

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Band: 42 (1951)
Heft: 5

Artikel: Das Bitterwerden der Rotweine : Beitrag zur Kenntnis des Vorkommens von Acrolein in Getränken und seine Beziehung zum Bitterwerden der Weine
Autor: Rentschler, H. / Tanner, H.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982469>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 20.11.2024

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

Das Bitterwerden der Rotweine

Beitrag zur Kenntnis des Vorkommens von Acrolein in Getränken und seine Beziehung zum Bitterwerden der Weine

Von *H. Rentschler* und *H. Tanner*

(Aus dem Laboratorium für Getränkechemie der Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil)

Im Verlauf der letzten Jahre sind dem getränkechemischen Laboratorium der Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil wiederholt verdorbene Branntweine zur Begutachtung eingesandt worden, die eine widerlich-stechend riechende und zu Tränen reizende Substanz enthielten. Da wir unsererseits beim Destillieren bitter gewordener Weine ähnliche Produkte erhalten hatten, entschlossen wir uns, die Ursachen dieses offenbar auf die Anwesenheit von Acrolein zurückzuführenden und in der Schweiz noch wenig bekannten Branntweinefehlers näher zu studieren. — Schon seit geraumer Zeit vermuteten wir einen engen Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Acrolein in Getränken und ihrem Bitterwerden. Wir unternahmen daher zur Abklärung dieser Erscheinung zahlreiche Versuche. Obschon diese zur Zeit noch nicht völlig abgeschlossen sind, glauben wir dennoch, dass sich die Veröffentlichung der bisher gewonnenen Erkenntnisse rechtfertigt. Dies um so mehr, als unsere Arbeiten besonders die in der Ostschweiz in jüngster Zeit relativ häufig auftretende Krankheit des Bitterwerdens der Rotweine weitgehend abzuklären vermochten.

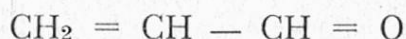
Allgemeines

Die Bildung von Acrolein in Getränken soll im folgenden in Analogie zum Essig- bzw. Milchsäurestich als «Acroleinstich» bezeichnet werden. Sie ist auf die Tätigkeit gewisser Mikroorganismen zurückzuführen, welche diesen Stoff aus dem Gärungsglycerin zu bilden vermögen. Acrolein geht beim Destillieren acroleinstichiger Getränke zusammen mit dem Alkohol in den Branntwein über. Acroleinhaltige Branntweine sind schon zu Beginn der Destillation leicht daran zu erkennen, dass sie die Augen der Anwesenden zum Tränen bringen und zudem die Hals- und Nasenschleimhäute derart intensiv reizen, dass nicht selten die Destillation abgebrochen werden muss.

Im Verlauf unserer Arbeiten konnten wir übrigens immer deutlicher den Zusammenhang erkennen, welcher zwischen dem in gerbstoffhaltigen Weinen durch Zersetzung des Glycerins gebildeten Acrolein und dem Bitterwerden solcher Getränke besteht.

Eigenschaften von Acrolein

Acrolein gehört zur Gruppe der ungesättigten Aldehyde und besitzt das chemische Symbol



Die Verbindung ist flüssig und besitzt einen Siedepunkt von 52,5° C. Schon in

sehr verdünnter Konzentration vermag Acrolein die Schleimhäute des Halses und der Nase zu reizen und, ähnlich der Wirkung der bekannten Tränengase (Brombenzyl u.a.), heftiges Tränen der Augen zu verursachen. So wurde es beispielsweise im ersten Weltkrieg als chemischer Kampfstoff verwendet. Die Erträglichkeitsgrenze für den Menschen liegt bei ca. 50 mg/m³.

Acrolein ist in den bekannten Lösungsmitteln löslich und riecht nach Meerrettichen bzw. Senföl.

Der Nachweis des Acroleins erfolgt qualitativ am besten durch Charakterisierung seines typischen Geruches; in Getränken wird es am einfachsten nach *Warcollier* ¹⁾ mittels Nesslerreagens nachgewiesen, wobei die Reaktion allerdings nicht besonders selektiv ist. Eine quantitative Bestimmung mittels Natriumsulfit beschrieben kürzlich *Wilharm* und *Holz* ²⁾.

Vorkommen und Bildung von Acrolein in Obst- und Traubenweinen und in deren Destillaten

In naturreinen und gesunden Obst- und Traubenweinen und in einwandfreien Branntweinen kommt Acrolein nicht vor. Seit Jahrzehnten ist jedoch bekannt, dass acroleinähnliche Verbindungen in fehlerhaften oder kranken Getränken mitunter aufzutreten vermögen. Während sich die Verbindung in Obst- und Traubenweinen infolge Bindung an gewisse Extraktstoffe im allgemeinen nicht besonders störend bemerkbar macht, erweist sich ihre Anwesenheit in frisch destillierten Branntweinen als ganz besonders störend.

Das Vorkommen und die Bildung von Acrolein in Getränken war Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten. So veröffentlichte *Humphreys* ³⁾ Versuche über die bakterielle Bildung von Acrolein aus Glycerin durch *bacterium welchii*.

Warcollier und Mitarbeitern ⁴⁾ gelang es, aus fehlerhaften Äpfel- und Birnenweinen, wie auch aus gewissen Branntweinen Acrolein zu isolieren. Diese Forscher machen kleine Stäbchenbakterien, welche den Essigbakterien ähnlich sein sollen, für die Bildung dieses Stoffes verantwortlich. — Auch *Reynolds* und Mitarbeiter ⁵⁾ sind der Meinung, Acrolein werde aus Gärungsglycerin durch bakterielle Zersetzung gebildet, während *Tschetajew* ⁶⁾ die Acroleinbildung auf die Anwesenheit verschiedener Metalle in den Destilliergefäßen zurückführen möchte. Andererseits beschreibt *Wilharm* ⁷⁾ seine Beobachtungen, wonach die unter vergorenem Äpfelsaft in Zersetzung begriffene Hefe in 4 %iger alkoholischer Lösung Acrolein zu bilden vermöge, wobei allerdings die Menge des gebildeten Acroleins innerhalb der einzelnen Heferassen stark schwanke. *Laborde* ⁸⁾ spricht die Vermutung aus, einige anaerobe Bakterienarten des bitteren Weines seien in der Lage, Acrolein zu bilden.

