

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

Übungen im Experimentalvortrag
für Lehramtskandidaten

WS 1991/92

Veranstaltungsleiter:

Dr. J. Butenuth, Dr. E. Gierstner, Prof. Dr. U. Müller

Referentin:

Claudia Grebe

Datum: 27.11.1991

430

organische Chemie:

AROMASTOFFE

Inhalt

Vortrag

- ① Einführung
- ② Gewinnung von Aromastoffen
- ③ Aromatisierung von Lebensmitteln
- ④ Aromatisierung

Anhang

Versuchsanleitungen

Literaturhinweise zu den Versuchen und
zur Theorie

VORTRAG

① EINFÜHRUNG

Der Gebrauch des Begriffs „Aromastoffe“ ist in der Literatur nicht einheitlich. Vielfach werden Stoffe, die für den Geruch und Geschmack eines Lebensmittels verantwortlich sind in Geruchs- und Geschmacksstoffe unterteilt, wobei man die Geruchsstoffe auch als Aromastoffe bezeichnet (so zB. Belitzl Grasch). Im Vortrag wird zur Definition der Begriffe „Aroma“ und „Aromastoff“ bezug auf die Aromen - Verordnung von 1981 genommen:

→ Aromen im Sinne dieser Verordnung sind Geruchs- und Geschmacksstoffe (Aromastoffe), die ausschließlich zur Aromatisierung von Lebensmitteln bestimmt sind. ←

Das heißt man versteht hier unter Aromastoffen sowohl die Geruchs- als auch die Geschmacksstoffe. Nach ihrer Verwendung unterscheidet man zwischen Aroma- und Riechstoffen. Aromastoffe finden Verwendung in Lebensmitteln, Medikamenten und Tabakwaren, Riechstoffe in der Parfüm- und Kosmetikindustrie. Natürlich gibt es Stoffe, die sowohl Riech- als auch Aromastoffe sind.

Derzeit kennt man etwa 5000 verschiedene Aromastoffe. Sie entstammen den verschiedensten Verbindungsklassen wie Alkoholen, Ethern, Estern, Heterocyclen, Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Ketonen, Acetalen, Phenolen, Sulfiden und vielen anderen.

Üblich ist ein Verhältnis des Aromas im Lebensmittel von 1:1000, wobei die Aromastoffe wiederum nur 10-20% des Aromas ausmachen; der Rest besteht aus Trägersubstanzen. Trotz des kleinen Anteils kann die Palette der Aromastoffe in Lebensmitteln enorm sein.

So wurden bislang im

Apfel	: 300	} verschiedene Aromastoffe nachgewiesen.
Erdbeere	: 400	
Kaffee	: 700	

Will man also ein bestimmtes Aroma „kopieren“, ist es entscheidend zu wissen, welche dieser Stoffe das Aroma entscheidend prägen (die sogenannten Schlüsselverbindungen) und welche nur zur Abrundung dienen. Schlüsselverbindungen eines Lebensmittels sind diejenigen Verbindungen, ohne deren Vorhandensein der typische Aromaeindruck gar nicht zustande kommt.

Bei Zusatz von Aromastoffen in Lebensmitteln unterscheidet man natürliche, naturidentische und künstliche Aromastoffe.

- Aromastoffe sind:
1. „natürlich“, wenn sie aus natürlichen Ausgangsstoffen ausschließlich durch physikal. oder fermentative Verfahren gewonnen werden,
 2. „naturidentisch“, wenn sie natürlichen Aromastoffen chemisch gleich sind,
 3. „künstlich“ wenn sie weder unter 1 noch 2 fallen.

Ein Überblick über die Verwendung:

Zur Aromatisierung in der Bundesrepublik verwendet man

~ 70% natürliche

~ 29% naturidentische

~ 1% künstliche Aromastoffe.

Warum werden Lebensmittel aromatisiert?

Die industrielle Herstellung von Lebensmitteln bringt einen Aromaverlust mit sich, der während Lagerung oder Verarbeitung entsteht. Dieser muß nun ausgeglichen werden.

Außerdem ist eine Aromatisierung für die Lebensmittelindustrie vielfach wirtschaftlicher.

Ein Beispiel:

Für die Herstellung von Fruchtjoghurt ist ein Mindestfruchtanteil von 5% vorgeschrieben. Dies reicht allerdings noch nicht aus, um den Fruchtgeschmack zu erzeugen, so daß man zusätzlich Fruchtaromen zusetzt. Dies ist billiger als die Erhöhung des Fruchtanteils.

② GEWINNUNG VON AROMASTOFFEN

Gewinnung natürlicher Aromastoffe

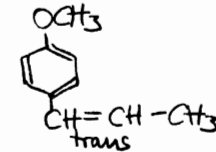
• Wasserdampfdestillation

Die Wasserdampfdestillation ist das wichtigste Gewinnungsverfahren der natürlichen Aromastoffe und zudem noch recht preiswert. Anwendung findet sie zum Beispiel zur Gewinnung von etherischen Ölen. Hierzu

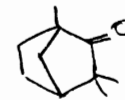
Versuch 1: Wasserdampfdestillation von Fenchel

Der Dampfdruck des Systems aus den vollständig unmischbaren Flüssigkeiten Wasser - eth. Öl ist die Summe der einzelnen Dampfdrucke. Somit liegt auch der Siedepunkt des Gesamtsystems noch unterhalb des von Wasser. Dies erlaubt eine schonende Abtrennung der etherischen Öle, deren Siedepunkte sehr hoch liegen.

Die Hauptkomponente des etherischen Öls von Fenchel ist die Verbindung trans-Anethol



Sie macht 50-60% des Öls aus. Außerdem ist Fenchon zu 10-20% enthalten.



Weitere Komponenten sind Anisaldehyd, Föeniculin, Methylchavicol und verschiedene Terpenkohlenwasserstoffe.

Mittels Dünnschichtchromatographie kann der trans-Anethol in Fenchelöl nachgewiesen werden :

Versuch 2 : Dünnschichtchromatographie des eth. Öls

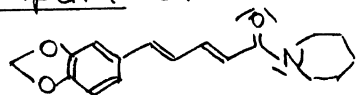
Nach dem Besprühen mit Molybdätdi-phosphorsäure und anschließendem Erhitzen färbt sich die Zone des Anethols im oberen Drittel des Chromatogramms blau.

trans-Anethol findet Verwendung als Zusatz in Likören wie Ouzo und Pernod.

