

Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung Geilweilerhof, Siebeldingen  
Institut für Lebensmittelchemie, Universität Karlsruhe

## 3,7-Dimethyl-1,7-octandiol — eine neue Terpen-Komponente des Trauben- und Weinaromas <sup>1)</sup>

von

A. RAPP, H. MANDERY und H. ULLEMEYER

### 3,7-Dimethyl-1,7-octandiol — a new terpene compound of the grape and wine volatiles

**S u m m a r y .** — For the first time 3,7-dimethyl-1,7-octandiol (hydroxycitronellol) was identified (GC-MS) in the aroma extract of grape musts and wines of various varieties. This component had not previously been found in any plant product.

### Einleitung

Die Terpenverbindungen besitzen eine entscheidende Bedeutung für die Ausprägung des sortentypischen Weinaromas; sie können somit einen wichtigen Beitrag zur analytischen Sortencharakterisierung der verschiedenen Rebsorten liefern. Unter den bisher in Traubenmost und Wein identifizierten Monoterpenverbindungen sind nur wenige Monoterpendiole enthalten.

Neben 3,7-Dimethyl-okta-1,5-dien-3,7-diol (E), einer Aromakomponente, die in einigen Rebsorten in Konzentrationen im ppm-Bereich vorkommt (3), wurden 3,7-Dimethyl-okta-1,7-dien-3,6-diol (4) sowie 3,7-Dimethyl-1-octen-3,7-diol (5) bisher als Monoterpendiole in Traubenmost und Wein nachgewiesen. Auch wurde vom Vorkommen eines Monoterpentriols — 3,7-Dimethyl-1-octen-3,6,7-triol — in Traubenmost berichtet (5). Diese Verbindungen werden als Vorstufen flüchtiger Monoterpene von Muskat-Trauben diskutiert (6).

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Aromastoffzusammensetzung verschiedener Rebsorten gelang es uns, ein weiteres Monoterpendiol erstmals in Traubenmost und Wein zu identifizieren: 3,7-Dimethyl-1,7-octandiol (Hydroxycitronellol), das bisher in Produkten pflanzlicher Herkunft noch nicht gefunden wurde (1).

### Material und Methoden

#### U n t e r s u c h u n g s m a t e r i a l

- a) Die Weinbeeren stammen aus dem Sortiment der Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung Geilweilerhof (Jahrgang 1981).
- b) Traubenmost und Wein wurden vor, während sowie nach der Gärung aus Gebinden folgender Winzergenossenschaften entnommen:
  - Zentralkellerei Badischer Winzergenossenschaften (ZBW Breisach)
  - Gebietswinzergenossenschaft Rietburg eG (Rhodt)
  - Gebietswinzergenossenschaft Deutsches Weintor eG (Ilbesheim)Sämtliche Proben entstammen dem Jahrgang 1981.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation (in Vorbereitung) von H. MANDERY, Universität Karlsruhe.

### Aufarbeitung und Extraktion der Aromastoffe

- a) Die Weintrauben wurden abgebeert und 1 kg Beeren ausgepreßt. 250 ml des erhaltenen Saftes wurden mit 4 mg Actidion, 25 g Kochsalz, 0,6 g Natriumfluorid und 2,5 µl Standard-Lösung (äthanolische Lösung mit 1 % Decanol-3 und 4 % Tetradeanol) versetzt und nach der Methode von RAPP *et al.* (2) mit 50 ml Freon 11 (Trichlorfluormethan) extrahiert. Extraktionsdauer: 20 h. Der Aromaextrakt wurde bis zur Analyse bei  $-25^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt.
- b) Die Most- und Weinproben wurden nach der Entnahme aus den Gärgebinden mit Actidion (15 mg/l), Kochsalz (100 g/l) und Natriumfluorid (2,5 g/l) versetzt (Inhibierung). Jeweils 250 ml Probe wurden nach Zugabe von 25 µl Standardlösung (äthanolische Lösung von 1 % Octanol-3 und 1 % Decanol-3) in einer Extraktionsapparatur (2) mit je 50 ml Freon 11 extrahiert. Die Extraktionsdauer betrug jeweils 20 h. Der Aromaextrakt wurde bis zur Analyse bei  $-25^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt.