Unverkennbar scheint die Bildung des Acroleins in vergorenen Getränken auf eine Zersetzung des Glycerins durch Mikroorganismen zurückgeführt werden zu können. Diese Tatsache konnten wir auch im Verlaufe unserer eigenen Versuche, welche wir im Zusammenhang mit der Abklärung des Bitterwerdens der

Weine ausführten, immer wieder erkennen. Auch uns ist allerdings bekannt, dass durch Überhitzung von Glycerin unter Umständen als Zersetzungsprodukt Acrolein auftritt. Bei den in der Praxis herrschenden Verhältnissen ist aber eine solch rein chemische Zerlegung des Glycerins kaum denkbar.

Müller-Thurgau und *Osterwalder* ⁹⁾, sowie *Osterwalder* ¹⁰⁾, welche die bakterielle Zersetzung des Glycerins mittels den ihnen damals zur Verfügung stehenden Weinbakterien sehr gründlich studiert hatten, konnten allerdings in keinem der von ihnen untersuchten Fälle die Bildung von Acrolein beobachten. Ihr Befund lässt sich ohne weiteres damit erklären, dass die von ihnen geprüften Mikroorganismen Glycerin in andere Stoffe zerlegten. Dagegen berichten *Wilharm* und *Holz* ¹¹⁾ über Arbeiten, welche sie zum Studium der acroleinbildenden Organismen ausgeführt haben. Diesen Forschern ist es gelungen, zwei *Bacillus*-arten zu isolieren, welche befähigt sind, Glycerin in Acrolein zu zerlegen.

Die Wiederherstellung acroleinstichiger Branntweine

Zufolge seines niedrigen Siedepunktes gelangt Acrolein, wenn es infolge einer biologischen Zersetzung des Gärungsglycerins von Weinen oder Obstweinen gebildet wurde, beim Brennen solcher Getränke ins Destillat. Der die Brennerei bedienende Arbeiter wird den zu Tränen reizenden Stoff bereits im Vorlauf wahrnehmen können, doch gelangt die Hauptmenge im allgemeinen nicht nur in diesen Vorlauf, sondern ebenso sehr in die übrigen Fraktionen des Destillates, einschliesslich des Nachlaufes.

Die Wiederherstellung acroleinhaltiger Branntweine ist durchaus nicht einfach. Am besten bewährt hat sich das von *Rüdiger*, *Holz* und *Wilharm* ¹²⁾¹³⁾ beschriebene Verfahren der Oxydation des Acroleins durch Lüften in Gegenwart von Kohle und die darauffolgende alkalische Destillation. Hierzu ist es notwendig, den Branntwein mit Wasser auf etwa 30 Vol.-% Alkohol zu verdünnen, ihn pro hl mit etwa 100 g einer guten Aktivkohle zu versetzen und dann während einiger Stunden Luft durchzuleiten. Anschliessend gibt man gelöschten Kalk im Überschuss zu (bis zu alkalischer Reaktion auf Lackmuspapier) und wiederholt die Destillation. Der dabei resultierende Branntwein wird kaum mehr nennenswerte Mengen Acrolein enthalten; demgegenüber wird er jedoch infolge Verseifung der geschätzten Bukettstoffe sehr arm an Aroma sein. Er ist für den Konsum mit einem bukettreichen, gleichartigen Branntwein weitgehend zu verschneiden. — Sofern Grossdestillieranlagen mit gut funktionierenden Rektifizierkolonnen zur Verfügung stehen, ist es möglich, Acrolein erschöpfend abzutrennen und einen völlig acroleinfreien Branntwein zu gewinnen. Deshalb empfiehlt es sich in jenen Fällen, wo grosse Quantitäten acroleinstichiger Weine, Obstweine oder Branntweine vorliegen, für ihre Destillation bzw. Rektifikation solche Grossanlagen zu benützen. Dies besonders auch deshalb, weil die dabei resultierenden Branntweine in Bukett und Geschmack jene Nachteile nicht aufweisen, welche durch eine Kohlebehandlung und anschliessende alkalische Destillation in Kauf genommen werden müssen.

Das Bitterwerden der Weine und seine Beziehung zur Anwesenheit von Acrolein

Das Bitterwerden der Rotweine ist eine schon seit vielen Jahrzehnten beobachtete Erscheinung. Zahlreich sind demzufolge auch die Arbeiten, welche sich mit deren Aufklärung befasst haben. Dennoch handelt es sich beim Bitterwerden um eine jener Weinkrankheiten, welche bis heute noch am wenigsten Abklärung gefunden hat. Nachdem es uns gelungen ist, das Problem weitgehend zu klären, möchten wir im folgenden eine Übersicht über frühere Arbeiten geben und im Anschluss daran unsere eigenen Arbeiten beschreiben.

