

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	1 (1910)
Heft:	6
Artikel:	Ueber den Nachweis von Saccharose in Wein nach S. Rothenfusser
Autor:	Schaffer, F. / Philippe, E.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-983232

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 27.01.2026

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

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

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE SANITAIRE FÉDÉRAL

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

BAND I

1910

HEFT 6

Ueber den Nachweis von Saccharose in Wein nach S. Rothenfusser.

Von Prof. Dr. F. SCHAFFER und Dr. E. PHILIPPE.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweizerischen Gesundheitsamtes.)

Im vorigen Jahre hat *S. Rothenfusser*¹⁾ ein Verfahren veröffentlicht zum Nachweis von Saccharose unter besonderer Berücksichtigung der Milch, welcher zuweilen Rohrzucker in Form von Zuckerkalk zum Zwecke des Verdeckens einer Fälschung oder der Vortäuschung einer bessern Qualität zugesetzt wird. Es handelt sich also zunächst darum, die Anwesenheit von Rohrzucker neben Milchzucker festzustellen. Dies geschieht in der Weise, dass man das Untersuchungsobjekt (Milch, Rahm etc.) nach bestimmter Vorschrift mit ammoniakalischem Bleiessig versetzt; hierdurch wird neben dem Fett und den Eiweiss-Stoffen auch der Milchzucker, den Gesetzen der Adsorption folgend, quantitativ entfernt, während der Rohrzucker unverändert in das Filtrat des bei dieser Operation entstehenden dicken Niederschlages übergeht und darin durch Erhitzen mit einer Eisessig und Salzsäure enthaltenden alkoholischen Diphenylaminlösung nachgewiesen wird.

In einer zweiten Arbeit²⁾ hat dann *Rothenfusser* sein Verfahren unter zweckentsprechender Abänderung der Einzelheiten auch auf die Untersuchung von Wein, Süsswein und Weissbier zu übertragen gesucht. Es erwies sich hier als vorteilhaft, die zur Fällung zu verwendende Lösung von ammoniakalischem Bleiessig mit einer solchen von Casein in verdünntem Ammoniak zu kombinieren. Ist auch diese letztere Arbeit von *Rothenfusser* nur als vorläufige Mitteilung zu betrachten und entbehrte der noch zu erwartenden theoretischen Begründungen, so erschienen die darin niedergelegten Beobachtungen und Schlussfolgerungen doch so bedeutungsvoll und

¹⁾ Ztschr. für Unt. d. Nahr.- u. Gen., 1909, 18, 135—155.

²⁾ Ztschr. für Unt. d. Nahr.- u. Gen., 1910, 18, 261—268.

für die Praxis der Weinbeurteilung so vielversprechend, dass diese Methode ohne Zweifel in zahlreichen Laboratorien aufgegriffen und nachgeprüft worden ist. Schien sie doch u. a. auch dem längst gesuchten Ziele entgegen zu führen, gallisierte und gezuckerte Weine als solche erkennen zu lassen.

So hat auch das Laboratorium des Schweizerischen Gesundheitsamtes nicht gezögert, sich mit der Nachprüfung dieser Methode zu befassen.¹⁾ Erwies sie sich als zuverlässig, so eröffnete sie eine erfreuliche Perspektive für die Zukunft der Lebensmittelkontrolle; und ihre Verwendung als Vorprüfungsmethode musste auch für solche Laboratorien und Anstalten empfehlenswert sein, die zur Vornahme eingehender Untersuchungen nicht eingerichtet sind. Schon *Rothenfusser* deutet in seinen Arbeiten darauf hin, dass die beim Erwärmen von Saccharose und Diphenylamin in salzaurem Medium auftretende Blaufärbung als Grundlage für ein kolorimetrisches Vergleichsverfahren benutzt werden könne. Auch wir haben einige Zeit hindurch Versuche nach dieser Richtung angestellt, in der Hoffnung, daraus etwa für die Grenzkontrolle einen Nutzen zu ziehen. Der blaue Diphenylaminfarbstoff lässt sich z. B. mit Chloroform, Amylalkohol oder Essigäther aus dem Reaktionsgemisch leicht aussieben und möglicherweise zur Herstellung von Vergleichstypen verwenden, deren Farbenintensität einem bekannten Gehalte an Saccharose entspricht. Die Versuche nach dieser Richtung haben wir dann aber eingestellt, sobald die Ueberzeugung gewonnen werden musste, dass das ganze Verfahren die daran geknüpften Erwartungen zurzeit nicht erfüllt und vermutlich auch niemals zu erfüllen in der Lage sein wird. Unsere nachstehend kurz angeführten Erfahrungen mit der Methode des Nachweises von Saccharose nach *Rothenfusser* dürften vielleicht manchen davon abhalten, eigene Versuche damit anzustellen.

