

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène  
**Band:** 57 (1966)  
**Heft:** 2

**Artikel:** Indolartige Verbindungen in Wein  
**Autor:** Mayer, K. / Pause, G.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-983114>

### **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:** 19.11.2024

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

# Indolartige Verbindungen in Wein

Von K. Mayer und G. Pause

Eidg. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil

## Einleitung

Über die in Weinen und Traubensäften vorkommenden Aminosäuren liegen seit längerem zahlreiche, vorwiegend papierchromatographische Untersuchungen vor; die stickstoffhaltigen Verbindungen vom Amin-Typ hingegen wurden in diesen Getränken erst in den letzten Jahren vereinzelt bearbeitet. Nachdem es *Tarrantola* (1) und *Carles* und Mitarbeiter (2) gelungen war, neben anderen Verbindungen qualitativ auch Histamin in Wein nachzuweisen, zeigten unlängst veröffentlichte umfassende Untersuchungen von *Marquardt* und Mitarbeitern (3, 4, 5), daß dieser Verbindung wegen des verhältnismäßig häufigen Auftretens und der wahrscheinlich zu erwartenden ungünstigen physiologischen Wirkungen besondere Bedeutung zukommt. So hält *Marquardt* Histamingehalte in Wein von höchstens 1—2 g mg/l als noch tolerierbar (5). *Hennig* (6, 7) und *Drawert* (8) berichteten kürzlich über das Vorkommen verschiedener Amine inklusive Histamin in Wein; die erwähnten Autoren weisen darauf hin, daß diese Substanzen als unerwünscht zu betrachten sind, da die Bekömmlichkeit der Getränke darunter leidet.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Nachweis stickstoffhaltiger Verbindungen von Indol-Struktur in einer Anzahl Weine. Indolartige Stoffe erscheinen wegen ihrer Strukturverwandtschaft mit Serotonin zum vornherein in der Lage, am menschlichen Körper serotonin-artige und damit unerwünschte Effekte zu bewirken (9, 10). So stellten *Davidson* und Mitarbeiter (11) nach Administration des Serotonin-Precursors 5-Hydroxytryptophan, welches im Säuger-Organismus unter Wirkung der 5-Hydroxytryptophan-decarboxylase in Serotonin umgebildet werden kann, Störungen am Zentralnervensystem fest. Das Ergebnis von hier in kleinem Rahmen — unter Einnahme verschiedener Indolsubstanzen in Wein — durchgeführten Selbstversuchen weist ebenfalls in diese Richtung.

## Methodik

Die Untersuchungen erfolgten mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie. Platten der Abmessungen 20×20 und 10×20 cm wurden mit einem Streichgerät («Unoplan», Shandon, London) 0,2 mm dick mit Kieselgel D5F (Fluka) beschichtet, während 10 Stunden luftgetrocknet und hierauf über Silicagel aufbewahrt. Die Platten waren im Moment der Verwendung mindestens zwei und höchstens zehn Tage alt.

In der Regel wurde mit 2 cm breiten, geraden Bahnen gearbeitet; in einem Fall (Tryptophan, Laufstrecke 6 cm) erwiesen sich keilförmige Streifen (vgl. 12)

als vorteilhaft. Die Länge der Laufstrecke variierte je nach Fließmittel und gesuchter Verbindung; in der Regel ließen sich optimale Flecken bei Laufstrecken zwischen 4 und 8 cm Länge erhalten. Besprüht wurde entweder mit *Van Urk*- oder *Prochazka*-Reagens (Fluoreszenz) bis zur Transparenz. Beide Reagenzien reagieren weitgehend spezifisch mit Indolsubstanzen (12, 13). Nach Erhitzen während 20 Minuten auf 50 ° C bzw. 5 Minuten auf 100 ° C wurden zur Verstärkung der Farbflecke Königswasserdämpfe über die Schichten geleitet.

Die Auftragsmenge betrug 10 µl; zur Erzielung möglichst kleiner Flecken-Durchmesser wurden «Hamilton»-Spritzen mit flachgeschliffenen Kanülenspitzen verwendet. Da die  $R_F$ -Werte ein und derselben Verbindung beim DC-Verfahren je nach Untersuchungsmaterial, Laufstrecke, Schichtdicke usw. stark variieren können, geschah die Identifikation der aufgefundenen Substanzen durch Mitlaufenlassen der entsprechenden Verbindungen im gleichen Untersuchungsmaterial. Zum Nachweis der einzelnen Indole wurden jeweils mehrere Laufmittel eingesetzt. Vorgängige Versuche mit Ionenaustauscherbehandlung und Einengen im Rotationsverdampfer hatten nicht zu brauchbaren Resultaten geführt; es wurden daher die unbehandelten Proben aufgetragen. Wegen der teilweise sehr geringen Mengen (< 5 mg/l) an gesuchten Substanzen mußten die Laufstrecken möglichst kurz gehalten werden. Aus dem gleichen Grund kamen zweidimensionale Verfahren nicht in Frage. Die untere Nachweisgrenze lag in der Regel bei 0,01 µg Indolverbindung, bei 10 µl Auftragsmenge 1 mg/l Untersuchungsmaterial entsprechend.