Bereits *Pasteur*¹⁴⁾ hatte das Bitterwerden der Weine beobachtet und dabei eine Abnahme des Glyceringehaltes solcher Getränke festgestellt. Auch war er bereits in der Lage, Stäbchenbakterien zu beschreiben, welche er als Erreger dieser Krankheit betrachtete. Gleichzeitig machte *Pasteur* die interessante Feststellung, dass das Bitterwerden u.U. auch in Abwesenheit von Bakterien aufzutreten vermag. *Trillat*¹⁵⁾ will beobachtet haben, dass beim Bitterwerden beträchtliche Mengen Aldehyd und Ammoniak gebildet werden, welche letztere über Aldehydammoniak durch Oxydation in Aldehydharze übergehen. *Babo* und *Mach*¹⁶⁾ erwähnen in ihrem bekannten Handbuch, Weinhefen selbst seien imstande, Weine bitter zu machen, sofern sie längere Zeit miteinander in Berührung bleiben. *Voisenet*¹⁷⁾, welcher sich wohl am intensivsten mit dem Bitterwerden der Weine befasst hat, erwähnte bereits 1911, dass als Ursache des Bitterwerdens im wesentlichen eine «Acroleingärung» des Glycerins verantwortlich gemacht werden müsse. Wenige Jahre später¹⁸⁾ beschrieb der gleiche Forscher einen für das Bitterwerden von Weinen verantwortlichen Erreger, welchen er sinngemäss «*Bacillus amaracrylus*» bezeichnet. *Voisenet* stellte auch fest¹⁹⁾, dass bittere Weine stets kleine Mengen Acrolein enthalten, welche mit den Weinfarbstoffen Polymerisationsprodukte bilden. Diese Polymere können durch Destillation in angesäuertem Wasser wiederum zerlegt werden, wobei Acrolein frei wird. — 15 Jahre später veröffentlichte der nämliche Forscher²⁰⁾ neuere Arbeiten über die Natur des Bitterstoffes. Aus einem grösseren Quantum Burgunderwein, welcher bitter geworden war, konnte er eine Verbindung isolieren, welche bei vorsichtiger Oxydation in Acrolein übergeführt werden konnte. Im gleichen Jahre²¹⁾ gab er auch die chemische Konstitution jenes Stoffes bekannt, welchen er als Ursache des bitteren Geschmackes von Weinen betrachtete. Nach seinen Angaben sollte es sich um Divinylglycol handeln, welches er sich durch reduktive Kondensation von Acrolein gebildet dachte. Die Verbindung soll nach seinen Angaben schon in einer Verdünnung von 1 : 20 000 geschmacklich wahrnehmbar sein. Durch oxydative Einwirkung spaltet sie Acrolein ab.

Unsere eigenen Versuche, welche im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit eingehend dargelegt werden, haben ergeben, dass das Bitterwerden der Weine aus zwei voneinander getrennt zu betrachtenden Teilvorgängen besteht. In einer ersten Phase wird das in den Getränken enthaltene Gärungsglycerin

durch gewisse Mikroorganismen in Acrolein zerlegt, unter gleichzeitiger Bildung flüchtiger Säuren. Organismen, welche zu einer solchen Zerlegung befähigt sind, wurden erst kürzlich wieder von *Wilharm* und *Holz*¹¹⁾ beschrieben. — Demgegenüber handelt es sich bei der in einer zweiten Phase sich vollziehenden Überführung des Acroleins in jenen Bitterstoff um einen rein chemischen Vorgang: Acrolein lagert sich an gewisse im Getränk enthaltene Polyphenole (Catechingerbstoffe, Anthocyane u.a.) an. Dass an dieser Acroleinbindung vor allem der *Weingerbstoff*, in geringerer Masse auch der Rotweinfarbstoff, beteiligt sind, resultiert schon daraus, dass *gerbstoffreiche* Rotweine dem Bitterwerden viel eher unterworfen sind, als *gerbstoffarme* Weine. Die entstehenden Kondensationspunkte, welche jenen der Hopfen-Bitterstoffe ähnlich sein dürften, erweisen sich allerdings als sehr labil: Schon durch blosses Erhitzen kann Acrolein wiederum in Freiheit gesetzt werden. So konnten wir aus sämtlichen uns zur Verfügung stehenden naturbitteren und von uns künstlich bitter gemachten Weinen durch Destillation (Brennen) Acrolein abtrennen und letzteres im Destillat qualitativ und quantitativ nachweisen.

Dass jene Bitterstoffe tatsächlich durch Zusammentritt von Polyphenolen und Acrolein entstehen, konnten wir unter Zuhilfenahme zahlreicher Modellsubstanzen belegen. So konnten wir z.B. durch Vermischen entsprechender Mengen des d,l-Epichatins (des Grundkörpers der Birngerbstoffe) und des Acroleins einen bitteren Körper erhalten, welcher sich vom Bitterstoff der Rotweine weder im Geruch noch im Geschmack unterscheidet. Ähnliche Stoffe konnten wir unter Verwendung anderer Polyphenole, wie Quercetin und seines Glucosids Quercitrin, Maclurin, Phloroglucin u.a. erhalten.

Mit unseren Versuchen konnten wir einwandfrei belegen, dass es sich bei dem von *Voisenet*²¹⁾ beschriebenen Divinylglycol *nicht* um den Bitterstoff der Weine handeln kann. Dass *Voisenet* die Bildung dieses Stoffes in Wein überhaupt in Betracht zog, ist schon deshalb unverständlich, weil Divinylglycol sich ausschliesslich durch *reduktive* Kondensation aus Acrolein bildet, während die Bildung des wirklichen Bitterstoffes unverkennbar unter Verschiebung des Redox-Gleichgewichtes nach der Oxydationsseite hin erfolgt.