Als nächstliegende Aufgabe musste es erscheinen, eine grössere Anzahl von Weinen, deren Echtheit als «gallisierte Weine» nach Möglichkeit verbürgt war, auf Saccharose zu prüfen. Da zur Erwerbung solcher Weine die ostschweizerischen Weinproduktionsgebiete am ehesten in Frage kamen, haben wir uns mit Herrn Kantonschemiker Prof. *Meister* in Schaffhausen in Verbindung gesetzt, dessen freundlichem Entgegenkommen wir eine Serie von 44 als gallisiert deklarierten Weinen aus verschiedenen Weinlagen des Kantons Schaffhausen verdanken. Ferner wurden auch einige reine Naturweine, deren genaue Analyse das bernische kantonale Laboratorium für die schweizerische Weinstatistik des Jahres 1909 ausgeführt hatte, nach *Rothenfusser* geprüft; endlich zogen wir auch eine Anzahl ausländischer Weine sowie zwei Kunstweine und die elf von uns bei Gelegenheit einer früheren Arbeit²⁾ hergestellten Verschnitte mit Thurgauer Rot- und Weissweinen der Jahrgänge 1908 und 1909 in den Kreis unserer Beobachtungen, alles in allem 74 Weine.

¹⁾ Vergleiche diese Mitteilungen, I, 5, 294.

²⁾ Diese Mitteilungen, I, 3, 133.

In jedem einzelnen Falle wurden 20 cm^3 des vorher neutralisierten Weines mit 10 cm^3 einer nach Vorschrift bereiteten 10 %igen Caseinlösung und 6 cm^3 der Ammoniak-Bleisigmischung vorbehandelt und von dem Filtrat des hierbei entstehenden Niederschlages je 3 cm^3 mit dem gleichen Volumen des Diphenylaminreagens 10 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt. Gleichzeitig wurden mit Lösungen reinster Saccharose verschiedener Konzentration Vergleichsversuche angestellt, welche ergaben, dass Rohrzucker in wässriger Lösung in einer Verdünnung von 1 : 20000 mit dem Diphenylaminreagens noch eine sehr deutlich wahrnehmende Blaufärbung liefert. Die Resultate der Weinprüfungen ergaben mehrfache Ueberraschung. Von den 44 Schaffhauser gallisierten Weinproben (34 rote und 10 weisse) gaben nur drei (Steiner Rotwein 1908 und 1909 sowie Hallauer Rotwein 1908) eine — und zwar sehr deutliche — Reaktion nach *Rothenfusser*, welche mit Sicherheit einen Schluss auf die Anwesenheit von Rohrzucker zuließ. Bei allen übrigen Proben gallisierter Weine war die Reaktion nicht stärker als sie nach unseren Erfahrungen bei Wein überhaupt eintritt, d. h. das Reaktionsgemisch war entweder ganz farblos, oder es zeigte eine bloss minimale Blaufärbung, welcher nur ein Saccharosegehalt von weit weniger als 1 : 20000 hätte zugrunde liegen können. In 41 Fällen dieser Weinserie hat somit die Methode leider versagt; denn es liegt kein Grund vor zu der Annahme, dass von diesen als gallisiert deklarierten Weinen nur 3 der Deklaration entsprochen haben. Man ist nun freilich zu der Frage berechtigt, ob die Identifizierung gallisierter Weine mit Hilfe des Saccharose-Nachweises überhaupt jemals zu zuverlässigen Resultaten führen wird. In weitaus der Mehrzahl der praktisch vorkommenden Fälle werden gallisierte Weine erst dann zur Untersuchung gelangen, wenn der ihnen zugesetzte Rohrzucker bereits völlig invertiert und vergoren ist, obschon angenommen wird, dass unter gewissen Bedingungen die letzten Reste des Rohrzuckers diesen Umwandlungen nur sehr schwer unterliegen. Der positive Ausfall der *Rothenfusser*-Reaktion mag ja wohl von einem stattgefundenen Rohrzuckerzusatz herrühren; ein Versagen der Reaktion — und ein solches bildet nach unsren Erfahrungen die Regel — gestattet indessen keine Unterscheidung zwischen gallisierten und nicht gallisierten Weinen. Und die wenigen Ausnahmefälle, in denen nach unsren Versuchsergebnissen der sichere Nachweis von Saccharose erbracht zu sein scheint, werden zudem noch in ein zweifelhaftes Licht gerückt durch die Tatsache, dass gelegentlich auch reine Naturweine positiv nach *Rothenfusser* reagieren. Von den 9 durch das bernische kantonale Laboratorium uns zur Verfügung gestellten Weinproben der schweizerischen Weinstatistik für das Jahr 1909 ergaben 3 eine deutliche Blaufärbung mit dem Diphenylaminreagens. Man hätte also bei diesen Weinen auf einen Zusatz von Rohrzucker zu schließen, während Provenienz und sonstige Beschaffenheit der Weine dies zum mindesten als sehr unwahrscheinlich ansehen lassen. Interessant sind auch einige mit ausländischen sowie mit 2 Kunstweinen gemachte Erfahrungen.

