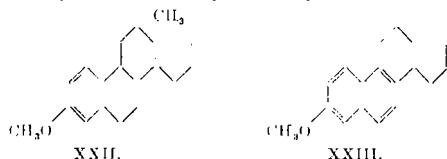
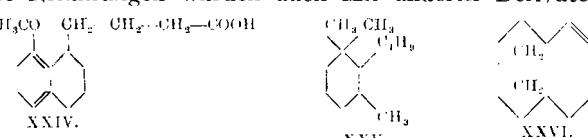


derung!) des Methyls in (XXIII) übergeht¹²¹). (Vgl. auch die Dehydrierung von 8-Methyl-hexahydroindan zu Indan¹²⁴).



Eliminierung von Seitenketten. Eine Eliminierung von Methylgruppen, welche nicht quarternär gebunden waren, ist unseres Wissens bis heute nicht mit Sicherheit beobachtet worden. Spurenweise scheint eine ähnliche Reaktion, die gleichzeitige Eliminierung von zwei geminalen Methylgruppen an sehr aktiven Katalysatoren bei der Dehydrierung von 1,1-Dimethyl-tetralin, einzutreten¹¹⁶). Ungeklärt ist jedoch das Verhalten langerer, nichtquarternärer Seitenketten. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß bei vorsichtiger Dehydrierung bei nicht zu hohen Temperaturen auch lange Seitenketten sehr wohl vollständig erhalten bleiben können.

Dehydrierungsprodukte, die Isopropyl-, n-Propyl-, tert. Butyl¹¹⁶ und noch schwerere Seitenketten¹¹⁴ enthalten, sind zahlreich bekannt. So kommt¹¹⁶ aus β -Phenyläthyl-öktaalin β -Phenyläthyl-naphthalin erhalten werden. Anderseits zeigen aber zahlreiche Beispiele, daß insbesondere bei den relativ hohen Temperaturen der Selendehydrierung solche Seitenketten auch völlig abgespalten werden können. Dies ist beispielweise der Fall bei der Dehydrierung des Maleinsäure-anhydrid-adduktes von Vitamin D₂ (XII), wobei mit Selen 2,3-Dimethyl-naphthalin, mit Pd-Kohle Naphthalin und β -Naphthoësäure entstehen und die Seitenkette mit den Ringen C und D also vollständig eliminiert wird⁹¹). Man beobachtete ferner die Abspaltung von Buttersäure aus (XXIV) unter Bildung von α -Naphthiol¹⁵⁷). Eine ähnliche Beobachtung machte auch Bergmann¹⁵⁸). Erwähnenswert ist noch, daß 1,1,3-Trimethyl-2-n-butyl-cyclohexan (XXV) bei 390—400° mit Selen ein Gemisch von m-Xylool und 1,3-Dimethyl-2-n-butyl-benzol gab¹¹⁸). Es ist also teilweise eine vollständige Eliminierung der Butylseitenkette ohne gleichzeitige Wanderung der quarternären Methylgruppe erfolgt. Dehydrierung des dimeren Cyclohexadien (XXVI) gibt Naphthalin¹⁵⁹). In diesem Falle ist die thermische Heraußspaltung von Äthylen auf Grund anderweitiger Erfahrungen nicht unerwartet, und ähnliche Erfahrungen wurden auch mit anderen Derivaten des



¹¹⁶) Cook u. Hewett, J. chem. Soc. [London] **1934**, 365.

¹¹⁷) Fieser u. Hershberg, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2382 [1936].

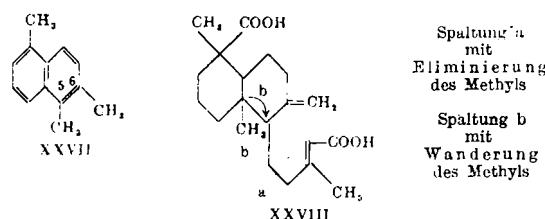
¹¹⁸) Bergmann, ebenda **60**, 1798 [1938].

¹¹⁹) Hofmann, Chemiker-Ztg. **57**, 5 [1933].

Bicyclo-[2,2,2]-octans gemacht¹⁶⁰). Auch die Abspaltung von Isopropylgruppen, wahrscheinlich als Isopropylein, ist beobachtet worden^{45, 55}.

In allen diesen Beispielen wurden vorhandene Seitenketten vollständig abgespalten. In anderen Fällen sind Dehydrierungsreaktionen dahingehend interpretiert worden, daß eine Abspaltung der Seitenkette unter Zurücklassung von Methyl erfolgt sei. Die Entstehung von Agathalin (XXVII) aus Agathen-disäure (XXVIII) wäre demnach durch Spaltung an der mit a bezeichneten Stelle zu erklären⁹⁵), wobei die Methylgruppe in 5-Stellung des Agathalins den Bindungsort der C₆-Seitenkette andeuten würde. Außer bei Selareo^{161, 162}) ist ein ähnlicher Reaktionsmechanismus auch zur Erklärung der Entstehung der verschiedenen methylierten Naphthaline bei der Dehydrierung der pentacyclischen Triterpene angenommen worden, wobei das Auseinanderbrechen des Moleküls an Ring C formal mit der Abspaltung von Seitenketten verglichen werden kann (vgl. Formel I, Spaltung nach a; entsprechende Formulierungen siehe ^{37, 41, 43, 163}).

Es darf aber nicht überschritten werden, daß in den meisten Fällen auch die Annahme einer vollständigen Abspaltung der längeren Seitenkette oder der entsprechenden Ringe unter gleichzeitiger Wanderung eines in Nachbarschaft zur Haftstelle stehenden quarternären Methyls die Ergebnisse ebenso gut erklärt (z. B. Schema b, Formel XXVIII). Dieser Vorgang ist von der Sterinchemie hier bekannt (vgl. den Abschnitt vorher).



Da Modellversuche an synthetischen Stoffen mit längeren Seitenketten kaum bekannt sind, so kann man vorläufig nicht entscheiden, ob diese vorzugsweise vollständig oder aber unter Zurücklassung einer Methylgruppe eliminiert werden. Möglicherweise können auch beide Reaktionen gleichzeitig ablaufen. Eine genauere Kenntnis dieses Reaktionsmechanismus dürfte für die Interpretation der Dehydrierungsresultate vieler Naturprodukte wichtig sein. Es würde dann vielleicht möglich, Anhaltspunkte für das Vorhandensein quarternärer Methylgruppen zu erhalten, ähnlich wie die Entstehung des γ -Methyl-cyclopenteno-phenaurens auf die Anwesenheit eines quarternären Methyls an C₁₃ hinweist.

Eingeg. 18. August 1941. [A. 71.] (Schluß folgt.)

