

# Gas-Chromatographische Untersuchung pflanzlicher Aromen

## I. Anreicherung, Trennung und Identifizierung von flüchtigen Aromastoffen in Traubenmosten und Weinen

### Gas-Chromatographic Analysis of Plant Aromas

#### I. The Enrichment Separation and Identification of Volatile Aroma Substances in Grape Musts and Wines

##### Examen, par chromatographie en phase gazeuse, d'arômes végétaux

##### I. Concentration, séparation et identification d'arômes non-volatils dans des moûts de raisin et dans des vins

F. Drawert / A. Rapp

Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung Geilweilerhof, Abteilung Biochemie und Physiologie, D-6741 Siebeldingen/Pfalz

**Summary:** The aroma of grape musts and wines is determined by their numerous volatile components, especially alcohols, aldehydes, acids and esters. Methods of enrichment and of gas chromatographic separation and identification used in the compilation of these components are described. Using 7 different gas chromatographic columns (table 1), 140 compounds were found by means of retention comparisons ( $V_R^{\text{rel}}$ -values in table 2). Most of these were in agreement with retention data or retention relationships (cf figs 2-4). 181 must and wine constituents described in the literature (63 references) are listed in table 3.

**Zusammenfassung:** Das Aroma von Traubenmosten und Weinen wird durch zahlreiche flüchtige Inhaltsstoffe, besonders Alkohole, Aldehyde, Säuren und Ester bestimmt. Zur Durchführung einer Bestandsaufnahme dieser Inhaltsstoffe werden Methoden zur extraktiven Anreicherung und zur gas-chromatographischen Trennung bzw. Identifizierung beschrieben. Unter Verwendung von 7 verschiedenen gas-chromatographischen Trennsäulen (Tab. 1) konnten durch Retentionsvergleiche ( $V_R^{\text{rel}}$ -Werte in Tab. 2) 140 Verbindungen gefunden werden, von denen die meisten durch Retentionsdaten bzw. Retentionsbeziehungen (vgl. Fig. 2-4) gesichert sind. In einer zusammenfassenden Tabelle (3) werden 181 in der Literatur beschriebene Most- und Weinhaltstoffe (63 Zitate) angegeben.

**Sommaire:** L'arôme des moûts de raisin et des vins est caractérisé par de nombreux composants volatils, en particulier d'alcools, d'aldéhydes, d'acides, et d'esters. Afin de cataloguer ces composants, des méthodes de concentration par extraction et de séparation et identification par chromatographie en phase gazeuse sont décrites. En utilisant 7 colonnes de séparation chromatographiques différentes (tableau 1), et en comparant des temps de rétention (valeurs  $V_R^{\text{rel}}$  dans la tableau 2), 140 composants ont été trouvés dont la plupart sont assurés par des données de rétention ou par des relations de rétention (voir les figures 2-4). En résumé (tableau 3), 181 composants du moûts et du vin décrits dans la littérature (63 références) sont énumérés.

---

Das Gesamtaroma eines Weines besteht aus mehreren hundert Einzelkomponenten. In einer ersten „Bestandsaufnahme“ haben wir 67 Trauben- und 121 Weinaromastoffe angegeben, den Wein als Endglied einer „biologischen Reihe“ betrachtet und biologische Zusammenhänge zwischen Traubeninhaltsstoffen und gewissen Aromakomponenten des Weines aufgezeigt [1]. Als wesentliches Glied dieser biologischen Reihe ist die Hefegärung anzusehen, in deren Verlauf, je nach der Zusammensetzung des Nährsubstrates für die Weinhefen, be-

stimmte Aromastoffe bevorzugt gebildet werden. Die Stoffwechselleistungen von Hefen in der Bildung von Aromastoffen konnten anhand von Modellversuchen unter Einsatz von  $^{14}\text{C}$ -Verbindungen und mit Hilfe radio-gaschromatographischer Methoden genauer untersucht werden [2]. Dabei zeigte sich, daß N-Verbindungen, besonders Aminosäuren, mit einer definierbaren „biochemischen Wertigkeit“ bezüglich der Bildung von Gärungsnebenprodukten (Aromastoffen) in den Hefestoffwechsel eingehen.

In der vorliegenden Arbeit werden Bedingungen zur Anreicherung, Trennung und Identifizierung von gas-chromatographisch erfaßbaren Aromastoffen in Traubenmosten und Weinen genauer angegeben. Dabei wird unter dem Gesichtspunkt der methodischen Darstellung hier nicht mehr zwischen Aromastoffen des Traubenmostes und des Weines unterschieden. Hierzu wird auf vorausgehende Mitteilungen verwiesen [1, 2].

### Anreicherungsverfahren

Besonders bewährt hat sich die *Extraktion* mit *Pentan/Methylenchlorid* (2/1) in Flüssig-Flüssig-Extraktionsapparaturen gemäß Fig. 1. In diesen können bis 1000 ml (Wein, Traubenmostdestillat) mit nur 30-50 ml Lösungsmittel extrahiert werden. Weine und Gäransätze können direkt extrahiert werden. Moste unterwirft man am besten zu-

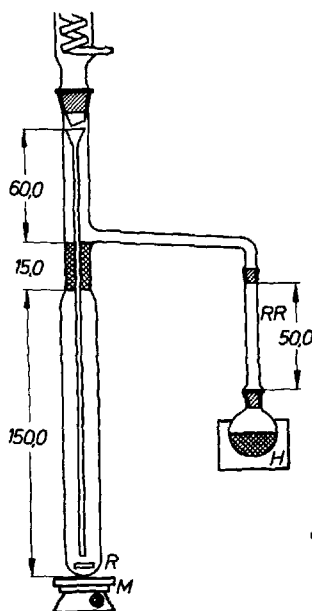


Fig. 1

- Apparatus for liquid extraction  
M = magnet, R = stirrer, H = heater, RR = return tube, Numbers = cm
- Appareil pour l'extraction liquide-liquide  
M = aimant, R = agitateur, H = chauffage, RR = tuyau pour reflux. chiffres = cm.
- Apparatur zur Flüssig-Flüssig-Extraktion  
M = Magnet, R = Rührer, H = Heizung, RR = Rücklaufrohr, Zahlen = cm

nächst einer Vakuumdestillation (Rotationsverdampfer mit nachgeschalteter Kühlfalle;  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ) und extrahiert das Destillat. Im allgemeinen extrahiert man 250 ml mit 45 ml Pentan/Methylenchlorid (2/1) während 12 Std. und konzentriert den Extrakt in einem graduierten Gefäß schonend (ca.  $40\text{ }^\circ\text{C}$  Wasserbadtemperatur, Fraktionierkolonne) möglichst unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre auf ein bestimmtes Volumen (0,25-0,50 ml).

Als weiteres Extraktionsmittel sind von uns Äther, Äthylchlorid, Propan,  $\text{CO}_2$ /Propan und Paraffinöl verwendet worden [1].

### Gas-Chromatographie

**Gas-Chromatograph:** Gerät zur Mehrstufentechnik [3], aufgebaut auf dem „Universal-Gas-Chromatographen“ der Fa. Siemens [4].

**Detektor:** Flammenionisationsdetektor (FID) der Fa. Siemens mit einer Nachweisgrenze bei  $3 \cdot 10^{-12}\text{ g/sec}$  [5], Optimale Betriebsbedingungen: Zugspannung 200 V; Brenngas: 20-25 ml  $\text{H}_2$ /min; 600-800 ml Luft/min.

**Steuer- und Versorgungseinheit:** für den FID (Siemens) zur Erzeugung einer hochkonstanten Saugspannung und der stabilisierten Spannung zur Kompensation des Nullpunktes. Sie enthält die Vorrichtung zur Zündung und Beheizung des FID sowie den Gasversorgungsteil mit Manometern und Regulierventilen.

**Gleichstromverstärker** (Siemens) mit Elektrometerröhren-Gegentaktingang zur Verstärkung des Ionenstroms des FID. Durch eine Spannungsteilung im Eingang kann die Empfindlichkeit über die Stufen  $1 \cdot 10^{-12}$ ,  $3 \cdot 10^{-12}$ ,  $1 \cdot 10^{-11}$ ,  $3 \cdot 10^{-11}$ ,  $1 \cdot 10^{-10}$ ,  $3 \cdot 10^{-10}$ ,  $1 \cdot 10^{-9}$ ,  $3 \cdot 10^{-9}$ ,  $1 \cdot 10^{-8}$ ,  $3 \cdot 10^{-8}$ ,  $1 \cdot 10^{-7}$  Ampere variiert werden. Bei der höchsten Empfindlichkeitsstufe von  $1 \cdot 10^{-12}$  Ampere wird ein Ionenstrom von  $1 \cdot 10^{-12}$  A bei einem Eingangswiderstand von  $10^{12}$  Ohm verstärkt, in der unempfindlichsten Stellung von  $1 \cdot 10^{-7}$  ein Strom von  $1 \cdot 10^{-7}$  A bei  $10^7$  Ohm.