• Extraktion

Ein weiteres wichtiges Gewinnungsverfahren für die natürlichen Aromastoffe ist die Extraktion. Man verwendet sie bei Stoffen, deren Gehalt an ätherischen Ölen gering ist.

Ein Beispiel hierzu ist der Pfeffer, dessen Schlüsselsubstanz der Scharfstoff Piperin ist.



Piperin gehört einer Gruppe von Stoffen an, die einen scharfen Geschmack hervorrufen können, den Säureamid-Verbindungen. Wichtig ist hierzu das Vorhandensein eines zweiten Zentrums im Molekül mit beweglichen π -Elektronen.

Piperin wird mit Dichlormethan in einer Soxhlet-Extraktionsapparatur extrahiert. Aus dem Extrakt können bei der Aufarbeitung die gelben Piperin-Kristalle isoliert werden.

Anleitung siehe auch in Stabilschild.

Eine solche Extraktion ist jedoch für den Vortrag wegen der Langwierigkeit nicht geeignet.

• Fermentation

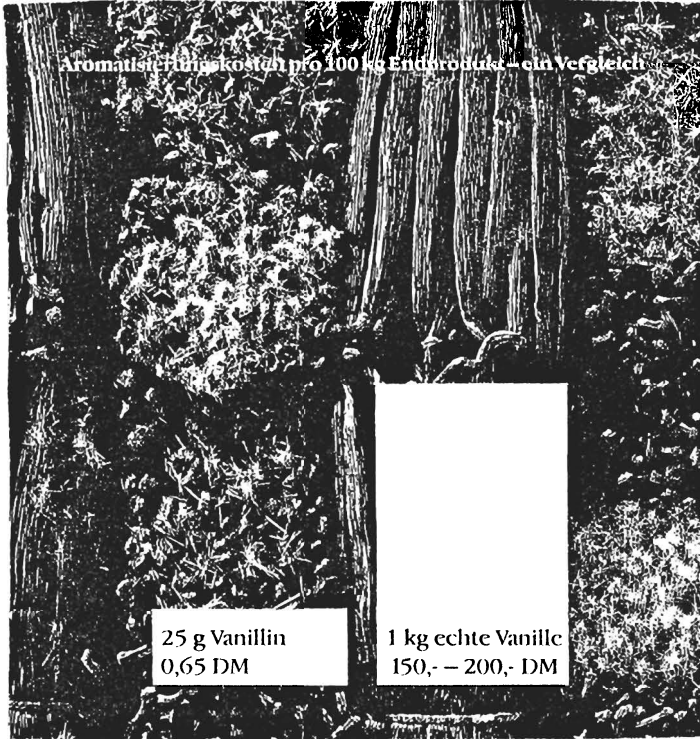
Die Fermentation ist ein weiteres Gewinnungsverfahren. Hierunter versteht man die mikrobielle Herstellung von Aromastoffen. Sie wird verwendet bei Aromen von Produkten wie Joghurt und Käse, die aus Milch gewonnen werden, aber auch bei 1-Aminosäuren und zur Herstellung von Citronensäure.

Synthetische Aromastoffe

Die naturidentischen und künstlichen Aromastoffe werden synthetisch hergestellt.

Sie bekommen den Vorrang vor den natürlichen Stoffen, wo ihr Einsatz wirtschaftlicher ist.

Ein Beispiel hierzu ist die Vanille

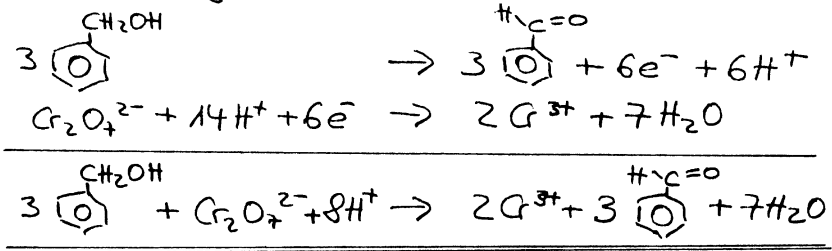


Zur Aromatisierung von 100 kg Lebensmittel braucht man 1 kg Vanillenschote. Den gleichen Effekt erzielt man aber schon mit 25g synthetisch hergestelltem Vanillin (Schlüsselsubstanz der Vanille).

Versuch 3: Darstellung von Benzaldehyd im Laborversuch

Im Laborversuch lässt sich Benzaldehyd darstellen, indem man Benzylalkohol mit Kaliumdichromat oxidiert. Das Dichromat wird dabei in saurer Lösung zu Cr³⁺ reduziert.

Redox-Gleichung:



Technisch stellt man Benzaldehyd in der Gasphase her. Man leitet gasförmiges Toluol und Luft über Katalysatoren. Toluol wird bei Temperaturen von 300 - 500°C an den Katalysatoren oxidiert.

Benzaldehyd kommt in süßen und bitteren Mandeln vor.

Künstliche Aromastoffe

Man kennt derzeit etwa 300 künstliche Aromastoffe.

In der Bundesrepublik dürfen davon allerdings nur 18 in Lebensmitteln zugesetzt werden, die außerdem noch mengenmäßig begrenzt sind. Diese 18 Verbindungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Auffällig ist, daß viele der Verbindungen ihren Ursprung im Parfüm-Gebiet haben.

Die Verbindung Ethylvanillin ruft den gleichen Eindruck hervor wie das Vanillin, hat jedoch eine 4x stärkere Wirkung.

Künstliche Aromen 275

Tab. 61 Künstliche Aromastoffe

Substanz	erlaubte Menge mg/kg	Geruch/Geschmack
Ethylvanillin	250	Vanille
Allylphenoxyacetat	2	Nelken
α -Amylzimtaldehyd	1	Jasmin
Anisylacetat	25	Anis, süß in Fruchtnoten
Hydroxycitronellal	25	Maiglöckchen
Hydroxycitronellaldiethylacetal		Lindenblüten
Hydroxycitronellaldimethylacetal	30	Lilie, Cyclamen
6-Methylcumarin		Waldmeister
Methylheptin碳酸	4	Frucht
Moschus ambret	1	Moschus
β -Naphthylmethylketon	5	Orangenblüten
2-Phenylpropionaldehyd	1	Hyazinthe, Flieder, Jasmin
Piperonyl-isobutyrat	3	Heliotrop
Propenylguaethol	25	Vanille
Resorcindimethylether	5	Haselnuß
Vanillinacetat	25	Vanille
NH ₄ Cl, nur in Verbindung mit Lakritz für Salmiakpastillen	20000	„Salmiak“

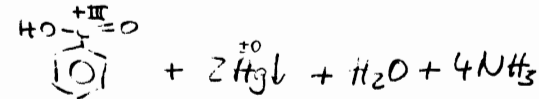
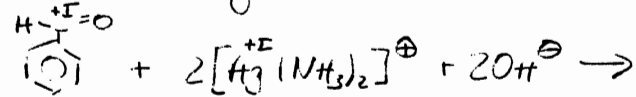
Tabelle aus Ney: Lebensmittelaromen

③ AROMATISIERUNG VON LEBENSMITTELEN

Versuch 4: Nachweis von Benzaldehyd in Bittermandelöl

Der Benzaldehyd in Bittermandelöl läßt sich mittels Silber-Spiegelprobe nachweisen. Vor Benzaldehyd wird dabei zu Benzoesäure oxidiert, die Silberionen im Silberdiammin-Komplex zu elementarem Silber reduziert, daß sich als Silber-Spiegel an der Gefäßwand abscheidet.