Bei den insgesamt 70 untersuchten Weinen handelte es sich größtenteils um trockene, d. h. praktisch durchgegorene Getränke des Jahrganges 1963 von zumeist schweizerischer Herkunft. Hoher Restzuckergehalt störte die DC; Proben mit über 10 g Gesamtzucker pro Liter lieferten undeutliche, verwischte Indolflecken. Die quantitative Beurteilung erfolgte durch Vergleich mit parallel gelaufenen ansteigenden Mengen der jeweiligen Substanzen. Die angegebenen Gehalte stellen in der Regel Mittelwerte mehrerer Bestimmungen dar und sind, entsprechend der halbquantitativen DC-Methodik, als Ungefährwerte aufzufassen.

Die Untersuchungen wurden durch den Umstand erschwert, daß verschiedene der aufgefundenen Indolsubstanzen instabil waren; als besonders unbeständig erwiesen sich Indolylacrylsäure, Methoxyindolylcarbonsäure und Hydroxytryptophan. Obwohl die Proben im Dunkeln unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 5 ° C aufbewahrt wurden, waren einzelne dieser Verbindungen häufig schon wenige Tage nach Öffnen der Originalflaschen kaum oder überhaupt nicht mehr nachweisbar.

Laufmittel: Nr. 1, 2, 3 (s. 12), Nr. 4 (s. 14)

1 Methylacetat/Isopropanol/25 % Ammoniak	45/35/20
2 Chloroform/96 % Essigsäure	95/5
3 Chloroform/Methanol/96 % Essigsäure	75/20/5
4 n-Butanol/25 % Methylamin	8/3

120 ml Fließmittelgemisch wurden in Wannen von 22×22×7 cm vorgelegt. Die Laufmittel wurden jeden dritten Tag erneuert. Es wurde mit «Kammerübersättigung» — mit Filterpapier ausgekleidete Wannen — gearbeitet.

Sprühreagenzien (12):

*Van Urk*-Reagens: 1,0 g p-Dimethylaminobenzaldehyd,  
gelöst in  
50 ml 25 % HCl + 50 ml 96 % Aethanol

*Prochazka*-Reagens: 10 ml ca. 35 % Formaldehyd-Lösung  
+ 10 ml 25 % HCl + 20 ml 96 % Aethanol

Die Weine wurden auf das Vorkommen folgender Indolverbindungen hin untersucht:

5-Hydroxy-tryptamin (Serotonin), N-Acetyl-5-methoxy-tryptamin (Melatonin), 5-Hydroxy-indol, 5-Hydroxy-3-indolacetamid, 3-Indolyl-essigsäure, 3-Indolylglyoxylamid, DL-5-Hydroxytryptophan, L-Tryptophan,  $\beta$ -(3-Indolyl)-acrylsäure, 5-Methoxy-indol-2-carbonsäure, Tryptamin, 3-( $\beta$ -Hydroxy-äthyl)-indol,  $\beta$ -(3-Indolyl)-milchsäure, 5-Methoxy-3-indolyl-essigsäure, 5-Methoxy-tryptamin, 3-Indolylbrenztraubensäure, 5-Methoxy-3-indolylacetamid, N-omega-Methyl-tryptamin, DL-Tryptophanäthylester, DL-Tryptophanol, DL-6-Methyl-tryptophan, L-Tryptophan-amid, L-Tryptophan-Methylester, 5-Methoxy-indol, 3-Indolylglyoxylsäure.

Die zur Identifikation verwendeten Indolsubstanzen waren Produkte der Firma Fluka AG, Buchs SG.