¹¹⁹) Kasansky u. Plate, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1259 [1935].

¹²⁰) Ruzicka u. Janot, Helv. chim. Acta **14**, 645 [1931].

¹²¹) Ruzicka, Lewis, Engel u. Fischer, ebenda **21**, 364 [1938].

¹²²) Ruzicka, Turner, Pieth u. Schellenberg, ebenda **20**, 1564 [1937].

Das Traubenkernöl und die Weintraubentrester-Verwertung

Von Dr. HERBERT FIEDLER

Aus dem Forschungslaboratorium der Vaseline-Werke Dr. Arthur Köpp, K.-G., Leipzig

Unter den erschließbaren Fettquellen nimmt das Traubenkernöl eine Sonderstellung ein, nicht allein, weil das aus den Traubenkernen gewinnbare Öl bei relativ guten Ausbeuten ein gutes Speiseöl liefert, sondern weil auch in den ausgesprochenen Weinbaugebieten große Mengen anfallen. Es ist somit nicht verwunderlich, daß man seit langem und nicht nur in den Zeiten des erhöhten Bedarfs an inländischen Fetten danach trachtete, die Traubenkoerne als wesentlichen Bestandteil der Weintraubentrester zur Ölgewinnung heranzuziehen, um somit wenigstens einen Teil der oft in großen Mengen anfallenden Trester noch nutzbar zu machen.

Erstmalig wird das Traubenkernöl im Jahre 1569 erwähnt, u. zw. in einem Privileg des Kaisers Maximilian II. an den Musiker J. F. Ricco, dem nach M. Feldhaus¹⁾ das alleinige Recht zugesprochen wurde, aus Weinbeerkernen Öl zu pressen. (G. Hefter²⁾) berichtet dann, daß i. J. 1770 in der Provinz Bergamo (Italien) Traubenkernöl gewonnen wird und daß in den folgenden Jahren auf Grund einer 1787 erschienenen Veröffentlichung³⁾ eine ganze Reihe von Fabriken

entstand, die sich mit der Herstellung von Traubenkernöl beschäftigten. In Deutschland findet das Traubenkernöl ebenfalls 1787 Erwähnung, wonach es in Württemberg in größerem Maßstab gewonnen wird. Während in den darauffolgenden Jahren die Traubenkernölgewinnung in Deutschland wieder eingestellt wurde, wird sie in Frankreich schon in größerem Maßstab betrieben; in vier Departements (Gard, Herault, Aude und Pyrénées-orientales) werden jährlich bereits 1036000 Zentner Traubenkoerne gesammelt und aus diesen bei einem durchschnittlichen Ölgehalt von 15% 155000 Zentner Öl gewonnen⁴⁾. Aber auch in anderen Ländern wird man auf das Traubenkernöl aufmerksam, so z. B. in Spanien⁵⁾ und in Californien⁶⁾. Nach dem Weltkrieg, während dessen eine gewisse Steigerung erzielt wurde, geriet das Traubenkernöl zum größten Teil wieder in Vergessenheit. Nur in Italien, Frankreich und auch in Californien wurde die Gewinnung fortgesetzt, wobei aber der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt und die Gesamtverwertung der Traubentrester mehr in den Vordergrund gerückt wurde. Neuerdings ist in Deutschland im Rahmen der Maßnahmen zur Steigerung der heimischen Fettproduktion auch die Traubenkernölgewinnung angeordnet bzw. eingeleitet. Auch in Italien

¹⁾ Mitt. Gesell. Med., Naturwiss. Techn. **16**, 188 [1917].

²⁾ Chem. Revue **10**, 219 [1903].

³⁾ Memoria sulla maniera di estrarre l'olio dei vinaccioli dalle granelle dell'uva, Rom 1787, Société Georgique.

⁴⁾ Rev. gén. chim. **14**, 186 [1911].

⁵⁾ Nach einem Bericht von Wilson, Daily Consular & Trade Reports **16**, 27 [1913].

⁶⁾ Nach Darner, N. Dakato Station, Spec. Bull. **21**, 370 [1913].

wurde aus denselben Gründen die Traubenkernölproduktion sehr gefördert⁷⁾, aus Rußland (Krim), Jugoslawien, Griechenland und Argentinien liegen entsprechende Mitteilungen vor.

Aus der Statistik der internationalen Weinuntersuchungsstellen der Schweiz, Zentraleuropas und der Balkanländer kann man entnehmen, daß die in diesen Ländern verwertbaren Traubenerne etwa 200000 t ausmachen, die ihrerseits 20000-30000 t Speiseöl liefern könnten⁸⁾. Offenbar werden aber bei weitem noch nicht alle erfaßbaren Traubenkernmengen der Ölgewinnung zugeführt. Soweit verlässliche Angaben vorliegen, seien sie hier wiedergegeben:

Land	Produktion		Produktionsjahr
	berechnet	erzielt	
Deutschland	1500 t ⁹⁾	40 t ¹⁰⁾	1938
Italien	1000 t ¹¹⁾	150 t ¹¹⁾	1939
Frankreich	20000 t ¹²⁾	10000 t ¹²⁾	1938
Frankreich und Alger	90000 t ¹³⁾	120000 t ¹³⁾	1937
Californien	100 t ¹⁴⁾	100 t ¹⁴⁾	1939

*.) = 250000 gallons.

Analyse und Eigenschaften.

Die bisher im Schrifttum wiedergegebenen Analysenergebnisse zeigen z. T. recht große Unterschiede, die weniger auf eine verschiedene Methodik der Gewinnung und Analyse, sondern zum größten Teil auf das Ausgangsmaterial selbst zurückzuführen sind. Denn es gibt kaum eine Gattung, die unter so vielfältig verschiedenen Bedingungen des Klimas, des Bodens und der Düngung angebaut wird, wie die Gattung *Vitis*.

Beim Ölgehalt schwanken die Werte zwischen 6 und 20%, die meisten liegen zwischen 10 und 15%. Reife Trauben liefern Kerne mit einem höheren Ölgehalt, der gelegentlich um 20% zunehmen kann (Steigerung der Ölausbeute von etwa 10 auf 12%); stets sind die Ölausbeuten dann am günstigsten, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der Kerne zwischen 8 und 10% liegt.