Ein spanischer Koupierwein (Priorato), dessen chemische Analyse einen Alkoholgehalt von 14,29 Vol.-% und einen Gehalt an direkt reduzierendem Zucker von 6,19 % ergab, lieferte bei der Behandlung nach *Rothenfusser* eine ausserordentlich starke Blaufärbung. Man würde also hier auf die Anwesenheit einer relativ beträchtlichen Menge Rohrzucker zu schliessen haben, der dem Wein künstlich zugesetzt worden sein müsste. Auf der andern Seite ist aber nicht recht einzusehen, welchen Zweck ein Rohrzuckerzusatz haben soll bei einem Wein, dessen Gärungsverlauf den Beweis liefert, dass infolge des hohen Alkoholgehaltes ein nicht unbeträchtlicher Zuckerrest nicht mehr hat vergoren werden können. Die zwei Kunstweine von Murten und Auvernier verhielten sich einander entgegengesetzt, während man erwarten zu sollen glaubte, von beiden die gleichen Ergebnisse zu erhalten. Der Kunstwein von Murten reagierte sehr stark nach *Rothenfusser*, während der Tresterwein von Auvernier mit Diphenylamin auffallenderweise keine Blaufärbung zeigte; und doch kann es wohl als über allem Zweifel erhaben gelten, dass gerade der letztere unter Verwendung von Rohrzucker hergestellt worden ist. Die mit den 11 Verschnitten erzielten Resultate entsprachen durchaus dem, was man von vornherein zu erwarten hatte. Die Weine thurgauischer Provenienz zeigten keine Blaufärbung; wo eine solche auftrat, war sie auf den zur Coupage verwendeten Priorato oder Kunstwein Murten zurückzuführen. Auch entsprach der Stärkegrad der Reaktion vollkommen den Mischungsverhältnissen. Ziehen wir die Konsequenzen aus dem, was uns die Untersuchung von 74 Weinproben lehrte, so gelangen wir zur Ueberzeugung, dass die Methode des Saccharose-Nachweises nach *Rothenfusser* sich für die Unterscheidung von naturreinen und gallisierten oder gezuckerten Weinen nicht bewährt; ja man darf es sogar, wie bereits angedeutet wurde, mit Berechtigung als sehr fraglichinstellen, ob in Verfolgung des hier betretenen Weges das gewünschte Ziel überhaupt erreichbar sein wird. Im Anschluss an die Prüfung der angeführten Weine unternommene Versuche und theoretische Betrachtungen seien als Stützpunkte für dieses bedauerlicherweise ungünstige Urteil hier angeführt.

Rothenfusser bemerkt in seiner zweiten Veröffentlichung¹⁾ eine grosse Reihe wissenschaftlicher Arbeiten habe zu dem Schlusse geführt, dass Traubensaft keine Saccharose enthält. *Rothenfusser* selbst glaubt in einer spanischen Traube ganz geringe Mengen Saccharose gefunden zu haben und stellt in Aussicht, eine Anzahl verschiedener Traubensorten daraufhin zu untersuchen. Für die Untersuchung naturreiner Weine komme es aber mit Rücksicht auf Inversion und Vergärung nicht in Betracht, wenn etwa beim Traubensaft die Reaktion mit Diphenylamin positiv ausfallen sollte. Wir haben nun zunächst drei Traubensorten — algerisches und französisches Gewächs — daraufhin untersucht. Die Trauben wurden im Laboratorium selbst abgepresst und der Most nach der Neutralisation unter An-

¹⁾ L. c.

