

## **3,7-Dimethyl-okta-1,5-dien-3,7-diol — eine neue terpenoide Verbindung des Trauben- und Weinaromas**

von

A. RAPP und W. KNIPSER

### **3,7-Dimethyl-octa-1,5-dien-3,7-diol — a new terpenoid component of grape and wine aroma**

**S u m m a r y .** — A new terpenoid component, 3,7-dimethyl-octa-1,5-dien-3,7-diol, has been identified by GC-MS in aroma extracts of *Vitis vinifera* grapes and wines. The highest concentrations were found in Scheurebe, Riesling and Forta. Grapes from *V. labrusca* and the cultivar Niagara also contain small amounts of this component but it has not been detected in grapes of *V. riparia*.

### **Einleitung**

Die Präparation von Glaskapillaren hat in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte gemacht. So ist es heute möglich, komplexe Stoffgemische, wie Trauben- und Weinaromaextrakte direkt, d. h. ohne vorherige Auftrennung nach Polarität, wie z. B. durch Säulenchromatographie an Kieselgel (3), auf geeigneten hochauflösenden Glaskapillaren so aufzutrennen, daß weder Alkane noch Carbonsäuren ein „Tailing“ zeigen. Diese direkte Methode wird in unserem Labor seit einigen Jahren angewandt und führte jetzt auch zur Identifizierung einer neuen terpenoiden Verbindung.

### **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 Weintrauben (je 1,5 kg) stammen aus dem Sortiment der Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung Geilweilerhof (BFAR) (Jahrgänge 1977 und 1978).

b. Die Weine der verschiedenen Rebsorten wurden im Versuchskeller der BFAR ausgebaut und auf Flaschen gefüllt.

#### **A u f a r b e i t u n g**

a. Ohne Enzyminhibierung: Die Weintrauben werden abgebeert. 1 kg der Beeren wird gemischt und in einem Leinentuch abgepreßt. Der so erhaltene Saft wird mit Wasser auf 1,5 l verdünnt.

b. Mit Enzyminhibierung: Je 1 kg Beeren wird mit 500 ml Methanol versetzt, homogenisiert (Messerhomogenisator) und zentrifugiert. Der so erhaltene Saft wird mit Methanol ebenfalls auf 1,5 l verdünnt.

### Extraktion der Aromastoffe

a. Die nach der Aufarbeitung erhaltenen Säfte werden in einer 1,5-l-Extraktionsapparatur mit Freon 11 (1, 2) extrahiert. Extraktionsdauer: 20 h. Der Aromaextrakt wird bis zur Analyse bei  $-25^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt.

b. Je 250 ml Wein werden in einer Extraktionsapparatur (2) mit je 50 ml Freon 11 extrahiert. Extraktionsdauer: 20 h. Der Aromaextrakt wird bis zur Analyse bei  $-25^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt.

### Konzentrierung und Auftrennung

10–15 ml Aromaextrakt werden in einem Spitzkölbchen (15 ml) mit Vigreux-kolonne (30 cm) eingengt, gekühlt und mit Hilfe einer gekühlten Mikroliterspritze in das Splitteinlaßsystem des Gaschromatographen injiziert.

### Glaskapillaren und Bedingungen

Glaskapillare 1 (GK 1): LAC-3R-728 (65 m; 0,2 mm i.D.); T-Programm: 50–160  $^{\circ}\text{C}$  mit 1,5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; Trägergas:  $\text{H}_2$ ; Fluß: 2,3 ml/min.

Glaskapillare 2 (GK 2): FFAP (60 m; 0,25 mm i.D.); T-Programm: 50–160  $^{\circ}\text{C}$  mit 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; Trägergas:  $\text{H}_2$ ; Fluß: 2,8 ml/min.

Glaskapillare 3 (GK 3): Reoplex 400 (65 m; 0,22 mm i.D.); T-Programm: 50–150  $^{\circ}\text{C}$  mit 1,5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; Trägergas:  $\text{H}_2$ ; Fluß: 1,7 ml/min.

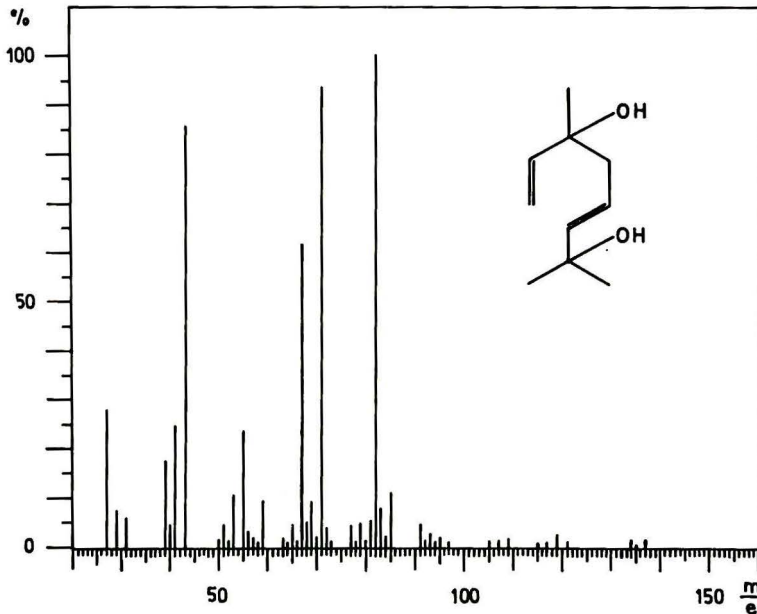


Abb. 1: Massenspektrum von 3,7-Dimethyl-okta-1,5-dien-3,7-diol.