### Ergebnisse

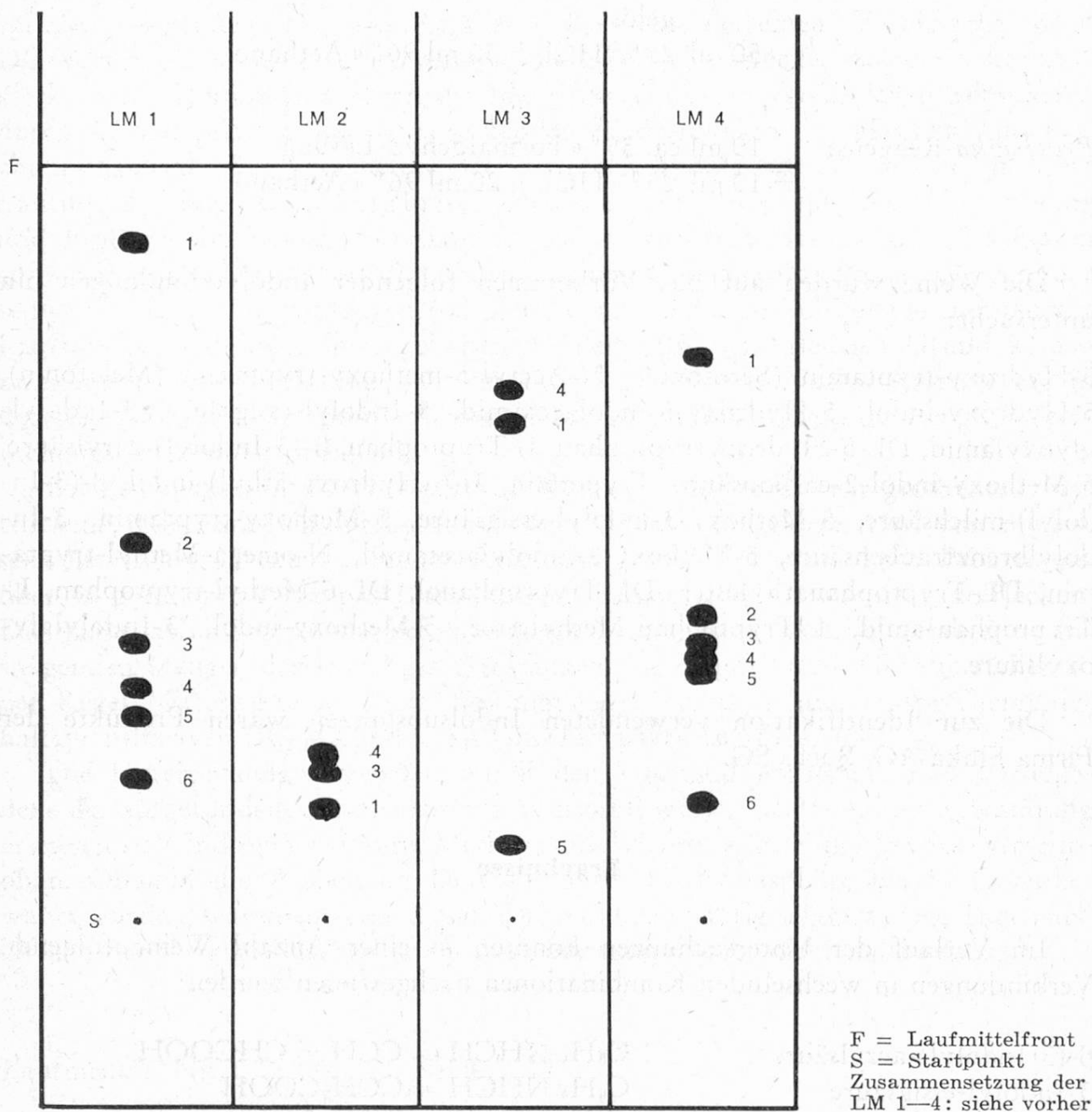
Im Verlauf der Untersuchungen konnten in einer Anzahl Weine folgende Verbindungen in wechselnden Kombinationen nachgewiesen werden:

$\beta$ -(3-Indolyl)-acrylsäure	$C_6H_4 NHCH = CCH = CHCOOH$
3-Indolyl-essigsäure	$C_6H_4 NHCH = CCH_2COOH$
3-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-indol	$C_6H_4 NHCH = CCH_2CH_2OH$
5-Hydroxy-tryptophan	$HOC_6H_3NHCH = CCH_2CH(NH_2)COOH$
Tryptophan	$C_6H_4 NHCH = CCH_2CH(NH_2)COOH$
5-Methoxy-indol-2-carbonsäure	$CH_3OC_6H_3NHC(COOH) = CH$



Die Abbildung 1 gibt eine Übersicht über die Lage der Flecken bei den Laufmitteln 1—4. Da die Verbindungen Methoxy-indolyl-carbonsäure und Hydroxytryptophan nur in Nr. 1 und 4 liefen, beschränkte sich der Nachweis dieser Substanzen auf die zwei basischen Fließmittel.

Abbildung 1 Lage der Flecken für 6 Indolverbindungen bei 4 Laufmitteln



1: 3-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-indol, 2: 5-Methoxy-indol-2-carbonsäure, 3:  $\beta$ -(3-Indolyl)-acrylsäure, 4: 3-Indolyl-essigsäure, 5: Tryptophan, 6: 5-Hydroxy-tryptophan.

### 3-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-indol

Zum Nachweis dieser Verbindung eigneten sich die LM 1—4. Besprüht wurde mit *Van Urk*-Reagens, welches nach 20 Minuten Inkubation bei 50 ° C je nach LM verschiedenfarbige Flecken bewirkte.

Laufstrecken und  $R_F$ -Werte:

LM 1: LS 7 cm	$R_F$ 0,85—0,90	Farbe grün-blau
LM 2: LS 7 cm	$R_F$ 0,13—0,15	Farbe grau-blau
LM 3: LS 8 cm	$R_F$ 0,68—0,79	Farbe grau-blau
LM 4: LS 8 cm	$R_F$ 0,66—0,75	Farbe hell-grün

In 19 Weinen ließen sich unterschiedliche Hydroxyäthyl-indol-Mengen nachweisen; die erhaltenen Werte sind nachfolgend zusammengestellt:

Tabelle 1 Hydroxyäthyl-indol-Gehalte einiger Weine

Weißweine	ca. mg/l	Rotweine	ca. mg/l
St. Saphorin	3	Dôle 1	1
Twanner 1	3	Heerenberger	2
Chasselas Auvernier	2	Osterfinger	5
Aigle 1	4	Fürstenberg	5
Twanner 2	5	Steiner	3
Fendant 1	6	Jeninser	2
Abbaye de Mont	2	Dôle 2	1
République Epesses	1		
Fendant 2	6		
Epesses	1		
Johannisberg 1	7		
Aigle 2	1		

### Methoxy-indolyl-carbonsäure

Methoxy-indolyl-carbonsäure ließ sich mit den basischen LM 1 und 4 nach Reaktion mit *Van-Urk*-Reagens nachweisen. In beiden LM lieferte obige Verbindung grau-blaue bzw. blau-violette Flecken knapp über den Flecken für Indolyl-essigsäure.