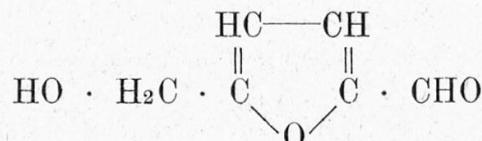
nahme eines Maximalzuckergehaltes von 20 % auf das 20fache seines Volumens verdünnt. Das Filtrat des Casein-Bleiessig-Niederschlages ergab in allen drei Fällen einerseits starke Blaufärbung mit Diphenylamin, anderseits enthielt es keinerlei Bestandteile, welche Fehling'sche Lösung nach 2 Minuten langem Kochen reduzierten. Dies veranlasste uns, die Prüfung auch noch auf eine Reihe anderer Traubensaft auszudehnen. Herr Kantonschemiker *Schmid* in Frauenfeld stellte uns eine grössere Anzahl von mit Formol konservierten Weinmostproben des Jahrgangs 1910 zur Verfügung und sind hiervon 24 — von roten und weissen Trauben stammend — nach *Rothenfusser* untersucht worden, alle ohne Ausnahme mit stark positivem Ergebnis. Formol ist ohne Einwirkung auf das Diphenylaminreagens. Da es von Wichtigkeit erschien, festzustellen, ob eine Zunahme des Reduktionsvermögens gegenüber Fehling'scher Lösung nach der Inversion auf Anwesenheit von Saccharose hindeute, wurde im Verlaufe unserer Untersuchungen verschiedentlich der Zuckergehalt positiv mit Diphenylamin reagierender Weine vor und nach der Inversion durch Doppelbestimmungen ermittelt. Hierbei ergab sich trotz vorheriger Ausfällung des Gerb- und Farbstoffes nach der Inversion nicht nur keine Zunahme, sondern sogar eine geringe Abnahme des Zuckergehaltes, eine Beobachtung, welche durchaus nicht vereinzelt dasteht und vermuten lässt, dass Traubensaft bzw. Wein in geringer Menge Fehling'sche Lösung reduzierende Substanzen enthält, die den Zuckerarten nicht anzugehören scheinen, den üblichen Fällungsmitteln widerstehen und durch Mineralsäuren zerstört werden. Ist nun, wie ja von zahlreichen Forschern behauptet wird, tatsächlich in den reifen Trauben keine Saccharose enthalten und tritt, wie wir nachgewiesen haben, nach Ausfällung aller direkt auf Fehling'sche Lösung einwirkenden Substanzen gleichwohl die Blaufärbung mit Diphenylamin ein, so liegt der Gedanke nahe, diese einem Körper zuzuschreiben, der entweder in gar keiner Beziehung zur Saccharose steht oder ein Umwandlungsprodukt derselben oder überhaupt der Zuckerarten darstellt. Wir kommen damit auf das Wesen der Diphenylaminreaktion zu sprechen.

Schon *Rothenfusser* hat sich die Frage gestellt, ob nicht andere Körper als Zuckerarten und diesen nahestehende Verbindungen als Ursache der Blaufärbung mit Diphenylamin anzusehen seien oder der Reaktion störend im Wege stehen könnten. Er hat deshalb eine Reihe von chemischen Individuen, die in grösserer oder geringerer Menge im Wein vorkommen, daraufhin geprüft, so z. B. Weinsäure, Zitronensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Gerbsäure, Glycerin, Fuselöl, Acetaldehyd, Inosit, Arabinose und Mannit. Der gewöhnliche Aethylalkohol fällt schon als indifferenter Bestandteil des Diphenylaminreagens selbstredend ausser Betracht. Alle diese vorstehend angeführten Körper erweisen sich dem Diphenylaminreagens gegenüber als neutral. Erinnert man sich daran, dass auch die Salpetersäure und ihre Salze unter geeigneten Bedingungen mit Diphenylamin eine Blaufärbung geben, deren Farbenton demjenigen nach *Rothen-*