### Konzentrierung und Auftrennung der Aromastoffe

25 ml des Extraktes wurden in einem Spitzkölbchen unter einer Vigreuxkolonne eingeeengt, auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit Hilfe einer gekühlten Mikroliterspritze in das Spliteinlaßsystem des Gaschromatographen injiziert.

Die gaschromatographische Auftrennung des Aromakonzentrates erfolgte auf verschiedenen Glaskapillarsäulen unter verschiedenen Bedingungen:

System	A	B	C
Geräte:	Siemens Chromatographen L 350	B	Packard Modell 430
Integrator:	Hewlett Packard Integrator 3390 A		
Detektor:	FID	FID	FID
Schreiber:	Rikadenki Multi-Pen Recorder (R 10 Serie)		Abimed Modell 300
Papiervorschub:	0,5 cm/min	0,5 cm/min	0,5 cm/min
Trärgas:	H <sub>2</sub> (reinst)	H <sub>2</sub> (reinst)	H <sub>2</sub> (reinst)
Split:	1 : 32,3	1 : 25	1 : 32,6
Injektorblocktemperatur:	200 °C	200 °C	200 °C
Detektortemperatur:	200 °C	200 °C	200 °C
Temperaturprogramm:	50—170 °C bei 1,5 °C/min	50—170 °C bei 1,5 °C/min	50—170 °C bei 1,5 °C/min
Glaskapillarsäule:	Reoplex 400 l = 60 m i. D. = 0,25 mm	CW 20 M l = 50 m i. D. = 0,25 mm	Reoplex 400 l = 62 m i. D. = 0,25 mm
Injektionsvolumen:	1,0 µl	1,5 µl	1,0 µl

### Identifizierung der Aromastoffe

Die Identifizierung der Aromastoffe erfolgte durch Vergleich der Retentionsdaten der entsprechenden Referenzsubstanzen, sowie mit Hilfe der Massenspektrometrie (direkte Kopplung Gaschromatographie-Massenspektrometrie):

Gerät:	Finnigan 3200 mit INCOS-System
Trärgas:	Helium
Temperaturprogramm:	50—160 °C bei 2 °C/min
Glaskapillarsäule:	Carbowax 20 M
Injektionsvolumen:	je 1 µl bei 200 °C Injektionstemperatur

### Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 sind Aromagrammausschnitte auf zwei verschiedenen Trennsäulen von Traubenmost der Rebsorte Morio-Muskat dargestellt. Bei den mit Nummern markierten Komponenten handelt es sich um Monoterpene. Neben den bereits nachgewiesenen Monoterpendiolen (Abb. 2, I—III) konnten wir erstmals in Traubenmost und Wein Hydroxycitronellol (IV) identifizieren. Das Massenspektrum der Referenzsubstanz <sup>2)</sup> (Abb. 3) sowie die Retentionszeiten auf drei verschiedenen Glaskapillaren stimmen sehr gut überein mit den entsprechenden Daten der aus dem Probenmaterial (Traubenmost, Wein) extrahierten Verbindung. Die relativen Retentionszeiten von 3,7-Dimethyl-1,7-octandiol bezogen auf 2-Phenyläthanol (= 1) betragen: auf Reoplex 400 (Abb. 1 oben) 1,415, auf CW 20 M (Abb. 1 unten) 1,343.

Hydroxycitronellol konnten wir bisher mittels GC-MS in Weinen und Mosten der Rebsorten Morio-Muskat und Riesling nachweisen. Nach Vergleich von Retentionsdaten kommt diese Verbindung auch in weiteren Rebsorten vor.

Ähnlich wie bei Citronellol konnte bei diesem Diol eine signifikante Konzentrationszunahme während der Gärung beobachtet werden (<sup>1)</sup>, S. 225).