Laufstrecken und  $R_F$ -Werte:

LM 1: LS 4 cm	$R_F$ 0,45—0,50	Farbe grau-blau
LM 2: LS 6 cm	$R_F$ 0,37—0,39	Farbe blau-violett mit «Rotstich»

Tabelle 2 Methoxy-indolyl-carbonsäure-Gehalte einiger Weine

	ca. mg/l
Aigle 1	2
République Epesses	1—2
Fendant 3	1—2
Aigle 2	1—2

Wie obige Tabelle zeigt, konnte Methoxy-indolyl-carbonsäure in geringen Mengen ausschließlich in einigen wenigen Weißweinen festgestellt werden.

### Indolyl-acrylsäure

Verwendet wurden die LM 1, 2, 4 und die Sprühreagentien nach *Van Urk* (LM 1, 2, 4) und *Prochazka* (LM 4, Fluoreszenznachweis). Mit *Prochazka*-Reagens zeigte die Indolyl-acrylsäure fahl-gelbe Fluoreszenz, nach Behandlung mit dem Reagens nach *Van Urk* rotbraune Flecken, welche ebenfalls knapp über den Indolyl-essigsäure-Flecken lagen.

Laufstrecken und  $R_F$ -Werte:

LM 1	LS 6 cm	$R_F$ 0,35—0,37	Farbe rotbraun
LM 2	LS 6 cm	$R_F$ 0,17—0,20	Farbe rotbraun
LM 4	LS 6 cm	$R_F$ 0,33—0,37	Farbe rotbraun

Indolyl-acrylsäure ließ sich in unterschiedlichen Mengen in insgesamt 15 Weinen nachweisen.

Tabelle 3 Indolyl-acrylsäure-Gehalte einiger Weine

Weißweine	ca. mg/l	Rotweine	ca. mg/l
Féchy	5	Malanser	10
Fendant 3	7	Heerenberger	4
Epesses	3	Osterfinger	5
Dâley	10	Dôle 2	1
République Epesses	5	Fürstenberg	2
Fendant 2	4	Jeninser	3
Abbaye de Mont	2	Dôle 1	5
Aigle 2	5		

## Indolyl-essigsäure

Indolyl-essigsäure wurde in über der Hälfte der untersuchten Weine gefunden. Nach Hagemann (16) kann diese Verbindung während der alkoholischen Gärung durch die Hefe u. a. aus Tryptophan gebildet werden, was die hier verhältnismäßig zahlreichen Fälle IES-haltiger Getränke (38 Weine) erklärt.

Laufstrecken und  $R_F$ -Werte:

LM 1	LS 6 cm	R <sub>F</sub> 0,27—0,31	Farbe blau-violett
LM 2	LS 5 cm	R <sub>F</sub> 0,18—0,22	Farbe blau-violett
LM 3	LS 5 cm	R <sub>F</sub> 0,69—0,70	Farbe blau-violett
LM 4	LS 8 cm	R <sub>F</sub> 0,33—0,35	Farbe blau-violett

Tabelle 4 Indolyl-essigsäure-Gehalte einiger Weine

Weißweine	ca. mg/l	Rotweine	ca. mg/l
La Côte	2	Pinot noir	2
St. Saphorin	3	Merlot	3
Twanner 1	3	Clevner VAW	5
Chasselas Auvornier	3	Dôle 2	2
Aigle 1	3	Fläscher	3
Lutry 1	1	Veltliner 1	5
Lutry 2	2	Weininger	1
Château de Malessert	1	Goron du Valais	4
Epesses	2	Heerenberger	3
Fendant 3	3	Osterfinger	3
Féchy	5	Dôle 1	3
Dâley	2	Malanser	3
Dézaley	2	Fürstenberg	2
Twanner 2	3	Steiner	2
Schafiser	2	Jeninser	4
Neuchâtel	2		
Fendant 1	2		
Hallauer	2		
Johannisberg	2		
Räuschling	5		
République Epesses	2		
Fendant 2	4		
Montbenay	2		



## Tryptophan

Über das Vorkommen von Tryptophan in Traubenmosten und Wein finden sich in der Literatur vereinzelte Angaben. *Ribéreau-Gayon* und *Peynaud* (18) stellten in Traubenmosten, Rotweinen und Weißweinen Durchschnittsgehalte von 0,6 bzw. 2,5 bzw. 0 mg/l fest. *Lafon-Lafourcade* und *Peynaud* (19) fanden 0,0 bis 2,1 mg Tryptophan/l Traubenmost und 2,5 mg/l Rotwein; die von diesen Autoren untersuchten Weißweine des Jahrganges 1957 waren dagegen tryptophan-frei.

In einer weiteren Arbeit (20) berichten dieselben Autoren über Gehalte von 7—31 mg/l in Rot- und 0,6—14,7 mg/l in Weißweinen: Weiße «vins sur lie» wiesen dabei die geringsten Gehalte (0,6 und 2,7 mg/l) auf. *Castor* (21) fand bei einem Traubenmost 47 mg freies Tryptophan/l. Bei unseren Weinuntersuchungen ergab sich, daß — ähnlich wie im Fall der Indolyl-essigsäure — etwa die Hälfte der geprüften Getränke Tryptophan in Mengen bis höchstens 10 mg/l enthielten.