Reox-oxidation:



Vor der Komposition eines bestimmten Aromas steht zunächst einmal eine Analyse des zu kopierenden Aromas. Die Verbindungen in der Gasphase weist man mittels Gaschromatographie und Massenspektroskopie nach (GC/MS). Die nichtflüchtigen Geschmacksstoffe werden mit Hochdruck-flüssigkeitschromatographie (HPLC) nachgewiesen. IR-Spektroskopie und Stimmlichtchromatographie besitzen nur untergeordnete Rolle. Zur Aromatisierung von Obst nur in Aromastoffkonzentrate.

Welche Lebensmittel werden aromatisiert?

Zunächst einmal: 25% aller Lebensmittel in der Bundesrepublik werden aromatisiert. Davon entfallen

25% auf Getränke

20% Badewaren

je 12% Süßigkeiten bzw. Speiseeis

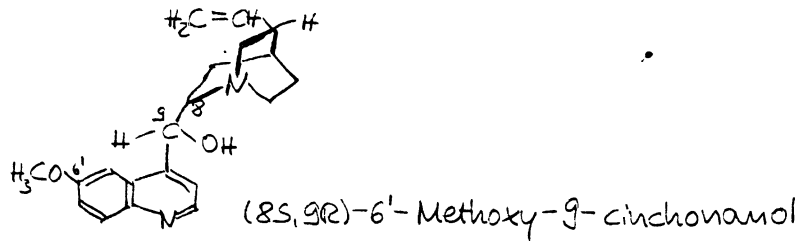
18% Kaugummi / Bonbons

13% Liköre, verschiedenes

Im folgenden wird eine Limonade genauer auf ihre Aromatisierung untersucht: Tonic Water

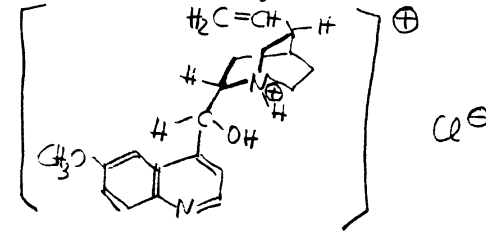
Tonic Water wird von den Geschmacksrichtungen süß, sauer und bitter geprägt. Den bitteren Geschmack erzeugt man durch Zusatz von Chinin

Versuch 5: Chinin - Nachweis



Chinin gehört zur Gruppe der China-Alkaloide, das sind Alkaloide von gleichem Grundgerüst, die aus der Rinde des Chinabaumes stammen. Die methoxy-haltigen China-Alkaloide fluoreszieren bei Zusatz sauerstoffhaltiger Säuren blau (365 nm). Da Tonic Water ohnehin Kohlensäure und Citronensäure enthält, braucht im Versuch keine Säure mehr zugesetzt werden.

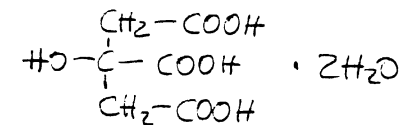
Die wässrige Lösung des Chininhydrochlorids fluoresziert nicht,



so daß die Fluoreszenz bei Zusatz von Salzsäure verschwindet. Chinin ist eigentlich ein Pharmakon, das Einsatz als Malaria-prophylaxe findet. Es ist toxisch (5-10g wirken tödlich). Eine therapeutische Dosis beträgt 1-2g pro Tag. Der Zusatz in Lebensmitteln ist daher begrenzt, für alkoholfreie Getränke beträgt er 85mg Chinin/l.

Versuch 6: Citronensäuretitration

Citronensäure wird dem Tonic Water als Säuerungsmittel zugesetzt.



Berechnung der Titration mit 0,1n NaOH:

Gehalt der Citronensäure in g: (in 10ml Tonic Water)

$$= \frac{x \text{ ml Verbrauch NaOH} \cdot f \cdot \frac{1}{3} \cdot 192 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{ml}}}{10 \text{ ml}}$$

$$= \frac{x \text{ ml Verbrauch NaOH} \cdot f \cdot 6,4 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}}{10 \text{ ml}}$$

mit f: Titer der NaOH

Ergebnis: Verbrauch: 6,25 ml NaOH, f = 1,05

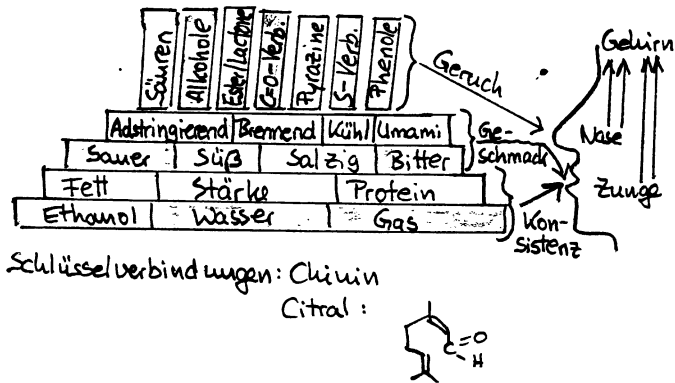
$$6,25 \text{ ml NaOH} \cdot 1,05 \cdot 6,4 \frac{\text{mg}}{\text{ml}} = 42 \text{ mg}$$

$$\sim 0,042 \text{ g Citronensäure in } 10 \text{ ml} \hat{=} 2,9 \text{ g in } 700 \text{ ml}$$

Citronensäure gehört zu den Fruchtsäuren und bestimmt in den Früchten mit den Zuckern den süß-sauren Grundgeschmack. Citronensäure findet Verwendung als Trägerstoff. Eine weitere Schlüsselverbindung des Tonic Water ist das Citral (prägt auch den Geschmack von Zitronen), konnte aber dünnenschichtchromatographisch nicht nachgewiesen werden.