**Schreiber** (Kompensograph Siemens): Elektronischer Kompensationsschreiber mit einem Meßbereich von  $-0,06\text{ mV}/+1\text{ mV}$ . Der negative Teil des Bereiches erlaubt eine genaue Nullpunkteinstellung. Der Papiervorschub läßt sich in 3 Stufen zwischen 2 mm/min und 12 mm/min einstellen.

**Trennsäulen (TS):** Edelstahlrohre (Fa. Schoeller, Hellenthal/Eifel) mit 8 mm Außen- und 6 mm Innendurchmesser; U-förmig gebogen. Die Daten der verwendeten Trennsäulen (TS) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

**Trärgas:** Ausschließlich Reinstwasserstoff (Fa. Messer Griesheim) mit einem Kohlenwasserstoffgehalt von weniger als 5 ppm.

**Brennluft:** Als Brennluft für den FID wurde Außenluft verwendet, die von einem Membrankompressor angesaugt und in einem Vorratsgefäß bei 4 atü Druck gehalten wurde.

**Herstellung der Trennsäulen:** Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, poröses Trägermaterial (Kieselgur) vor dem Imprägnieren unter Erwärmen zu entgasen. Dies kann z.B. dadurch geschehen, daß Kieselgur im Kolben eines Rotationsverdampfers, der in ein Wärmebad eintaucht und langsam rotiert, evakuiert wird. Man läßt dann die Imprägnierlösung einsaugen und entfernt das Lösungsmittel unter denselben Bedingungen.

Das **Einfüllen** der stationären Phase in das Trennrohr erfolgt unter Rütteln, z.B. mit Hilfe eines Vibromischers. Der Füllvorgang kann dadurch unterstützt werden, daß eine Öffnung des Trennrohres mit Glas- oder Quarzwolle gedichtet wird und die stationäre Phase nach Anschließen einer Saugpumpe im Stickstoffstrom unter Rütteln auf den Dichtungspfropf gesaugt wird. Nach ca. 15 min ist die maximale Füllhöhe erreicht.

### Auswertung der Gas-Chromatogramme und Identifizierung gas-chromatographischer Peaks [6]

Zur Identifizierung der in Mosten und Weinen vorhandenen flüchtigen Aromastoffe wurden deren Extrakte auf den Trennsäulen 1-7 (Tab. 1) untersucht und die Retentionswerte ermittelt.

Gemäß den Empfehlungen von *Ambrose, James, Keulemans, Kovats, Röck, Rouit* und *Stross* [7] sind die gefundenen, unbekanntenen Substanzen (Peakmaxima) mit dem Standard 3-Methyl-butanol-(1) <sup>1)</sup> in Beziehung gesetzt worden:

$$\text{Relative Retention} = r_{12} = \frac{V_{R1}}{V_{R2}} \quad \begin{matrix} 1 = \text{unbekannte Substanz} \\ 2 = \text{Bezugssubstanz} \\ \text{(Standard).} \end{matrix}$$

Wie von *Bayer* [8] und *Kaiser* [9] angegeben, wurden die relativen Retentionsvolumina  $V_R^{\text{rel}}$  von Proben und Testsubstanzen auf verschiedenen Trennsäulen ermittelt. Die entsprechende Gegenüberstellung erfolgt in Tab. 2.

Die exakte Beziehung für die relative Retention  $r$  lautet

$$r = \frac{t_{s1}}{t_{s2}} \text{ und geht von } t_s, \text{ der Nettoretentionszeit aus.}$$

Nur die Nettoretention liefert analytische Daten, die von apparativen Einflüssen frei sind und zwischen den Laboratorien verschiedener Autoren vergleichbar sind (siehe *Chromatographia* 1, 157 (1968).

<sup>1)</sup> Bezugssubstanz für alle in Tab. 1 angegebenen Trennsäulen. iso-Amylalkohol ist neben 2-Methyl-butanol-(1) (D-Amylalkohol) Hauptbestandteil des sogenannten Gärungsamylalkohols. Auf TS 1 und 3-7 werden die beiden Alkohole nicht getrennt, so daß für beide  $V_R^{\text{rel}} = 1,00$  gilt.

**Tabelle 1**  
Trennsäulen und gas-chromatographische Bedingungen

Trennsäule (TS)	1	2	3	4	5	6	7
Länge der TS (m)	a) 3,4 CW + b) 2,4 DHS + c) 0,8 DT	4,8	3,4	a) 1,7 CWM + b) 3,4 CW	3,4	a) 1,7 APL + b) 3,4 CW	1,7
Trägermaterial	Kieselgur	Chromosorb W-AW-DMCS	Kieselgur	Kieselgur	Kieselgur	Kieselgur	Kieselgur
Flüssige Phase (Gew.-%)	a) CW (20) b) DHS (20) c) DT (20)	TCEPC (20) + Na-Capronat (1)	CW (20)	a) CWM (20) b) CW (20)	CWM 4000 (20)	a) APL (20) b) CW (20)	APL (20)
Temperatur (°C)	a) 145 b) 75 c) 75	73	145	a) 140 b) 115	127	a) 190 b) 115	190
Trägergas H <sub>2</sub> ; Durchfluß: ml/min	100; 130	100	80; 50	100	100	100	60
zum FID (ml/min)	25	25	25	25	25	25	25

\* Bei TS 1: a) in Thermostat I bei 145 °C, b) u.c) in Thermostat II bei 75 °C; bei TS 4: a) in Thermostat I bei 140 °C, b) in Thermostat II bei 115 °C; bei TS 6: a) in Thermostat I bei 190 °C, b) in Thermostat II bei 115 °C. Die beiden Thermostaten I und II sind Bestandteile eines Gerätes (vgl. Zit. 3).

Kieselgur (Fa. Merck AG, Darmstadt): Korngröße 0,2-0,3 mm, Vorbehandlung: mit konz. HCl, säurefrei waschen, trocknen und aussieben (50-80 amerik. mesh).

Chromosorb W-AW-DMCS (Fa. John, Mansville; Vertrieb Fa. Lehmann & Voß, Hamburg): säuregewaschen und DMCS-behandelt, 60-80 mesh.

CW: Carbowax 1550 (Chemische Werke Hüls)

DHS: Sebacinsäure-di-(2-äthylhexyl) ester (Sebacinsäure-di-octylester, Dioctylsebacinat): Fa. Schuchardt, München.

DT: D-Weinsäure-di-äthylester, Diäthyl-D-tartrat (Fa. Schuchardt, München).

CWM: Carbowax 4000-Monostearat (Applied Sci. Labs., Inc., State College, Penn.; Vertrieb: Fa. Serva, Heidelberg).

TCEPC: 1, 2, 3-Tris-(2-cyanoäthoxy)-propan (Herstellung und Vertrieb wie CWM) + Na-Capronat.

APL: Höchstvakuumsfett (BASF, Ludwigshafen).

James und Martin [10] zeigten, daß für n- und iso-Fettsäuren eine Auftragung des Logarithmus des Retentionsvolumens  $V_R$  bzw. der Retentionszeit  $t_R$  gegen die Zahl der Kohlenstoffatome (von einer gewissen Kettenlänge ab) eine Gerade ergibt. Inzwischen wurde die Allgemeingültigkeit dieser Beziehung für eine homologe Reihe organischer Verbindungen von zahlreichen Autoren bestätigt (vgl. Bayer [8] S. 73 ff.).

Somit kann die Funktion

$$V_R = \text{Retentionsvolumen}$$

$$\log V_R = a \cdot n \quad a = \text{Konstante}$$

n = Kohlenstoffzahl innerhalb einer homologen Reihe

bzw. ihre graphische Darstellung ebenfalls zur Identifizierung herangezogen werden. In Fig. 2 und 3 ist diese Beziehung für zwei verschiedene Trennsäulen dargestellt.

Eine exakte lineare Funktion liefert nur die Beziehung

$$\log^P V_N^T = K + a \cdot n$$

$$V_N^T = \text{Nettoretentionsvolumen}$$

K u. a = Konstanten

n = Kohlenstoffzahl innerhalb einer homologen Reihe.