Experimenteller Teil

1. Nachweis und Isolierung von Acrolein aus Branntweinen

Für unsere Versuche verwendeten wir einen Branntwein aus einem bäuerlichen Betrieb, welcher bei der Destillation die mit dem Brennen beauftragten Arbeiter derart stark zu Tränen reizte, dass die Arbeit abgebrochen werden musste. Da es nahelag, das Vorhandensein von Acrolein anzunehmen, prüften wir nach dem von *Warcollier*¹⁾ beschriebenen Verfahren mittels Nesslerreagens auf diese Verbindung und erhielten positive Reaktion. Zur Isolierung des Acroleins mischten wir 500 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin, gelöst in 4 cm³ konz.

HCl, mit je 1 Liter des acroleinstichigen Branntweines und erhitzten das Gemisch am Rückfluss während 15 Minuten zum Sieden. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene 2,4-Dinitrophenylhydrazon abgenutscht und aus wenig Äthylalkohol umkristallisiert. Nach dreimaligem Umlösen erhielten wir eine Verbindung vom Schmelzpunkt 159° (unkorr.). Die Mikroanalyse der Verbindung ergab folgende Werte:

$C_9H_8O_4N_4$	Gefunden	Berechnet für 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acroleins
C	45,68 %	45,70 %
H	3,68 %	3,39 %
N	22,50 %	23,70 %

Das von uns aus käuflichem Acrolein hergestellte 2,4-Dinitrophenylhydrazon zeigte den gleichen Schmelzpunkt, und der Mischschmelzpunkt der beiden Verbindungen ergab keine Depression.

Die nach dem Abnutschen des 2,4-Dinitrophenylhydrazons des Acroleins erhaltene Lösung wurde während 24 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt. Nach dieser Zeit hatte sich erneut eine grössere Menge eines Hydrazones abgeschieden. Letzteres wurde abfiltriert und ergab nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol eine gelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 57° (unkorr.). Die Mikroanalyse der Verbindung ergab:

C	46,25 %
H	4,68 %
N	20,39 %

Auf Grund der Analyse ergibt sich für die ursprünglich vorliegende Verbindung eine Summenformel von $C_8H_{14}O_3$, so dass möglicherweise die dimere Form bzw. ein Kondensationsprodukt eines ungesättigten Ketons mit 4 C-Atomen vorliegt. Leider konnte diese Verbindung von uns bis heute nicht identifiziert werden.

2. Versuche zur Abklärung des Zusammenhanges zwischen dem Acrolein-gehalt vergorener Getränke und ihrem Bitterwerden

a) Überführung von Acrolein in den Bitterstoff

Neun Flaschen à 1 Liter eines 1949er Blauburgunders der Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil wurden mit je 3 cm³ Acrolein versetzt, verkorkt und während 4 Wochen bei Zimmertemperatur gelagert, während eine weitere Flasche keinen Zusatz erhielt. Nach dieser Zeit wurde den neun Flaschen das unveränderte Acrolein durch Durchleiten von Stickstoff entzogen und die Weine anschliessend verkostet. Die neun mit Acrolein versetzten Flaschen wiesen nun die typischen Merkmale bitter gewordener Weine auf (Veränderung bzw. Einbusse der roten Farbe, nachteilig verändertes Bouquet, stark bitterer Geschmack), während die Blindprobe in jeder Beziehung unverändert geblieben war.

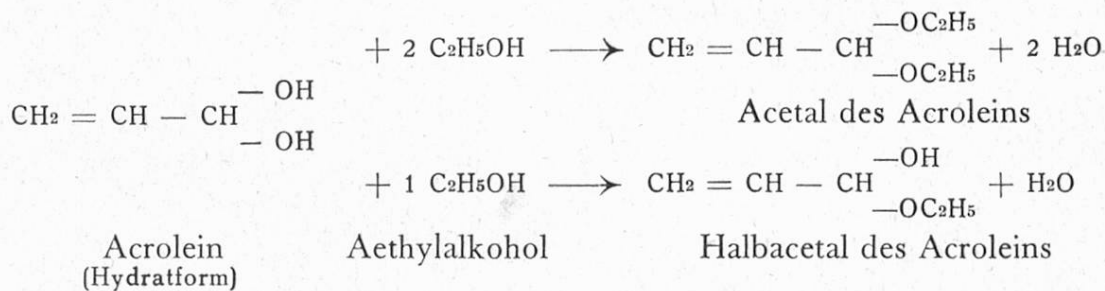
Ein gleicher Versuch wurde mit einem Weisswein (Räuschling 1950 der Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil) ausgeführt, wobei im Gegensatz zu den Angaben von *Babo* und *Mach* ¹⁶⁾ auch hier ein leichter Bittergeschmack festzustellen war. Daraus kann geschlossen werden, dass der Farbstoff der Rotweine an der Bildung des Bitterstoffes nicht allein beteiligt ist. — Da sich der Bitterstoff aus dem anwesenden Acrolein gebildet haben musste, ist es auch verständlich, dass letzteres nach der 4wöchigen Lagerung nur noch in geringer Menge vorhanden war und ohne Schwierigkeiten durch Stickstoffeinleiten entfernt werden konnte.

b) Destillation bitterer Weine

Nachdem festgestellt worden war, dass das Bitterwerden von Getränken auf die ursprüngliche Anwesenheit von Acrolein zurückzuführen ist, haben wir versucht, den Vorgang in umgekehrter Richtung zu vollziehen. Wir unterwarfen sowohl einen natürlich bitter gewordenen als auch einen von uns durch Zusatz von Acrolein bitter gemachten Wein der Destillation. In beiden Fällen konnten wir Destillate gewinnen, welche deutlichen Acroleinstich aufwiesen. Damit wurde eindeutig gezeigt, dass der Bitterstoff beim Erhitzen wiederum zerfällt, wobei Acrolein gebildet wird.