Vorstellung eines Aromagramms

Um die Gesamtwirkung, die ein Lebensmittel durch Geruch und Geschmack hervorruft, übersichtlich darzustellen, benutzt man sogenannte Aromagramme. Ein Beispiel eines solchen Aromagramms wird nun anhand des Tonic Waters betrachtet.



Die Aromagramme sind in 3 Bereiche eingeteilt: die für den Geruch verantwortlichen Verbindungsklassen, die verschiedenen Geschmacksrichtungen und der Konsistenzsockel. Die Konsistenz wird angegeben, da sie entscheidend für die Freigabe des

Aromas ist. Außerdem gibt man die Schlüsselverbindungen an, so daß man auf einen Blick eine vollständige Information erhält. Bei Anwendung des Aromagramms auf ein Lebensmittel werden die ausschlaggebenden Bereiche schraffiert.

Unter den im Konsistenzsockel angegebenen Bereichen sind für Tonic Water die Felder „Gas“ (wegen der Kohlensäure) und „Wasser“ von Bedeutung.

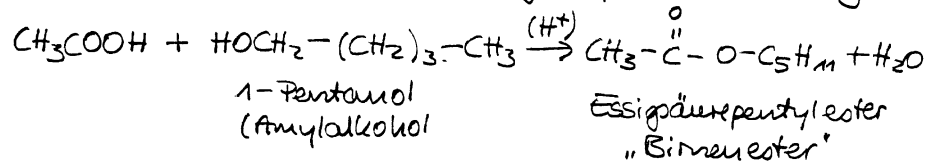
Der Geschmack ist in 8 Richtungen unterteilt. Sauer, süß, salzig und bitter sind die konventionellen Geschmacksrichtungen. Unter adstringierend versteht man einen Geschmack, der von unreifen Früchten hervorgerufen wird und für das Aroma von Tee und Kaffee unerlässlich ist. Ein brennender Geschmack wird von Scharfstoffen wie Piperin hervorgerufen. Kühl ist eine Geschmacksrichtung, die praktisch nur von Menthol hervorgerufen wird. Unter Umami schließlich versteht man die geschmacksverstärkende Wirkung, die von einigen Substanzen wie zB. Glutaminsäure hervorgerufen wird. Im Falle des Tonic Waters sind, wie schon erwähnt, die Felder „süß“, „sauer“ und „bitter“ ausschlaggebend.

Unter die Verbindungsklasse der Säuren fallen die flüchtigen organ. Säuren, die besonders Käsearomen prägen. Bei den Alkoholen ist Ethanol ausgenommen, das ja bereits im Konsistenzsockel aufgeführt ist. Unter die Gruppe der Ester und Lactone fallen auch die Sauerstoff-Heterocyklen; diese Gruppe ist wichtig für Fruchtaromen. Die Carbonyl-Verb. sind entscheidend für Fette und Milchprodukte. Pyrazine sind die Träger von Röstaromen, worauf später noch eingegangen wird, Schwefel-Verb. prägen die Gemüsearomen und die Phenole erzeugen ein Räucheraroma. Die Schlüsselverb. von Tonic Water, Citral und Chinin (s.S.11), fallen unter die C=O-Verbindungen und Alkohole.

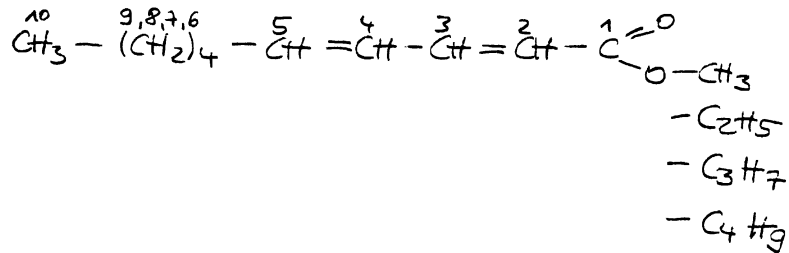
Konsistenz und Geschmack werden von der Zunge wahrgenommen und zusammen mit dem von der Nase identifizierten Geruch vom Gehirn zu einem Gesamteindruck verarbeitet.

Versuch 7: Darstellung eines Fruchtesters

Bei der Umsetzung von Essigsäure mit 1-Pentanol entsteht unter Säurekatalyse ein Fruchtester gemäß der Gleichung:

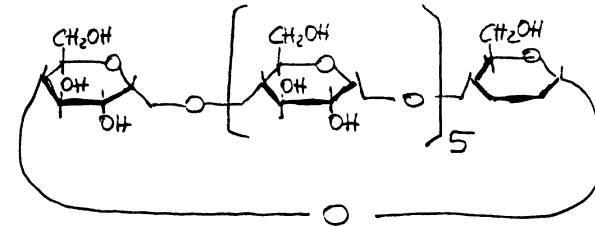


Dieser Ester hat ein Birnenaroma und wird deshalb auch als Birnene ester bezeichnet. Man kann dies als Beispiel dafür nehmen, wie man ein Aroma durch nur einen Aromastoff ersetzen kann. Interessant ist noch, daß der Essigsäurepentylester kein Aromastoff der Birne ist! Schlüsselverbindungen der Birne sind die trans, cis-2,4-Decadiensäuremethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butyl-ester.



Einschlußverbindung β -Cyclodextrin

Der Einsatz von Einschlußverbindungen ermöglicht die Stabilisierung von Aromastoffen. Zu den Einschlußverbindungen, die in Lebensmitteln Verwendung finden, gehört β -Cyclodextrin. Es ist ein Abbauprodukt von Stärke und besteht aus 7 Glucopyranose-Einheiten, die cyclisch verknüpft sind:



Die einzelnen Moleküle sind im Kristallgitter so geordnet, daß sie Kanäle bilden in die sich Verbindungen einlagern können. Flüchtige Stoffe können so gegen Verdunstung stabilisiert werden, was wegen der Lagerung von Lebensmitteln von Bedeutung ist.

β -Cyclodextrin hat bislang wegen seines relativ hohen Preises noch kein sehr großes Anwendungsgebiet bei den Lebensmitteln. In Pfefferminzbruch wird es eingesetzt zur Stabilisierung von Menthol (Schlüsselverbindung von Pfefferminzöl). Es wird außerdem verwendet bei Pharmazeutika und Kosmetika.