In allen Fällen, in welchen das Nettoretentionsvolumen sehr viel größer als das Totvolumen der Säule ist, sind jedoch die hier verwendeten Näherungsbeziehungen auf

Tabelle 2

Relative Retentionsvolumina  $V_R^{\text{rel}}$  flüchtiger Inhaltsstoffe von Traubenmosten und Weinen (Trennsäulen (TS) und Bedingungen vgl. Tab. 1; P = Probe, T = Test; Bezugssubstanz: 3-Methyl-butanol-(1) mit  $V_R^{\text{rel}} = 1,00$ )

	TS 1		TS 2		TS 3		TS 4		TS 5		TS 6		TS 7	
	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T
<b>Alkohole</b>														
1 Methanol	0,15	0,15	0,21	0,22	0,34	0,34	0,34	0,34	0,32	0,31	0,31	0,32	0,35	0,35
2 Äthanol	0,20	0,19	0,25	0,25	0,42	0,42	0,34	0,34	0,35	0,34	0,31	0,31	0,40	0,40
3 Propanol-(1)	0,29	0,28	0,42	0,40	0,54	0,53	0,48	0,49	0,44	0,44	0,42	0,43	0,55	0,55
4 Propanol-(2)	0,20	0,20	0,21	0,22	0,42	0,42	0,34	0,36	0,35	0,34	0,31	0,31	0,45	0,47
5 Butanol-(1)	0,58	0,58	0,74	0,74	0,79	0,78	0,77	0,77	0,75	0,75	0,66	0,69	0,77	0,78
6 Butanol-(2)	0,37	0,37	0,38	0,39	0,42	0,42	0,48	0,47	0,48	0,47	0,42	0,43	0,62	0,60
7 2-Methyl-propanol-(1)	0,44	0,44	0,50	0,51	0,64	0,64	0,62	0,62	0,60	0,60	0,58	0,57	0,62	0,62
8 2-Methyl-butanol-(1)	1,00	1,00	0,96	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
9 3-Methyl-butanol-(1)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
10 2-Methyl-butanol-(2)			0,35	0,36										
11 Pentanol-(1)	1,24	1,24	1,36	1,37	1,33	1,33	1,24	1,20	1,18	1,20	1,22	1,21	1,25	1,25
12 Pentanol-(2)	0,68	0,68	0,70	0,71	0,64	0,62	0,68	0,68	0,69	0,69	0,66	0,67	1,00	0,97
13 Hexanol-(1)	2,42	2,42	2,64	2,56	1,88	1,88	1,91	1,92	1,92	1,92	2,02	1,99	1,82	1,82
14 Hexanol-(2)	1,37	1,40	1,36	1,40	1,00	0,98			1,18	1,13	1,00	1,05	1,50	1,38
15 cis-Hexen-(3)-ol-(1)			3,28	3,25	1,88	1,85	2,24	2,30	2,30	2,32	2,45	2,41		
16 Heptanol-(1)	5,05	5,10	4,82	4,78	2,94	2,92	3,33	3,28	2,25	3,19	3,15	3,20	3,00	3,00
17 Heptanol-(2)	2,74	2,74	2,64	2,65	1,73	1,65	1,61	1,57	1,70	1,70	1,71	1,72	2,00	2,00
18 Octanol-(1)	9,60	10,00	9,20	9,05	4,21	4,23	5,11	5,08	5,45	5,35	4,97	5,06	4,55	4,60
19 Octanol-(2)	5,30	5,50	4,89	4,90	2,36	2,36	2,67	2,65	2,80	2,78	2,77	2,80	3,00	3,01
20 Nonanol-(1)					6,73	6,73	8,78	8,65	8,55	8,76	8,80	8,78	7,80	7,80
21 Nonanol-(2)			9,20	9,05	3,40	3,55			4,32	4,29	4,10	4,35	5,05	4,90
22 Decanol-(1)					10,20	10,15	14,20	14,10	15,20	14,40	14,05	14,10	12,40	12,20
23 Decanol-(2)					5,42	5,45	6,83	6,81	6,95	6,59	7,51	7,45	7,80	7,75
24 Undecanol-(1)					16,10	16,75	21,10	21,40	24,50	24,20	22,20	21,50	18,25	18,40
25 Undecanol-(2)					8,80	8,50			10,00	10,30	12,18	11,50	11,00	11,50
26 Dodecanol-(1)					24,80	23,95	32,80	33,10	39,00	39,70			28,70	28,80
27 Dodecanol-(2)					13,00	12,80	16,70	16,80	16,70	16,00	18,35	18,25	19,30	19,40
28 Tetradecanol-(1)					54,20	55,00			103,00	104,00	86,50	88,00	75,40	75,70
29 Pentadecanol-(1)									112,00	110,50			95,50	98,00
30 $\beta$ -Phenyläthylalkohol					19,70	19,60	28,20	28,10	24,50	24,90	28,10	27,90	24,65	24,35
<b>Aldehyde</b>														
1 Formaldehyd	0,09	0,09			0,19	0,20								
2 Acetaldehyd	0,11	0,11	0,09	0,09	0,22	0,22	0,29	0,29	0,22	0,23	0,20	0,22	0,27	0,27
3 Propanal-(1)	0,14	0,14	0,15	0,15	0,25	0,25	0,29	0,30	0,22	0,23	0,24	0,24	0,35	0,35
4 Butanal-(1)	0,22	0,22	0,25	0,25	0,31	0,30	0,34	0,34	0,32	0,32	0,31	0,32	0,47	0,47
5 2-Methyl-propanal-(1)	0,18	0,18			0,25	0,26	0,30	0,30			0,27	0,26		
6 Pentanal-(1)	0,44	0,43	0,42	0,42	0,42	0,42	0,48	0,47	0,46	0,45	0,46	0,45	0,62	0,65
7 2-Methyl-butanal-(1)	0,33	0,33			0,38	0,37	0,41	0,41			0,38	0,37	0,55	0,54
8 Hexanal-(1)	0,93	0,93	0,68	0,66	0,64	0,65	0,62	0,61	0,75	0,75	0,75	0,72	1,25	1,20
9 cis-Hexen-(2)-al-(1)							1,10	1,12	1,32	1,33	1,20	1,18	1,82	1,78
10 Heptanal-(1)	1,47	1,52	1,19	1,16	1,00	1,02	0,93	0,95	1,18	1,20	1,22	1,20	2,00	1,98
11 Octanal-(1)	2,70	2,80	1,76	1,73	1,33	1,40	1,61	1,56	1,92	1,94	1,79	1,77	3,00	2,94
12 Nonanal-(1)	4,80	5,20	2,91	2,81	2,15	2,25	2,24	2,32	3,24	3,18	3,03	3,10	4,50	4,62
13 Decanal-(1)					3,52	3,60	3,61	3,65	5,03	4,96	4,97	4,78	7,00	7,10
14 Undecanal-(1)					5,42	5,30	5,10	5,10	8,20	7,90	7,50	7,60	11,00	11,00
15 Dodecanal-(1)					8,82	9,03	8,78	8,70	13,50	13,80	12,30	12,40	18,20	17,00
16 Tetradecanal-(1)					19,70	20,00	16,70	17,50	37,20	36,90	31,90	32,00	38,80	39,10
17 $\beta$ -Phenylacetaldehyd									8,20	7,85				
18 Benzaldehyd							4,11	4,34	6,00	6,20	4,97	4,82	3,32	3,40
19 Zimtaldehyd													1,38	1,42
20 Furfurol									3,24	3,29				
21 Vanillin													75,40	76,50