3. Versuche zur Abklärung der chemischen Konstitution des Bitterstoffes

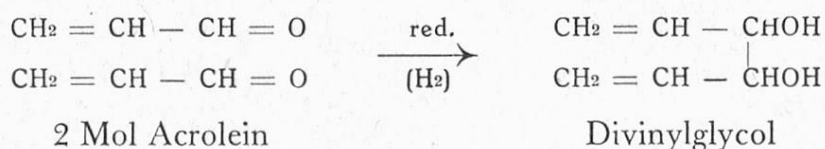
a) Verschiedene Autoren hatten die Vermutung ausgesprochen, die Bildung des Bitterstoffes sei auf das Zusammentreten des Acroleins mit dem Äthylalkohol der Getränke zu einem Acetal bzw. Halbacetal zurückzuführen:



Zur Abklärung dieser Frage stellten wir die beiden Äthylacetale des Acroleins synthetisch dar. Für die Herstellung des Acetals gaben wir zu einer Mischung von 30 g abs. Äthanol und 15 g konz. HCl bei 20° ein Gemisch von 200 g 95 %igem Acrolein und 50 g Äthanol, neutralisierten nach 5 Stunden mit 19 cm³ 25 %iger NaOH und fügten nun eine Lösung von 3 g Natriumacetat, in 10 cm³ Wasser gelöst, zu. Das gebildete Äthylacetal des Acroleins wurde nach Abtrennung des überschüssigen Alkohols und Acroleins durch Destillation gereinigt. Das erhaltene Produkt zeigte keinen bitteren Geschmack und kann daher in keinem Zusammenhang mit dem Bitterwerden des Weines stehen. — Die Herstellung des Halbacetals geschah in analoger Weise und lieferte ähnliche Ergebnisse.

b) Zur weiteren Abklärung der Frage, ob überhaupt die Anwesenheit von Alkohol für die Bildung der Bitterstoffe notwendig sei, verfahren wir wie folgt: 2 Liter eines gesunden Rotweines wurden durch Destillation im Vakuum auf 500 cm³ eingengt und so der anwesende Alkohol restlos verjagt. Nach Verdünnen des entgeisteten Weines auf das ursprüngliche Volumen wurde je 1 Liter des letzteren mit 3 cm³ Acrolein versetzt und während 3 Wochen gelagert, während ein weiterer Liter ohne Zusatz gelagert wurde. Nach dieser Zeit wurde der mit Acrolein behandelte Wein durch Einleiten von Stickstoff vom überschüssigen Acrolein befreit. Er zeigte die typischen Merkmale eines bitteren Weines, während die nicht mit Acrolein behandelte Probe sich in keiner Weise verändert hatte. Auch dieser Versuch lässt eindeutig erkennen, dass Äthylalkohol an der Bildung des Bitterstoffes aus Acrolein in keiner Weise beteiligt ist.

c) *Voisenet* kommt in seiner Arbeit ²¹⁾ zum Schluss, dass Divinylglycol, ein durch reduktive Kondensation aus Acrolein gebildeter Körper, als Ursache des bitteren Geschmacks von Weinen zu betrachten sei:



In der Tat lässt sich Divinylglycol aus Acrolein wie folgt bereiten: Zu einer Lösung von 20 g Acrolein in 80 g Eiswasser gibt man 25 g Zinkstreifen, welche zuvor in eine 2 %ige CuSO₄-Lösung getaucht worden waren. Unter ständigem Kühlen setzten wir 35 g Essigsäure hinzu und liessen 12 Stunden stehen. Die filtrierte Lösung wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherauszüge getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand destilliert, wobei in geringer Ausbeute Divinylglycol vom Siedepunkt 90—92°/12 mm Hg erhalten wurde. Die Substanz erweist sich in der Tat als überaus bitter, jedoch ist sie nicht, wie *Voisenet* angibt, bereits in einer Verdünnung von 1 : 20 000 wahrnehmbar, sondern man benötigt, um einen Liter eines gesunden Weines bitter zu machen, ca. 0,5—1 g dieser Verbindung.

Wir haben zahlreiche Weine mit dem von uns synthetisch bereiteten Divinylglycol versetzt und sie mit Weinen aus der Praxis verglichen, welche der bekannten Bitterkrankheit unterworfen waren. Die Degustation ergab immer wieder, dass die künstlich bitter gemachten Weine einen von den naturbitteren Weinen deutlich unterscheidbaren Geruch und Geschmack aufwiesen. Demzufolge lag die Annahme nahe, dass es sich beim Bitterstoff der Weine nicht um das von *Voisenet* erwähnte Divinylglycol handelt.

Zur Erhärtung unserer Vermutung versuchten wir, einerseits aus einem mit Divinylglycol versetzten, gesunden Wein und andererseits aus einem naturbitteren Wein durch gleiche Aufarbeitung den Bitterstoff zu gewinnen:

500 cm³ eines gesunden Bernecker Blauburgunderweines wurden mit 0,5 g Divinylglycol versetzt. Der Wein wurde hierauf 4mal mit Äther ausgeschüttelt,

die vereinigten Ätherauszüge 3mal mit je 5 cm³ einer konz. Sodalösung neutralisiert und dann zwecks Entfernung der Aldehyde und Ketone mit Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt. Die so gereinigte Ätherlösung trockneten wir über Natriumsulfat und erhielten nach dem Abdestillieren des Äthers einen Rückstand, welcher das von uns zugesetzte Divinylglycol enthielt.