Mass spectrum of 3,7-dimethyl-octa-1,5-dien-3,7-diol.

## Gas chromatographen

Die Aromaanalysen wurden auf einem Siemens L 350 bzw. einem Siemens L 402, die mit obigen Glaskapillaren bestückt waren, durchgeführt. Beide Geräte waren mit Flammenionisationsdetektoren (FID) ausgerüstet.

## Gas chromatograph — Massenspektrometer

Die Massenspektren wurden im Peakmaximum aufgenommen. Die gaschromatographische Trennung erfolgte auf Glaskapillare 3, die durch direkte Kopplung mit der Ionenquelle verbunden war. Gerät: Finnigan 3200; Elektronenenergie  $E_e = 70$  eV.

## Ergebnisse und Diskussion

Die klare Übereinstimmung des Massenspektrums und der Retentionszeiten auf verschiedenen Glaskapillaren (GK 1, GK 2, GK 3) mit den entsprechenden Daten der Referenzsubstanz<sup>1)</sup> führte zur Identifizierung von 3,7-Dimethyl-okta-1,5-dien-3,7-diol (MG 170). Abb. 1 zeigt das Massenspektrum und die Struktur dieser Verbindung.

Die zehn intensivsten Fragmente sind:  $m/e$  (%) 27 (27), 39 (17), 41 (24), 43 (86), 53 (10), 55 (23), 67 (62), 71 (93), 82 (100), 85 (10). Die relative Retentionszeit auf GK 1 beträgt 104,3 ( $\beta$ -Phenyläthanol = 100).

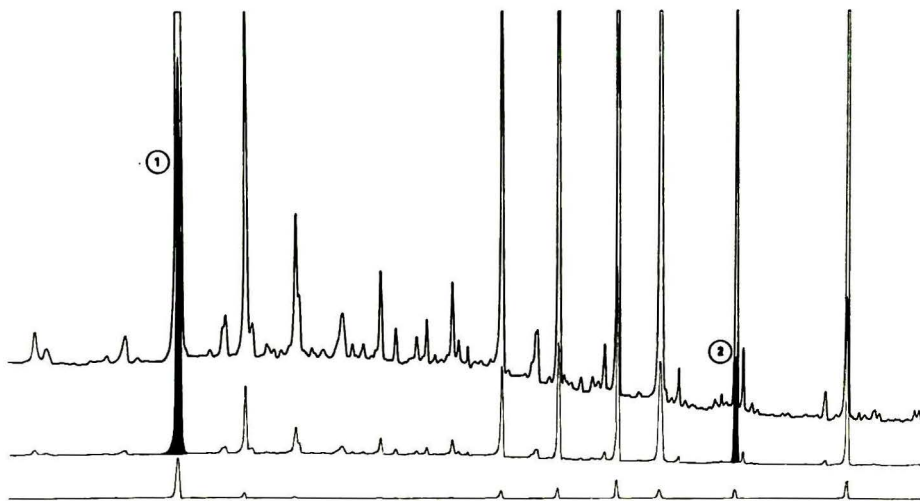


Abb. 2: Aromagrammausschnitt eines Scheurebe-Aromaextraktes. ① = 3,7-Dimethyl-okta-1,5-dien-3,7-diol und ② = 3,7-Dimethyl-okta-1,5,7-trien-3-ol (Ho-trienol).

Part of the aromagram of a Scheurebe aroma extract. ① = 3,7-dimethyl-okta-1,5-dien-3,7-diol and ② = 3,7-dimethyl-okta-1,5,7-trien-3-ol (Ho-trienol).

<sup>1)</sup> Herrn W. ROJAHN, Forschungslaboratorium der DRAGOCO, Holzminden, danken wir für die Überlassung einer Probe.

Diese Verbindung ist auch ein Bestandteil des Ho-Öls, des ätherischen Öls der Blätter von *Cinnamomum camphora* (6). Sie kommt in allen bisher untersuchten Rebsorten von *Vitis vinifera* vor. Die Konzentrationen sind sortenabhängig. Die höchsten Gehalte fanden wir bei den Sorten Scheurebe, Riesling und Forta. Trauben der amerikanischen Wildart *V. labrusca* und der Kultursorte Niagara (Concord  $\times$  Cassady) enthalten diese Verbindung ebenfalls, während sie in Cook ([King  $\times$  Delaware]  $\times$  Niagara), einer anderen Kultursorte, und in Trauben von *V.-riparia*-Klonen nicht gefunden wurde. In den bisher untersuchten interspezifischen Neuzüchtungen mit der Abstammung (*V. riparia*  $\times$  Gamay noir) F<sub>2</sub>  $\times$  Foster's White Seedling kommt 3,7-Dimethyl-okta-1,5-dien-3,7-diol entweder nur in Spuren vor, oder es war nicht nachweisbar.