	TS 1		TS 2		TS 3		TS 4		TS 5		TS 6		TS 7	
	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T
Säuren und Ester (Abkürzungen: Bindestriche am Wortende stehen für -ester)														
1 Ameisensäure										2,30	2,31			
2 Ameisensäure-methyl-										0,17	0,17			
3 Ameisensäure-äthyl-			0,11	0,11			0,29	0,30		0,22	0,24	0,20	0,20	0,27 0,26
4 Essigsäure										2,88	2,89			
5 Essigsäure-methyl-			0,18	0,17						0,29	0,30			
6 Essigsäure-äthyl-	0,22	0,22	0,21	0,21	0,31	0,31	0,34	0,33		0,35	0,34	0,31	0,31	0,40 0,40
7 Essigsäure-n-propyl-	0,41	0,41	0,35	0,42	0,43					0,49	0,48	0,42	0,42	0,77 0,77
8 Essigsäure-iso-propyl-	0,29	0,29	0,25	0,25	0,38	0,38	0,34	0,34		0,37	0,38	0,31	0,32	0,77 0,75
9 Essigsäure-n-butyl-	0,84	0,84	0,50	0,49	0,64	0,64	0,53	0,50		0,75	0,73	0,66	0,64	1,25 1,25
10 Essigsäure-iso-butyl-	0,58	0,57	0,42	0,43	0,48	0,48	0,48	0,49		0,58	0,58	0,49	0,50	1,00 0,98
11 Essigsäure-n-amyl-	1,79	1,82	1,00	1,02	0,86	0,86	0,87	0,86		1,00	1,09	1,00	1,00	1,82 1,80
12 Essigsäure-iso-amyl-	1,37	1,36	0,74	0,76	0,64	0,63	0,70	0,71		0,90	0,90	0,84	0,82	1,50 1,58
13 Essigsäure-D-amyl-	1,37	1,33	0,74	0,74						0,90	0,90			1,50 1,57
14 Essigsäure-n-hexyl-	3,96	3,94	1,59	1,60	1,33	1,33	1,24	1,29		1,59	1,63	1,71	1,65	3,00 2,96
15 Essigsäure-n-heptyl-			2,68	2,70	1,88	1,89	2,02	2,01		2,49	2,48	2,32	2,35	4,50 4,42
16 Essigsäure-n-octyl-					2,94	2,95	3,33	3,35		3,80	3,70	4,03	3,99	7,00 6,90
17 Essigsäure-n-nonyl-							5,11	5,20		5,55	6,54	6,45	6,20	11,00 11,10
18 Essigsäure-n-decyl-					7,67	7,52	8,78	8,60		8,30	8,26	9,95	9,70	21,10 19,20
19 Essigsäure-β-phenyläthyl-							16,70	17,00						38,80 38,50
20 n-Propionsäure										4,06	4,14			
21 n-Propionsäure-äthyl-	0,37	0,38	0,33	0,33	0,42	0,40	0,34	0,34		0,43	0,43	0,42	0,40	0,62 0,65
22 n-Propionsäure-n-propyl-	0,84	0,82								0,61	0,61	0,58	0,58	1,00 1,02
23 n-Propionsäure-iso-butyl-	1,24	1,20								0,81	0,78			1,50 1,55
24 n-Propionsäure-n-amyl-	3,41	3,55								1,38	1,40			3,00 2,85
25 n-Propionsäure-iso-amyl-	2,73	2,65	1,00	0,98						1,18	1,15	1,00	1,10	2,50 2,40
26 iso-Propionsäure-äthyl-			0,29	0,29										
27 n-Buttersäure										6,30	6,38			
28 n-Buttersäure-äthyl-	0,75	0,74			0,54	0,54	0,48	0,48		0,58	0,58	0,52	0,53	1,00 0,97
29 n-Buttersäure-iso-propyl-	0,93	0,92					0,53	0,52		0,60	0,60	0,58	0,57	1,25 1,30
30 n-Buttersäure-n-propyl-										0,82	0,84	0,84	0,81	
31 n-Buttersäure-n-butyl-					1,00	1,05				1,30	1,30	1,22	1,23	2,50 2,52
32 n-Buttersäure-iso-amyl-	5,10	5,18	1,35	1,34	1,33	1,34	1,24	1,24		1,59	1,60	1,59	1,59	3,37 3,38
33 iso-Buttersäure-äthyl-	0,48	0,49			0,38	0,40								
34 n-Valeriansäure										10,90	11,00			
35 n-Valeriansäure-äthyl-	1,79	1,79			0,86	0,88	0,87	0,87		0,88	0,87	0,95	0,95	1,82 1,75
36 n-Valeriansäure-hexyl-										5,05	5,00			11,00 10,80
37 iso-Valeriansäure-äthyl-	1,47	1,48	0,60	0,57	0,64	0,62	0,70	0,70		0,60	0,63	0,84	0,84	1,50 1,50
38 Capronsäure										18,50	18,60			
39 Capronsäure-äthyl-	3,40	3,40			1,16	1,00	1,05	1,00		1,05	1,32	1,33	1,12	2,10 2,05
40 Capronsäure-iso-butyl-										3,05	3,00			6,00 5,75
41 Capronsäure-iso-amyl-										4,30	4,25	4,03	3,80	8,00 8,20
42 Capronsäure-n-hexyl-										8,15	8,00			15,10 15,60
43 Önanthsäure										31,50	31,40			
44 Önanthsäure-äthyl-					1,73	1,73	1,61	1,65		2,18	2,15	2,06	2,09	3,85 3,90
45 Önanthsäure-hexyl-										15,40	15,00			24,60 25,00
46 Caprylsäure										53,20	53,90			
47 Caprylsäure-methyl-										3,33	3,31			
48 Caprylsäure-äthyl-					2,58	2,58	2,67	2,64		3,40	3,60	3,51	3,49	6,00 6,02
49 Caprylsäure-n-propyl-										5,55	5,50			
50 Caprylsäure-iso-butyl-										8,15	7,80			12,40 13,20
51 Caprylsäure-iso-amyl-										10,80	11,00	9,32	9,10	19,25 20,00
52 Caprylsäure-n-hexyl-										20,10	20,00			38,70 37,50
53 Pelargonsäure										89,50	90,90			
54 Pelargonsäure-äthyl-					3,87	3,84	4,11	4,16		5,55	5,56	5,68	5,64	9,55 9,60
55 Caprinsäure										14,80	15,20			
56 Caprinsäure-methyl-										7,37	7,38			
57 Caprinsäure-äthyl-					5,94	5,92	6,85	6,85		9,20	9,33	9,32	9,25	15,12 15,13
58 Caprinsäure-iso-butyl-										19,00	19,00			30,50 31,00
59 Caprinsäure-iso-amyl-										28,60	29,00			48,70 48,00
60 Undecansäure-äthyl-					8,82	8,80	11,10	10,10		15,50	15,80	14,60	14,20	22,50 22,50
61 Dodecansäure-äthyl-					13,50	13,60	16,70	16,10		23,80	23,70	22,50	22,40	35,00 35,50
62 Dodecansäure-iso-amyl-										74,50	76,00			122,00 110,00
63 Tetradecansäure-äthyl-							42,50	43,20		61,50	61,10			81,90 80,60
64 Pentadecansäure-äthyl-										112,40	113,70			133,00 132,00
65 Palmitinsäure-äthyl-										158,00	160,00			220,00 234,00
66 Anthranilsäure-methyl-										88,80	89,30			18,20 17,90
67 Benzoesäure-äthyl-										9,20	9,04			
68 Zimtsäure-äthyl-							68,15	67,80		67,30	64,90			28,70 28,9
69 Salicylsäure-äthyl-										17,40	17,70			14,00 13,60
70 Milchsäure-äthyl-										2,28	2,25			
71 Bernsteinsäure-di-äthyl-										19,00	18,80			

	TS 1		TS 2		TS 3		TS 4		TS 5		TS 6		TS 7	
	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T
<b>Ketone</b>														
1 Aceton	0,15	0,15	0,21	0,21	0,31	0,32	0,30	0,31	0,25	0,25			0,40	0,39
2 Butanon-(2)			0,33	0,33					0,32	0,31				
3 Pentanon-(2)			0,45	0,46					0,45	0,45				
4 Hexanon-(2)			0,85	0,85					0,70	0,70				
5 Heptanon-(2)			1,36	1,39					1,18	1,13				
6 Octanon-(2)			2,30	2,29					1,70	1,72				
7 Nonanon-(2)			3,73	3,70					2,59	2,65				
8 Decanon-(2)			5,80	6,10					4,32	4,25				
9 Diacetyl			0,50	0,52	0,38	0,37	0,48	0,50	0,32	0,30			0,55	0,55
10 3-Hydroxy-butanon-(2)									1,61	1,64				
11 1-Hydroxy-propanon-(2)			0,50	0,51										
12 Undecanon-(2)			9,20	9,90					7,35	7,54				
<b>Terpene</b>														
1 Linalool									5,26	5,21	1,45	1,45		
2 $\alpha$ -Ionon											22,45	22,60	18,25	17,50
3 $\beta$ -Ionon									31,80	32,20				
4 Citral							11,10	11,15					11,25	11,10
5 Limonen									18,50	18,60				
6 Geraniol									17,40	17,10	1,22	1,20	3,85	3,88

Relative Totvolumina der Trennsäulen TS 1-7 bezogen auf 3-Methyl-butanol-(1) mit  $V_R^{rel} = 1,00$

TS	1	2	3	4	5	6	7
	0,06	0,10	0,19	0,20	0,17	0,10	0,27

Basis der Bruttoretentionszeit und des Bruttoretentionsvolumens brauchbar, wenngleich die Abweichungen von den exakten analytischen Werten immer noch so groß sind, wie sich das Totvolumen vom Nettoretentionsvolumen unterscheidet. Der Grund, warum dann trotzdem die Näherungswerte angegeben werden, liegt in der Schwierigkeit, mit der man das wirkliche Totvolumen gepackter Säulen messen kann. Um die Näherungswerte für Vergleichszwecke auf exakte Werte umrechnen zu können, wird in den Tabellen das Totvolumen der verwendeten Trennsäulen angegeben.