In einem zweiten Versuch arbeiteten wir einen uns aus der Praxis zugegangenen, sehr stark naturbitteren Osterfinger Blauburgunder in gleicher Weise auf. Um auf alle Fälle genügend Bitterstoff isolieren zu können, gingen wir von 3,5 Liter Wein aus. Obwohl wir genau nach dem im ersten Versuch angewandten Aufarbeitungsverfahren vorgingen, gelang es uns nicht, auch nur eine Spur eines bitteren Stoffes zu isolieren. Die obigen Versuche wurden von uns wiederholt und zeitigten die gleichen Resultate. Wir dürfen daher behaupten, dass das von *Voisenet* beschriebene Divinylglycol *nicht* als das «Agens» der bitteren Weine betrachtet werden darf.

d) Im übrigen spricht auch die Tatsache, dass Divinylglycol sich aus Acrolein durch *reduktive* Kondensation bildet, gegen die Annahme von *Voisenet*, konnten wir doch zeigen, dass natürlich bitter gewordene Weine im Vergleich zu gesunden Weinen stark erhöhte Redoxpotentiale aufweisen, was auf eine *oxydative* Veränderung solcher Weine schliessen lässt. Zur Erläuterung seien folgende Redoxwerte angeführt:

Untersuchter Wein	Gesundheitszustand	Gemessenes Redox-Potential
Blauburgunder 1942 (Maienfeld)	stark, bitter	25,5
Blauburgunder 1942 (Stäfa)	gesund, nicht bitter	19,7
Blauburgunder 1947 (Osterfingen)	stark bitter	23,9
Blauburgunder 1947 (Stäfa)	gesund, nicht bitter	20,6
Meilener Räuschling 1938	gesund, nicht bitter	18,0
Riesling x Sylvaner vom Zürichsee 1936	gesund, nicht bitter	18,3

4. Prüfung auf Enzymeinflüsse

In seinen Arbeiten hat *Voisenet* die Vermutung ausgesprochen, dass die Bildung des Bitterstoffes aus Acrolein auf enzymatischem Weg erfolge. — Da wir auf Grund unserer eigenen Arbeiten der Auffassung sind, dass es sich hier um einen nichtenzymatischen Vorgang handelt, haben wir zur Belegung unserer Ansicht den folgenden Versuch ausgeführt:

1 Liter eines gesunden Döttinger Blauburgunders wurde in eine Flasche gefüllt und die letztere offen während 10 Minuten auf 90° C erhitzt. Es darf angenommen werden, dass durch diese Behandlung allfällig anwesende Fermente restlos vernichtet worden sind. Nunmehr wurden dem Wein 5 cm³ Acrolein zugesetzt, die Flasche verkorkt und während 2 Wochen bei 30° C gelagert. Nach dieser Zeit erwies sich der Wein als deutlich bitter. Enzyme konnten folglich bei der Bildung des Bitterstoffes nicht beteiligt gewesen sein.

5. Die Bildung von Acrolein aus Glycerin

Unsere Versuche hatten zum Ziel, den Zusammenhang zwischen der Abnahme des Glyceringehaltes von Getränken und der Zunahme ihres Gehaltes an Acrolein bzw. an Bitterstoffen quantitativ zu erfassen. Als erstes bestimmten wir die Glyceringehalte verschiedener Weine aus der Praxis, welche auf Lager bitter geworden waren. Als Beispiel möchten wir hier einen Döttinger Blauburgunder des Jahres 1949 anführen, welcher uns sowohl gesund als auch bitter geworden zur Verfügung stand:

Döttinger 1949	gesund, nicht bitter	8,57 g Glycerin/l
Döttinger 1949	schwach bitter	7,38 g Glycerin/l

Während gesunde Rotweine einen durchschnittlichen Glyceringehalt von 8—12 g/l aufweisen, enthielt ein von uns untersuchter stark bitterer Osterfinger Blauburgunder noch 3,99 g/l Glycerin, so dass auch hier eine deutliche Abnahme des Glyceringehaltes erfolgt ist.

Dass es sich bei der Zerlegung des Glycerins in Acrolein um eine biologische Zersetzung handelt, geht aus der eingangs angeführten Literatur deutlich hervor und wird auch durch den folgenden Versuch belegt.

100 cm³ eines bitter gewordenen Döttinger Blauburgunders wurden zwecks Abtrennung sämtlicher Mikroorganismen zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde einem *gesunden*, zuvor pasteurisierten Wein gleicher Lage zugesetzt und der Wein während 4 Wochen bei 20° C gelagert. Nach dieser Zeit erwies sich dieser letztere Wein als ebenfalls deutlich bitter.

6. Untersuchungen über den Einfluss von Gerbstoffen auf das Bitterwerden von Getränken

Es ist bekannt, dass *gerbstoffreiche* Weine, insbesondere Rotweine, dem Bitterwerden stärker unterworfen sind als Weissweine oder rote Süsdrucke. Zur Abklärung des Einflusses von Gerbstoffen auf das Bitterwerden setzten wir die folgenden Versuche an:

Verwendete Weine	Zusätze	Beurteilung der Weine nach 4tägigem Stehenlassen und anschliessendem Verjagen des überschüssigen Acroleins
<i>a) Gerbstoffarme Weine</i>		
Blauburgunder Süsdruck 1950	nur Acrolein (0,5 ‰)	normal, nicht bitter
Blauburgunder Süsdruck 1950	nur Catechin (0,15 ‰)	normal, nicht bitter
Blauburgunder Süsdruck 1950	Acrolein und Catechin (gleiche Konzentration wie oben)	<i>deutlich bitter</i>
<i>b) Gerbstoffreiche Weine</i>		
Veltliner La Gatta 1945	nur Acrolein (0,5 ‰)	<i>deutlich bitter</i>
Veltliner La Gatta 1945 entfärbt und entgerbt	nur Acrolein (0,5 ‰)	<i>nicht bitter</i>

Diese Versuche zeigen deutlich, dass neben Acrolein die Anwesenheit von Gerbstoff für die Bildung des Bitterstoffes von ausschlaggebender Bedeutung ist.