④ AROMABILDUNG

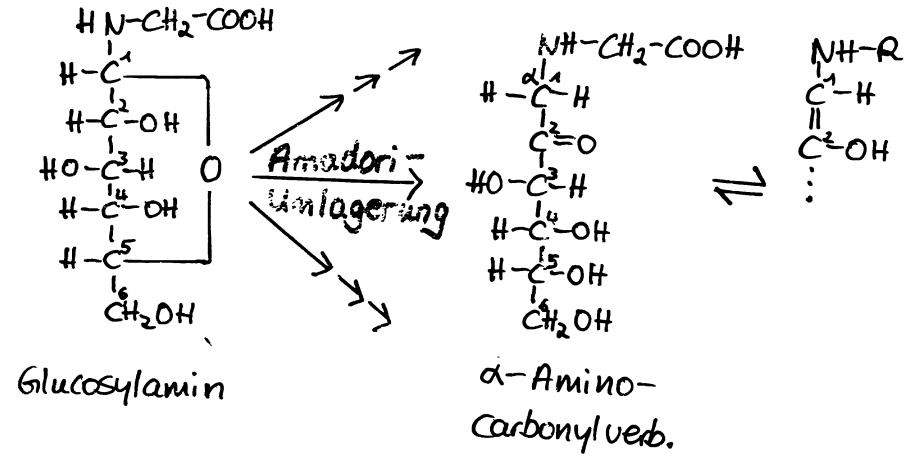
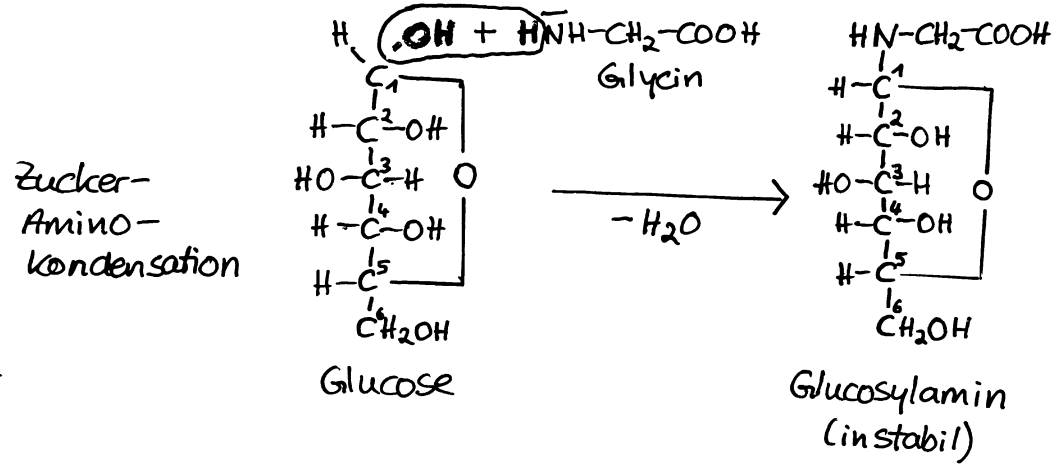
Die aromabildenden Prozesse unterteilt man in

- enzymatische
- thermische und
- autoxidative Prozesse.

Eine Vielzahl von Aromastoffen entsteht in Pflanzen oder Mikroorganismen auf enzymatischem Weg. Unter die autoxidativen Prozesse fällt die Autoxidation von ungesättigten Fettsäuren, also das Ranzigwerden von Ölen. Auf diesem Wege entstehen auch die Aldehyde in Nüssen, für deren Aroma sie unverlässlich sind. Hier soll nun genauer auf die thermischen Prozesse eingegangen werden:

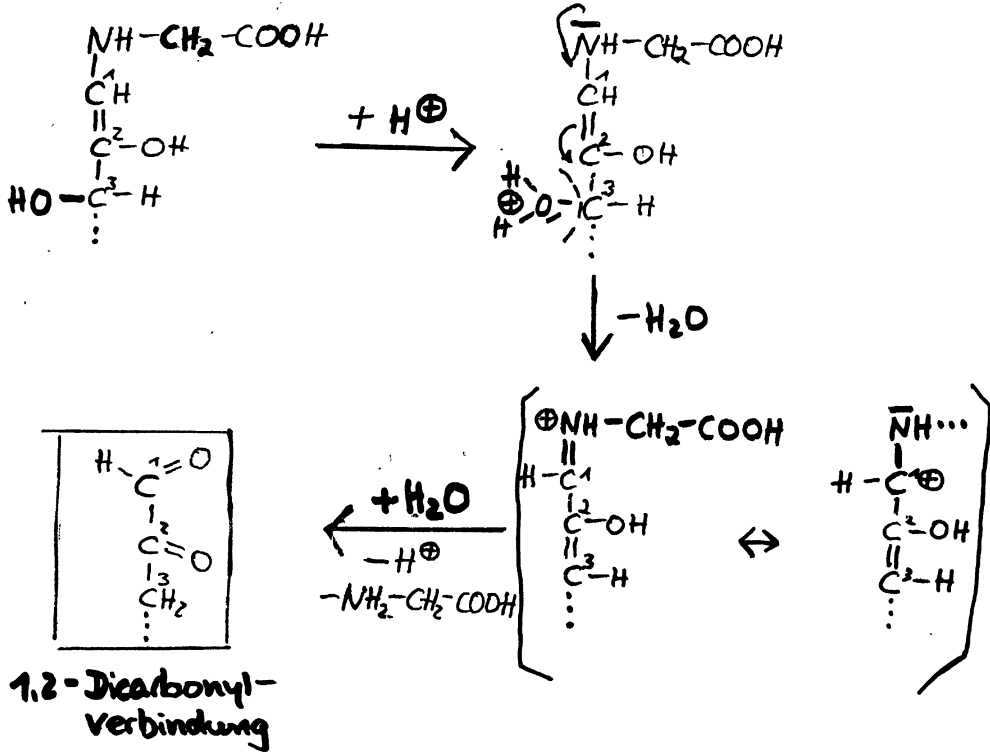
Versuch 8: Die Maillard-Reaktion

Die Maillard-Reaktion ist eine Bräunungsreaktion. Sie läuft ab bei allen Röst-, Brat- und Backprozessen. Während diesen Verarbeitungsprozessen findet eine Bräunung statt und gleichzeitig entwickeln die bearbeiteten Lebensmittel, die vorher arm an Aroma sind, ihren eigentlichen Geruch und Geschmack. Grund dafür ist eine komplexe Reaktionsfolge, die ausgeht von einem Aminosäure / reduzierende Zucker-System. Im Versuch wird ein Modellsystem aus Glycin und Glucose mit einem System, das nur Glucose enthält, verglichen. Beide werden 10-15 min einer Temperatur von ca 200°C ausgesetzt. Das Glycin / Glucose-Gemisch verfärbt sich rotbraun und wird viskos. Grund dafür ist die Entstehung von hochpolymeren Melanoiden, deren Struktur man noch nicht kennt. Zahlreiche andere entstehende Verbindungen tragen zum Geruch bei.