Nach WILLIAMS *et al.* (6) liegen in nicht wärmebehandeltem Traubensaft der Rebsorte Muscat of Alexandria die Diole I, II und III in einem Verhältnis von 35 : 1 : 7 vor. In deutschen Mosten und Weinen sind die Gehalte an Diol III bezogen auf Diol I sehr viel niedriger als beispielsweise in der o. g. Probe australischer Herkunft; sie bewegen sich in der Größenordnung der Gehalte von Diol II in Muskatsorten, d. h. etwa um 1 % der Diol-I-Gehalte. In den bisher untersuchten Proben liegen die Gehalte an Diol IV immer etwas höher als die Werte für Diol II und III; auch kommt 3,7-Dimethyl-1,7-octandiol in höheren Konzentrationen vor als das entsprechende ungesättigte Monoterpene Citronellol.

Die Entstehung des nur in Spuren vorkommenden Diols III könnte man sich durch säurekatalysierte Addition von Wasser — gemäß der Markonikow-Regel — an Linalool vorstellen, das in Morio-Muskat-Mosten in hohen Konzentrationen vorkommt (vgl. Abb. 1, Peak Nr. 1). Demnach sollten sich aber auch die entsprechenden Diole, die sich in analoger Weise von Geraniol bzw. Nerol ableiten lassen, in ähnlichen Mengen wie Diol III finden lassen, zumal Linalool, Geraniol und Nerol in vergleichbaren Gehalten in Morio-Muskat-Mosten vorliegen (Abb. 1, Peak Nr. 1, 5, 6). In den bisher untersuchten Proben konnten wir jedoch 3,7-Dimethyl-2-octen-1,7-diol (Z) bzw. 3,7-Dimethyl-2-octen-1,7-diol (E) nicht finden.

Neben den beschriebenen Monoterpendiolen ist noch eine weitere Verbindung interessant, die in allen bisher untersuchten Proben vorkommt, deren Struktur wir aber noch nicht kennen (vgl. Abb. 1, Peak 12). Hierbei handelt es sich ebenfalls um ein Monoterpendiol mit einem Molekulargewicht von 170.

Von WILLIAMS *et al.* (6) wurden noch zwei weitere Monoterpendiole im Traubenmost nachgewiesen: cis- sowie trans-4-Hydroxy- $\alpha,\alpha,4$ -trimethylcyclohexanmethanol

<sup>2)</sup> Wir danken Herrn Dr. W. HOFFMANN, BASF Ludwigshafen für die Überlassung einer Vergleichsprobe.