Laufstrecken und  $R_F$ -Werte:

LM 1	LS 4—8 cm	$R_F$ 0,22—0,27	Farbe blau
LM 3	LS 6 cm	$R_F$ 0,09—0,1	Farbe blau
LM 4 normale Bahn	LS 6 cm	$R_F$ 0,30—0,33	Farbe blau
LM 4 «Keile»	LS 6 cm	$R_F$ 0,40—0,43	Farbe blau

*Tabelle 5 Tryptophan-Gehalte einiger Weine*

Weißweine	ca. mg/l	Rotweine	ca. mg/l
La Côte	10	Pinot noir	3
St. Saphorin	5	Clevner VAW	1
Twanner 1	5	Fläscher	2
Auvernier 2	5	Goron du Valais	1
Aigle 1	5	Heerenberger	3
Lutry 1	3	Osterfinger	2
Lutry 2	3	Dôle 1	6
Château de Malessert	6	Malanser	1
Epresses	5	Fürstenberg	3
Fendant 3	5	Steiner	2
Féchy	8	Jeninser	3
St. Eloi	3		
Dézaley	6		
Twanner 2	4		
Schafiser	5		

---

Weißweine ca. mg/l

---

Aigle 2	7
Neuchâtel	3
Fendant	5
Hallauer	2
Johannisberg	3
Räuschling	2
Abbaye de Mont	2
République Epresses	4
Fendant 2	2
Montbenay	10

### *Hydroxytryptophan*

Hydroxytryptophan ließ sich nur in einigen wenigen Weinen feststellen. Da die LM 2 und 3, wie auch eine Anzahl weiterer Fließmittelgemische, z. B. Isopropanol/Ammoniak 25 % / H<sub>2</sub>O 10/1/1, zu wenig empfindlich waren oder unscharfe bzw. verwischte Flecken lieferten, beschränkte sich der Nachweis auf die LM 1 und 4.

Laufstrecken und R<sub>F</sub>-Werte:

LM 1	LS 5 cm	R <sub>F</sub> 0,14—0,18	Farbe blau
LM 4	LS 5 cm	R <sub>F</sub> 0,14—0,16	Farbe blau

*Tabelle 6 Hydroxytryptophan-Gehalte einiger Weine*

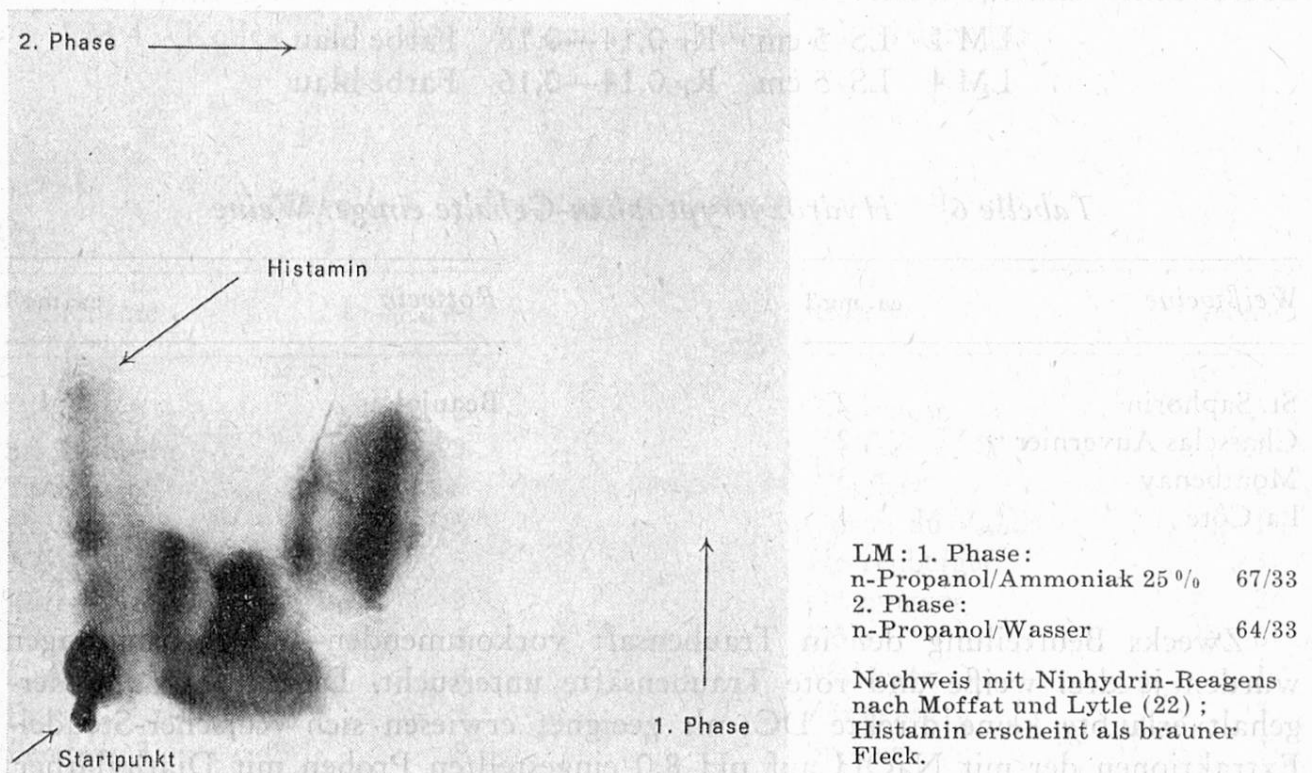
Weißweine	ca. mg/l	Rotwein	ca. mg/l
St. Saphorin	2	Beaujolais	1
Chasselas Auvernier	2		
Montbenay	3		
La Côte	1		