7. Versuche zur synthetischen Herstellung von Bitterstoffen

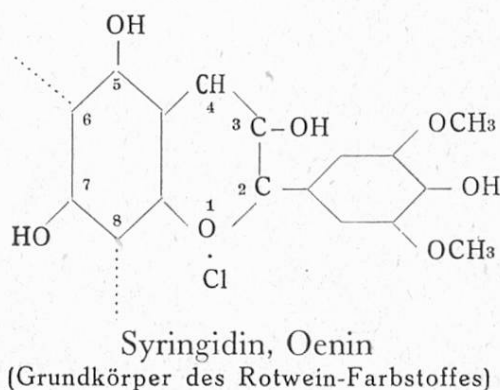
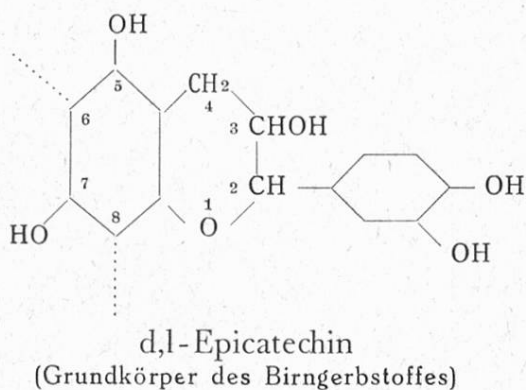
Nachdem wir durch obige Versuche bewiesen hatten, dass Gerbstoffe an der Bildung der Bitterstoffe beteiligt sein müssen, versuchten wir, die Bildung solcher Stoffe unter Verwendung ähnlicher Polyphenole synthetisch auszuführen:

a) 1 g d,l-Epicatechin wurde in 25 cm³ dest. Wasser unter Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten mit 0,5 cm³ Acrolein versetzt und die Lösung während 4 Tagen bei 30° C verschlossen stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde das überschüssige Acrolein durch Einleiten von Stickstoff verjagt. Die von Acrolein befreite Lösung erwies sich als *ganz intensiv bitter*. Sowohl ihr Geruch als auch ihr Geschmack erinnerten sehr an jenen in bitteren Weinen vorkommenden Stoff.

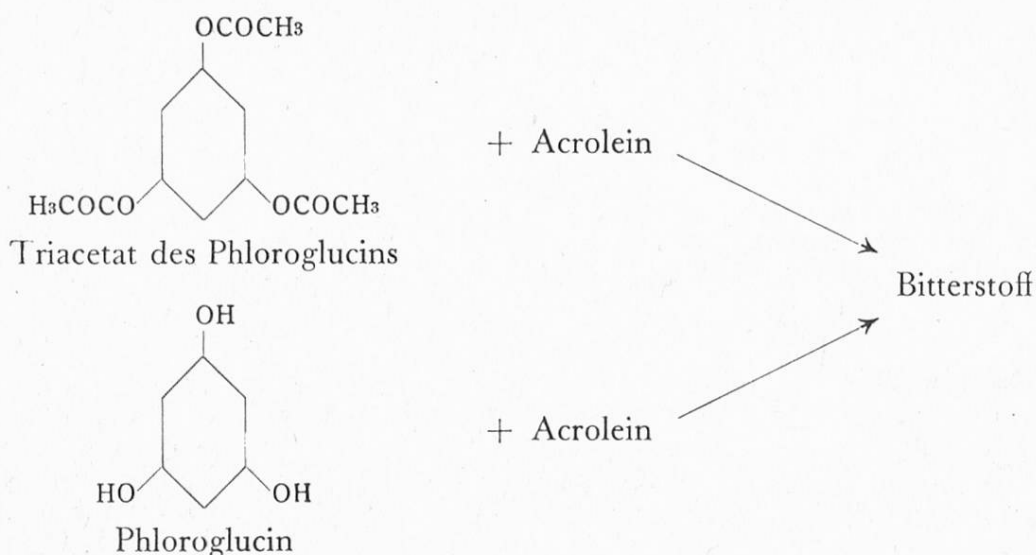
b) Ähnliche Bitterstoffe konnten wir unter Verwendung zahlreicher anderer Polyphenole, wie z.B. des Oxyflavonols Quercetin und seines Glucosids Quercitrin, des Maclurins, Phloroglucins, der Phloroglucincarbonsäure u.a.m., erhalten. In allen Fällen erinnerten die entstehenden Bitterstoffe sowohl in Geruch als auch in Geschmack an die bekannten Bitterstoffe der Weine. — Demgegenüber konnten wir weder unter Verwendung von Tannin noch von Gallussäure bittere Kondensationsprodukte gewinnen.

c) Ferner versuchten wir, die Bildung von Bitterstoffen unter Verwendung anderer Aldehyde, als des Acroleins, zu erreichen. Während ungesättigte Aldehyde, wie Crotonaldehyd und Furfurol, beim Stehenlassen mit d,l-Epicatechin ausgesprochene Bitterstoffe lieferten, konnten wir bei Verwendung gesättigter Aldehyde (Acetaldehyd, Butyraldehyd u.a.) keine Bitterstoffe erhalten.

Unsere Versuche, welche zur Zeit noch fortgeführt werden, lassen erkennen, dass sich die ungesättigten Aldehyde an die C-Atome der Stellungen 6 und 8 der Catechin- bzw. der Anthocyanmoleküle anlagern:



Dass an dieser Reaktion nicht etwa die OH-Gruppen der C-Atome 5 und 7 teilnehmen, sondern die Anlagerung am Benzolkern erfolgt, konnte dadurch bewiesen werden, dass das von uns synthetisch bereitete Triacetat des Phloroglucins unter der Einwirkung von Acrolein ebenso leicht in einen bitteren Körper verwandelt werden konnte, wie Phloroglucin selbst:



Die von uns untersuchten Bitterstoffe scheinen mit jenen des Hopfens verwandt zu sein; weitere Arbeiten mit dem Ziel, ihre chemische Konstitution abzuklären, sind in unserem Laboratorium im Gange.