Farbe, Geruch und Geschmack können sehr starken Schwankungen unterworfen sein; ausschlaggebend ist nicht allein der Zustand der Traubenerne, insbes. das Alter, ferner Lagerung und Feuchtigkeitsgehalt, sondern vor allem die Gewinnungsart. Durch Extraktion gewonnene Öle sind hellgelb bis hellgrün, von angenehmem Geruch und nußähnlichem Geschmack, wenn die Traubenerne mit Petroläther oder Äther extrahiert werden. Die Farbe geht nach Dunkelgrün, wenn die Extraktion mit Benzin, Benzol, Trichloräthylen oder anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen vorgenommen wird, während Geruch und Geschmack bei dieser Gewinnungsart i. allg. keine wesentliche Veränderung aufweisen. Wird das Öl durch kaltes Pressen gewonnen (die Ölausbeuten betragen in diesem Fall im Durchschnitt 10%), ist das Öl meist von goldgelber Farbe, olivenähnlichem Geschmack und angenehm riechend. Beim warmen Pressen steigen die Ölausbeuten, allerdings wird hierbei ein dunkelgrünes bis braungelbes Öl gewonnen, das unangenehm riecht und einen noch nußartigen, aber gleichzeitig stark brenzlichen Geschmack aufweist, Eigenschaften, die jedoch durch entsprechende Raffination des Öls zum größten Teil wieder beseitigt oder doch stark verbessert werden können.

Frisch gepreßte Traubenkernöle geben folgende Farbreaktionen¹⁸⁾: nach Hauchecorne: in der Kälte orangebraun, in der Wärme rotbraun; nach Heydenreich: gelb bis hellorange; nach Bellier: violetter Ring an der Berührungsstelle mit der Säure, nach dem Mischen blauviolett, nach längerem Stehen lassen weinrot.

Die Säurezahl der Traubenkernöle wird recht verschieden angegeben; die Werte schwanken zwischen 0,05 und 30; gelegentlich werden aber noch höhere Werte mitgeteilt. Aus frisch gewonnenen Traubenernen werden allgemein Öle erhalten, die eine niedrige Säurezahl (meist kleiner als 1) aufweisen. Ungünstige Lagerung der Trester oder der

⁷⁾ St. Fachini, Fette u. Seifen **46**, 519 [1939].

⁸⁾ Nach R. de Vita, Öle, Fette, Wachse **1937**, Nr. 10, S. 16.

⁹⁾ H. P. Kaufmann u. H. Fiedler, Fette u. Seifen **44**, 289 [1937].

¹⁰⁾ Chem. Industrie **62**, 229 [1939].

¹¹⁾ Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **38**, 268 [1939].

¹²⁾ A. Paris, Ann. Chim. analit. Chim. appl. **2**, 295 [1914].

¹³⁾ A. Roté, Rev. gén. Sci. pure appl. **36**, 70 [1925].

¹⁴⁾ J. M. de Givres, Bull. Assoc. Chimistes **54**, 140 [1937].

¹⁵⁾ Nach einer privaten Mitteilung des Ingenieurs A. Chevalier, Marseille.

¹⁶⁾ F. Rabat u. J. H. Shadur, U. S. Dep. Agric. Bull. Nr. 952 vom 4. Juni 1921.

¹⁷⁾ Nach Drug Ossinet, Ind. **47**, 527 [1940].

¹⁸⁾ Nach G. Dell'Acqua, Ann. Chim. applicata **2**, 295 [1917].

Kerne, insbes. in Anwesenheit größerer Mengen Feuchtigkeit, bedingt stets ein bedeutendes Ansteigen der Säurezahl und dementsprechend eine Qualitätsverschlechterung der Öle. Öle, die durch heißes Pressen gewonnen werden, zeigen ebenfalls hohe Säurezahlen. Auffallend ist, daß die Traubenkernöle sehr leicht hydrolysierten, d. h. freie Fettsäuren bei gleichzeitiger Auftreten von Mono- bzw. Diglyceriden bilden, insbes. dann, wenn die Öle aus schlecht gelagerten Traubenernen gewonnen wurden. Offenbar sind in den Traubenernen prooxygene Stoffe enthalten, die, sofern sie mit in die Öle gelangen, eine bereits eingeleitete Spaltung der Triglyceride wesentlich beschleunigen. Dies konnte dadurch bestätigt werden, daß nach Entfernung der gegebenenfalls prooxygen wirkenden Stoffe und der bereits vorhandenen freien Fettsäuren durch chromatographische Adsorption Öle erhalten wurden, die in der Folgezeit bei sachgemäßer Lagerung keine merkliche Zunahme des Gehalts an freien Fettsäuren erkennen ließen.

Die Verseifungszahlen der Traubenkernöle liegen zwischen 176 und 195, die Jodzahlen zwischen 130 und 160, die Rhodanzahlen zwischen 70 und 80. Die Reichert-Meißl-Zahl liegt, soweit entsprechende Analysen durchgeführt wurden, bei etwa 0,5, eine Polenske-Zahl ist nicht nachweisbar. Die Hexabromidzahlen lagen, soweit überhaupt welche nachweisbar waren, zwischen 0,1 und 0,2.

Auffallend sind wiederum die Schwankungen bei der Hydroxyl-(Acetyl)-Zahl, die Werte liegen zwischen 1 und 65. Die großen Schwankungen sind ebenfalls auf die Behandlung (Lagerung) des Ausgangsmaterials und zweifelsohne auch darauf zurückzuführen, daß die Traubenkernöle, wie schon erwähnt, leicht zur Hydrolyse neigen und die abgespaltenen Fettsäuren ihrerseits leicht oxydiert werden. Keinesfalls sind ermittelte Hydroxylzahlen ein Hinweis dafür, daß in den Traubenkernölen natürliche Oxyfettsäuren enthalten sind. Es handelt sich vielmehr stets um oxydierte Fettsäuren bzw. um Mono- oder Diglyceride, da in keiner der von uns im Laufe der Jahre untersuchten Traubenkernölproben nach chromatographischer Adsorption des Öls in dem Filtrat noch wesentliche Hydroxylzahlen ermittelt werden konnten.

Das Unverseifbare des Traubenkernöls beträgt i. D. 1%, es besteht nach J. Mikšík u. A. Rezek^{18a)} zu etwa 50% aus Phytosterin, so daß der Gehalt des Traubenkerns an Phytosterin (Fp. 137,5%) etwa 0,3% ausmacht.