SCHREIER *et al.* (4) identifizierten 3,7-Dimethyl-okta-1,5,7,-trien-3-ol (Ho-trienol) als flüchtige Komponente vieler Rebsorten. Besonders hohe Konzentrationen fanden sie bei der Sorte Scheurebe (5), wobei die Konzentrationsbestimmung jeweils nach säulenchromatographischer Vortrennung an Kieselgel erfolgte. Wir konnten bei unseren Untersuchungen an Scheurebe (Abb. 2) jeweils nur vergleichsweise kleine Konzentrationen dieser Verbindung finden. Da 3,7-Dimethyl-okta-1,5-dien-3,7-diol unter dehydratisierenden Bedingungen sehr leicht in Ho-trienol übergeht, ist nicht auszuschließen, daß die hohen Ho-trienolkonzentrationen z. T. auf Artefaktbildung bei der säulenchromatographischen Vortrennung auf Kieselgel (3) zurückzuführen sind.

Der sensorische Wert von 3,7-Dimethyl-okta-1,5-dien-3,7-diol ist noch nicht überprüft worden; sehr interessant ist aber die Tatsache, daß alle bisher untersuchten Weine mit „Riesling-Charakter“ hohe Konzentrationen dieser Verbindung enthalten. Da die deutsche Rebenzüchtung sich intensiv um die Züchtung interspezifischer Rebsorten bemüht, deren Weine dem traditionellen Geschmacksbild deutscher Weine (möglichst Rieslingtyp) entsprechen, könnte der gaschromatographischen Gehaltsbestimmung dieser Verbindung eine wichtige Rolle bei der Frühdiagnose zukommen („Rieslingtest“). Weitere in diesem Zusammenhang wichtige Fragen werden zur Zeit bearbeitet.

### Zusammenfassung

Mit Hilfe der GC-MS-Kopplung identifizierten wir zum erstenmal ein Terpendiol, 3,7-Dimethyl-okta-1,5-dien-3,7-diol, im Aromaextrakt von *Vitis-vinifera*-Trauben und -Weinen. Es kommt in allen bisher untersuchten *V.-vinifera*-Sorten vor. Die höchsten Konzentrationen fanden wir in Scheurebe, Riesling und Forta. Trauben der Wildart *V. labrusca* und der Kultursorte Niagara enthalten diese Verbindung ebenfalls, während sie in *V.-riparia*-Trauben bisher nicht nachgewiesen werden konnte.

Dem Forschungsring des deutschen Weinbaus danken wir für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit, Herrn Dr. G. SCHOMBURG, Max-Planck-Institut, Mühlheim/Ruhr, für die großzügige Überlassung hochwertiger Glaskapillaren, Herrn P. J. WILLIAMS vom Australian Wine Research Institute, Glen Osmond, danken wir für viele hilfreiche Diskussionen, die wir während seines Aufenthaltes am Geilweilerhof führten.

**Literaturverzeichnis**

1. HARDY, P. J., 1969: Extraction and concentration of volatiles from dilute aqueous and aqueous-alcoholic solution using trichlorofluoromethane. *J. Agricult. Food Chem.* **17**, 656—658.
2. RAPP, A., HASTRICH, H. und ENGEL, L., 1976: Gaschromatographische Untersuchungen der Aromastoffe von Weinbeeren. I. Anreicherung und kapillarchromatographische Auftrennung. *Vitis* **15**, 29—36.
3. SCHREIER, P. und DRAWERT, F., 1974: Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchung flüchtiger Inhaltsstoffe des Weines. *Z. Lebensm.-Untersuch. u. -Forsch.* **154**, 273—278.
4. — — — — und JUNKER, A., 1974: Identifizierung von 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol als flüchtige Komponente des Trauben- und Weinaromas. *Z. Lebensm.-Untersuch.- u. -Forsch.* **155**, 98—99.
5. — — — — und — — — —, 1976: Gaschromatographisch-massenspektrometrische Differenzierung der Traubenaromastoffe verschiedener Rebsorten von *Vitis vinifera*. *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* **4**, 154—157.
6. TAKAOKA, D. and HIROI, M., 1976: Two acyclic monoterpene diols from *Cinnamomum camphora*. *Phytochemistry* **15**, 330.

Eingegangen am 5. 7. 1979

Dir. u. Prof. Dr. A. RAPP  
Dipl.-Chem. W. KNIPSER  
BFA für Rebenzüchtung Geilweilerhof  
D-6741 Siebeldingen