Nach James, Martin und Smith [11] werden bei einer graphischen Darstellung der Retentionsvolumina einer stationären Phase (Ordinate) gegen diejenigen einer andersartigen stationären Phase (Abszisse) für homologe Reihen durch den Nullpunkt gehende Geraden erhalten. Die Neigungen dieser Geraden sind für funktionelle Gruppen charakteristisch. Wählt man, wie von Pierotti und Mitarb [12] vorgeschlagen, eine logarithmische Auftragung, so zeigt das resultierende Diagramm eine Reihe von nahezu parallelen Geraden, die die Koordinaten schneiden. Die Koordinatenabschnitte sind für die funktionellen Gruppen charakteristisch. Die gefundenen Retentionswerte wurden auch auf die Gültigkeit der Funktion

$$(V_R^{rel})_I = c \cdot (V_R^{rel})_{II}$$

$(V_R^{rel})_I$  = relatives Retentionsvolumen auf TS I

$(V_R^{rel})_{II}$  = relatives Retentionsvolumen auf TS II

c = Konstante

überprüft. Wie aus Fig. 4 hervorgeht, ist auch hier eine Übereinstimmung vorhanden (logarithmische Darstellung).

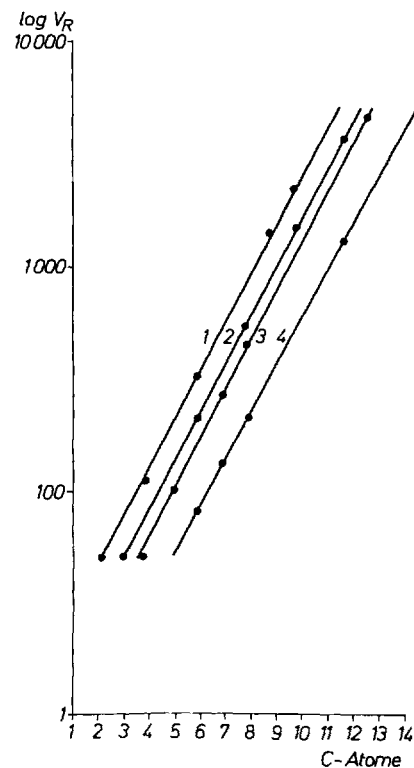


Fig. 2

- The  $\log V_R$ -C-number relationship of alcohols and esters with column 6 (cf table 1)  
1 = n-alcohols, 2 = acid ethyl ester, 3 = n-alcohols-(2), 4 = n-butyric acid ester
- Die  $\log V_R$ -C-Zahl-Beziehung von Alkoholen und Estern bei Trennsäule 6 (vgl. Tab. 1).  
1 = n-Alkohole, 2 = Säureäthylester, 3 = n-Alkohole-(2), 4 = n-Buttersäureester
- Relation  $\lg V_R$ -nombre d'atomes C pour alcools et esters avec colonne de séparation 6 (voir Table 1)  
1 = n-alcools, 2 = ester éthylique d'acide, 3 = n-alcools-(2), 4 = n-butyrate.

Die Identifizierung kann zusätzlich mit chemischen oder physikalischen Methoden vorgenommen werden. Bezüglich der Ausscheidungsanalyse wird auf [13] und die nachstehende Arbeit [14] verwiesen. Die mit 7 verschiedenen Trennsäulen bestimmten relativen Retentionsvolumina  $V_R^{\text{rel}}$  einiger in Traubenmosten, Weinen und Gärversuchen gefundenen flüchtigen Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengestellt worden.

## Diskussion der Ergebnisse

Die in Tab. 2 aufgeführten 140 Verbindungen sind größtenteils durch mehrfache Retentionswerte und durch die in den Fig. 2-4 dargestellten Retentionsbeziehungen gesichert. Neuere Untersuchungen mit Kapillarsäulen weisen darauf hin, daß die mit den verwendeten analytischen Trennsäulen gefundenen Inhaltsstoffe von Traubenmosten und Weinen, die im Chromatogramm jeweils als Peak erscheinen, im relativen Überschuß gegenüber weiteren

Komponenten vorhanden sind, welche nur in sehr kleinen Mengen vorliegen und im Peakuntergrund verschwinden. Es ist das Ziel weiterer Arbeiten, auch diese Verbindungen abzutrennen und aufzuklären, womit die Zahl der Aromastoffe in Weinen und Traubenmosten auf mehrere hundert ansteigen dürfte.

Eine möglichst weitgehende Bestandsaufnahme der Aromastoffe ist Voraussetzung für die Untersuchung ihrer Biogenese und Aromavorläufer (Precursor). In einigen Fällen konnten wir Biogenesewege aufzeigen [1, 2]. Hierzu ist die quantitative Bestimmung gewisser Komponenten, bzw. eine vergleichende quantitative Gegenüberstellung erforderlich [1, 2]. Durch Verwendung weitgehend konstanter gas-chromatographischer Arbeitsbedingungen und empfindlicher Detektoren (FID) ist es gelungen, z.B. Acetaldehyd, Essigsäure-äthylester, Methanol, Äthanol,

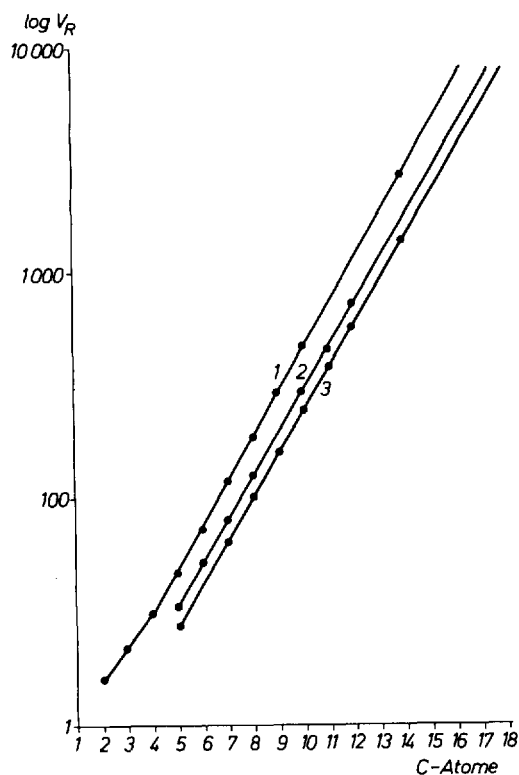


Fig. 3

- The  $\log V_R$ -C-number relationship of alcohols, aldehydes and esters with column 7 (of table 1)  
1 = n-alcohols, 2 = n-aldehyde, 3 = acid ethyl ester
- Die  $\log V_R$ -C-Zahl-Beziehung von Alkoholen, Aldehyden und Estern bei Trennsäule 7 (vgl. Tab. 1)  
1 = n-Alkohole, 2 = n-Aldehyde, 3 = Säureäthylester
- Relation  $\lg V_R$ -nombre d'atomes C pour alcools, aldéhydes et esters avec colonne de séparation 7 (voir table ou 1)  
1 = n-alcools, 2 = n-aldéhydes, 3 = ester éthylique d'acide

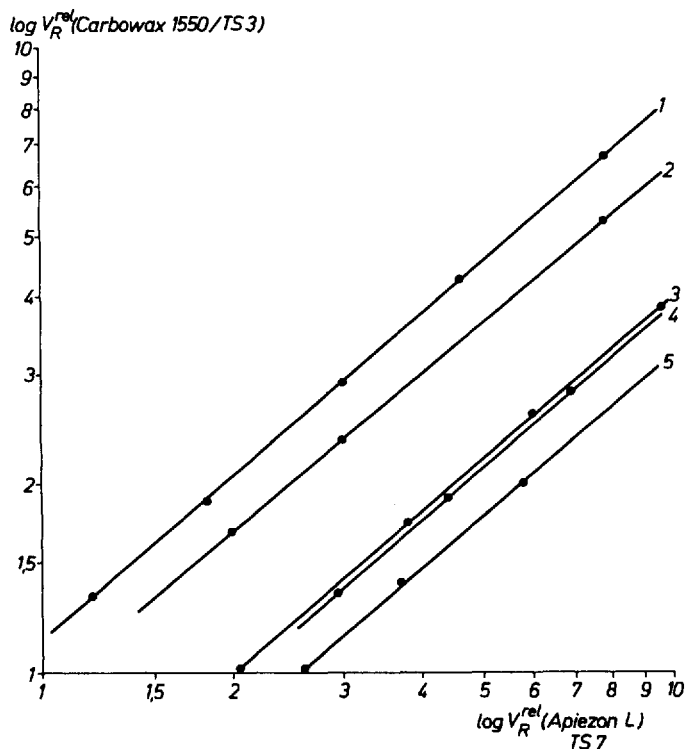


Fig. 4

- Relative retention volume of TS 3 (Carbowax 1550) against the relative retention volume of TS 7 (Apiezon L) (logarithmic)  
1 = n-alcohols-(1), 2 = n-alcohols-(2), 3 = acid ethyl ester, 4 = acetic acid-n-ester, 5 = n-butyric acid ester
- Relative Retentionsvolumina von TS 3 (Carbowax 1550) gegen die relativen Retentionsvolumina von TS 7 (Apiezon L) aufgetragen (logarithmisch)  
1 = n-Alkohole-(1), 2 = n-Alkohole-(2), 3 = Säureäthylester, 4 = Essigsäure-n-ester, 5 = n-Buttersäureester
- Volumes de rétention relatifs de colonne 3 (Carbowax 1550) portés contre les volumes de rétention relatifs de colonne 7 (Apiezon L) (échelle logarithmique)  
1 = n-alcools-(1), 2 = n-alcools-(2), 3 = ester éthylique d'acide, 3 = n-acétate, 5 = n-butyrate

Propanol-(1), Butanol-(2), 2-Methyl-propanol-(1) (iso-Butanol), Gärungsamylalkohol (2-Methyl-butanol-(1) + 3-Methyl-butanol-(1)), Pentanol-(1) (n-Amylalkohol), Hexanol-(1) oder Essigsäure quantitativ durch Direktinjektion in Weinen zu bestimmen, wie wir dies zur Charakterisierung von Branntweinen beschrieben haben [15].

