Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 4 (1913)

Heft: 1

Artikel: Quercetinbestimmungen in Wein

Autor: Fellenberg, Th. v. / Schaffer, F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984246

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE SANITAIRE FÉDÉRAL

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 8.— per Jahrg. — Ausland Fr. 10.— oder M. 8.—.
Suisse fr. 8.— par année. — Etranger fr. 10.— ou M. 8.—.
Preis einzelner Hefte Fr. 1.50 (Ausland M. 1.50).
Prix des fascicules fr. 1.50 (étranger M. 1.50).

BAND IV 1913 HEFT 1

Quercetinbestimmungen in Wein.

Von Dr. Th. v. FELLENBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes.
Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

Bei der Untersuchung sommerlichen Weinlaubes fand *Neubauer* [1]) zwei gelbe Farbstoffe, welche er durch ihre Reaktionen als Quercetin und Quercitrin identifizierte. Das Quercetin, der Farbstoff der Färbereiche, Quercus tinctoria, wurde von *Kostanecki* später als ein Pentaoxyflavon erkannt, das Quercitrin ist sein Methylpentosid. Im Herbste tritt der letztere Farbstoff im Weinlaub stark zurück, indem er durch eine glycosidische Spaltung zum grössten Teil in Quercetin und Rhamnose zerfallen ist.

Die Reaktionen, welche *Neubauer* angibt, sind folgende: Der als Quercetin erkannte Körper ist so gut wie unlöslich in kaltem, nur spurenweise löslich in heissem Wasser, leicht löslich in starkem, sehr schwer in 50%-igem Alkohol. Er kristallisiert in schönen gelben, mikroscopischen Kristallnädelchen, welche nach dem Absaugen und Trocknen eine zusammenhängende Masse bilden. Bei raschem Erhitzen schmilzt der Farbstoff gegen 250°. Bleizucker bewirkt in der alkoholischen Lösung einen orangeroten Niederschlag, Eisenchlorid eine dunkelgrünbräunliche Färbung. In Alkalien ist der Körper leicht löslich mit goldgelber bis braungelber Farbe, je nach der Konzentration. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Wird die alkoholische Lösung mit Silbernitrat versetzt, so entsteht im Moment eine blutrote Färbung; die Lösung wird bald darauf trübe und scheidet graues metallisches Silber aus. Die Analyse des Farbstoffs hat *Neubauer* nicht ausgeführt.

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1873, **12**, 39.

In der Mutterlauge des Quercetins fand sich das viel leichter lösliche Quercitrin vor. Sein Schmelzpunkt liegt bei ca. 170°. In heissem Wasser ist es schwer löslich, in kaltem nahezu unlöslich. 50 %iger Alkohol löst es ziemlich reichlich. Wird die alkoholische Lösung mit Silbernitrat versetzt, so tritt nicht die blutrote Färbung ein, wie bei Quercetin, sondern erst nach einiger Zeit wird graues metallisches Silber ausgeschieden. Die übrigen Reaktionen sind wie bei Quercetin. Versetzt man die kochende wässrige Lösung des Quercitrins mit verdünnter Schwefelsäure und lässt einige Zeit kochen, so scheiden sich bald gelbe Kristallnadeln von Quercetin aus. In der gereinigten Mutterlauge lässt sich mit Fehling'scher Lösung Zucker nachweisen.

Heise [1]) fand bei der Untersuchung des Oenotannins, des Rotweingerbstoffs, welchen er entweder aus Rotwein oder aus Oenocyanin, dem Rotweinfarbstoff des Handels, gewann, einen gelben Farbstoff, welchen er wegen seiner Reaktionen mit Bleiacetat, Eisenacetat, Ammoniak und konzentrierter Schwefelsäure sowie wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, als Quercetin ansprach.

Petri [2]) bezweifelt die Richtigkeit der Schlussfolgerungen *Heise*'s, da es ihm selbst nicht gelang, Quercetin aus Rotwein (Tiroler) zu isolieren.

Bei der Untersuchung eines Rotweindepots stiess ich auf einen gelben Farbstoff, welcher die von *Heise* angeführten Reaktionen alle gab. Die charakteristische Reaktion mit Silbernitrat wurde leider nicht ausgeführt. Ueber das Vorkommen dieses Farbstoffs in Wein wurden dann zahlreich Versuche unternommen, in der Hoffnung, daraus für die Weinanalyse einigen Nutzen ziehen zu können.

Da es wünschenswert war, die Angabe *Neubauer*'s über das Vorkommen von Quercetin in Reblaub zu bestätigen, da jener Autor keine Analyse seines Körpers angab, wurde 1 kg am 10. Juli abgeschnittener Rebschosse in frischem Zustande auf diesen Farbstoff verarbeitet. Das Material wurde mit 3 Liter Wasser während 30 Minuten im Autoklaven auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung durch ein Tuch gepresst und wiederholt mit Aether ausgezogen. Wegen lästiger Emulsionsbildung wurde diese Operation nicht vollständig zu Ende geführt. Der Aether wurde verdampft, der kristallinische Rückstand mit Wasser ausgekocht und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhielt so 0,17 g des Farbstoffs in feinen, mikroskopischen Nädelchen, welche gegen 250° sinterten. Sie wiesen alle oben beschriebenen Reaktionen des Quercetins auf, auch die blutrote Färbung mit Silbernitrat. Der Farbstoff war gleich schwer löslich in Wasser, wie Quercetin. Ein quantitativer Ausfärbeversuch ergab genau dieselbe Färbekraft, wie Quercetin. Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,1046 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,2273 g CO_2 und 0,0358 g H_2O.