Die nachstehende Aufstellung gibt die bisher ermittelten physikalischen und chemischen Kennzahlen wieder^{18b, 19)}:

Dichte (D ¹⁵⁻²⁰)	0,9120-0,9309	RhZ	70-80
BrZ	1,4735-1,4775	PBrZ	0-0,20
E	-18° bis -20°	AZ	2-72
Schmp.	-10°	OHZ	2-95
Opt. Drehung	0°	Ife-Z	92-97
SZ	0,03-60	Re-Me-Z	0,2-0,5
VZ	171-196	Po-Z	0
JZ	95-157	Unv.	0,3-1,6

Das Traubenkernöl enthält i. D. 95% Fettsäuren, die zu 10-15% aus gesättigten bzw. festen und zu 85-90% aus ungesättigten bzw. flüssigen Fettsäuren bestehen. Die Farbe der Fettsäuren schwankt je nach der Beschaffenheit des Öls zwischen Goldgelb und Grün, der Geruch ist fettig, der Geschmack süßlich-bitter. Der Erstarrungspunkt der Fettsäuren liegt bei 10-15°, die Neutralisationszahl zwischen 180 und 195, die Jodzahl zwischen 140 und 160, die Rhodanzahl zwischen 75 und 85.

Auch die Zusammensetzung der Fettsäuren der Traubenkernöle wird recht verschieden angegeben.

Die gesättigten bzw. festen Fettsäuren bestehen nach den bisher vorliegenden Untersuchungen vornehmlich aus Palmitinsäure und Stearinsäure, u. zw. zu etwa 70% aus Palmitin- und zu etwa 30% aus Stearinäure. Einige ältere Autoren wollen unter den festen Fettsäuren auch Kukurbitinsäure und Arachinsäure ermittelt haben. Doch konnten beide von K. Täufel u. H. Thaler²⁰⁾ bzw. H. P. Kaufmann u. H. Fiedler²¹⁾ in keinem der untersuchten Öle nachgewiesen werden.

^{18a)} Chem. Ztbl. **1931**, I, 2490.

^{18b)} Vgl. hierzu D. André u. H. Canal, Bull. Soc. Encouragement Ind. nat. **126**, 542 [1927]; Bull. Mat. grasses Inst. colon. Marseille **1923**, 131; S. Fachini u. G. Ponta, Ind. Olii naturali Grassi **1929**, Nr. 9; N. Kostin, Öl- u. Fett-Ind. [russ.] **1928**, Nr. 8, 24; H. P. Kaufmann u. H. Fiedler, Fette u. Seifen **44**, 286 [1937]; Forschungsdienst **8**, 846 [1939]; J. N. Zuzanaris, Praktika Akad. Athenon **12**, 407 [1937].

¹⁹⁾ G. S. Jamison u. R. S. McKinney, Oil and Soap **12**, 241 [1935].

²⁰⁾ Fettechem. Umschau **41**, 196 [1934].

²¹⁾ Fette u. Seifen **45**, 465 [1938].

Die flüssigen Fettsäuren des Traubenkernöls enthalten vornehmlich Linolsäure, ferner Ölsäure. Jamieson u. McKinney¹⁹) ermittelten in californischen Traubenkernölen 0,29% Hexabromide und errechneten hieraus etwa 2,5% Linoleinsäure. In deutschen, französischen und italienischen Traubenkernölen ließ sich aber bisher keine Linoleinsäure nachweisen. Das gleiche gilt für Ricinolsäure, die zahlreiche Autoren des älteren Schrifttums angeben²².

Auf Grund der von uns bisher ermittelten Neutralisationszahlen für die gesättigten Fettsäuren und der Jod- bzw. Rhodanzahlen für die ungesättigten Fettsäuren kann i. allg. folgende Zusammensetzung der Fettsäuren angegeben werden:

Palmitinsäure	5-10%
Stearinsäure	3-5%
Linolsäure	65-70%
Ölsäure	10-20%

Die Gewinnung und Verwendung.

Wie bereits mitgeteilt, kann die Qualität des Traubenkernöls (Farbe, Geruch und Gehalt an freien Fettsäuren) je nach der Gewinnungsart verschieden ausfallen. Zwar wird gelegentlich empfohlen, das Traubenkernöl durch Pressen zu gewinnen¹⁶) der größte Teil der Autoren empfiehlt jedoch das Extraktionsverfahren^{7, 23)}, wobei als Lösungsmittel in erster Linie Trichloräthylen, Benzin und auch Benzol¹⁶) genannt werden. Wo zurzeit Traubenkernöl gewonnen wird, erfolgt die Gewinnung jedenfalls nach dem Extraktionsverfahren, so in Deutschland, Italien und Frankreich.

Da frisch gewonnenes Traubenkernöl, u. U. nach entsprechender Raffination, in Geschmack und Geruch große Ähnlichkeit mit Olivenöl zeigt, kommt es vor allem als Speiseöl in Betracht. Ist dagegen das Ausgangsmaterial durch unsachgemäße Lagerung mehr oder weniger stark verrottet, kommt nur technische Verwendung in Frage²⁴), u. zw. wegen seines hohen Gehalts an Linolsäure in erster Linie als Anstrichmittel.

Nach E. Klinger²⁵) trocknen Traubenkernölfilme ziemlich schnell, bleiben jedoch längere Zeit klebrig. Weiter wird betont²⁶), daß Traubenkernöl leichtflüssig sei, über eine besonders hohe Streichfähigkeit verfüge und der von dem Traubenkernöl gebildete Film schließlich elastischer sei als z. B. Leinölfilm. Aus diesen Angaben geht also hervor, daß das Traubenkernöl als Anstrichmittel selbst bzw. als Zusatz oder Verschnittmittel zu trocknenden Ölen, wie Leinöl, Holzöl u. dgl., durchaus geeignet ist.

Nach F. Fritz²⁷) kann Traubenkernöl auch in der Linoleumindustrie an Stelle von Leinöl verwendet werden; dieselbe Ansicht vertritt das D. R. P. 434318²⁸), das allerdings von der Voraussetzung ausgeht, daß die „Traubenkernolsäure“ eine natürliche Oxsäure sei. Geblasenes Traubenkernöl stellt ferner ein gutes Schmiermittel dar²⁹). Auch nach dem D. R. P. 632478 kann das Traubenkernöl „nach Wasserabspaltung aus den Oxygruppen enthaltenden Öl“ als Zusatz zu Schmiernmitteln zwecks Erhöhung der Viscosität verwendet werden. Selbstverständlich kann das Traubenkernöl auch in der Seifenindustrie sowie in der Kosmetik zur Herstellung von Hautpflegepräparaten mit Erfolg verwendet werden³⁰).

Die Weintraubentresterverarbeitung.

Da die Traubengerne nur einen kleinen Anteil der gesamten Trester ausmachen und selbst i. D. nur etwa 15% Öl

Zusammensetzung der Weintraubentrester.	
Bohrenschalen	50-60%
Kämmen und Stiele	25-30%
Traubengerne	15-20%

enthalten, so kann man aus 1000 kg Trester nur 30 kg Öl i. D. erhalten, 970 kg fallen als Abfall an. Da aber auch in dem nach der Abtrennung der Traubengerne verbleibenden Tresteranteil „Fett“ enthalten ist, hat man zunächst vorgeschlagen, die gesamten Trester einschl. der Traubengerne

²²⁾ H. P. Kaufmann u. H. Fiedler, Forschungsdienst **8**, 363 [1939].