Zwecks Beurteilung der in Traubensaft vorkommenden Indolverbindungen wurden je drei weiße und rote Traubensäfte untersucht. Deren hoher Zuckergehalt erlaubte keine direkte DC; als geeignet erwiesen sich Kutscher-Steudel-Extraktionen der mit NaOH auf pH 8,0 eingestellten Proben mit Diäthyläther. 25 ml Traubensaft wurden mit 80 ml Diäthyläther während 24 Stunden extrahiert, dem Extrakt 2 ml dest. H<sub>2</sub>O zugegeben und nach Verdampfen des Aethers vom 2 ml-Rest 10 µl zur DC benützt. Die Überprüfung mittels zugesetzter Indolsubstanzen ergab, daß sich auf diese Weise Hydroxyäthylindol, Methoxyindol-

carbonsäure, Indolylacrylsäure und Indolylessigsäure gut erfassen ließen. Tryptophan und Hydroxytryptophan ließen sich hingegen mit Diäthyläther nicht abtrennen. Da aus verschiedenen Arbeiten (18—21) geschlossen werden konnte, daß Tryptophan in Traubensaft regelmäßig, Hydroxytryptophan gemäß unseren Befunden in Wein dagegen kaum zu erwarten war, beschränkten wir den Nachweis-Versuch auf die ersterwähnten vier Substanzen. Es zeigte sich, daß in den sechs untersuchten Traubensäften keine dieser vier Indolverbindungen vorhanden war, ein Hinweis auf deren Entstehen während der Alkoholgärung.

Ferner untersuchten wir je drei «indolreiche» und «indolarme» Weine auf das Vorkommen von Histamin, um einen etwaigen Zusammenhang zwischen den Indol- und Histamingehalten der betreffenden Getränke abzuklären. Methodik: vgl. Marquardt und Mitarbeiter (3). Zur Elution des Kationenaustauschers (Dowex 50) wurde statt NaOH 0,5 n Ammoniak verwendet. Ca. 1,4 l Ammoniaklösung + Waschwasser wurden jeweils auf 5 ml eingengt, filtriert und 2-dimensional chromatographiert. Nur in einem einzigen der oben erwähnten Weine ließ sich Histamin nachweisen (Montbenay, ca. 5 mg/l), ein Anhaltspunkt dafür, daß zwischen dem Auftreten von Histamin und den vorerwähnten Indolsubstanzen kein enger Zusammenhang besteht.

Abbildung 2 Histamin-Nachweis mit DC in einem Wein (Montbenay)



Die offensichtliche Koppelung der Indol-Entstehung an den Vorgang der Alkoholgärung legte nahe, das diesbezügliche Verhalten einzelner Hefen zu überprüfen. 32 unlängst aus gärenden Traubenmosten isolierte Organismen (23) und



sechs Weinhefen unserer Institutsammlung wurden ab Schrägagar in je 100 ml sterilen Traubensaft (100 ml-EMK) überimpft. Nach Vergärung bei 20 ° C wurden die «Jungweine» 14 Tage auf der Hefe belassen, hierauf zentrifugiert und dünnschichtchromatographisch auf Indolverbindungen untersucht. Als Resultat ergab sich ein unterschiedliches Verhalten der eingesetzten Organismen. Während die Kulturhefen unserer Sammlung, abgesehen von einer nicht identifizierten Verbindung mit kurzer Laufstrecke ( $R_F$  mit LM 1: 0,05), keine derartigen Substanzen bildeten, ließen sich in den Gärsubstraten von fünf Hefen der ersten Organismengruppe Indolyl-essigsäure-Mengen von ca. 5 mg/l, in drei weiteren Fällen zusätzlich noch Hydroxyäthylindol (ca. 4 mg/l) feststellen. Es darf daraus geschlossen werden, daß das Auftreten indolartiger Verbindungen in Gärprodukten u. a. vom jeweiligen Hefestamm abhängen kann.

### *Verträglichkeits-Versuche*

Die vorliegenden Versuche hatten vor allem zum Ziel, einige in Weinen auftretende indolartige Verbindungen analytisch zu erfassen. Daß eine genaue Abklärung allfälliger toxischer Wirkungen der einen oder anderen dieser Substanzen exakten pharmakologischen bzw. medizinischen Untersuchungen vorbehalten bleiben muß, versteht sich von selbst. Wenn wir dennoch eine Anzahl «Selbstversuche» — unter Einnahme von Indolsubstanz-«Cocktails» — durchführten, so geschah dies, um wenigstens ungefähre Anhaltspunkte über etwaige Unbekömmlichkeitswirkungen zu gewinnen. Exakte physiologische Erhebungen fielen zum vornherein außer Betracht; beobachtet wurde der vom medizinischen (allerdings nicht vom Konsumenten-) Standpunkt aus gesehen möglicherweise unwichtige «Kopfschmerz-Effekt».