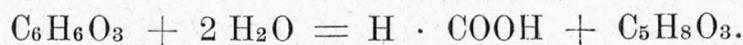
fusser gleichkommt, so wäre der Fall nicht undenkbar, dass eine bei Wein auftretende Blaufärbung mit dem Diphenylaminreagens auf Nitrate zurückzuführen ist. Insbesondere könnte dies für gallisierte Weine in Frage kommen, wenn, ländlichen Verhältnissen entsprechend, nitrathaltiges Wasser zur Gallisierung verwendet worden ist. Die Salze der Salpetersäure erzeugen in der Tat auch mit dem *Rothenfusser'schen* Reagens Blaufärbungen, welche zu Verwechslungen Anlass geben könnten, aber unter etwas andern Bedingungen und nur in Mengen, die grösser sind, als sie in Wein jemals vorkommen dürften. *Rothenfusser* hat bereits durch Versuche dargetan, dass bei der Prüfung von Milch auf Saccharose der Einfluss etwa vorhandener Nitrate bedeutungslos ist, und das Gleiche lässt sich auch für die Untersuchung von Wein behaupten. Das schweizerische Lebensmittelbuch gibt als zulässigen Grenzwert für den Gehalt eines Wassers an Salpetersäure als N_2O_5 20 mg im Liter an, entsprechend 37,4 mg Kaliumnitrat. Eine solche Nitratlösung gibt, wie wir uns durch Versuche überzeugten, mit dem Diphenylaminreagens keine Färbung; erst wesentlich höhere Nitratmengen liefern zunächst grüne, dann blaugrüne Farbtöne.

Man ist somit zur Annahme berechtigt, dass an der Bildung des blauen Farbstoffes mit Diphenylamin direkt oder indirekt die im Wein enthaltenen Zuckerarten oder diesen verwandte Körper beteiligt sind, und in das Wesen der Reaktion gewährt eine vor kurzem erschienene Arbeit von *W. Alberda van Ekenstein* und *J. J. Blanksma*¹⁾ einen interessanten Einblick. Der Inhalt dieser Arbeit sei hier kurz angeführt, soweit er für die vorliegenden Ausführungen von Wichtigkeit erscheint.

Die Verfasser weisen nach, dass als Ursache der zwischen Saccharose und Diphenylamin auftretenden Farbenreaktion das ω -Oxymethylfurufol



anzusehen ist, ein Körper, zu dessen Gewinnung die Hexosen das Ausgangsmaterial darstellen, und in dem man nach den beiden Autoren auch den Träger der *Fiehe*-, *Sesamöl*-, β -*Naphtol*- und *Liebermann'schen* Reaktion zu erblicken hat. Analog der Bildung von Furufol aus Pentosen und Methylfurufol aus Methylpentosen, entsteht aus Hexosen unter der Einwirkung starker Säuren, wie Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure, das ω -Oxymethylfurufol, das dann bei weiterer Behandlung mit denselben Säuren nahezu quantitativ in Lävulinsäure und Ameisensäure übergeführt wird:



Zur Herstellung von Oxymethylfurufol verfährt man am besten nach der Vorschrift von *Kiermayer*¹⁾, indem man eine 30%ige Saccharoselösung mit 0,3% Oxalsäure während 3 Stunden bei einem Druck von 3 Atmosphären

¹⁾ Ber. d. chem. Ges. 1910, 43, 2355 ff.

erhitzt. Auf diese Weise liefern Ketohexosen (Fruktose, Sorbose) 20—25 % Oxymethylfurfurol neben Huminsubstanzen, deren Bildung nach *Rothenfusser* durch Zusatz von Eisessig verhindert wird, Aldohexosen (Glukose) dagegen nur etwa 1 %. Der Unterschied zwischen Ketohexosen und Aldohexosen liegt also darin, dass erstere viel leichter und schneller Oxymethylfurfurol bilden als letztere. Eben deshalb treten auch die Farbenreaktionen der Hexosen, welche durch die Farbstoffbildung aus *Oxymethylfurfurol* z. B. mit Diphenylamin (nach *Ihl-Pechmann*) verursacht sind, bei den Ketohexosen viel stärker auf als bei den Aldohexosen. Keineswegs aber sind, wie in der Literatur meist angegeben wird, die Farbenreaktionen der Hexosen auf *Furfurol* zurückzuführen, welches unter den hier in Frage kommenden Bedingungen aus Hexosen in merkbarer Menge nicht entsteht. Erhitzt man Oxymethylfurfurol mit Diphenylamin in salzsaurer Lösung, so entsteht ein dunkelblauer Farbstoff, welcher, wie bereits bei der Reaktion nach *Rothenfusser* beschrieben wurde, in Wasser unlöslich, hingegen in Alkohol, Amylalkohol, Essigäther und Chloroform leicht löslich ist. Es ist dies derselbe Farbstoff, der entsteht, wenn man Hexosen mit Salzsäure und Diphenylamin erhitzt, eine Farbenreaktion, welcher ein sehr hoher Empfindlichkeitsgrad zukommt.