[1]) Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte, 1889, **5**, 632.

[2]) Inaug.-Dissertation, München, 1903.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_7$	C = 59,59 %	H = 3,34 %
Gefunden	C = 59,27 %	H = 3,83 %

Die Analyse zeigt, dass wirklich Quercetin vorliegt. Allerdings enthielt dasselbe noch etwas Wasser. Wie Versuche mit reinem Quercetin ergaben, lässt sich dieser Farbstoff in zusammenhängender Masse, wie er beim Absaugen auf der Nutsche erhalten wird, nicht gut trocknen; er hätte pulverisiert werden sollen.

Hiermit ist nun *Neubauer*'s Angabe betreffend das Vorkommen von Quercetin im Weinlaub bestätigt. In der Mutterlauge meines Farbstoffs schien sich auch etwas Quercitrin befunden zu haben; es gelang aber nicht, es rein zu gewinnen, noch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Quercetin umzuwandeln.

Der gelbe Farbstoff des Weines lässt sich mit Leichtigkeit mit Aether ausziehen. Durch Ausfärben des Aetherextraktes mit gebeizter Wolle kann er nachgewiesen und auch quantitativ bestimmt werden. Der aus Wein gewonnene Farbstoff unterschied sich stets vom Quercetin durch seine verhältnismässig leichte Löslichkeit in Wasser und dadurch, dass er die blutrote Färbung mit Silbernitrat nicht gab. Die übrigen Reaktionen traten hingegen auf, obschon nicht ganz rein. Die Fällung mit Bleizucker war mehr orangerot, als ziegelrot, die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoreszierte sehr schwach. Der Farbstoff lag also noch nicht in reinem Zustande vor, daher mochte auch seine Löslichkeit in Wasser rühren. Im Verein mit dem Versagen der Silberreaktion legte aber doch die leichte Löslichkeit die Vermutung nahe, dass im Wein nicht Quercetin, sondern möglicherweise Quercitrin vorhanden sei. Es konnte auch wirklich durch den folgenden Versuch bewiesen werden, dass Quercetin höchstens spurenweise im Weine vorkommen kann.

Gereinigtes Quercetin wurde bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, in 10 %igen Alkohol und in einem Walliser Fendant mit 11,2 % Alkohol, welcher nur Spuren des Farbstoffs enthielt, aufgeschwemmt und nach 48 Stunden filtriert. Im Filtrat wurde der Farbstoff durch Ausfärben bestimmt; es wurden gefunden:

1. in der wässrigen Lösung	2 mg im Liter
2. im 10 %igen Alkohol	4 mg » »
3. im Fendant	4 mg » »

Es ist wohl nicht anzunehmen, dass sich bei längerem Digerieren bedeutend mehr Quercetin gelöst hätte. 4 mg wird nahezu das Maximum für einen Wein mit 10—11 % Alkohol sein. Da nun aber gewisse Rotweine, wie spätere Tabellen zeigen werden, zum Teil bedeutend mehr, bis gegen 50 mg Farbstoff pro Liter enthalten, ist es klar, dass es sich hier nicht nur um Quercetin handeln kann. Es muss also noch ein leichter löslicher Farbstoff vorhanden sein, und zwar scheint es sich hier wohl um Quercitrin zu handeln. Allerdings gelang es beim Wein so wenig, wie bei

der Mutterlauge des Quercetins aus Rebschossen, nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure und Ausäthern die Quercetinreaktion mit Silbernitrat zu erhalten; die Versuche wurden aber stets mit nur geringen Mengen unreinen Materials ausgeführt sind also nicht unbedingt massgebend.

Ein indirekter Beweis dafür, dass im Weine Quercitrin vorkommt, liegt darin, dass gelegentlich im Weindepot Quercetin vorkommen kann. Ein zwei Jahre alter spanischer Rotwein, Alicante, setzte nach dem Abfüllen in Flaschen innert zwei Monaten eine reichliche Menge seines roten Farbstoffs ab. Beim Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether verblieb etwas Quercetin in der Lösung. Offenbar wurde beim Lagern, vielleicht infolge der Einwirkung eines Enzyms, ein Teil des Quercitrins gespalten und das schwer lösliche Quercetin fiel aus. Damit stimmt auch überein, dass *Heise* im Rotweinfarbstoff des Handels Quercetin fand. Auch hier war dieser Körper offenbar erst sekundär im Weine entstanden und gleich ausgefallen. Es ist demnach wahrscheinlich, dass der gelbe, beizenziehende Farbstoff des Weines vorwiegend aus Quercitrin besteht. Auf einige Bedenken gegen diese Annahme werde ich später zu sprechen kommen.

Der aus Wein mit Aether extrahierte Farbstoff färbt mit Thonerde gebeizte Wolle gelb, mit Thonerde und Zinn gebeizte in sehr verdünnter Lösung rein gelb, aber viel intensiver, als ohne Zinnzusatz, in konzentrierterer Lösung orangegelb an. Ungebeizte pflanzliche und tierische Faser wird nicht im geringsten gefärbt. Unser Farbstoff ist also ein typischer Beizenfarbstoff wie Quercetin. Die Ausfärbungen gleichen auch genau denen des Quercetins und lassen sich daher sehr gut in ihrer Intensität abschätzen, indem man sie mit Typausfärbungen vergleicht, welche mit diesem Farbstoff hergestellt sind.