Die Verträglichkeits-Tests wurden mit je einem Weiß- (Riesling  $\times$  Sylvaner) und Rotwein (Clevner) durchgeführt. DC-Überprüfung dieser zwei aus der Versuchsanstalt Wädenswil stammenden Weine hatten weitgehende Freiheit von Indolsubstanzen — lediglich geringe Mengen Tryptophan und Indolessigsäure waren nachweisbar — ergeben und die wiederholte Verabreichung von 1 dl der betreffenden Getränke an drei bis vier Versuchspersonen hinterließ keinerlei Nachwirkungen. Wurden diesen Weinen sodann Indol-Kombinationen in Mengen von 5 mg Einzelsubstanz pro dl zugegeben, so verursachten nach Einnahme von 1 dl pro Person verschiedene solcher Wein-Indol-Gemische in der Regel bei der Mehrzahl der Teilnehmer deutliche Kopfschmerzen. Insbesondere hinterließ die Variante Indolyl-acrylsäure + Hydroxyäthylindol + Methoxyindolylcarbonsäure + Tryptophan + Indolyl-essigsäure mit beiden Weinen einen typischen «Kater»-Effekt, welcher durch Hydroxytryptophan und Histamin (5 mg/dl) noch verstärkt wurde. Andererseits ließ sich feststellen, daß dieselben Kombinationen in Wasser, ferner Histamin allein in Wein eingenommen, keine Wirkung besaßen, was unter Umständen auf veränderte Resorptionsverhältnisse zurückzuführen ist (vgl. 5).



## Diskussion

Mit den hier beschriebenen Untersuchungen wurde vorerst bezweckt, die in Weinen vorkommenden Verbindungen mit Indolstruktur nachzuweisen und einige Anhaltspunkte über den Einfluß dieser Substanzen auf die Bekömmlichkeit von Wein zu gewinnen. Wenn sich als Resultat einfacher Selbstversuche Unbekömmlichkeitserscheinungen nach Einnahme verschiedener «Indol-Wein-Cocktails» ergaben, so sind derartige Wirkungen auf Grund der Strukturverwandtschaft dieser Verbindungen mit Serotonin und möglicher Umwandlungen in letzteres erklärlich (vgl. hierzu auch 24, 25, 26 und 27). Zur Verdeutlichung allfälliger Effekte wurden bei diesen Selbstversuchen verhältnismäßig hohe Indolsubstanz-Dosen verwendet, Mengen etwa, wie sie in 0,5 bis 1 Liter Wein gefunden werden können. Es ist dabei einmal zu berücksichtigen, daß bei unseren DC-Untersuchungen vermutlich nicht alle Indole miterfaßt wurden. Sodann können weitere in Wein gelegentlich auftretende Substanzen, wie gewisse Amine, gleichgerichtete Effekte bewirken, so daß in solchen Fällen ohne weiteres addierte, eventuell potenzierte Wirkungen zu erwarten sind. Die merkliche Steigerung der «Kopfschmerz-Wirkung» einiger Indole durch zusätzliches Histamin bildete hierfür ein Indiz.

Das bei unseren Untersuchungen mit 42 Weiß- und 28 Rotweinen erhaltene Bild hinsichtlich des Auftretens von Indolsubstanzen ist in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7 Vorkommen von Indolverbindungen in 70 Weinen

	Weißweine	Anzahl Rotweine
Hydroxyäthyl-indol	12	7
Methoxy-indolyl-carbonsäure	4	0
Indolyl-acrylsäure	8	7
Indolyl-essigsäure	23	15
Tryptophan	25	11
Hydroxytryptophan	4	1

Auf Grund dieser Versuche kann nur wenig darüber ausgesagt werden, ob gewisse Weinbereitungsverfahren von Einfluß auf den Indolgehalt der Endprodukte sind. Das mit verschiedenen Hefen bei der Vergärung eines Traubensaftes erhaltene Ergebnis zeigt immerhin ein teilweise deutliches Variieren der diesbezüglichen Hefeigenschaften. Daraus ergibt sich als kellereitechnischer Aspekt die Überlegung, daß Spontangärungen zum vornherein gewisse Risiken in sich bergen.

Im Verlauf der Untersuchungen wies sich, daß mit Ausnahme von Hydroxyäthylindol die meisten der festgelegten Indolsubstanzen nach Entkorken der

Flaschen rasch — innert ca. 14 Tagen — zerstört wurden. Möglicherweise offeriert sich hieraus eine teilweise Erklärung für die bekannte Erscheinung, daß ältere Weine in der Regel als bekömmlicher empfunden werden als junge, «hitzeige» Getränke.

Von den hier aufgefundenen Indolsubstanzen ist unseres Wissens lediglich Tryptophan als Wein- und Traubensaft-Inhaltsstoff bereits bekannt. Während der Alkoholgärung kann die Hefe über den Ehrlich-Mechanismus aus Tryptophan den Fuselalkohol Tryptophol bilden (15, 16, 17), eine Verbindung, welche wir allerdings in keinem der untersuchten Weine vorfanden. *Hagemann* (16) weist ferner darauf hin, daß die Hefen ebenfalls befähigt sind, Tryptophan zu acetylieren oder in Indolylessigsäure und Hydroxyäthylindol umzubilden. Das Vorkommen von Indolessigsäure scheint für pflanzliche Naturprodukte zum vornherein als wahrscheinlich (28, 29). Tryptamin ließ sich in keinem der überprüften Weine nachweisen, was in gewissem Gegensatz zu anderen Befunden (6, 8) steht, welche das Vorkommen dieses Indols in Weinen erwähnen. Eine in zahlreichen Weinen festgestellte Indolverbindung mit kleinem  $R_F$ -Wert konnte nicht identifiziert werden. Die betreffende Substanz fand sich ebenfalls regelmäßig in solchen Gäransätzen, welche längere Zeit auf der Hefe belassen worden waren.