²³⁾ J. Bouvet, Bull. Soc. Encouragement Ind. nat. **128**, 523 [1927]; C. Currière u. R. Campredon, Chin. et Ind. **17**, 723 [1927]; A. Roret, Rev. gén. Sci. pure appl. **38**, 79 [1925]; L. Siny, Notizario Chimico-Industriale **1**, 118 [1926]; J. Boutaric, Sci. mod. **6**, 63 [1929]; F. Fritz, Chemiker-Ztg. **59**, 704 [1925]; R. de Vita, Öle, Fette, Wachse **1937** II, Nr. 10, S. 16; F. Ollrun, Winzer **3**, 126 [1937].

²⁴⁾ M. de Bucar, Matières grasses—Pétrole Dérivés **30**, 196, 219 [1938].

²⁵⁾ Farben-Ztg. **28**, 47 [1924].

²⁶⁾ Nach Nat. Paint Bull. **1939**, Nr. 1 u. 6.

²⁷⁾ Seifensieder-Ztg. **54**, 704, 724 [1927].

²⁸⁾ Chem. Ztbl. **1928** II, 2858.

²⁹⁾ L. Margauillan, Bull. Soc. Encouragement Ind. nat. **128**, 560 [1927]; C. R. Acad. Sci. URSS **185**, 306 [1927].

³⁰⁾ Mercur, Nuova Riv. Olii veget. Sapori **37**, 197, 257 [1937]; R. F. Eaton, Amer. Perfumer, Cosmet., Toilet Preparat. **34**, Nr. 4, S. 64 [1937]; Soap, Perfum., Cosmet. **10**, 497 [1937]; Drug Cosmet. Ind. **47**, Nr. 5, S. 527 [1940].

auf Fett zu verarbeiten²⁴). Zur Extraktion dient Trichloräthylen. Man kann auch Natriumcarbonatlösungen oder Schwefelkohlenstoff verwenden und die Trester u. U. vor der Extraktion längere Zeit mit Wasserdampf von hoher Temperatur und hohem Druck behandeln³¹⁾.

Die Ausbente sind bei den einzelnen Untersuchern verschieden; sie betragen nach eigenen Untersuchungen 5-10% Fett. Dieses weist eine andere Zusammensetzung auf als das Traubenkernöl.

	Nach L. Margauillan ³²⁾	Nach eigenen Untersuchungen
Konsistenz	vaselineartig	vaselineartig
Geruch	traubenkernölgartig	nußartig bis scharf
Farbe	dunkelgrün	dunkelgrün
Schmp.	51°	45-50°
D ₂₀	0,917	-
ab ₂₀	1,4691	-
Festigkeitsgehalt	1,35%	3-6%
Uv.	etwa 5%	15-25%*
Säurezahl	23,80	20-48
Gehalt an freien Fettsäuren im Öl (ber. als Ölsäure)	13,40%	10-24%
Verseifungszahl	182	175-180
Jodzahl	118	110-119
Rhodauzahl	64	54-58
(Harze, Tannin und Farbstoffe)	~9,8%	-
Unlösliche Fettsäuren (einschließlich des Uv. und der Harze)	63%	-
M. Mol.-Gew. der Fettsäuren	322	330-340
Titer der Fettsäuren	35,3	-
Farbe der Fettsäuren	dunkelgrün	dunkelgrün

* Bestimmt nach der Äthermethode der I. C.

Das Unverseifbare des Tresterfettes enthält Kohlenwasserstoffe, vornehmlich Nonakosan und Hendriakontan, Sitosterin, Gemische primärer Alkohole vom Typus C₂₂-C₂₈ und verschiedene noch nicht näher untersuchte harzartige Bestandteile³³⁾.

Berücksichtigt man nun, daß der größte Anteil des wirklichen Fettes von den Traubengerne herrührt, weiter ungewisse Mengen Ausgangsmaterial bei hohem Einsatz an Lösungsmitteln zur Verarbeitung gebracht werden müssen, die Ausbente an „Fett“ relativ gering sind, denn das Fett enthält große Mengen an unverseifbaren Bestandteilen, so erhellt, daß die Verarbeitung der gesamten Trester auf Fett kein lohnenswertes Verfahren darstellt, zumal das anfallende Fett als Speiseöl nicht verwendet werden kann und selbst für technische Zwecke in der vorliegenden Form kaum braubar sein dürfte.

Fettgehalt der Einzelbestandteile der Trester nach J. M. de Gires³⁴⁾.

	Prozentualer Anteil an der Gesamtmasse	Fettgehalt in %
Stiele und Kämme	20%	1,30
Schalen	58%	8,00
Traubengerne	22%	15,50
Gesamt-Trester	100%	8,45

Man zieht daher die stufenweise Aufarbeitung der Trester vor, und die hierbei gesammelten Erfahrungen sind auch tatsächlich in die Praxis eingeführt worden.

So hat man z. B. vorgeschlagen, die Kerne von den Tretern zu trennen, die Trester als Düngemittel zu verwenden³⁵⁾, die Kerne auf Öl zu verarbeiten und die Ölkuchen bzw. die Extraktionsrückstände (Schrote) als Futtermittel zu verwenden.

Rothéa³⁶⁾ gibt z. B. für die Traubenkernölkuchen folgende Zusammensetzung an:

Feuchtigkeit	12,00%	Rohfaser	35,80%
Asche	1,22%	Stickstoffreiche Extraktivstoffe ..	35,97%
Fett	6,66%	Zucker	Spuren
Stickstoffhaltige Stoffe	8,31%	In Wasser lösliche Bestandteile	1,30%
Hier von wasserlöslich	0,52%	Gerbsäure	Spuren

Für die Extraktionsrückstände (Schrote) können wir in Übereinstimmung mit den Angaben des Schrifttums folgende Werte mitteilen³⁷⁾:

Feuchtigkeit	5-13%	Stickstoffreiche Extraktivstoffe ..	30-35%
Öl	0,05-8%	Rohfaser	38-50%
Protein	7-15%	Asche	4-6%

³¹⁾ Soc. an. Fabrica Chimica Ireneña, Franz. Pat. 33640 u. 635628; D. R. P. 537393; vgl. a. D. R. P. 538572.

³²⁾ Bull. Assoc. Chimistes **54**, 143 [1937].

³³⁾ K. S. Markley, Ch. E. Sibley u. St. B. Hendricks, J. biol. Chemistry **123**, 641 [1938].