Als Ausgangsmaterial für unsere Typlösungen diente ein unter dem Namen Quercitrin von der Firma *Kahlbaum* bezogener Farbstoff. Es stellte sich heraus, dass das Präparat zum grössten Teil aus Quercetin besteht und höchstens Spuren von Quercitrin enthält. Durch Lösen von 1 g in 60 cm³ Alkohol von 95 % und Fällen mit demselben Volumen Wasser liess sich das Quercetin als mikroskopischer Kristallbrei zum grössten Teil in reiner Form abscheiden. Die Ausbeute betrug 75 %. Nach dem Trocknen bei 115° wurde es zum Ausfärben der Typen verwendet. Zur Analyse wurde der Farbstoff nochmals in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Die nach dem Absaugen auf der Nutsche verbleibende cartonähnlich verfilzte Masse wurde vorgetrocknet, fein zerrieben, weiter bei 140° bis zu konstantem Gewicht getrocknet und verbrannt. Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0,1693 g Substanz gaben 0,3688 g CO_2 und 0,0524 g H_2O

Ber. für Quercitrin $C_{21}H_{22}O_{12}$	C = 54,56 %	H = 4,80 %
» » Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$	C = 59,59 %	H = 3,34 %
Gefunden	C = 59,65 %	H = 3,46 %

Die Reaktion mit Silbernitrat bestätigt das Ergebnis der Analyse. Eine blutrote Färbung, welche bald trübe und grau wird, zeigt, dass Quercetin und nicht Quercitrin vorliegt.

Um den gelben Farbstoff des Weines im Aetherauszug durch Ausfärben quantitativ zu bestimmen, muss bei Rotweinen zuvor ein bräunlichroter Körper entfernt werden, welcher die Reinheit der Ausfärbungen wesentlich beeinträchtigt, und ein genaues Vergleichen mit den Typausfärbungen erschweren oder verunmöglichen würde. Dieser Körper unterscheidet sich vom Quercitrin dadurch, dass er bereits von ungebeizter Wolle aufgenommen wird. Wenn man daher die vorbereitete Lösung vorerst mit ungebeizter Wolle eine Zeit lang erhitzt und darauf gebeizte Wolle zugibt, erhält man auch mit dunkeln Rotweinen reine, gelbe Ausfärbungen.

Um die Typlösungen herzustellen, wurde reines Quercetin in etwas Alkohol gelöst und mit Wasser auf 1 : 10000 verdünnt. Dabei fiel der Farbstoff in Form mikroskopischer Nädelchen fast milchartig fein aus. Durch Umschwenken liess er sich stets gleichmässig aufwirbeln, so dass man die Suspension wie eine Lösung abpipettieren konnte. Es wurden damit Typen von bestimmtem Gehalt auf gebeizter Wolle ausgefärbt.

Das Beizen der Wolle wird folgendermassen ausgeführt. 20 g Wollgarn (es wurde die Marke J. G. Schmidt jun. Söhne, Altenburg S. U. Nr. 20 verwendet) werden mit 1 g Alaun, 2 g Weinstein und 0,5 g Zinnchlorür in 500 cm³ Wasser 1 ½ Stunden im Wasserbade erhitzt, ausgerungen und getrocknet. Darauf schneidet man eine Anzahl Fäden von ca. 0,5 g ab und färbt sie mit steigenden Mengen unserer Quercetinaufschwemmung aus, indem man den Farbstoff mit ca. 50 cm³ Wasser verdünnt, die Wolle kalt eingibt und unter häufigem Umziehen 30 Minuten im Wasserbade erhitzt. Man wäscht flüchtig aus und trocknet. Es werden Wolltypen hergestellt mit 0,05, 0,1, 0,2 etc. bis 1 ‰ Quercetin. Höher hinauf zu gehen hat keinen Zweck, da sich die konzentrierteren Färbungen nicht mehr gut vergleichen lassen. Die Typen werden im Dunkeln auf bewahrt und mit den getrockneten Weinausfärbungen verglichen.

Zur Bestimmung des gelben Weinfarbstoffs werden 10 cm³ Wein in einem kleinen Scheidetrichter mit 20 cm³ Aether kräftig geschüttelt (ca. 200 mal). Die ätherische Lösung wird entweder in einem 50 cm³ Erlenmeyer-Kolben abdestilliert oder in kleinen Portionen in einem Reagensglase im Wasserbade verdampft, der Rückstand in einigen cm³ Wasser gelöst und bei Rotweinen mit 10 cm (= ca. 0,02 g) ungebeiztem Wollgarn 10 Minuten lang im Wasserbade erhitzt. Dabei wird der fremde, schmutzig-rote Farbstoff von der Wolle aufgenommen. Bei sehr dunkeln Rotweinen sind dazu oft 20 cm Wolle notwendig, bei Weissweinen kann man diese Operation meist überhaupt weglassen. Nun gibt man 0,01 g gebeizte Wolle, bei dunkeln Rotweinen und bei Tresterweinen die doppelte bis sechsfache Menge, hinzu, kocht auf und erhitzt noch 10 Minuten lang im siedenden Wasserbade, spült ab, trocknet und vergleicht mit den Typausfärbungen. Das

gebeizte Wollgarn wird nicht jedesmal abgewogen, sondern man bestimmt ein für alle mal die Länge eines bestimmten Gewichts und misst jedesmal die nötige Länge ab. In unserm Falle entsprachen 0,01 g = 4,3 cm Wollgarn. Wenn die Färbung intensiver ausfällt, als der Typ 1 ‰, so wiederholt man den Versuch unter Verwendung von mehr Wollgarn.