Der erste Schritt der Maillard-Reaktion ist eine Zucker-Aminokondensation. Das entstehende Glucosylamin ist sehr instabil und kann auf verschiedene Weise weiterreagieren. Hier wird die Amadori-Umlagerung betrachtet, bei der eine α-Amino-carbonylverbindung gebildet, die im Gleichgewicht mit ihrer Enolform steht.

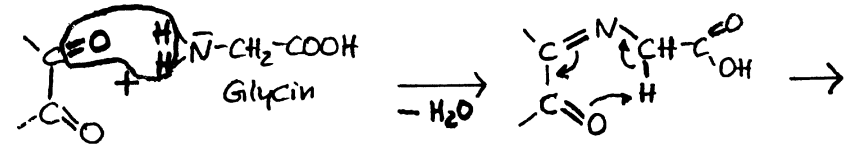
Bildung der 1,2-Dicarbonylverbindung:



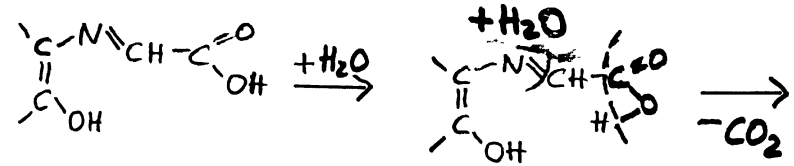
Die Hydroxylgruppe am dritten Kohlenstoffatom der Enolform kann unter Protonenkatalyse abgespalten werden. Das entstehende Kation ist mesomerestabilisiert. Unter Wiedergewinnung des Glycin erhält man hieraus eine 1,2-Dicarbonylverbindung.

Die 1,2-Dicarbonylverbindungen können wiederum mehrere Folgereaktionen eingehen. Hier soll der Strecker-Abbau von Aminosäuren betrachtet werden, der schließlich zur Bildung von Pyridinen führt.

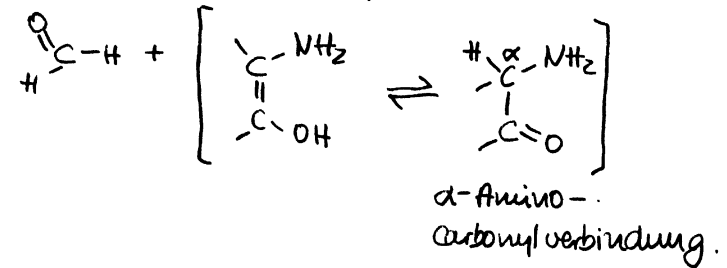
Strecker-Abbau von Aminosäuren



Die 1,2-Dicarbonylverbindung reagiert mit dem Glycin wieder unter Kondensation. Es schießt sich eine intramolekulare Protonwanderung an...

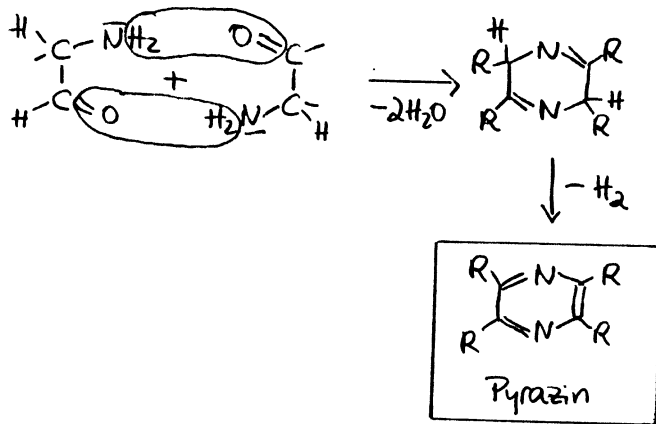


Bei den Reaktionsbedingungen (hohe Temperaturen) wird die entstandene Enolverbindung decarboxyliert. Man erhält wieder eine α -Amino-carbonylverbindung. Außerdem wird Formaldehyd frei:



Zwei α -Amino-carbonylverbindungen reagieren unter Abspaltung von 2 Wassermolekülen zu einem Stickstoffheterocyclen, der zu einem Pyrazin oxidiert wird.

Pyrazin-Bildung:



Je nachdem welche Aminosäuren und Zucker im betreffenden Lebensmittel vorliegen, erhält man verschiedene Pyrazine.

Die Pyrazine geben dem Lebensmittel eine Röstnote.

Die nebenstehende Tabelle zeigt das Vorkommen einiger möglicher Pyrazine in gerösteten Lebensmitteln. In Kaffee und Erdnüssen, die sehr reich an Aromastoffen sind, kommen fast alle der aufgeführten Pyrazine vor.

(Tabelle aus: 13, Lebensmittelaromen)

Fortsetzung Tab. 13 Vorkommen einiger Pyrazine in verschiedenen gerösteten Lebensmitteln

Verbindung	Formel	nachgewiesen in gerösteten(m)						
		Haferflocken	Kaffee	Kakao	Popcorn	Kartoffeln	Rindfleisch	Erdnüssen
2-Ethyl-5-methylpyrazin	<chem>CC1=CN(C)C=CN1CC</chem>	X	X	X	X	X	X	X
2-Ethyl-6-methylpyrazin	<chem>CC1=CN(C)C=CN1CC</chem>		X	X	X	X		X
2,5-Diethylpyrazin	<chem>CC1=CN(CC)C=CN1CC</chem>		X	X				X
2,6-Diethylpyrazin	<chem>CC1=CN(CC)C=CN1CC</chem>		X			X		
2,5-Dimethyl-3-ethylpyrazin	<chem>CC1=CN(C)C=CN1CC</chem>	X	X	X	X	X	X	X

Fortsetzung Tab. 13 Vorkommen einiger Pyrazine in verschiedenen gerösteten Lebensmitteln