³⁴⁾ Bull. Assoc. Chimistes **54**, 140 [1937].

³⁵⁾ H. Zillig u. A. Herschler, Wein u. Rebe **20**, 153 [1938]; O. Kramer, Forschungsdienst Sonderheft **8**, 606 [1938].

³⁶⁾ Bull. Soc. pharmacol. **28**, 105 [1919].

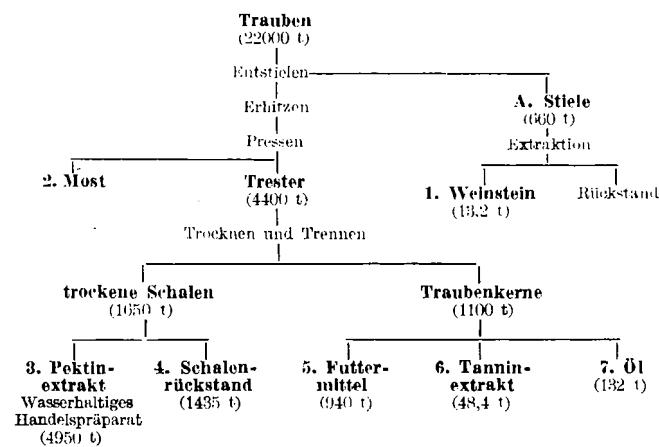
³⁷⁾ Vgl. z. B. N. W., Giorn. Chimici **31**, 360 [1937], **32**, 85 [1938].

Andere Autoren^{38,39,40} empfehlen außerdem die Herstellung von Tresterwein, Tresterbranntwein, Weinsteine und gegebenenfalls auch eine Verwertung der Hefe. Schließlich können die Trester nach der Kernabtrennung noch als Brennmaterial Verwendung finden.

Da somit die Wirtschaftlichkeit der alleinigen Traubenerkerölvergewinnung sehr in Frage gestellt ist, hat man in verschiedenen Ländern seit langem die Gesamtverwertung der Trester in den Vordergrund gerückt und aufbauend auf den von den verschiedenen Untersuchern erhaltenen Ergebnissen entsprechend durchgeführt.

Tresterverarbeitung in Amerika.

Auf Grund der vor allem von F. Rabak durchgeföhrten Untersuchungen wurde eine Tresterverarbeitung eingeföhrt, die Rabak u. Shrader ausführlich wiedergeben^{16,41}. Wir wollen uns in diesem Zusammenhang darauf beschränken, die Aufarbeitung mit den dabei erhaltenen Ausbeuten schematisch wiederzugeben:



Der Schalenrückstand (4) kann ebenfalls als Futtermittel Verwendung finden, wie aus der angegebenen Analyse¹⁶ hervorgeht:

Proteingehalt	11,06%
Ätherextrakt	7,87%
Stoffstoffreie Extraktivstoffe	59,92%
Rohfaser	21,24%

Tresterverarbeitung in Italien.

In Italien wird der gesamte Anfall an Traubentrester verarbeitet^{7,42}, u. zw. nach folgenden drei Verfahren⁴³:

1. Die Trester werden nach dem Abpressen des Weins und entsprechender Einlagerung einer Destillation unterworfen, wobei der bei der Gärung gebildete Alkohol gewonnen wird; anschließend durch Auswaschen der Trester die Gewinnung weinsaurer Salze.
2. Die Trester werden in der Kälte in hölzernen Gefäßen aufbewahrt. Es entwickelt sich allmählich eine alkoholische Weinsäurelösung, die durch Destillation in ihre Bestandteile zerlegt wird.
3. Aus den Trestern wird durch Diffusion sog. Tresterwein gewonnen, der seinerseits durch Destillation zu Kognak oder Alkohol umgearbeitet werden kann.

Die nach einem dieser Verfahren vorbehandelten Trester werden nunmehr entkernt und nach dem Entkernen als Düngemittel verwertet. Für die Entkernung ist eine besondere Maschine entwickelt⁴⁴. Die Kerne werden getrocknet, extrahiert und die Extraktionsrückstände als Brennmaterial oder als Futtermittel bzw. von der ärmeren Bevölkerung zur Herstellung eines tecartigen Getränks verwendet.

Aus 5 Mio. t Trauben werden so jährlich 10000 t Öl gewonnen. In Italien gibt es keinen größeren Weinort, der nicht über Anlagen zur Extraktion von Traubengernen verfügt. Dabei unterliegt die Herstellung der Öle der Überwachung durch die königliche Versuchsstation für Öle und Fette in Mailand, von der auch Analysenvorschriften und Gütauforderungen entwickelt wurden⁴⁵.

³⁸⁾ J. M. Lopez, Quim. e Ind. [Barcelona] **8**, 286 [1931].

³⁹⁾ E. Voigt, Weinland **11**, 212, 240 [1939].

⁴⁰⁾ Vgl. z. B. Wein u. Rebe **13**, 335 [1932].

⁴¹⁾ Drug Cosmet. Ind. **47**, 527 [1940].

⁴²⁾ Vgl. St. Fuchini, Giorn. Chim. ind. appl. **2**, 246 [1920].

⁴³⁾ Progr. Vinicolo **14**, Nr. 133 [1930].

⁴⁴⁾ R. de Vita, Olio, Fette, Wachse, Seife, Kosmet., **2**, Nr. 10, S. 17 [1937].

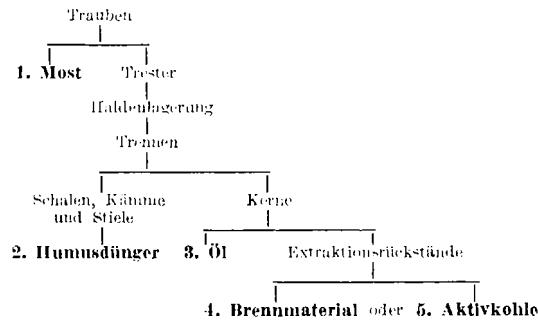
⁴⁵⁾ Olii minerali, Olii Grassi, Colori Vernici **20**, 53, 64 [1940].

Kürzlich veröffentlichte E. Gori-Carradori^{46a)} eine Arbeit über die Ausnutzung der Traubentrester in Italien. Er schlägt vor, neben Alkohol, Calciumtartrat und Traubengernekern auch das in den Traubentretern ebenfalls enthaltene Glycerin, Oenocyanin, Kali und Kupfer zu gewinnen. Es werden die notwendigen Einrichtungen sowie die einzelnen Arbeitsvorgänge ausführlich beschrieben.

Tresterverarbeitung in Frankreich.