### Zusammenfassung

In einer Anzahl gróßtenteils schweizerischer Weiß- und Rotweine wurden dünn-schichtchromatographisch sechs Indolverbindungen in wechselnden Kombinationen nachgewiesen; die Mengen bewegten sich zwischen 1 und 10 mg je Liter.

Die gefundenen Indolsubstanzen entstehen wahrscheinlich vorwiegend während der alkoholischen Gärung. Die Überprüfung eines mit verschiedenen Hefen vergorenen Traubensafts ergab zum Teil unterschiedliche Indolgehalte. Es wird daher vermutet, daß die sog. «spontane», d. h. zufallsmäßige Gärung diesbezügliche Risiken in sich birgt.

Bestimmungen des Histamingehaltes bei einigen Weinen ergaben nur in einem Fall nachweisbares Histamin; zwischen dem Vorkommen von Indolen und Histamin scheint keine enge Beziehung zu bestehen.

Die Ergebnisse von Selbstversuchen durch Einnahme verschiedener Indolsubstanzen-Kombinationen zusammen mit Wein lassen annehmen, das Auftreten einiger dieser Verbindungen wirke sich ungünstig auf die Bekömmlichkeit dieser Getränke aus.

Herrn *K. Weibel* sind wir für tatkräftige Mitarbeit bei diesen Versuchen zu Dank verpflichtet.

### Résumé

On a recherché, par chromatographie sur couches minces, la présence de dérivés de l'indole dans un certain nombre de vins blancs et rouges, suisses d'origine pour la plupart; 6 de ces dérivés ont été décelés et leur quantité est de 1 à 10 mg par litre.

## Summary

The examination of red and white wines by means of thin-layer chromatography has shown the presence of six indole derivatives, the quantity of which is comprised between 1 and 10 mg/l.

## Literatur

1. Tarantola C.: Acad. ital. vite e vino **6**, 146 (1954).
2. Carles J., Lamazou M. und Pech R.: C. R. Acad. Sci. **246**, 1254 (1958).
3. Marquardt P., Schmidt H. und Späth M.: Arzneimittel-Forsch. **13**, 1100 (1963).
4. Marquardt P., Schmidt H. und Späth M.: Arzneimittel-Forsch. **14**, 734 (1964).
5. Marquardt P. und Werringloer J.: Wein-Wiss. **20**, 260 (1965).
6. Hennig K. und Millies K. D.: Jahresbericht Hess. Lehr- und Forschungsanstalt Geisenheim, p. 28 (1964).
7. Hennig K.: (Nachruf), Wein-Wissensch. **20**, 337 (1965).
8. Drawert F.: Vitis **5**, 127 (1965).
9. Page I. H.: Physiol. Rev. **38**, 277 (1958).
10. Uchida T. und O'Brien R. D.: Biochem. Pharmacol. **13**, 725 (1964).
11. Davidson J. D., Sjoerdsma A., Loomis L. N. und Udenfriend S.: Clin. Res. Proc. **5**, 304 (1957).
12. Randerath K.: Dünnschicht-Chromatographie, Verl. Chemie GmbH, Weinheim (1962).
13. Stahl E. und Kaldewey H.: Z. Physiol. Chem. **323**, 182 (1961).
14. Hais I. M. und Macek K.: Handbuch der Papierchromatographie, Band I, Gustav Fischer Verl., Jena (1958).
15. Ehrlich F.: Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1027 (1907).
16. Hagemann F.: Arch. Mikrobiol. **49**, 150 (1964).
17. McFarlane W. D. und Millingen M. B.: Proc. ASBC Conv., p. 41 (1964); zit. n. Brauwiss. **18**, 410 (1965).
18. Ribéreau-Gayon J. und Peynaud E.: 84. Congr. Soc. sav., p. 248 (1959).
19. Lafon-Lafourcade S. und Peynaud E.: Vitis **2**, 45 (1959).
20. Lafon-Lafourcade S. und Peynaud E.: Ann. techn. agric. **10**, 143 (1961).
21. Castor J. G. B.: Food Res. **18**, 139 (1953).
22. Moffat E. D. und Lytle R. I.: Analyt. Chem. **31**, 926 (1959).
23. Mayer K. und Pause G.: Z. Obst- und Weinbau **101**, 235 (1965).
24. Gal E. M., Morgan M., Chatterjee S. K. und Marshall F. D. jr.: Biochem. Pharmacol. **13**, 1639 (1964).
25. Gal E. M. und Marshall F. D. jr.: Brain Research, Vol. 8, p. 56, 1964. Elsevier Publish. Co.
26. Freedland R. A., Wadzinski I. M. und Waisman H. A.: Biochem. biophys. Res. Comm. **5**, 94 (1961).
27. Cooper J. R. und Melcer I.: J. Pharmacol. exp. Ther. **132**, 265 (1961).
28. Gordon S. A. in: The Chemistry and Mode of Action of Plant Growth Substances. Butterworths Scientific Publications, London (1956).
29. Eifert J. und Eifert A.: Naturwissenschaften **50**, 646 (1963).