Viele der in Traubenmosten und Weinen gefundenen Aromastoffe sind als Geruchs- und Geschmacksstoffe allgemein bekannt geworden. Zahlreiche der von *Karrer* [16] in seiner Monographie beschriebenen, mehr als 2500 Pflanzenstoffe sind Aromastoffe.

Butanole sind in ätherischen Ölen wie Kamillen- und Lavendelöl gefunden worden [16], iso-Amylalkohol frei und verestert in ätherischen Ölen von Eucalyptus, Pfefferminz, Lavendel, Geranium sowie in Säften aus Himbeeren; Hexanol frei und verestert in zahlreichen ätherischen Ölen (Teeblätter, Geranium, Lavendel) [16]. Die in Tab. 3 angegebenen Alkohole von Heptanol bis Undecanol in Nelkenöl, Pomeranzenöl, Mandelblütenöl frei und als Ester [16]. Bedeutungsvoll als Duftstoff ist der  $\beta$ -Phenyläthylalkohol. Er ist wesentlicher Bestandteil

des Rosenöls und wurde frei bzw. als Ester im Orangenblüten-, Narzissenblüten-, Geranium-, Teeblätter-, Hyazinthenblüten- und Lilienblütenöl nachgewiesen. Ferner im ätherischen Öl der Aleppo-Kiefernadeln sowie im Himbeersaft [16]. Von den in Tab. 3 aufgeführten Aldehyden und Ketonen sind die meisten als Bestandteile zahlreicher Blatt-, Frucht- und Blütenöle vorgefunden worden. Von den angegebenen Estern ist bekannt, daß sie als „Fruchteter“ im Pflanzenreich weit verbreitet sind und schon in sehr geringen Mengen einen Aromaeindruck hervorrufen. Hervorzuheben ist der Anthranilsäuremethylester, der Bestandteil vieler ätherischer Öle aus Orangenblüten, Jasminblüten, Bergamotteblättern, Pomeranzen- und Zitronenschalen und Narzissen ist sowie Zimtsäureester, der in Harzen und Balsamen sowie in ätherischen Ölen vorkommt [16].

Um einen Überblick über flüchtige Aromastoffe zu geben, sind 181 bisher in Traubenmosten und Weinen gefundene Komponenten in Tab. 3 zusammengestellt worden. Eine Unterscheidung zwischen 67 Most- und 121 Weinhaltstoffen haben wir 1966 vorgenommen, soweit diese bis dahin bekannt waren [1].

**Tabelle 3**  
In Traubenmosten und Weinen gefundene Aromastoffe \*

Aromastoffe	Literaturzitate
1 Methanol	18, 19, 20, 26, 32, 45, 46, 54, 60, 61, 65, 73
2 Äthanol	17, 18, 19, 20, 21, 26, 28, 32, 35, 36, 37, 39, 42, 45, 46, 51, 52, 54, 55, 58, 60, 61, 64, 65, 71, 73, 74, 76, 77
3 Propanol-(1)	21, 32, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 45, 46, 47, 51, 52, 53, 54, 55, 58, 61, 64, 69, 71, 73, 74, 75, 76
4 Propanol-(2)	21, 28, 32, 35, 36, 37, 38, 42, 45, 46, 55, 61, 64, 69, 71, 77
5 Butanol-(1)	19, 20, 21, 35, 38, 39, 40, 42, 46, 47, 51, 53, 54, 55, 58, 64, 65, 67, 69, 71, 73, 75, 76, 77
6 Butanol-(2)	36, 37, 38, 45, 46, 47, 61, 69
7 2-Methyl-propanol-(1)	19, 21, 28, 32, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 45, 46, 47, 51, 52, 53, 54, 55, 58, 64, 69, 71, 73, 74, 75, 76, 77
8 2-Methyl-propanol-(2)	46
9 Pentanol-(1)	38, 42, 46, 47, 54, 58, 73, 77
10 2-Methyl-butanol-(1)	21, 36, 37, 38, 40, 41, 45, 46, 47, 53, 54, 55, 58, 64, 67, 69, 71, 73, 74, 76, 77, 78
11 3-Methyl-butanol-(1)	19, 20, 21, 28, 32, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 45, 46, 47, 51, 52, 53, 54, 55, 58, 61, 64, 65, 67, 69, 71, 73, 74, 75, 76, 77, 78
12 3-Methyl-butanol-(2)	36, 37, 38, 45, 46
13 2-Methyl-buten-(2)-01-(1)	64
14 Pentanol-(2)	46
15 Pentanol-(3)	46
16 Hexanol-(1)	19, 20, 21, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 46, 51, 52, 53, 55, 58, 65, 67, 68, 69, 71, 73, 74
17 Hexanol-(2)	46
18 3-Methyl-pentanol-(1)	74
19 4-Methyl-pentanol-(1)	74
20 cis-Hexen-(3)-01-(1)	20, 51, 65, 67, 68, 75
21 trans-Hexen-(3)-01-(1)	68, 73
22 Heptanol-(1)	32, 51, 68, 73, 75
23 Heptanol-(2)	68
24 Octanol-(1)	51, 68, 71, 73, 75
25 Octanol-(2)	55
26 iso-Octanol	51, 75
27 Nonanol-(1)	68
28 Nonanol-(2)	32
29 Decanol-(1)	51, 73, 75
30 Benzylalkohol	51, 73, 75



Aromastoffe	Literaturzitate
31 $\beta$ -Phenyläthylalkohol	19, 21, 41, 51, 52, 53, 69, 73, 74, 75, 76, 77
32 Tryptophol	77
33 Tyrosol	77
34 1-Butandiol-(2,3)	74
35 meso-Butandiol-(2,3)	74
36 Formaldehyd	31
37 Acetaldehyd	17, 18, 19, 20, 25, 26, 31, 41, 42, 44, 50, 60, 61, 65, 66, 71, 74, 77
38 Propionaldehyd	25, 31, 44, 61, 66, 77
39 Butanal-(1)	61
40 2-Methyl-propanal-(1)	19, 25, 28, 44, 50, 61, 66, 71, 77
41 Pentanal-(1)	61
42 3-Methyl-butanal-(1)	25, 28, 44, 49, 50, 61, 66, 68, 77
43 Hexanal-(1)	19, 20, 25, 28, 50, 65, 67, 68, 76, 77
44 cis-Hexen-(2)-a1-(1)	17, 19, 20, 21, 58, 63, 65, 67, 68
45 trans-Hexen-(2)-a1-(1)	68, 73
46 Heptanal-(1)	50
47 Nonanal-(1)	68
48 Acrolein	61, 62, 63
49 Crotonal	61
50 Benzaldehyd	31, 63, 68
51 Zimtaldehyd	28, 31
52 Furfurol	31, 50, 66, 71
53 Vanillin	31
54 Limonen	22, 68
55 Nerol	68
56 $\alpha$ -Terpineol	22, 32, 63, 68
57 $\alpha$ -Terpinen-(4)-ol	63
58 Linalool	22, 63, 67, 68, 73, 74
59 Citronellol	68
60 Geraniol	22, 68
61 Aceton	18, 26, 28, 31, 42, 60, 68
62 Butanon-(2) (Methyl-äthylketon)	19, 20, 31, 61, 65
63 Pentanon-(2)	20, 61, 65, 68
64 Heptanon-(2)	68
65 Heptanon-(3)	61, 68
66 Nonanon-(2)	68
67 Diacetyl	19, 61
68 Acetoin	31, 33, 55, 61
69 Acetopheon	61
70 Butyrolacton	41, 51, 52, 53, 71, 74, 75
71 Diäthylacetal	74
72 Ameisensäure	23, 29, 32, 34, 43, 48, 58, 71, 72
73 Ameisensäure-äthylester	21, 23, 24, 27, 28, 55, 58, 61, 77
74 Ameisensäure-benzylester	61
75 Essigsäure	17, 18, 20, 23, 26, 29, 32, 34, 40, 43, 48, 49, 58, 60, 71, 72, 73
76 Essigsäure-methylester	18, 20, 21, 28, 54, 58, 60, 61, 65
77 Essigsäure-äthylester	18, 19, 20, 21, 23, 24, 26, 27, 28, 38, 41, 42, 49, 51, 52, 53, 55, 58, 60, 64, 71, 73, 74, 75, 76, 77
78 Essigsäure-n-propylester	21, 58, 64, 74
79 Essigsäure-iso-propylester	64
80 Essigsäure-n-butylester	42, 54, 58
81 Essigsäure-iso-butylester	38, 44, 53, 71, 74, 77
82 Essigsäure-n-amylester	21, 58, 61
83 Essigsäure-iso-amylester	21, 29, 38, 41, 42, 53, 54, 58, 61, 71, 73, 74, 76, 77
84 Essigsäure-akt.-amylester	21, 41, 74
85 Essigsäure-n-hexylester	21, 40, 41, 51, 53, 55, 58, 67, 71, 74, 75
86 Essigsäure- $\beta$ -phenyläthylester	40, 41, 51, 53, 74, 75
87 2,3-1-Butandiolmonoacetat	74
88 1,3-Propandiolmonoacetat	74
89 Propionsäure	23, 29, 32, 34, 43, 48, 49, 58, 71, 72, 73
90 Propionsäure-äthylester	21, 23, 27, 28, 38, 58, 61, 64
91 Propionsäure-n-propylester	42, 58
92 Propionsäure-iso-butylester	21, 42
93 Propionsäure-n-amylester	21, 58
94 n-Buttersäure	17, 20, 24, 26, 32, 40, 43, 48, 53, 58, 71, 72, 73
95 n-Buttersäure-äthylester	20, 23, 24, 27, 55, 61, 64
96 n-Buttersäure-iso-amylester	21, 29, 42, 58
97 Buttersäure- $\beta$ -phenyläthylester	61