Auch in Frankreich ist man frühzeitig dazu übergegangen, die gesamten Traubentrester der Verwertung zuzuführen. Die eigentliche Verwertung der Trester wurde in Frankreich im Weltkrieg aufgenommen und, da der Betrieb lohnenswert erschien, auch nach dem Krieg fortgesetzt. So wird berichtet, daß während des Weltkrieges ein Großbetrieb in Villefranche an der Saone errichtet wurde, und daß weitere Fabriken in den Départements Hérault und Var Trester verarbeiteten⁴⁶.

Heute sind als bedeutendste Tresterverarbeitungsbetriebe zu nennen: La Cooperative Distillation „La Catalane“ in Perpignan und La Distillerie Cooperative in Elne. In diesen Betrieben geht die Tresterverarbeitung nach folgendem Schema vor sich:



Die Traubentrester werden also nach der Weingewinnung zunächst in „Halden“ gelagert, d. h. zu $8 \times 4 \times 2$ m hohen Haufen gestapelt und gepreßt und bleiben so bis zum Frühjahr liegen. Durch diese Lagerung wird eine „Germination“ (Keimung oder Fermentation) bedingt, die nicht allein eine weitgehende Verrottung der Schalen, Kämme und Stiele herbeiführt, sondern vor allem, worauf noch weiter unten eingegangen werden soll, eine Steigerung des Ölgehalts in den Kernen nun fast 30% (von etwa 13 auf 17%). Nach der Lagerung werden die Halden eingerissen, die Trester in einer speziell für diesen Zweck entwickelten Maschine vorgetrocknet und die Kerne ebenfalls in einer Spezialmaschine⁴⁷ abgetrennt. Die Kerne werden dann, gegebenenfalls nach nochmaliger Trocknung, sofort zerkleinert und mit Trichloräthylen extrahiert. Die hierbei anfallenden Öle sind dunkelgrün gefärbt und zeigen nach den eigenen Untersuchungen relativ hohe Säure- und Hydroxylzahlen (SZ: 12-40; OHZ: 21-40). Die Extraktionsrückstände wurden früher meist als Brennmaterial, heute jedoch zum größten Teil zur Herstellung von Aktivkohle, die gute Eigenschaften besitzen soll, verarbeitet, während die verrotteten Tresteranteile im Gemisch mit Kalk einen ausgezeichneten Humusdünger darstellen sollen.

Auch in Frankreich hat die Tresterverarbeitung in den letzten Jahren stark an Bedeutung zugenommen. 1940 wurde die Aufarbeitung der Trester gesetzlich angeordnet, wobei man feststellte, daß in den Mittelmeergebieten etwa 100000 t Kerne und dementsprechend 10000 t Öl anfallen werden. Inwieweit diese Mengen tatsächlich erzeugt werden können, steht zurzeit noch nicht fest.

Tresterverarbeitung in Deutschland.

Hier ist die Traubengerne- oder die Tresterverarbeitung nicht wesentlich in Erscheinung getreten. Meist wurden die Trester nach der Kelterung in großen Tonnen oder betonierten Gruben gesammelt („eingeschlagen“) und durch Zudecken mit Lehm gegen das Verschwinden geschützt. Später wurden dann die Trester an Großbrennereien verkauft oder auch in den eigenen, meist kleineren Brennereien auf Tresteralkohol

^{46a)} La Chimica **1941**, Nr. 7.

^{46b)} Chem. Umschau Gebiete Fette, Öle, Wachse, Harze **18**, 204 [1921].

⁴⁷⁾ A. Boulard, Sci. mod. **6**, 63 [1929].

od. dgl. verarbeitet („abgebrannt“). Die Spiritusgesetzgebung hat jedoch viele Weinbauer veranlaßt, diesen Nebenbetrieb aufzugeben. Entweder verkauften sie die Trester an Großbrennereien oder verwendeten sie ohne Branntweingewinnung zur Düngung der Äcker oder Weinberge. 1936 ging man jedoch wieder dazu über, die Trester zur Traubenkernölgewinnung heranzuziehen. Nachdem eine Entkernungsmaschine ähnlich der italienischen und eine Vortrocknungsanlage entwickelt waren, in der die Kerne bis zu einem bestimmten Feuchtigkeitsgehalt getrocknet werden können und somit keiner Verschimmierung oder gar Verrottung ausgesetzt sind, machte es die Hauptvereinigung der deutschen Weinbauwirtschaft zunächst den im Rheingau und Rheinhessen ansässigen Winzern zur Pflicht, die Trester zu einem entsprechenden Preis den von den örtlichen Dienststellen der Weinbauwirtschaft bestimmten Stellen zum Verkauf anzubieten. Diese übernahmen die Entkernung und die Weiterleitung der vorgetrockneten Kerne an die für die Entölung der Kerne bestimmte Ölmühle. Obwohl bei diesem Großversuch weder die Frühtrauben noch die Vorlesenernte und auch nicht alle Orte der genannten Weinbaugebiete erfaßt werden konnten, wurden dennoch bereits 40 000 t Traubenkernöl gewonnen¹⁰⁾. 1938 wurden dann von den Winzerorganisationen mit staatlichen Zuschüssen weitere Entkernungs- und Vortrocknungsanlagen angeschafft und Entkernungsstellen eingerichtet. Von 250 Entkernungsstellen wurden 1938 3600 t Kerne angeliefert und aus diesen durch Extraktion 153,2 t Rohöl bzw. 107,5 t Speiseöl gewonnen¹¹⁾. Die Extraktionsrückstände wurden zur Beimischung zum Viehkraftfutter verwendet und in den Handel gebracht¹²⁾.

Zur gleichen Zeit wurden jedoch auch Versuche durchgeführt, die zu einer Gesamtverwertung der Traubentrester auch in Deutschland führen sollten¹³⁾. Diese Versuche befaßten sich zunächst mit der Temperatursteigerung bei der Haldenlagerung¹⁴⁾ und der durch sie bedingten Ausbeutesteigerung. Diese wurde bestätigt, gleichzeitig aber auch festgestellt, daß in Abhängigkeit von der auf die Kerne einwirkenden Temperatur und der Dauer der Einwirkung nicht allein der Auflockerungsgrad der Kerne, sondern auch eine Hydrolyse der Triglyceride steht, so daß Öle gewonnen werden, die einen hohen Gehalt an freien Fettsäuren und dementsprechend eine Qualitätsverschlechterung aufweisen. Der zusätzliche Gewinn an Öl wird daher durch höhere Raffinationskosten wieder wettgemacht, so daß die Haldenlagerung der Trester, obwohl sie in Frankreich seit Jahren mit Erfolg durchgeführt wird, nicht als eine Verbesserung angesehen werden kann.