Der Farbstoff wird in mg Quercetin pro Liter angegeben. Wenn z. B. die mit 0,01 g Wolle erhaltene Ausfärbung dem Typ 0,3 ‰ entspricht, so werden 0,01 g Wolle von 10 cm^3 Wein oder 1 g Wolle von 1 Liter Wein so gefärbt, wie 1 g Wolle von 3 mg Quercetin. Es sind also 3 mg Farbstoff, ausgedrückt als Quercetin, im Liter Wein vorhanden.

Die Berechnung lässt sich daher nach der Formel $x = 10\,ab$ vornehmen, wobei

x = mg Farbstoff im Liter
a = Menge der verwendeten gebeizten Wolle in cg
b = ‰ Farbstoff des Typs.

Durch einmalige Aetherextraktion lässt sich in der Regel der Farbstoff nahezu vollständig ausziehen. Der farbstoffreichste Wein der unten angegebenen Tabelle, ein Alicante, wurde 3 mal mit der doppelten Menge Aether extrahiert. Die erste Extraktion ergab 87 % des gesamten gelben Farbstoffs, die zweite 11 % und die dritte 2 %. Bei allen farbstoffärmeren Weinen muss das Verhältnis noch günstiger liegen. Aus praktischen Gründen begnügte ich mich deshalb stets mit einer eimaligen Extraktion.

In der folgenden Tabelle sind die Analysenresultate einer grössern Anzahl von Weinen wiedergegeben. Die Berner, Thurgauer und Walliser Weine sind Statistikweine des Jahres 1911, die mir von den Kantonschemikern der betreffenden Kantone freundlichst zur Verfügung gestellt wurden. Es sind zum Teil dieselben Weine, welche meinen vor einiger Zeit erschienenen Arbeiten über Wein [1]) als Grundlage dienten. Unter dem Ausdruck « Spur » sind wahrnehmbare Mengen unter 0,5 mg im Liter zu verstehen.

Berner Weine.

a) *Weissweine.*

	mg pro Liter
17 Weine	Spur
3 »	0,5
1 Wein	1
2 Weine	1,5

b) *Rotweine.*

	mg pro Liter
1 Wein	3
2 Weine	36

Thurgauer Weine.

a) *Weissweine.*

	mg pro Liter
2 Weine	0
3 »	Spur

[1]) Diese Mitteilungen, 1912, **3**, 97, 213, 228, 231.

b) *Rotweine.*

	mg pro Liter		mg pro Liter
2 Weine	0,5	2 Weine	3,5
5 »	1	1 Wein	4
3 »	2	1 »	6
6 »	3		

Walliser Weine.

a) *Weissweine.*

A. *Fendant.*

	mg pro Liter
10 Weine	0
9 »	Spur
3 »	0,5
1 Wein	4

B. *Rèze.*

2 Weine	0
1 Wein	Spur
2 Weine	0,5

C. *Malvoisie.*

1 Wein	0
1 »	Spur

D. *Rhin.*

	mg pro Liter
1 Wein	Spur

E. *Humagne.*

1 Wein	Spur

F. *Arvine.*

1 Wein	Spur
2 Weine	2
1 Wein	4

G. *Muscat.*

2 Weine	Spur
1 Wein	2
1 »	4

b) *Rotweine.*

A. *Dôle.*

	mg pro Liter
2 Weine	1
1 Wein	11
1 »	20
1 »	24
1 »	27

B. *Enfer.*

	mg pro Liter
1 Wein	30

C. *Salquenen.*

1 Wein	16

Tresterweine.

a) *Weissweine.*

	mg pro Liter
2 Weine	1
1 Wein	9
1 »	12
1 »	13
1 »	14
1 »	16

b) *Rotweine.*

	mg pro Liter
1 Wein	28
3 Weine	30
1 Wein	32
1 »	48

Trockenbeerweine.

a) *Weissweine.*

	mg pro Liter
1 Wein	Spur
2 Weine	2
1 Wein	4

b) *Rotweine.*

	mg pro Liter
1 Wein	2

Andere Weine.

	mg pro Liter		mg pro Liter
Sauternes	1	Rosé (Spanien)	4
Panadès	1	Alicante	48

Wie aus der Tabelle hervorgeht, unterscheiden sich im Grossen und Ganzen die Weissweine und die Rotweine durch ihren Quercitringehalt von einander. Bei der Herstellung der Weissweine werden die Trauben eingestampft und meistens sogleich abgepresst. Bei einzelnen Traubensorten ist es üblich, um gewisse Bukettstoffe, die sich in den Hülsen vorfinden, auszuziehen, mit dem Abpressen einige Zeit, etwa bis am nächsten Tage, zu warten. Bei sofortigem Abpressen lassen sich auch aus blauen Trauben Weissweine gewinnen. Lässt man die blauen Trauben kürzere Zeit auf den Trestern gähren, so erhält man Roséweine, helle Rotweine, bei längerer Gährung auf den Trestern richtige Rotweine bis zu den dunkelsten Sorten. Um Tresterweine herzustellen, werden die Trester nach dem Abpressen des Saftes mit mehr oder weniger Zuckerwasser versetzt und vergohren.