Aromastoffe	Literaturzitate	
98	3-Hydroxy-buttersäure-äthylester	74
99	iso-Buttersäure	32, 40, 43, 48, 53, 71, 72, 73
100	iso-Buttersäure-äthylester	41
101	iso-Buttersäure-iso-butylester	41, 58, 61
102	iso-Buttersäure-hexylester	71
103	n-Valeriansäure	24, 29, 34, 43, 49, 53, 58, 71, 73
104	n-Valeriansäure-äthylester	20, 21, 24, 27, 28, 58
105	Valeriansäure-hexylester	58
106	iso-Valeriansäure	32, 40, 43, 48, 53, 58, 72, 73
107	iso-Valeriansäure-äthylester	23, 58
108	iso-Valeriansäure-iso-amylester	41
109	iso-Valeriansäure-akt.-amylester	41
110	2-Methyl-buttersäure	72, 73
111	Capronsäure	17, 24, 26, 32, 34, 40, 43, 48, 53, 58, 71, 72, 73
112	Capronsäure-äthylester	19, 20, 21, 23, 27, 28, 38, 40, 41, 42, 51, 53, 55, 64, 65, 71, 74, 75, 76, 77
113	Capronsäure-iso-butylester	21, 41, 58, 71
114	Capronsäure-n-amylester	55
115	Capronsäure-akt.-amylester	40, 41
116	Capronsäure-iso-amylester	29, 40, 41, 53, 71, 76
117	Capronsäure-n-hexylester	71
118	Capronsäure- $\beta$ -phenyläthylester	41, 53
119	iso-Capronsäure	73
120	2-Hydroxy-iso-capronsäure	72
121	2-Hydroxy-iso-capronsäure-äthylester	74
122	Hexen-(2)-säure	73
123	Önanthsäure	32, 34, 40, 43, 53, 58, 71, 73
124	Önanthsäure-äthylester	21, 27, 28, 38, 40, 55, 76, 77
125	Önanthsäure-hexylester	21
126	Caprylsäure	32, 34, 40, 43, 48, 53, 58, 71, 72, 73
127	Caprylsäure-methylester	28
128	Caprylsäure-äthylester	19, 20, 21, 27, 28, 38, 40, 41, 42, 51, 53, 71, 74, 75, 76, 77
129	Caprylsäure-n-propylester	40
130	Caprylsäure-iso-butylester	40
131	Caprylsäure-iso-amylester	21, 29, 40, 41, 53, 71, 76
132	Caprylsäure-akt.-amylester	40, 41
133	Caprylsäure-hexylester	21, 53
134	Pelargonsäure	32, 34, 40, 53, 71, 72, 73
135	Pelargonsäure-äthylester	27, 28, 40, 51, 58, 75, 77
136	Caprinsäure	24, 32, 34, 40, 48, 53, 58, 72, 73
137	Caprinsäure-methylester	28
138	Caprinsäure-äthylester	19, 20, 21, 23, 24, 27, 28, 38, 40, 51, 53, 58, 71, 74, 75, 76, 77
139	Caprinsäure-iso-butylester	40
140	Caprinsäure-iso-amylester	29, 40, 76, 77
141	Caprinsäure-akt.-amylester	40
142	Decen-9-säure	72
143	Undecylsäure-äthylester	73, 76
144	Laurinsäure	30, 32, 53, 72, 73
145	Laurinsäure-äthylester	19, 20, 28, 38, 40, 76, 77
146	Laurinsäure-iso-amylester	40
147	Laurinsäure-akt.-amylester	40
148	Myristinsäure	32
149	Myristinsäure-äthylester	28, 38, 40, 77
150	Myristinsäure-iso-amylester	40
151	Myristinsäure-akt.-amylester	40
152	Pentadecansäure-äthylester	40
153	Palmitinsäure-äthylester	38, 40, 76, 77
154	Stearinsäure-äthylester	76, 77
155	Linolsäure-äthylester	76
156	Benzoesäure-äthylester	23, 24, 63
157	Salicylsäure-äthylester	23, 24, 28
158	Zimtsäure-äthylester	23, 24, 27, 28
159	Anthranilsäure-methylester	18, 23, 26, 60, 79, 80
160	Anthranilsäure-äthylester	62
161	Phthalsäure-dimethylester	74
162	Phthalsäure-diäthylester	74
163	Phthalsäure-n-butylester	17
164	Milchsäure-äthylester	41, 51, 52, 53, 55, 71, 72, 74, 75, 76

Arqumastoffe	Literaturzitate
165 Milchsäure-iso-butylester	75
166 Milchsäure-iso-amylester	52, 53, 71, 75
167 Bernsteinsäure-diäthylester	41, 51, 52, 53, 55, 71, 72, 73, 74, 75
168 Äpfelsäure-diäthylester	41, 72, 74
169 N-iso-amylacetamid	70
170 N-2-Phenyläthylacetamid	70
171 3-Indolylessigsäure	56
172 3-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-indol	56
173 $\beta$ -(3-Indolyl)-acrylsäure	56
174 5-Methoxy-indol-2-carbonsäure	56
175 3-Methyl-pentan	63
176 Cyclohexan	63
177 Methyl-cyclopentan	63
178 Toluol	63, 68
179 o-Äthyl-toluol	63, 68
180 o- und p-Xylol	63, 68
181 Trimethylbenzol	63, 68

\* Bei einigen Substanzen der Literatur konnte die genaue Bezeichnung gem. Nomenklatur nicht ermittelt werden; hier wurde die Originalbezeichnung beibehalten.