Weitere Versuche ergaben, daß das „Abbrennen“ der Trester selbst unter ungünstigsten Bedingungen ohne jeden Einfluß auf die Traubenkoerne und damit auch auf die Beschaffenheit des Öls selbst ist. Die Untersuchung der Kerne nach einer Weinstein- bzw. Alkoholgewinnung und anschließender dreimonatiger Lagerung ergab folgende Werte:

	Kerne bzw. Kerne aus	
	Weißweintrester	Rotweintrester
Feuchtigkeitsgehalt der Kerne	7,52%	6,79%
Ölgehalt der Kerne	11,69%	11,04%
Säurezahl des Öls	2,73	3,76
Gehalt an freien Fettsäuren im Öl	1,36%	1,88%
Gehalt des Öls an Neutralfett	98,64%	98,12%

Offenbar erfahren die Kerne während dieser Zeit eine ausgesprochene Konservierung, die eine Verrottung der Kerne und damit ein Ansteigen des Gehalts an freien Fettsäuren im Öl verhindert. Außerdem sind die Kerne gegen Verschimmung weiters widerstandsfähiger. Es werden Öle gewonnen, die qualitativ als beste Traubenkernöle bezeichnet werden können.

An Weinstein können nach Frömbgen¹⁵⁾ aus 100 kg Rotweintrester 0,95 kg und aus 100 kg Weißweintrester 2,81 kg Calciumtartrat gewonnen werden. Aus 30 000 kg Trester wurden insgesamt etwa 500 kg Calciumtartrat (~ 1,66 %) gewonnen.

¹⁰⁾ H. Thaler, Mikrokosmos **32**, 160 [1939], beschreibt den mikroskopischen Nachweis von Traubenkernschrot in Ölküchen.

¹¹⁾ Die Temperaturen in den Halden steigen z. T. bis auf 80° und betragen nach dreimonatiger Lagerung i. d. immer noch 40°, obwohl die Halden im Freien stehen und während des Winters recht tiefen Temperaturen ausgesetzt sind.

¹²⁾ Wein u. Rebe **22**, Nr. 11, S. 247 [1940].

Die Alkoholausbeute betrug bei den roten Trestern pro 100 kg 2,88 l, bei den weißen pro 100 kg 3,21 l.

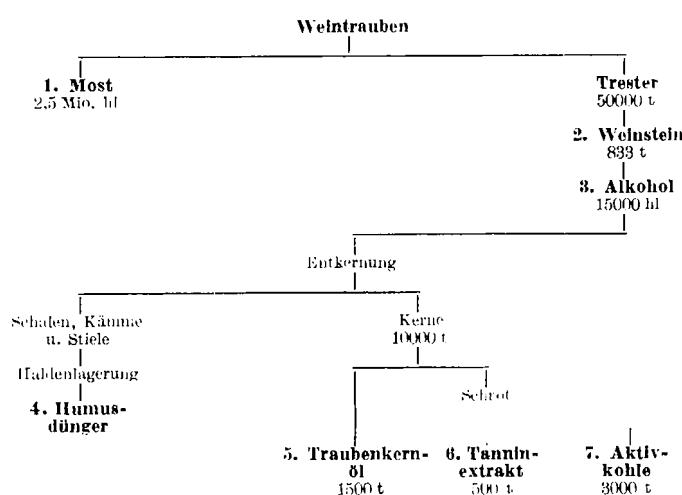
Die Trester können daher ohne weiteres nach dem Abpressen des Mostes einer Weinstein- bzw. Alkoholgewinnung unterworfen und anschließend die Traubenkoerne nach dem Abtrennen und Trocknen auf Traubenkernöl verarbeitet werden. Die verbleibenden Tresteranteile sollen dann ihrerseits einer Haldenlagerung zwecks Humusdüngergewinnung unterworfen werden.

Schließlich enthalten frische Traubenkoerne laut folgender Aufstellung noch 4—5% Tannin:

Feuchtigkeit	9 -12%	Tannin	4 - 5%
Öl	10 -20%	Cellulose	32 -40%
Kohlenhydrate	8 -12%	Protein	10 -11%
Pentosane	7 -9%	Asche	2 - 5%

Soweit die von uns durchgeführten Laboratoriumsversuche zur Beurteilung der Güte der erhaltenen Tanninextrakte herangezogen werden können, dürfen diese als durchaus befriedigend angesehen werden. Werden die nach der Öl- bzw. Tanninextraktion verbleibenden Schrotanteile mit Phosphor-Schwefelsäure aktiviert und anschließend vorsichtig erhitzt und verkohlt, so wird ein granulierte Pulver ausgezeichneter Adsorptionsfähigkeit erhalten, das mit den üblichen Aktivkohlen durchaus vergleichbar ist.

Die Gesamtresterverwertung in der von R. Frömbgen vorgeschlagenen und von uns durch entsprechende Versuche als für durchaus durchführbar zu bezeichnenden Form würde demnach nach folgendem Schema verlaufen:



Die gleichzeitig in dem Schema angegebenen Ausbeuten sind auf Grund unserer Berechnungen eingesetzt und stellen zunächst Höchstwerte dar; inwieweit die Ausbeuten erreicht werden bzw. erreicht werden könnten, muß dahingestellt bleiben.

Die bisher auf dem Gebiet der Gesamtresterverwertung geleistete Arbeit zeigt jedoch deutlich, daß es auch in Deutschland möglich ist, die gesamten Trester zweckentsprechend zu verarbeiten und dadurch der deutschen Wirtschaft wertvolle Rohstoffe zuzuführen.

Eingeg. 1. September 1941. [A. 84.]

Berichtigung.

„Mathematische Erläuterungen der Zeitgleichung für die Berechnung der Oxydationsgeschwindigkeiten von NO zu NO₂“.

Herr Schaurer, Ludwigshafen, hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß sich in meine Abhandlung, diese Ztschr. **54**, 461 [1941], Beispiel 16, eine Unklarheit eingeschlichen hat. Unter Oxydationszeit ist in der Arbeit stets die für gleichen prozentualen Umsatz nötige Zeit zu verstehen; sie ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Konzentration. Die Oxydationsgeschwindigkeit jedoch, d. h. $\frac{dx}{dt}$, ist der 3. Potenz der Konzentration direkt proportional. Wenn bei Schaufan und meinem Beispiel 16 am Schluß gesagt wurde, die Geschwindigkeit sei dem Quadrat der Konzentration proportional, so gilt das nicht für die absolute Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$, sondern für die (relative) auf den umgesetzten Anteil bezogene Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt} \cdot 1/c$, wobei es gleichgültig ist, ob die momentane oder mittlere durchschnittliche Geschwindigkeit gemeint ist. F. Perktold.