Weissweine enthalten in der Regel nur Spuren von Quercitrin, selten über 1 mg im Liter. Eine Ausnahme bilden einige Walliserweine, Muscat und Arvine. Dies sind nun gerade solche Weine, die man einige Zeit auf den Trestern zu vergähren pflegt. Auch der eine Fendant, welcher 4 mg enthält, dürfte nach diesem Verfahren gewonnen worden sein. Die Rotweine enthalten wechselnde Mengen des gelben Farbstoffs. Bei sehr hellen Rotweinen, wie einigen Thurgauerweinen, sind nur geringe Mengen vorhanden; diese Weine haben mehr den Typus der Roséweine und dürften nur kurze Zeit auf den Trestern gelegen sein. Anders verhalten sich die Walliserweine. Sie sind durchweg von ziemlich dunkler Farbe und weisen auch beträchtliche Mengen des gelben Farbstoffs auf. Immerhin ist auch hier eine Ausnahme festzustellen. Bei zwei Dôle wurde nur 1 mg gefunden; diese beiden Weine waren aber zur Zeit der Untersuchung braun geworden und es ist wohl möglich, dass der geringe Gehalt an Quercitrin mit dieser Krankheit in irgend einem ursächlichen Zusammenhang steht. Die Tresterweine ergeben mit zwei Ausnahmen recht hohe Werte, und zwar nicht nur die roten, sondern auch die weissen. Die beiden Weine mit nur 1 mg sind sehr dünn und gehaltlos. Trockenbeerweine enthalten etwas mehr Quercitrin, als gewöhnliche Weissweine, meist jedoch weniger, als Tresterweine.

Wir sehen also, dass der gelbe Farbstoff des Weines ein Tresterbestandteil ist und kaum aus dem Traubensafte stammt. Für die Beurteilung der Weine nach ihrem Quercitringehalt ergibt sich folgendes:

Finden sich in einem Weissweine grössere Mengen des Farbstoffs, etwa von 8 mg an, so liegt zweifellos ein Tresterwein vor. Bei Mengen von etwa 4 mg an ist der Wein verdächtig, falls nicht aus der Analyse hervorgeht, dass man es mit einem gehaltreichen, auf den Trestern angegohrenen

Produkt zu tun hat, wie etwa mit einem Muscat. Bei hellen Rotweinen ist ein hoher Gehalt an Quercitrin ebenfalls verdächtig, bei dunkeln Rotweinen hingegen lässt sich daraus kein Schluss auf eine Fälschung ziehen.

Es wurde gezeigt, dass der gelbe Farbstoff des Weines nur zum kleinsten Teil aus Quercetin und wahrscheinlich der Hauptsache nach aus Quercitrin besteht. Nun wurden aber gewisse Beobachtungen gemacht, welche mit der letzteren Annahme nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen sind. Einige 6 Monate alte Thurgauermoste wurden auf die Anwesenheit des Farbstoffs geprüft. Die Moste waren in frischem Zustande durch Herrn Kantonschemiker *Schmid* mit Formalin konserviert worden. Wohl infolge davon hatte sich der gesamte Rotweinfarbstoff zusammen mit andern Körpern als dicker Bodensatz niedergeschlagen. Die überstehende klare, gelbe Flüssigkeit wurde ausgeäthert. Das Aetherextrakt war grünlich gefärbt von irgend welchen wasserunlöslichen Chlorophyllderivaten. Gebeizte Wolle wurde dadurch oberflächlich etwas angefärbt; die Färbung liess sich aber mit Aether leicht abwaschen, da sie nur durch den äusserlich anhaftenden grünlichen Körper bedingt war; sie hatte also nichts zu tun mit den oben besprochenen echten Ausfärbungen. Bei den später erwähnten Versuchen mit verschiedenen Pflanzenstoffen wurden die Ausfärbungen stets mit Aether gewaschen und nur diejenigen, welche gegen dieses Lösungsmittel beständig waren, als positiv bezeichnet. Da der klare Most keinen quercetinähnlichen Farbstoff enthielt, wurde vermutet, derselbe befinde sich im Niederschlage. Aber auch der Niederschlag gab keinen Farbstoff an Aether ab. Nun wurde sowohl der Niederschlag, wie auch die Lösung mit 5 %iger Schwefelsäure im Wasserbade 5—10 Minuten lang erhitzt und darauf ausgeäthert. Das Extrakt des Niederschlages ergab eine intensive Ausfärbung, dasjenige der Lösung färbte die Wolle nicht. Genau dasselbe Verhalten zeigten mit Formalin konservierte Weissweinmoste. Auch frische Trauben, sowohl weisse wie blaue, gaben erst nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure eine Ausfärbung. Bei fertigen Weinen lässt sich der Farbstoff durch die Säurebehandlung vermehren, wie die folgende Tabelle zeigt. Je 10 cm^3 Wein wurden mit 0,5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 5 Minuten lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde wie bei den gewöhnlichen Ausfärbungen weitergefahren.

