

Aus der Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung Geilweilerhof

Aromastoffe des Weins

II. Aliphatische Aldehyde des Weines und der Trauben

von

E. BAYER

In einer vorausgehenden Mitteilung (1) wurde über die Untersuchung der Carbonsäureester des Weines nach Umsetzung zu Hydroxamsäuren und papierchromatographischer Auftrennung der Eisen(III)-komplexe berichtet. Da es nun seit den Untersuchungen von ANGELI (2) und RIMINI (3) bekannt ist, daß Aldehyde z. B. mittels Benzsulphhydroxamsäure in Hydroxamsäuren übergeführt werden und auf diese Weise qualitativ erkannt werden können, wurde gemeinsam mit REUTHER und TER HEIDE (4) diese Reaktion eingehender studiert und eine quantitative Bestimmung und papierchromatographische Trennung aliphatischer und verschiedener aromatischer Aldehyde über die entsprechenden Hydroxamsäure-eisen(III)-komplexe ausgearbeitet.

Die in ätherischer Lösung vorliegenden Aldehyde werden nach der Beschreibung im Versuchsteil mit Benzsulphhydroxamsäure in mäßig alkalischem Medium umgesetzt und die hierbei gebildeten Hydroxamsäuren auf Eisen(III)-chlorid-imprägniertem Papier chromatographisch aufgetrennt. Aliphatische und einfache aromatische bzw. heterocyklische Aldehyde werden mit dieser Methode erfaßt, während kernsubstituierte aromatische Aldehyde, z. B. Salicyl- oder Anisaldehyd, sowie Ketone keine Reaktion ergeben. Wie bei der papierchromatographischen Bestimmung der Carbonsäureester beschrieben worden war (1,5), lassen sich die chromatographisch getrennten Eisen-Hydroxamate eluieren und nach spektralphotometrischer Messung der Extinktionen an Hand von Eichkurven die Aldehydgehalte quantitativ angeben.

Es war zunächst sehr überraschend, daß sich in den Ätherextrakten von Weinen der Jahrgänge 1953 - 56 außer Spuren Acetaldehyd mittels unserer Methode keine weiteren Aldehyde mehr nachweisen lassen. Dies wurde anfangs auf die leichte Flüchtigkeit der Aldehyde und Verluste beim Ausäthern der Weine zurückgeführt. Jedoch konnten auch nach Extraktion mit Äther bei tiefen Temperaturen (0°C) keine wesentlich höheren Aldehydgehalte aufgefunden werden. Dieser Befund erhält nun seine einfache Deutung, wenn man annimmt, daß in den Weinen die Aldehyde nicht frei vorkommen, sondern in Form ihrer Schwefligsäure-Additionsverbindungen, welche nicht mit Äther extrahiert werden können. In der Tat lassen sich in den Ätherextrakten wässriger Lösungen solcher Additionsverbindungen aus Schwefliger Säure und Aldehyden mittels der geschilderten Umsetzung keine Aldehyde

¹⁾ 1. Mitteilung: E. BAYER, Vitis 1, 34 - 41 (1957).

nachweisen. Wenn aber die in Weinen vorliegenden Additionsverbindungen durch Alkalisieren gespalten werden (vgl. Versuchsteil), finden sich in den Ätherextrakten Acet-, Propion-, Butyr- Valeraldehyd, Hexanal und geringe Mengen höherer aliphatischer Aldehyde. Neben viel Acetaldehyd ist insbesondere Valeraldehyd in größeren Quantitäten vorhanden. Die Zusammensetzung und die Konzentrationen der einzelnen Aldehyde schwanken von Weinsorte zu Weinsorte. Da die Aldehyde nicht in freier Form vorliegen, wird dem unterschiedlichen Aldehydgehalt kein wesentlicher Einfluß auf die Ausbildung spezifischer Sortenbuketts zukommen. Denn im Gegensatz zu den freien Aldehyden selbst, liefern deren Bisulfitderivate einen wesentlich geringeren Beitrag zur Ausbildung des spezifischen Aromas, da sie nahezu geschmacklos sind. Anders wird dies bei Weinen älterer Jahrgänge (1934 - 1947) in denen freie Aldehyde vorkommen. Durch die langsame Oxydation der Schwefligen Säure wird bei älteren Weinen das Gleichgewicht zu Gunsten einer Freilegung von Aldehyden verschoben. Ein wesentlicher Bestandteil des „Firnengeschmackes“ wird auf diese Bildung der freien Aldehyde und deren nachfolgende Acetalisierung zurückzuführen sein.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Schwefligen Säure auf den Geschmack des Weines, ist KIELHÖFER (6) auf anderem Weg ebenfalls zu dem Schluß gekommen, daß Acetaldehyd an Schweflige Säure gebunden ist und somit geschmacklich andere Eigenschaften aufweist.