Zusammenfassung

Es wird über den «Acroleinstich» von Getränken, insbesondere von Branntweinen, berichtet. Acrolein wurde in Form des 2,4-Dinitrophenylhydrazons aus fehlerhaftem Branntwein isoliert und durch Elementaranalyse sowie mittels des Schmelzpunktes der genannten Verbindung und ihres Mischschmelzpunktes mit einem synthetisch bereiteten Präparat eindeutig charakterisiert. — Der Zusammenhang zwischen dem in Getränken gebildeten Acrolein und dem Bitterwerden der Weine konnte durch zahlreiche Versuche aufgezeigt werden. Insbesondere ist es gelungen, durch Zusatz von Acrolein zu gesunden Weinen diese in *Abwesenheit von Mikroorganismen* bitter zu machen. Auch konnte belegt werden, dass es sich bei der Bildung der Bitterstoffe aus Acrolein nicht um eine enzymatische, sondern um eine rein chemische Reaktion handelt.

Der Vorgang des Bitterwerdens ist nach unserer Auffassung in zwei prinzipiell zu unterscheidende Teilreaktionen zu zerlegen. In einer ersten Phase wird das in vergorenen Getränken enthaltene Glycerin auf biologischem Wege in Acrolein umgewandelt. In der zweiten Phase verbindet sich Acrolein auf rein chemischem Weg mit den in Weinen enthaltenen Polyphenolen und geht so in jene Bitterstoffe über, welche für bittere Weine charakteristisch sind. Weiter konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem Bitterstoff, entgegen den Ansichten von *Voisenet*, nicht um Divinylglycol handelt. An Modellverbindungen, insbesondere unter Verwendung von Epicatechin, dem Grundkörper der Birngerbstoffe, konnte bewiesen werden, dass an der Bildung der Bitterstoffe ausschliesslich Polyphenole, vor allem Gerbstoffe, und Acrolein beteiligt sind. So wird auch verständlich, dass gerbstoffreiche Weine (Rotweine) dem Fehler des Bitterwerdens viel häufiger unterliegen als gerbstoffarme Weine. — Die beim Bitterwerden der Rotweine auftretenden Bitterstoffe scheinen mit den Bitterstoffen des Hopfens verwandt zu sein.

Résumé

Ce travail traite de la «piqûre acroléique» des boissons, en particulier des eaux-de-vie. On a isolé l'acroléine à partir d'une eau-de-vie altérée sous forme de 2,4-dinitro-phénylhydrazone, qu'on a identifiée par l'analyse élémentaire et en déterminant le point de fusion et celui du mélange avec la substance préparée synthétiquement. De nombreux essais ont démontré qu'il existe une relation entre l'acroléine et l'amertume constatée dans les vins. On a réussi en particulier, par addition d'acroléine, à rendre amers des vins sains et exempts de microorganismes. On a pu de même démontrer qu'il ne s'agit point, lors de la formation de substances amères à partir de l'acroléine, d'un processus enzymatique, mais bien d'une réaction purement chimique.

Le processus de la formation de l'amertume dans le vin doit être, à notre avis, décomposé en deux réactions partielles essentiellement distinctes. Dans une première phase, il y a transformation biologique de la glycérine en acroléine. Lors de la deuxième phase, l'acroléine se combine de manière purement chimique avec les polyphénols et donne ainsi les substances qui caractérisent les vins amers. On a démontré, contrairement à l'opinion de *Voisenet*, que cette substance amère n'est pas du glycol divinylque. On a prouvé, à l'aide de substances parfaitement connues, en particulier de l'épicatéchine (corps de base des tanins de la poire) que seuls des polyphénols, surtout des tanins, et de l'acroléine prennent part à la formation des substances amères. On comprend ainsi que des vins riches en tanins (vins rouges) deviennent plus facilement amers que des vins pauvres en tanins. Les substances amères qui se forment dans les vins rouges sujets à l'amertume semblent avoir une certaine parenté avec celle du houblon.

Literatur

- 1) *G. Warcollier* und *A. Le Moal*, C. r. **194**, 1394 (1932).
- 2) *Z.U.L.* **92**, 96 (1951).
- 3) *J. infect. diseases* **35**, 282 (1924).
- 4) *Z. analyt. Ch.* **94**, 375 (1933); *Ann. falsific.* **27**, 430 (1934).
- 5) *Jowa State Coll., J. Sci.* **13**, 275 (1939).
- 6) *C.* 1937 I, 3736.
- 7) *Brauwelt* **4**, 57.
- 8) *Z.U.L.* **44**, 267 (1922).
- 9) *Landw. Jb. der Schweiz* **33**, 359 (1919).
- 10) *Zeitschrift für Obst- und Weinbau* **49**, 42 (1940); *Landw. Jb. der Schweiz* 1951 (im Druck).
- 11) *Arch. Mikrobiol.* **15**, 403 (1951).
- 12) *Kleinbrennerei* **1**, 13 (1949).
- 13) *Z.U.L.* **91**, 256 (1950).
- 14) «*Etudes sur le vin*», 1. Aufl. S. 65.
- 15) *C. r.* **143**, 1244 (1906).
- 16) «*Handbuch der Kellerwirtschaft*», Bd. II, S. 702 (1910).
- 17) *C. r.* 1911, **153**, 898.
- 18) *C. r.* 1913, **156**, 1181, 1410
- 19) *C. r.* 1910, **151**, 518.
- 20) *C. r.* 1929, **188**, 941.
- 21) *C. r.* 1929, **188**, 1271.