Es wurden gefunden

	bei direkter Extraktion mg im Liter	nach dem Erhitzen mit H_2SO_4 mg im Liter
Berner Rotwein	3	8
Walliser Dôle	1	4
» »	1	16
Tresterrotwein	48	120
Trockenbeerwein	Spur	2
»	2	9
» selbst bereitet	2	24

Es wurden zu diesen Versuchen gerade diejenigen Rotweine ausgesucht, welche sich durch einen besonders niedrigen Gehalt an gelbem Farbstoff auszeichneten. In allen Fällen tritt eine mehr oder weniger starke Vermehrung auf. Es ist nicht ausgeschlossen, dass durch die Bestimmung nach der Schwefelsäurebehandlung Zahlen erhalten würden, welche für die Beurteilung wertvoller wären, als die durch direktes Extrahieren gefundenen Zahlen. Weitere Versuche in dieser Hinsicht wurden vorläufig nicht unternommen.

Aus dem Verhalten der Moste, erst nach der Schwefelsäurebehandlung Ausfärbungen zu liefern, lässt sich der Schluss ziehen, der gelbe Farbstoff befinde sich im Moste noch nicht als solcher vor, sondern er werde erst bei der Gährung, vermutlich durch enzymatische Vorgänge, gebildet. Frischer Traubensaft gibt auch wirklich keine direkte Ausfärbung auf Wolle, auch nicht wenn die Hülsen, Kerne und Kämme mit dem Safte zusammen verwendet werden. Während der Gährung tritt dann der Farbstoff allmählig auf.

Dass die Intensität der Gährung dabei von Einfluss ist, geht aus folgenden Versuchen hervor. Waadtländer Weissweintrester wurden zwei Tage nach dem Abpressen auf Tresterwein verarbeitet. Je 1,5 kg der fein zerteilten Trester wurden versetzt mit

1. 3 Liter Wasser
2. 3 Liter Wasser und 360 g Rohrzucker
3. 3 Liter Wasser und 450 g Rohrzucker

Nr. 1 enthielt so geringe Mengen Zucker, dass die Gärung äusserlich kaum wahrnehmbar war. Nach 2 Tagen konnten erst ganz geringe Spuren des Farbstoffs nachgewiesen werden, während in den beiden andern Proben ziemlich viel vorhanden war. Nach nahezu beendeter Gärung, d. h. nach 4 Tagen, wurden die Weine abgepresst und in Flaschen abgefüllt. Nr. 1 enthielt 0,9 % Alkohol, Nr. 2 6,2 % und Nr. 3 7,3 %. Nach 3 Monaten wurden Farbstoffbestimmungen ausgeführt. Man erhielt bei

1. 12 mg Quercetin im Liter
2. 14 » » » »
3. 16 » » » »

Nachträglich war der Unterschied in der Farbstoffmenge nicht mehr gross, das Auftreten wurde aber offenbar durch die Gärung eingeleitet.

Es scheint nun, dass eine solche Enzymspaltung schon beim Trocknen der Beeren in beschränktem Masse vor sich geht. Es liess sich durch Ausäthern von mit Wasser aufgekochten Trockenbeeren eine, zwar nur sehr geringe, Färbung erzielen im Einklang mit dem oben mitgeteilten Befund, dass Trockenbeeren etwas grössere Mengen des Farbstoffs enthalten, als Weissweine. Es handelt sich aber hier nur um ganz geringe Spuren, welche völlig zurücktreten gegenüber den Mengen, welche durch die Schwefelsäurebehandlung aus Trockenbeeren erhalten werden.

Um nun festzustellen, aus welchen Traubenbestandteilen der gelbe Farbstoff entsteht, wurden Traubensaft, Hülsen, zerquetschte Kerne und Kämme getrennt der Schwefelsäurebehandlung unterworfen. Der bei leichtem, sorgfältigem Auspressen erhaltene Saft ergab keinen Farbstoff, die Kerne Spuren, die Hülsen und Kämme hingegen reichliche Mengen. Es sind also die grünen oder in unreifem Zustande grün gewesenen Teile der Traube, aus welchen der Farbstoff erhalten werden kann. Man konnte danach auf die Vermutung kommen, dass der Farbstoff ein Zerfallsprodukt des Chlorophylls oder eines seiner ständigen Begleitkörper sei. In diesem Falle musste er aus allen chlorophyllhaltigen Pflanzenteilen zu isolieren sein. Dies ist auch wirklich der Fall. Es wurde Gras, Löwenzahn, Brennessel, Moos, Blätter von Ahorn, Rosskastanie, Buche, Eiche, Nadeln der Weisstanne, Rottanne, des Thuja u. a. m. untersucht; in allen Fällen wurde bei direkter Aetherextraktion keine Färbung erhalten, es sei denn eine äusserlich anhaftende, mit Aether abwaschbare; nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure jedoch erzielte man stets intensive Färbungen, welche meistens denen des Quercetins äusserst ähnlich waren und sich wie jener Farbstoff aus wässriger Lösung sehr leicht ausäthern liessen. Aber nicht nur grüne Pflanzenteile geben, mit Schwefelsäure behandelt, einen gelben Farbstoff, sondern auch diejenigen Pflanzenteile, welche in unreifem Zustande einmal grün gewesen waren, wie Schalen von Orangen, Kirschen, Zwetschgen, Aepfeln, Birnen und wie bereits gesagt, von weissen und blauen Trauben, während das Fruchtfleisch dieser Früchte keinen Farbstoff liefert. Selbst die verschiedensten Blumen gaben mit Schwefelsäure den Farbstoff.