Verbindung	Formel	nachgewiesen in gerösteten(m)						
		Haferflocken	Kaffee	Kakao	Popcorn	Kartoffeln	Rindfleisch	Erdnüssen
2,6-Dimethyl-3-ethylpyrazin	<chem>CC1=CN(C)C=CN1CC</chem>	X	X	X		X		X
2,3-Dimethyl-5-ethylpyrazin	<chem>CC1=CN(C)C=CN1CC</chem>			X				
2-Vinylpyrazin	<chem>C=CN1C=CN1</chem>	X	X					X
2-Methyl-5-vinylpyrazin	<chem>C=CN1C=CN1C</chem>		X			X		X
2-Isobutyl-3-methylpyrazin	<chem>CC1=CN(C)C=CN1CC(C)C</chem>		X					X
2-Methyl-6-vinylpyrazin	<chem>C=CN1C=CN1C</chem>		X			X		X

ANHANG 5:

VERSUCHSANLEITUNGEN

VERSUCH 1:

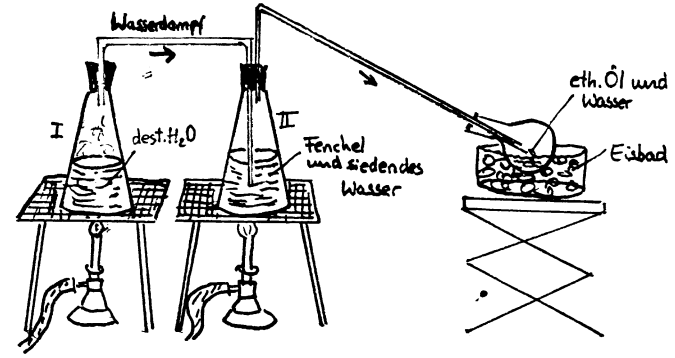
Wasserdampfdestillation von Fenchel

Geräte: 2 große DreifüÙe, 2 Drahtnetze, 2 Bunsenbrenner, 2 große Erlenmeyerkolben (mindestens 300 ml Fassungsvermögen), einfach durchbohrter Stopfen, zweifach durchbohrter Stopfen, 2 Glasrohre, Rundkolben 100 ml, Kristallisierschale, ggfs. Hebebühne

Chemikalien: dest. Wasser, ca. 20g gemahlener Fenchel, Siedesteinchen, Eis zum Kühlen

RIS-Sätze:

Aufbau:



Durchführung: Man bringt das Wasser in Erlenmeyerkolben I zum Sieden und leitet den Wasserdampf in den Erlenmeyerkolben II. Auch die hier enthaltene Fenchelaufschwemmung sollte sieden. Das Destillat aus Wasserdampf und den etherischen Öldämpfen wird übergetrieben in den Rundkolben, wo es unter Kühlung mit Eis kondensiert.

VERSUCH 2:

Dünnschichtchromatographischer Nachweis von Anethol in Fenchelöl

Vorbereitung: Zunächst muß das etherische Öl aus Fenchel isoliert werden. Mittels Wasserdampfgenerator wurde das eth. Öl in einer Wasserdampfdestillation abgetrennt. Die Destillation wurde 4h lang durchgeführt; als Vorlage diente n-Pentan. Danach wurde die wässrige Phase des Destillats von der organischen Phase abgetrennt. Das Öl-Pentan-Gemisch wurde auf einer Wärmeplatte bei 50°C vom Lösungsmittel befreit.

Geräte: Dünnschichtchromatographie-Kammer, Zerstäuber, Kapillaren zum Auftragen, Heizplatte

Chemikalien: 10 mm³ eth. Öl in 20 cm³ Dichlormethan, (Anethol: Fa. Caesar & Loretz) 2 mm³ Anethol in 10 cm³ Dichlormethan, Dichlormethan als Fließmittel, Kieselgel F₂₅₄, Molybdätophosphorsäure als Sprühreagenz (10,0g Molybdätophosphorsäure in 100,0cm³ Ethanol gelöst)

RIS-Sätze: Molybdätophosphorsäure H₃[P(Mo₁₂O₄₀)] : R:34, S:26
Anethol : /
n-Pentan : R 10-20, S 24/25 Xn
Dichlormethan: R 20-40, S 24 Xn
Ethanol : R 11, S 7-16 F

Durchführung: Je 5mm³ eth-Öl-Lösung und Anethol-Lösung werden punktförmig auf der DC-Karte aufgetragen. Nach der Beendigung der Dünnschichtchromatographie wird das Fließmittel abgedampft. Zum Nachweis besprüht man die DC-Karte mit Molybdätophosphorsäure, bis ein gleichmäßig gelber Hintergrund erreicht ist. Die Karte wird auf 105°C erwärmt (z.B. mittels Heizplatte), nach einigen Sekunden erscheint die Anethol-Zone als blauer Fleck.

VERSUCH 3:

Darstellung von Benzaldehyd im Laborversuch

Geräte: Demonstrationsreagenzglas, Reagenzglasgestell, Glasstab zum Umrühren

Chemikalien: $K_2Cr_2O_7$ -Lösung (0,1n), dest. H_2O , Benzylalkohol, konz. H_2SO_4

RIS-Sätze: $K_2Cr_2O_7$: R 36/37/38-44-43, S 22-28 Xi
Benzylalkohol: R 20/22, S: 26 Xn
konz. H_2SO_4 : R 35, S 2-26-30 C

Durchführung: Die $K_2Cr_2O_7$ -Lösung wird auf das 2-3fache verdünnt und ein Demonstrationsreagenzglas etwa halbhoch damit gefüllt. Man gibt 5ml Benzylalkohol und 4 ml konz. H_2SO_4 hinzu und rührt mit dem Glasstab um.

Nach einigen Minuten ist die orange-gelbe Farbe der Dichromatlösung umgeschlagen: die Lösung hat eine grüne Farbe. Den entstandenen Benzaldehyd kann man am Marzipangeruch wahrnehmen; er schwimmt als braune ölige Schicht auf der Lösung. Eine saubere Abtrennung von der wässrigen Phase ist schwierig.

VERSUCH 4:

Nachweis von Benzaldehyd in Bittermandelöl

Geräte: Demonstrationsreagenzglas, Tropfpipette, Bunsenbrenner

Chemikalien: alkalische Silberdiamminlösung, Bittermandelöl

RIS-Sätze: $AgNO_3$: R 34, S 26-37
verd. NH_3 : /

Herstellung der Silberdiamminlösung:

Ein Demonstrationsreagenzglas wird zu $\frac{1}{3}$ mit 10%iger $AgNO_3$ -Lösung gefüllt. Man gibt 1-2 Tropfen verdünnte Natronlauge hinzu. Unter Schütteln wird nun verdünnte Ammoniak-Lösung hinzugegeben, bis sich der Niederschlag aus $AgOH$ gerade löst. Ein Überschuss von Ammoniak sollte vermieden werden.