In ungeschwefelten Traubensäften konnten papierchromatographisch freier Acetaldehyd, freies Hexanal und Spuren höherer Aldehyde aufgefunden werden. Die verschiedenen Traubensorten unterscheiden sich in der qualitativen und quantitativen Aldehydzusammensetzung.

Beschreibung der Aldehydbestimmung

300 ml zu untersuchender Wein werden mit 1n Natronlauge auf pH 9,5 eingestellt (Glaselektrode) und 3 mal mit je 50 ml peroxydfreiem Diäthyläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden 12 Stunden in einer dicht verschlossenen Flasche im Kühlschrank über 30 g frischgeglühtem Natriumsulfat getrocknet.

Zur qualitativen Analyse werden aliquote Mengen der so erhaltenen ätherischen Aldehydlösungen (50 - 150 ml) mit 8 ml einer Lösung von 8 g Benzulfhydroxamsäure in 100 ml Methanol versetzt, 2 ml 12,5%ige methanolische Lösung von Natriumhydroxyd (p. A. Merck) hinzugegeben und das Reagenzglas sogleich mit einem gutschitzenden Gummistopfen verschlossen. Die Reaktion wird bei $25^{\circ} \pm 1^{\circ}$ in einem Thermostaten durchgeführt. Nach genau 40 min wird die Umsetzung unterbrochen, sofort mit 0,46 ml 32%iger Salzsäure neutralisiert, durch ein hydrophobiertes Filter Nr. 560 (Schleicher u. Schüll) vom ausgefallenen Natriumchlorid abfiltriert und 3 mal mit je 2 ml Diäthyläther nachgewaschen. Die ätherischen Lösungen der Hydroxamsäure werden im Wasserstrahlvakuum auf etwa 1 ml eingengt.

Von dieser danach erhaltenen, ätherischen Hydroxamsäurelösung werden je 5-50 γ ursprünglich eingesetzten Aldehyds entsprechende Mengen Lösung am Startpunkt von Eisen(III)-chlorid-imprägniertem Chromatographiepapier Nr. 2043b M (Schleicher und Schüll) aufgetragen und in n-Butanol/Dimethyl-

formamid/Wasser 4,5 : 0,5 : 5,0 (organische Phase) absteigend chromatographiert. Nach maximal 20-stündiger Laufzeit sind die Eisen(III)-hydroxamate getrennt. Die Eisen(III)-hydroxamsäurekomplexe aus Zimtaldehyd und Furfurol weisen die gleichen R_f -Werte auf wie diejenigen aus Capronaldehyd bzw. Butyraldehyd, sind aber an ihrer blauen Eigenfärbung gut zu erkennen.

Die Imprägnierung des Chromatographiepapiers mit $FeCl_3$ wird durch Baden in 2%iger methanolischer Eisen(III)-chloridlösung, Abtropfen (30 sec.) und Trocknen bei $80^\circ C$ im Ventilator-trockenschrank bewirkt. Die R_f -Werte der Eisen(III)-hydroxamate sind bereits früher angegeben worden (5). Die quantitative Aldehydbestimmung wurde schon gemeinsam mit REUTHER und TER HEIDE beschrieben (4).

Zusammenfassung

Eine papierchromatographische Trennung und Charakterisierung von Aldehyden nach Umwandlung in Hydroxamsäuren wird beschrieben und auf Weine und Traubensäfte angewandt. In Weinen der Jahrgänge 1953 - 56 finden sich nur geringe Spuren freien Acetaldehydes, während die Aldehyde nahezu quantitativ als Schwefligsäure-Additionsverbindungen vorliegen. Mit zunehmendem Alter eines Weines treten erhöhte Mengen freier Aldehyde auf. Die Methode wird zur Feststellung des Aldehydgehaltes der Traubensäfte verschiedener Neuzüchtungen angewandt.

Literaturverzeichnis

1. BAYER, E. *Vitis* **1**, 34 - 41 (1957).
2. ANGELI, A. *Gazz. chim. ital.* **26**, II, 17 (1896); **34**, I, 50 (1905).
3. RIMINI, E. *Gazz. chim. ital.* **31**, II, 84 (1901).
4. BAYER, E., K. H. REUTHER u. R. TER HEIDE, *Chem. Ber.*, im Druck.
5. BAYER, E. u. K. H. REUTHER, *Angew. Chem.* **68**, 698 (1956).
6. KIELHÖFER, E. Referat bei der Tagung des Arbeitskreises Kellerwirtschaft und Weinbehandlung des Weinbaulichen Forschungsrings des Landwirtschaftsministeriums Rheinland-Pfalz am 17. 5. 1957 in Bad Kreuznach.