Bei Pflanzenteilen, welche eine Fermentierung durchgemacht haben, wie bei Tabak und gelegentlich auch bei Thee, lässt sich ein Teil des Farbstoffs direkt mit Aether ausziehen, bei Tabak sogar der grösste Teil. Bei gewöhnlich getrockneten Blättern ist dies nicht der Fall. Dürres, im Monat Mai gesammeltes Laub gab nur noch wenig Farbstoff und zwar nur nach der Schwefelsäurebehandlung. Die Muttersubstanz scheint entweder während des Winters durch den Verwesungsprozess allmählig zerstört oder durch den Regen ausgelaugt worden zu sein. Bei Verarbeitung einer roten und einer grauen Flechte sowie einer braunen Alge wurde kein gelber Farbstoff gefunden.

Um nun zu erfahren, ob Chlorophyll selbst die Muttersubstanz des gelben Farbstoffs sei, wurde dieser Körper aus Gras mit Alkohol ausgezogen und nach *Willstätter*[1]) durch die kolloidale Lösung gereinigt.

20 g Gras wurden in frischem Zustande in der Reibschale portionenweise mit absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat zerrieben, bis der alkoholische Auszug ca. 50 cm^3 betrug. Die filtrierte Lösung wurde mit 120 cm^3 Wasser verdünnt. Auf diese Weise erhielt man eine mattgrüne, fluoreszierende kolloidale Lösung von Chlorophyll,

[1]) *Abderhalden*, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. 2, S. 685.

welche nun ausgeäthert wurde. Der ätherische Auszug war gelblich gefärbt und gab nach dem Abdampfen des Aethers und Lösen in Wasser weder direkt, noch nach 10 Minuten langem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure eine Gelbfärbung auf gebeizter Wolle. Nun wurde die kolloidale Chlorophylllösung neuerdings mit Aether versetzt und gesättigte Kochsalzlösung zugegeben, bis das Chlorophyll beim Schütteln in die Aetherschicht ging. Man trennte die beiden Schichten und destillierte aus der ätherischen Lösung, welche nunmehr ziemlich reines Chlorophyll enthielt, den Aether ab. Der Rückstand, mit Wasser aufgeschwemmt, gibt ebenfalls weder direkt, noch nach der Schwefelsäurebehandlung eine ätherfeste Ausfärbung auf gebeizter Wolle. Chlorophyll selbst liefert somit beim Kochen mit 5 %iger Schwefelsäure keinen gelben Beizenfarbstoff.

Nun wurde die wässrige, kochsalzhaltige Lösung, aus welcher das Chlorophyll mit Aether ausgezogen worden war, untersucht. Die Lösung war gelblich gefärbt. Sie wurde bis zur starken Kochsalzausscheidung eingedampft und mit gebeizter Wolle erhitzt. Es trat keine Färbung auf. Man filtrierte, dampfte noch zwei mal bis zur Kristallisation des Kochsalzes ein, fällte mit viel Alkohol die Hauptmenge des noch verbleibenden Kochsalzes aus, dampfte zur Trockne ein, nahm den bräunlichen Rückstand mit 5 %iger Schwefelsäure auf und erhitzte ihn 10 Minuten lang im Wasserbade. Nun ätherte man aus, verdampfte den Aether und kochte den Rückstand mit etwas Wasser und gebeizter Wolle auf. Es entstand eine intensive Gelbfärbung, welche mit Aether nicht abwaschbar war.

Damit ist bewiesen, dass der gelbe Farbstoff aus einem Begleitkörper des Chlorophylls durch die Säurebehandlung entsteht[1]). Ueber die Muttersubstanz des Farbstoffs wissen wir, dass sie alkohollöslich und ätherunlöslich ist. Ob sie sich in Wasser löst, müsste noch genauer nachgeprüft werden.

Ueber die Natur des aus grünen Pflanzenteilen erhaltenen Farbstoffs ist nichts sicheres bekannt. Da der Farbstoff aus Wein aber, wie erwähnt, Reaktionen gibt, welche denen des Quercetins ähnlich sind, wurde auch der Farbstoff aus grünem Pflanzenmaterial mit denselben Reagentien geprüft, um zu erfahren, ob vielleicht auch hier eine gewisse Uebereinstimmung herrsche.

Ein sehr geeignetes Material für diese Versuche bildete Teekraut, welches bereits zum Trinkkonsum gedient hatte. Dadurch waren die wasserlöslichen Extraktivstoffe, welche uns nicht weiter interessieren, entfernt worden. 20 g des getrockneten Teekrautes wurden mehrmals mit Aether ausgezogen und so von Chlorophyll bezw. gelben und grünen Chlorophyllderivaten befreit, welche durch die Schwefelsäurebehandlung keinen Farbstoff lieferten. Nun wurde das Kraut mit 150 cm^3 5 %iger Schwefelsäure aufgekocht und 10 Minuten im Wasserbade erhitzt. Nach dem Abpressen

[1]) Auch beim Vergähren einer Traubenzuckerlösung unter Zusatz des Chlorophyllbegleitkörpers erhielt man den gelben Farbstoff.