Wie seit längerer Zeit bekannt und auch von *Rothenfusser*²⁾ hervorgehoben worden ist, können an Stelle von Diphenylamin auch mehrere andere Färbereagenzien, wie α -Naphtol, β -Naphtol, Resorcin, Orcin, Phloroglucin, Pyrogallol, Phenol etc. zu gleichem Zwecke herangezogen werden. Wir stellten insbesondere vergleichende Versuche mit Orcin an. Orcinlösungen in Salzsäure wurden von *Salkowski*³⁾, *Tollens*, *Bial* u. a. zum Nachweis von *Pentosen* empfohlen. Wir haben konstatiert, dass dieses Reagenz für verschiedene Zuckerarten, Aldehyde etc. ebenfalls in hohem Grade empfindlich ist. Es gibt, mit Oxymethylfurfurol und Salzsäure erwärmt, eine intensive Gelbfärbung oder einen gelben Niederschlag. Wie sich herausgestellt hat, eignet sich das Orcin besonders für solche Fälle, in denen es sich darum handelt, Oxymethylfurfurol und Furfurol von einander zu unterscheiden.

Wir verwendeten zu unseren Versuchen eine 20 %ige Lösung von Orcin in Alkohol. Zu 2 cm³ 15 %iger Salzsäure werden im Reagenzglase 5 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit zugesetzt. Hierauf wird während 5 Minuten im Wasserbade erwärmt. Während selbst geringe Spuren von Oxymethylfurfurol eine Gelbfärbung geben, erzeugt Furfurol bei gleicher Behandlung eine grünblaue bis blaue Färbung.

Dass die Farbenreaktionen der betreffenden Zuckerarten mit Salzsäure und Diphenylamin, Orcin etc. auf die vorausgehende Bildung von Oxy-

¹⁾ Chem. Ztg. 1895, 1004.

²⁾ L. c.

³⁾ Ztschr. f. physiol. Chem., 1899 (27), S. 507.

methylfurfurol, bzw. Furfurol zurückzuführen sind, haben wir schon bei früherer Gelegenheit erwähnt¹⁾. Wir hatten durch Destillation der betreffenden Zuckerarten mit ca. 15 %iger Salzsäure festgestellt, dass dabei aus Hexosen Oxymethylfurfurol und aus Pentosen Furfurol gebildet wird, was in den Destillaten deutlich nachweisbar ist. Aus zuckerhaltigen Weinen, welche die Reaktion nach *Rothenfusser* geben, lässt sich denn auch mit Salzsäure in gleicher Weise ein Destillat herstellen, in dem die gleiche Reaktion deutlich erhältlich ist. Hierzu ist allerdings weniger die erste, als vielmehr eine zweite weniger alkoholreiche Fraktion des Destillates geeignet.

Berücksichtigen wir die Ausführungen von *Ekenstein* und *Blanksma* bei der Prüfung von Wein auf Saccharose nach *Rothenfusser*, so gestalten sich die Verhältnisse wie folgt:

Die Tatsache, dass nur Hexosen Oxymethylfurfurol zu bilden imstande sind, liefert eine genügende Erklärung dafür, dass die Blaufärbung mit Diphenylamin und Salzsäure einerseits in rohrzuckerhaltigen Weinen beobachtet wird, andererseits aber auch mit frischem Traubensaft selbst dann eintritt, wenn reife Trauben wirklich keine Saccharose enthalten, was allgemein angenommen wird. Der Zucker der Weintrauben besteht ausschliesslich aus Invertzucker, also aus Glukose und Fruktose. Beides sind Hexosen und als solche somit geeignet, Oxymethylfurfurol zu bilden. Der chemischen Konstitution nach wird letzterer als Ketohexose an der Bildung des Diphenylaminfarbstoffs ein grösserer Anteil zukommen als ersterer, welche dem Typus der Aldohexosen angehört. Damit steht auch die Beobachtung von *Rothenfusser* vollkommen im Einklang, welcher behauptet, dass die Fruktose weitaus am raschesten und stärksten reagiert, während in einer Reihe von fünf auf ihre Empfindlichkeit gegenüber den Diphenylaminreagens untersuchten Zuckerarten — Saccharose, Laktose, Glukose, Fruktose und Galaktose — die Glukose erst an dritter Stelle steht; noch später folgen die Aldosen Laktose und Galaktose. Zwei weitere Stützpunkte lieferte die Prüfung von Arabinose und Inosit, Körpern, welche gelegentlich im Wein vorzukommen scheinen. Beide zeigten keine Einwirkung auf Diphenylamin, was vorausgesehen werden konnte. Arabinose ist eine Pentose und liefert Furfurol, nicht aber Oxymethylfurfurol. Inosit hat zwar die Summenformel einer Hexose, ist aber keine solche, sondern besitzt cyklische Konstitution und kann auf Diphenylamin nicht einwirken. Die Farbstoffbildung mit Diphenylamin ist also, wie auch hier wieder betont werden muss, durchaus nicht spezifisch für Rohrzucker.