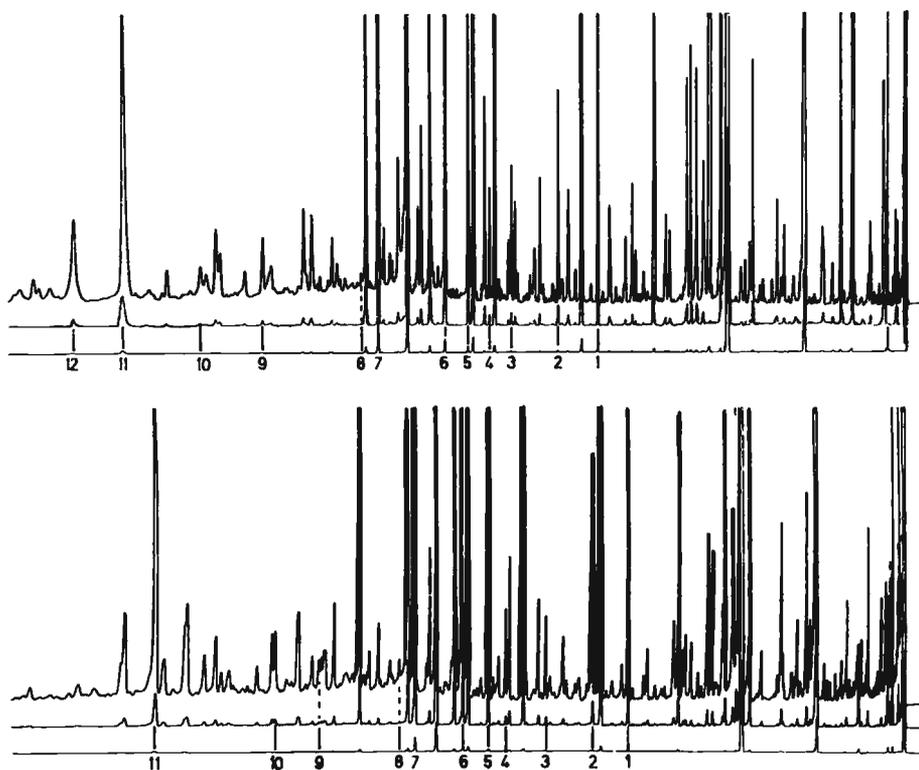


Abb. 1: Chromatogrammausschnitte von Aromaextrakten aus Morio-Muskat-Most; oben: Glaskapillarsäule Reoplex 400, unten: Glaskapillarsäule Carbowax 20M.

Peak-Nr.	Peak-Nr.	
1 Linalool	7 3,7-Dimethyl-1,5-octadien-3,7-diol (E)	(I)
2 Hotrienol	8 3,7-Dimethyl-1-octen-3,7-diol	(III)
3 $\alpha$ -Terpineol	9 3,7-Dimethyl-1,7-octadien-3,6-diol	(II)
4 Citronellol	10 3,7-Dimethyl-1,7-octandiol	(IV)
5 Nerol	11 trans-Geraniumsäure	
6 Geraniol	12 unbekanntes Monoterpenediol (MG 170)	

Chromatogram sections of aroma extracts from must of the cultivar Morio-Muskat. Glass capillary Reoplex 400 (above) and glass capillary Carbowax 20M (below). For peak numbers see German text.

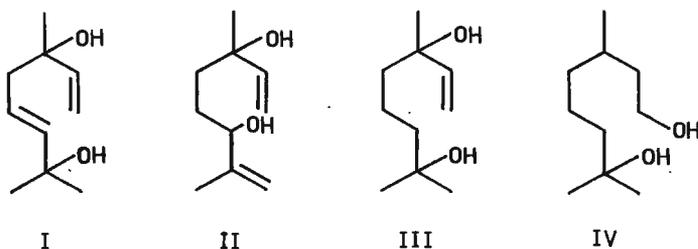


Abb. 2: In Traubenmost und Wein identifizierte Monoterpenediole.

Monoterpenediols identified in grapevine musts and wines.