## Literatur

- [1] Drawert, F. und Rapp, A., Vitis, Ber. Rebenforsch. 5, 351 (1966).
- [2] Drawert, F., Rapp, A. und Ullemeyer, H., Vitis, Ber. Rebenforsch. 6, 177 (1967).
- [3] Drawert, F. und Rapp, A., Chemiker-Ztg./Chem.Apparatur 88, 267 (1964).
- [4] Oster, H., Erdöl und Kohle 15, 366 (1962).
- [5] Oster, H., Siemens-Zeitschr. 37, 481 (1963).
- [6] Vgl. Dissertation Rapp, A., „Über Inhaltsstoffe von Traubenmosten und Weinen unter besonderer Berücksichtigung der flüchtigen Verbindungen und des stofflichen Geschehens während der Hefegärung“ Universität Mainz 1965.
- [7] Vgl. Ambrose, D., James, A. T., Keulemans, A. I. M., Kováts, E., Röck, H., Ranit, C. und Stross, F. H. in Scott, R. P. W.: Gas Chromatography 1960. Butterworth, London 1960, S. 423.
- [8] Bayer, E., Gas-Chromatographie, 2. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg 1962.
- [9] Kaiser, R., Gas-Chromatographie Bd. I-IV, Bibliographisches Institut, Mannheim 1960, 1961, 1962, 1965.
- [10] James, A. T. und Martin, A. J. P., Biochem. J. 50, 679 (1952).
- [11] James, A. T. und Martin, A. J. P. und Smith, G. H., Biochem. J. 52, 238 (1952).
- [12] Pierotti, G. H., Deal, C. H., Derr, E. L. und Porter, P. E., J. Amer. chem. Soc. 78, 2989 (1956).
- [13] Drawert, F., Heiman, W., Emberger, R. und Tressl, R., Liebigs Ann. Chem. 694, 200 (1966).
- [14] Drawert, F., Heiman, W., Emberger, R. und Tressl, R., Chromatographia ... (nachstehend).
- [15] Drawert, F., Heiman, W. und Tsantalis, G., Z. analyt. Chem. 228, 170 (1967).
- [16] Karrer, W., Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe. Birkhäuser-Verlag, Basel 1958.
- [17] Haagen-Smit, A. J., Hirosova, F. N. und Wang, T. H., Food Res. 14, 472 (1949).
- [18] Holley, R. W., Stoyla, B. und Holley, A. D., Food Res. 20, 326 (1955).
- [19] Kepner, R. E. und Webb, A. D., Amer. J. Enol. Viticult. 7, 8 (1956).
- [20] Webb, A. D. und Kepner, R. E., Food Res. 22, 384 (1957).
- [21] Chandhary, S. S., Kepner, R. E. und Webb, A. D., Amer. J. Enol. Viticult. 15, 190 (1964).
- [22] Cordonnier, R., Ann. Inst. nat. Rech. agronom., Ser. E., Ann. Technol. Agr. 5, 75 (1956).
- [23] Bayer, E. und Reuther, K.-H., Angew. Chem. 68, 698 (1956).
- [24] Bayer, E., Vitis, Ber. Rebenforsch. 1, 34 (1957).
- [25] Bayer, E., Vitis, Ber. Rebenforsch. 1, 93 (1957).
- [26] Roger, N. F. und Turkot, K. A., Food Technol. 19, 69 (1965).
- [27] Bayer, E. und Bässler, L., Z. analyt. Chem. 181, 418 (1962).
- [28] Mecke, R., Schindler, R. und de Vries, M., Wein-Wissenschaft 15, 183 (1960).
- [29] Büttner, G. und Miermeister, A., Z. Lebensmittel-Unters. und -Forsch. 62, 317 (1931).
- [30] Gossfeld, J. und Miermeister, A., Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. 56, 167 (1928).
- [31] Hennig, K. und Villforth, F., Vorratspflege und Lebensmittel-forsch. 5, 181 (1942).
- [32] Hennig, K. und Villforth, F., Vorratspflege und Lebensmittel-forsch. 5, 313 (1942).
- [33] Cassas-Lucas, J. F., Investigación Técnica 8, Nr. II (1954).
- [34] Frey, A. und Wegner, D., Z. Lebensmittel-Unters. und -Forschung 104, 127 (1956).
- [35] Frey, A. und Wegner, D., Z. Lebensmittel-Unters. und -Forsch. 105, 98 (1957).
- [36] Baraud, J. und Genevois, L., C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 247, 2479 (1958).
- [37] Genevois, L. und Baraud, J., Ind. agric. aliment. 76, 837 (1959).
- [38] Baraud, J., Bull. Soc. chim. France 1961, 1874.
- [39] Bouthiler, R. J. und Lowrey, W., J. Assoc. off. agric. Chemists 42, 634 (1959).
- [40] Kepner, R. E. und Webb, A. D., Amer. J. Enol. Viticult. 12, 159 (1962).
- [41] Webb, A. D. und Kepner, R. E., Amer. J. Enol. Viticult. 13, 1 (1962).
- [42] Matthews, J. S., Sugisawa, H. und McGregor, D. R., J. Food Sci. 27, 355 (1962).
- [43] Matthews, J. S., Sugisawa, H. und McGregor, D. R., J. Food Sci. 28, 435 (1962).

- [44] *Ronkainen, P., Salo, T. und Suomalainen, H.*, Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. **117**, 281 (1963).
- [45] *Tarantola, C. und Usseglio, L.*, Tomasset, Ind. agric. aliment. **77**, 657 (1960).
- [46] *Usseglio Tomasset, L.*, Riv. Viticult. Enol. **17**, 497 (1964).
- [47] *Pffenninger, H.*, Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. **120**, 117 (1963).
- [48] *Pisarnitzkij, A. F.*, Winod i Winograd **7**, 23 (1964).
- [49] *Bayer, E.*, Vitis, Ber. Rebenforsch. **1**, 298 (1958).
- [50] *Suomalainen, H. und Ronkainen, P.*, Teknillisen Kemian Aikakauslehti (finnisch) **20**, 413 (1963).
- [51] *Prillinger, F., Howatitsch, H. und Madner, A.*, Mitt. Klosterneuburg **17**, 271 (1967).
- [52] *Webb, A. D., Ribéreau-Gayon, P. und Boidron, J. N.*, Acad. Agr. France **49**, 115 (1963).
- [53] *Webb, A. D., Ribéreau-Gayon, P. und Boidron, J. N.*, Bull. Soc. chim. France **1964**, 1415.
- [54] *Prillinger, F. und Horwatitsch, H.*, Mitt. Klosterneuburg **15**, 72 (1965).
- [55] *Lemperle, E. und Mecke, R.*, Z. analyt. Chem. **212**, 18 (1965).
- [56] *Mayer, K. und Pause, G.*, Mitt. Geb. Lebensmittelunters. und Hyg. **57**, 147 (1966).
- [57] *Kevei, E. und Spanyol, P.*, Industr. aliment. agric. **82**, 1157 (1965).
- [58] *Chandhary, S. S., Kepner, R. E. und Webb, A. D.*, Amer. J. Enol. Viticult. **15**, 190 (1964).
- [59] *Stern, D. J., Lee, A., McFadden, W. H. und Stevens, K. L.*, J. agric. Food Chem. **15**, 1100 (1967).
- [60] *Holley, R. W., Stoyla, B. und Holley, A. D.*, Food Res. **20**, 326 (1955).
- [61] *Neudoerffer, T. S., Sandler, S., Zubeckis, E. und Smith, M. D.*, J. agric. Food Chem. **13**, 584 (1964).
- [62] *Power, F. B. und Chesnut, V. K.*, J. Amer. chem. Soc. **43**, 1741 (1921).
- [63] *Stevens, K. L., Bomben, J., Lee, A. und McFadden, W. H.*, J. agric. Food Chem. **14**, 249 (1966).
- [64] *Stevens, K. L., McFadden, W. H. und Teranishi, R.*, J. Food Sci. **30**, 1006 (1965).
- [65] *Webb, A. D. und Kepner, R. E.*, Food Res. **22**, 384 (1957).
- [66] *Almashi, K. K.*, Winod i Winograd **3**, 7 (1965).
- [67] *Webb, A. D., Kepner, R. E. und Maggiore, L.*, Amer. J. Enol. Viticult. **17**, 247 (1966).
- [68] *Stevens, K. L., Bomben, J. und McFadden, W. H.*, J. agric. Food Chem. **15**, 378 (1967).
- [69] *Ikeda, R. M., Webb, A. D. und Kepner, R. E.*, J. agric. Food Chem. **4**, 355 (1956).
- [70] *Webb, A. D., Kepner, R. E. und Galetto, W. G.*, Amer. J. Enol. Viticult. **17**, 1 (1966).
- [71] *Webb, A. D., Kepner, R. E. und Galetto, W. G.*, Amer. J. Enol. Viticult. **15**, 1 (1964).
- [72] *Van Wyk, C. J., Kepner, R. E. und Webb, A. D.*, J. Food Sci. **32**, 664 (1967).
- [73] *Van Wyk, C. J., Webb, A. D. und Kepner, R. E.*, J. Food Sci. **32**, 660 (1967).
- [74] *Van Wyk, C. J., Kepner, R. E. und Webb, A. D.*, J. Food Sci. **32**, 669 (1967).
- [75] *Prillinger, F. und Madner, A.*, Mitt. Klosterneuburg **18**, 1 (1968).
- [76] *Prillinger, F. und Horwatitsch, H.*, Mitt. Klosterneuburg **15**, 115 (1965).
- [77] *Suomalainen, H.*, Branntweinwirtschaft **105**, 1 (1965).
- [78] *André, L.*, Ann. Technol. Agric. **15**, 159 (1966).
- [79] *Power, F. B. und Chesnut, V. K.*, J. Amer. chem. Soc. **44**, 2988 (1922).
- [80] *Sale, J. W. und Wilson, J. B.*, J. agric. Res. **33**, 301 (1926).

Received: Aug. 27, 1968  
Accepted: Sept. 16, 1968