Wir verstehen nun auf Grund dieser Darlegungen, warum die Reaktion nach *Rothenfusser* mit Traubensaft und solchen Weinen, die Rohrzucker enthalten, positiv ausfallen muss. Wir sind aber noch durchaus im Unklaren über jene Fälle, bei denen Blaufärbung mit dem Diphenylaminreagens eintrat, obwohl es sich um *ausgegorene* Weine handelte, bei denen die An-

¹⁾ Vergleiche Bericht über die Jahresversammlung des schweiz. Vereins analytischer Chemiker. Diese Mitteilungen, I, S. 294.

wesenheit von *Saccharose* als ausgeschlossen gelten konnte. Dass wir versuchten, auch hier zur Aufklärung einiges beizutragen, bedarf keiner Erwähnung. Leider konnten bis jetzt positive Anhaltspunkte mit Sicherheit nicht gewonnen werden. Da Oxymethylfurfurol aus Hexosen in saurem Medium relativ sehr geringer Konzentration — z. B. 0,3%ige Oxalsäure — allerdings aber unter hohem Druck leicht erfolgt, so könnte man daran denken, dass vielleicht auch im Wein im Verlaufe längerer Zeit unter dem Einflusse der sauren Weinbestandteile und unter gewissen noch nicht näher bekannten Bedingungen geringe Mengen von Oxymethylfurfurol entstehen, welche sich bisher der Beobachtung entzogen haben. Es ist uns aber nicht gelungen, durch Aetherausschüttelung von Wein, der nach *Rothenfusser* reagierte, eine mit Diphenylamin sich blaufärbende Substanz zu erhalten. Dass nur äusserst geringe Mengen Oxymethylfurfurol nötig sind, um eine deutlich wahrnehmbare Blaufärbung hervorzurufen, konnten wir beweisen, indem wir einen kleinen Tropfen unserer Lösung dieses Körpers — sie war 1%ig unter der Voraussetzung, dass wir es mit reinem Produkt zu tun hatten, wahrscheinlich aber schwächer — auf 5 cm³ verdünnten und mit dem gleichen Volumen Diphenylaminreagens mischten. Die Reaktion war noch sehr deutlich wahrnehmbar. Möglicherweise könnten auch aus Stoffen, welche den Zuckerarten verwandt sind, wie z. B. Pflanzenschleim u. a., auf Grund mehrfacher Umwandlungen Spuren von Oxymethylfurfurol entstehen. Weiterhin noch anzustellende Versuche werden hierüber noch näheren Aufschluss bringen.

Die Veröffentlichung vorstehender Ausführungen verfolgt in erster Linie den Zweck, darzulegen, dass wir in dem Suchen nach einem Unterscheidungsmerkmal zwischen Naturweinen einerseits und gallisierten oder gezuckerten Weinen anderseits auch durch die Beziehungen zwischen Hexosen und Diphenylamin oder ähnlichen farbstoffbildenden Körpern um keinen wesentlichen Schritt vorwärts gekommen sind.

Ueber Farbenreaktionen aromatischer Aldehyde und ihre Anwendbarkeit bei der Analyse von Spirituosen.

Von Dr. Th. von FELLENBERG.

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

Inhalt.

- I. Einleitung.
- II. Körper, welche die Reaktion liefern.
- III. Reaktionsweise der Phenole.
- IV. Verdünnung des Reaktionsproduktes.
- V. Einfluss der Temperatur auf die Reaktion.