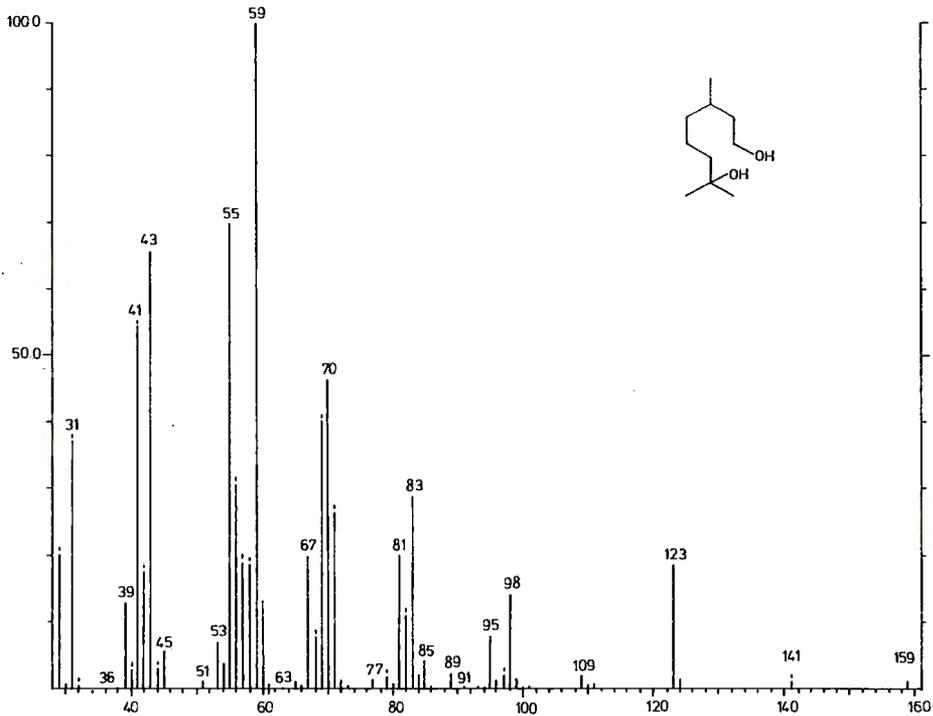


Abb. 3: Massenspektrum von 3,7-Dimethyl-1,7-octandiol.

Mass spectrum of 3,7-dimethyl-1,7-octandiol.

(cis- und trans-1,8-Terpin). Diese Verbindungen konnten jedoch erst nach einer Wärmebehandlung des Probenmaterials gefunden werden, wie sie bei der Weinbereitung nicht üblich ist.

Nach Fertigstellung dieses Manuskriptes erschien eine Arbeit <sup>3)</sup>, in der u. a. über das Vorkommen von Hydroxycitronellol in verschiedenen Kreuzungen zwischen Kultur- und Moorheidelbeere berichtet wurde. Hierbei resultiert die Angabe dieses Monoterpendiols, als Bestandteil der Aromafraktion, jedoch lediglich aus massenfragmentographischen Daten (selective ion monitoring); ein Gesamtspektrum wurde nicht erstellt.

### Zusammenfassung

Mit Hilfe der GC-MS-Kopplung identifizierten wir zum erstenmal 3,7-Dimethyl-1,7-octandiol (Hydroxycitronellol) im Aromaextrakt von Traubenmost und Wein verschiedener Rebsorten. Diese Komponente konnte bisher in pflanzlichen Produkten nicht nachgewiesen werden.

<sup>3)</sup> HIRVI, T. and HONKANEN, E., 1983: The aroma of some hybrids between High-bush blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) and Boy blueberry (*Vaccinium uliginosum* L.). Z. Lebensm.-Unters. u. -Forsch. 1976, 346—349.

**Literaturverzeichnis**

1. FURIA, T. E. and BELLANCA, N. (Eds.), 1975: Fenaroli's handbook of flavour ingredients. 2nd Ed. Vol. II, 265. CRC Press, Cleveland, Ohio.
2. RAPP, A., HASTRICH, H. und ENGEL, L., 1976: Gaschromatographische Untersuchungen über die Aromastoffe von Weinbeeren. I. Anreicherung und kapillarchromatographische Auftrennung. *Vitis* 15, 29—36.
3. — — und KNIPSER, W., 1979: 3,7-Dimethyl-okta-1,5-dien-3,7-diol — eine neue terpenoide Verbindung des Trauben- und Weinaromas. *Vitis* 18, 229—233.
4. — — , — — und ENGEL, L., 1980: Identifizierung von 3,7-Dimethyl-okta-1,7-dien-3,6-diol im Trauben- und Weinaroma von Muskatsorten. *Vitis* 19, 226—229.
5. WILLIAMS, P. J., STRAUSS, CH. R. and WILSON, B., 1980: New linalool derivatives in Muscat of Alexandria grapes and wines. *Phytochemistry (Oxford)* 19, 1137—1139.
6. — — , — — and — — , 1980: Hydroxylated linalool derivatives as precursors of volatile monoterpenes of muscat grapes. *J. Agricult. Food Chem.* 28, 766—771.

*Eingegangen am 16. 6. 1983*

Dir. u. Prof. Dr. A. RAPP  
BFA für Rebenzüchtung Geilweilerhof  
D 6741 Siebeldingen