und Nachwaschen mit Wasser wurde die braune Lösung mit Aether extrahiert, der Aether abgedampft, der gelbe, teilweise feste, teilweise ölige Rückstand mit Wasser aufgekocht und filtriert. Das trübe Filtrat enthielt den gesuchten Körper, während der unlösliche Rückstand vernachlässigt werden konnte. Die Lösung wurde mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag auf Thon gepresst, mit Aether ausgezogen, mit Schwefelsäure zersetzt und wieder ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdampfen einen gelben, nicht deutlich kristallisierenden Körper, der sich in wenig Wasser nicht vollständig löste. Bei Zusatz von etwas Alkohol wird die Lösung klar. Eine weitere Reinigung wurde dadurch bewirkt, dass der Farbstoff mit ungebeizter Wolle eine Zeit lang gekocht wurde. Die Wolle färbte sich dabei schmutzig-gelbbraun an; die Ausfärbung hatte Aehnlichkeit mit den erwähnten Färbungen, welche Rotweine gelegentlich auf ungebeizter Wolle liefern. Die Lösung wurde nun wieder mit Aether ausgezogen, der Aether verdampft und der Rückstand in verdünntem Alkohol gelöst. Mit dieser noch unreinen Lösung unseres Farbstoffs wurden folgende Reaktionen erhalten: Silbernitrat gab keine Reaktion. Bleizucker fällte ein orangerotes Bleisalz, welches weniger rot war, als mit Quercetin. Eisenchlorid gab eine schwarzgrüne Färbung, ähnlich wie Quercetin. Beim Versetzen mit Natronlauge färbte sich die Lösung intensiv gelb; nach ganz kurzer Zeit blasste die Färbung ab und wurde kurz darauf, besonders beim Schütteln, braun. Quercetin zeigt auch dieses Abblassen, nicht aber die Braunfärbung. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe; nach einiger Zeit tritt eine leichte grüne Fluoreszenz auf. Quercetin löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiver grüner Fluoreszenz.

Eine gewisse Aehnlichkeit in den Reaktionen ist also vorhanden; trotzdem möchte ich es nicht als wahrscheinlich hinstellen, dass der Farbstoff aus Tee mit Quercetin oder Quercitrin identisch sei. Auch ist es sehr fraglich, ob die Farbstoffe aus verschiedenem Pflanzenmaterial unter sich identisch sind. Meistens sind die Ausfärbungen zwar recht ähnlich; in einzelnen Fällen kommen jedoch Abweichungen vor. So geben die Nadeln der Weisstanne eine mehr grünstichige, die Blätter der Kastanie eine mehr rotstichige Färbung, als Quercetin und die Farbstoffe aus Wein.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen lassen sich folgendermassen zusammenfassen.

1. Die Angabe *Neubauer*'s, betreffend das Vorkommen von Quercetin in Weinlaub, wird bestätigt.

2. Im Wein findet sich meistens eine gewisse Menge gelber, beizenziehender Farbstoffe. In Weissweinen sind in der Regel nur Spuren vorhanden, in Rotweinen sowie in weissen und roten Tresterweinen grössere Mengen.

3. Der Farbstoff stammt aus den Tresterbestandteilen, den Hülsen, Kämmen und Kernen der Trauben.

4. Die Bestimmung des Farbstoffs durch Ausziehen mit Aether und Ausfärben auf gebeizter Wolle gestattet oft, weisse Tresterweine zu erkennen.

5. Der Farbstoff bildet sich erst während der Gärung des Mostes, speziell auf den Trestern; er kann auch durch Erhitzen der Tresterbestandteile mit verdünnter Schwelfelsäure erhalten werden.

6. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Menge des gelben Farbstoffs im Weine vermehrt.

7. Alle grünen oder während des Wachstums grün gewesenen Pflanzenteile, wie Hülsen und Schalen von Früchten sowie Blumen, geben durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure gelbe Farbstoffe, welche als Zerfallprodukte eines Chlorophyllbegleitkörpers anzusehen sind. Ob die Farbstoffe aus verschiedenen Pflanzenstoffen unter sich identisch sind, bleibt vorläufig dahingestellt.

8. Die gelben Beizenfarbstoffe des Weines bestehen aller Wahrscheinlichkeit nach 1. aus Quercitrin, 2. aus Spuren von Quercetin, 3. aus dem Zerfallprodukt eines Chlorophyllbegleiters.

Die Bestimmung der Bromabsorption des Weines.

2. Mitteilung.

Von Dr. Th. v. FELLENBERG.

(Aus dem Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes
Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

In dem Bestreben, die wenig bekannten Weinbestandteile näher kennen zu lernen, wurde auch das Verfahren der Bromierung herangezogen. Ueber diesen Gegenstand ist bereits eine vorläufige Mitteilung erschienen.[1]) An dieser Stelle soll nun ausführlicher darüber berichtet werden.

Es wurde gehofft, durch die Bromierung vor allem die gerbstoffähnlichen Bestandteile des Weines zu bestimmen. Es zeigte sich in der Folge aber, dass die Menge des Bromverbrauchs speziell bei Weissweinen im Vergleich mit den Färbungen durch Eisensalze viel zu beträchtlich ist, um von den Gerbstoffen allein herzurühren, dass also hier noch andere Körper mitwirken müssen und zwar solche, die wohl zum grössten Teil den Chlorophyllabbauprodukten zuzuzählen sind.

Eine Bestimmung dieser Körper wurde bisher wohl nur selten versucht. Als ein Versuch in dieser Richtung könnte indes das Verfahren der Leit-

[1]) Diese Mitteilungen, 1912, **3**, 97.