023**, 12, 1794.

- [3] M. Jonas, P. Schieberle, *J. Agric. Food. Chem.* **2021**, 69, 5113.
[4] Achtung, stark vereinfacht! Details über die aufwendige Aufarbeitung und anschließende spektroskopische und olfaktorische Analytik findet man in [3].
[5] P. Schreier, A. Mosandl, *Chem. Unserer Zeit*, **1985**, 19, 22; W. Grosch, *Chem. Unserer Zeit*, **1990**, 24, 82; W. Grosch, *Chem. Unserer Zeit*, **1996**, 30, 126; P. Schieberle, T. Hofmann, *Chem. Unserer Zeit*, **2003**, 37, 388.
[6] Der Geruchsschwellenwert ist die geringste Konzentration, bei der ein Aromastoff noch wahrnehmbar ist.
[7] Bei den Geruchsschwellen von Enantiomerenpaaren ist jeweils der kleinere Wert angegeben, die Konzentration und die Aromawerte sind jeweils Summen beider Enantiomere.
[8] W. Grosch, *Chem. Unserer Zeit*, **1970**, 4, 121; M.A. Noordermeer et al., *ChemBioChem*, **2001**, 2, 494.
[9] *Naturstoffchemie*, P. Nuhr, 3. Auflage, **1997**, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, Leipzig.

- [10] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.*, **1995**, *67*, 1307
Nach einer IUPAC-Empfehlung sind Terpene Kohlenwasserstoffe, deren Struktur auf Isoprenbausteinen (3-Methyl-buta-1,3-dien; $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$) zurückgeführt werden kann. Nach Anzahl der Bausteine unterscheidet man Hemi- (C_5) -, Mono- (C_{10}) -, Sesqui- (C_{15}) -, Di- (C_{20}) -, Tri- (C_{30}) -Poly- (C_{30}) -Terpene. Als Terpenoide (griechisch: *oioidēs* = ähnlich) werden Verbindungen mit einem Terpen-Grundgerüst und zusätzlichen funktionellen Gruppen bezeichnet. Allerdings werden auch die Begriffe Isoprene und Isoprenoide verwendet, manchmal auch von der IUPAC.
- [11] M.N. Gaynes *et al.*, *Biochemistry*, **2024**, *63*, 3147.
- [12] Hier wird die in der Biochemie übliche Abkürzung HOPP für Diphosphorsäure (früher Pyrophosphorsäure) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ verwendet. Ihre pK_s -Werte liegen bei 1,52 – 2,36 – 6,60 – und 9,25, so dass bei schwachsauren pH-Werten die Diphosphat-Anionen 2-3-fach negativ geladen sind.
- [13] Otto Wallach: Nobelpreis-Vorlesung 1910 „*Alicyclic Compounds*“: www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1910/wallach/lecture/.
- [14] Leopold Růžička, Nobelpreis-Vorlesung 1945 „*Multimembered Rings, Higher Terpene Compounds and Male Sex Hormones*“ www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1939/ruzicka/lecture/.
- [15] Konrad Bloch, Nobelpreis-Vorlesung 1964 „*The biological synthesis of cholesterol*“; www.nobelprize.org/uploads/2018/06/bloch-lecture.pdf.
- [16] Feodor Lynen, Nobelpreis-Vorlesung 1964 „*The pathway from "acetic acid" to the terpenes and fatty acids*“: www.nobelprize.org/uploads/2018/06/lynen-lecture.pdf.
- [17] leicht gekürzte Übersetzung des Originals: www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1910/ceremony-speech/.
- [18] D. Lei *et al.*, *Biotechnol. Biofuels*, **2021**, *14*, 147.
- [19] Insgesamt sind 90 Gene von Monoterpen-Synthasen bekannt. J. Deegenhardt *et al.*, *Phytochem.* **2009**, *70*, 1621; *S. officinalis* kann zwölf verschiedene Monoterpen-Synthasen herstellen. C. Schmiderer *et al.*, *Plant Physiol. Biochem.* **2023**, *196*, 318.
- [20] D. A. Whittington, R. B. Croteau *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, *99*, 15375.
- [21] Tatsächlich hätte es noch schlimmer kommen können. So bringt es die γ -Humulen-Synthase der nordamerikanischen Küsten-Tanne (*Abies grandis*) auf 52 Produkte, siehe C. L. Steele, R. Croteau *et al.*, *J. Biol. Chem.*, **1998**, *273*, 2078.
- [22] Mengenangaben: L. Wise, R. Croteau *et al.*, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 14891.
- [23] Die relativen Potentialenergien der Kationen in der Gasphase sind: Linalyl = 0,0; Terpinyl = -15,2; Pinylyl = -20,6; Bornyl = -11,5 und Isocamphyl = -30,8. kcal/mol. D.T. Major, M. Weitman, *J. Amer. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19454; D.T. Major, Y. Freud, M. Weitman., *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2014**, *21*, 25.
- [24] R. Croteau, F. Karp, *Arch. Biochem. Biophys.* **1979**, *198*, 523 ; S.S. Dehal, R. Croteau, *Arch. Biochem. Biophys.* **1987**, *258*, 287.
- [25] z.B. www.weed.de/wissen/grundlagen/camphen-terpene.
- [26] Diese Umlagerung wurde 1899 von Jegor Jegorowitsch Wagner (1849-1903) (in deutschen Veröffentlichungen Georg Wagner) entdeckt und der Reaktionsmechanismus von Hans Meerwein (1879-1965) aufgeklärt. H. Meerwein, *Liebigs Ann. Chem.* **1914**, *405*, 129; H. Meerwein, K. van Emster, J. Joussem, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 2500.
- [27] Einige aktuelle Übersichtsartikel aus diesem sich sehr dynamisch entwickelnden Teil der Naturstoffchemie: D.W. Christiansen, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11570; D. Lei *et al.* *Biotechnol. Biofuels*, **2021**, *14*, 147; J. Alvarenga *et al.*, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2023**, *63*, 1352; N. Srividya *et al.*, *The Plant Journal*, **2024**, *119*, 28.
- [28] D.T. Major *et al.*, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2014**, *21*, 25.
- [29] N. Chiang *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, **2024**, *72*, 8081; In dieser jüngst erschienenen Studie einer ägyptischen Sorte von *S. officinalis* zeigten sich zwar Unterschiede in der Zusammensetzung, aber die Dominanz der Monoterpe Cineol, Myrcen, α -Pinen, Borneol, α - und β -Thujon und Campher wurde bestätigt.
- [30] www.pellegrinoartusi.it/wp-content/uploads/2011/02/libro-artusi.pdf.
- [31] Der Begriff „Hähnchen“ wird oft für junge Masthähnchen verwendet, während „Huhn“ ein allgemeinerer Begriff ist. Umgangssprachlich werden beide Begriffe synonym verwendet, wobei mit „Hähnchenbrust“ meist das filetierte Bruststück gemeint ist.
- [32] *Confect Büchlin/und Hausz Apotek*, Guatherum H. Ryff, **1544**, bei Christian Egenolf, Franckfort am Meyn.
- [33] Einfach auf einen Teller legen und einen zweiten umgekehrt drauflegen.

Der Autor



Professor Klaus Roth von der Freien Universität Berlin ist ständiger Autor der Chemie in unserer Zeit.

Korrespondenzadresse:
E-Mail: klaus.roth@fu-berlin.de