Durchführung des Nachweises:

Zu der hergestellten Silberdiamminlösung gibt man ca. 1ml Bittermandelöl und schüttelt kräftig durch. Das Reagenzglas wird über der Flamme des Bunsenbrenners stark erhitzt. Nach einiger Zeit färbt sich die Lösung dunkel von sich ausscheidendem Silber. Kurz darauf bildet sich der Silber Spiegel an der Gefäßwandung im unteren Teil des Reagenzglases aus.

VERSUCH 5:

Nachweis von Chinin in Tonic-Water

Geräte: 50ml Erlenmeyerkolben, UV-Lampe

Chemikalien: ca 30-40 ml Tonic-Water, 5ml konz. Salzsäure

RIS-Sätze: konz. Salzsäure R 34, S 24/25-26 C

Durchführung: Man füllt Tonic-Water in den Erlenmeyerkolben und hält diesen unter eine UV-Lampe. Bei 365nm fluoresziert die Lösung blau. Gibt man die Salzsäure hinzu, so verschwindet die Fluoreszenz.

VERSUCH 6:

Bestimmung des Citronensäuregehaltes in Tonic-Water

Geräte: 10ml Pipette, Magnetrührer, 80ml Becherglas, 50ml Bürette, Stativ, 2 Doppelmuffen, 2 Stativklammern, Rührfisch

Chemikalien: Tonic-Water, Phenolphthalein, 0,1n NaOH

RIS-Sätze: Phenolphthalein:

Durchführung: Einstellung der Natronlauge mit Fixaural zur Titration werden 10ml Tonic-Water in ein Becherglas abpipettiert und die Kohlensäure durch Erhitzen vollständig vertrieben. Als Indikator dient Phenolphthalein. Es wird bis zum Umschlag von farblos nach violett titriert.

VERSUCH 7:

Darstellung eines Fruchtesters

Geräte: Porzellanschälchen, Urnglas, Glasstab

Chemikalien: Ammoniumacetat (4-5g), 5ml konz. H_2SO_4 , 5ml 1-Pentanol

RIS-Sätze: 1-Pentanol: R 10-20, S 24/25 Xn
konz. H_2SO_4 : R 35, S 2-26-30 C

Durchführung: Das Acetat wird im Porzellanschälchen mit konz. H_2SO_4 und Pentanol übergossen. Man verrührt die Komponenten miteinander und deckt das Schälchen mit dem Urnglas ab. Ab etwa 5min wird der Birnengeruch wahrnehmbar. Zum Geruchsnachweis gibt man den entstandenen Ester in Wasser.

VERSUCH 8:

Maillard-Reaktion

Geräte: 2 Kristallschalen Ø 11,5cm, 2 Heizplatten regelbar

Chemikalien: dest. Wasser, Glucose, Glycin

Durchführung: Schale 1: 25ml Glycin-Lösung 1:1
25ml Glucose-Lösung 1:1
Schale 2: 50ml Glucose-Lösung 1:1

Die Lösungen werden auf 200°C erhitzt. Nach ca 10 Minuten hat die Lösung in Schale 1 eine dunkelrote Farbe, die Flüssigkeit ist viskos und riecht nach Karamel. Die Flüssigkeit in Schale 2 bleibt farb- und geruchlos.

Anmerkung: Damit das Reaktionsergebnis schon nach 10min sichtbar ist müssen die Lösungen sehr konzentriert sein und die Flüssigkeitsmenge da nicht mehr als 50ml betragen.

Zusatzversuch:

Einschluß von Pfefferminzöl mit β -Cyclodextrin

Geräte: Demonstrationsreagenzglas mit Gummistopfen, Tropfpipette, Büchnertrichter, Saugflasche mit Gucoring, Wasserschlepppumpe, Exsikator, 2 Rundfilterpapiere

Chemikalien: Pfefferminzöl, β -Cyclodextrin (Fa. Merck)

RS-Sätze: ✓

Durchführung: Man löst 0,5 g β -Cyclodextrin unter Erwärmen in 40ml Wasser und überdeckt die Lösung mit 4ml Pfefferminzöl. Es wird kräftig durchgeschüttelt. Es fädelt ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt und auf dem Filterpapier getrocknet. Als Vergleich dazu betrachtet man die Geruchsentwicklung eines mit Pfefferminzöl besprühten Filterpapiers. Zunächst ist der Geruch des Filterpapiers mit Pfefferminzöl sehr viel intensiver, nach 14 Tagen jedoch kaum noch wahrnehmbar. Am Filterpapier mit der Einschlußverbindung kann man den Geruch hingegen noch sehr viel länger wahrnehmen.

LITERATUR

zu den Versuchen:

Versuch 1: Idee aus Römpf/Raaf: Organ. Chemie im Probierglas

Versuch 2: Egon Stahl/Werner Schild: Pharmazeutische Biologie

Versuch 3: Flörke/Wolff

Versuch 5 und 6: Stahl/Schild: Pharmazeutische Biologie DAB 9 (Deutsches Apothekerbuch)

Versuch 7: Jander/Blassius: Analyt. und präparat. anorg. Chemie

Versuch 8: Praxis der Naturwissenschaften

Chemie in unserer Zeit | 14. Jahrg. 1990 | Nr. 5: Die Maillard Reaktion

Zusatzversuch: Praxis der Naturwissenschaften

Theorie:

- Karl Heinz Ney: Lebensmittelaromen, Behr's Verlag
- Belitz/Grosch: Lehrbuch der Lebensmittelchemie
- Stahl/Schild: Pharmazeutische Biologie
- DAB 9
- Römpf-Lexikon; Aromen, Essenzen, Einschlußverbindungen
- Chem. in uns. Zeit | 24. Jahrg. 1990 | Nr. 2, Werner Grosch: Analyse von Aromastoffen
- Chem. uns. Zeit | 14. Jahrg. 1990 | Nr. 5, Angrida/Rewicki: Die Maillard-Reak.
- Chem. uns. Zeit | 25. Jahrg. 1991 | Nr. 3, Freist: Der scharfe Geschmack des Pfeffers
- Giavandani: Aromen - im Lot mit der Natur
- Chem. uns. Zeit | 19. Jahrg. 1985 | Nr. 1, Schreier/Masandl: Aromaforschung hat
- Information des Aromen- und Essenzverbandes