

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 40 (1949)

Heft: 1-2

Artikel: Über die Verwendung der Vanillin-Schwefelsäure-Reaktion (auf Rotenon) zum Nachweis weiterer organischer Verbindungen. 4. Mitteilung

Autor: Häussler, E.P.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983789>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 13.02.2025

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

Über die Verwendung der Vanillin-Schwefelsäure-Reaktion (auf Rotenon) zum Nachweis weiterer organischer Verbindungen

4. Mitteilung von E. P. Häussler ¹⁾

Für die vorhergehenden drei Mitteilungen ist eine grössere Anzahl von organischen Verbindungen auf ihr Verhalten gegenüber der Vanillin-Schwefelsäure-Reaktion geprüft worden, wobei eine kleine Zahl derselben dieselbe Farbe gab wie Rotenon. Hierüber, sowie über die Methoden, diese Verbindungen trotz des gleichen Farbausfalles vom Rotenon zu unterscheiden, ist bereits berichtet worden.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen kann aber auch weiterhin verwendet werden, um die bereits früher ²⁾, wie auch in der zweiten Mitteilung ³⁾ ausgesprochenen Ansichten hinsichtlich der Verwendbarkeit der Vanillin-Schwefelsäure-Reaktion im allgemeinen nachzuprüfen bzw. genauer festzulegen.

Als vorläufiger Abschluss der Versuche mit der genannten Reaktion soll das Resultat dieser Befunde hier noch mitgeteilt werden.

Die in der zweiten Mitteilung angeführten Verbindungen, welche mit Vanillin- und Schwefelsäure die gleiche *blaue Farbe* gaben wie Rotenon, besitzen zwei oder mehr aromatische oder hydrierte Ringe neben, — oder mit — zu weiteren Kondensationen befähigten Gruppen, sei es am Kern oder in einer Seitenkette; dass aber auch Verbindungen mit nur einem Ringe — wie z. B. das Menthol — ebenso reagierten, konnte in der dritten Mitteilung gezeigt werden. Andererseits aber fiel die Rotenon-Farbreaktion negativ aus mit verschiedenen anderen mehrkernigen Verbindungen, wie z. B. mit dem Santonin, dem Kampher etc. In ihrer Konstitution sich sehr nahestehende Verbindungen, wie z. B. das Cholesterin und das Stigmasterin, zeigten verschiedenen Ausfall der Vanillin-Schwefelsäure-Reaktion, und negativ verhielten sich auch verschiedene andere Cyclopentenophenanthren-Derivate, wie z. B. Oestrin, Dioxyoestrin und Digitonin. Nach der Cholsäure und der Desoxycholsäure (Tri- und Di-oxycholansäure) mit positivem Ausfall, ist inzwischen auch noch die entsprechende Mono-oxy-säure, die Lithocholsäure ^{*)} geprüft worden. Ob die mit derselben (mit Vanillin und Schwefelsäure) nur schwach auftretende Blaufärbung eine besondere Eigenschaft der Lithocholsäure darstellt oder auf die Anwesenheit geringer Mengen von Cholsäure zurückzuführen ist, kann hier nicht entschieden werden. Dass der Ausfall einer Farbreaktion mitunter ein schärferes Kriterium auf Reinheit darstellt als der Schmelzpunkt, geht aus der Arbeit von *Reindel* und *Weickmann* ⁴⁾

^{*)} Herrn Dr. Wuthier danke ich für die Zusendung einer Probe der aus Cholsäure hergestellten Lithocholsäure (*H. Heusser* und *H. Wuthier*, *Helv. Chim. Acta* **30**, 2165, 1947.

hervor, welche die von Häussler und Brauchli⁵⁾ zur Prüfung auf Ergosterin empfohlene Reaktion von Tortelli und Jaffe⁶⁾ mit Erfolg zur Herstellung eines ergosterinfreien Zymosterins verwendet haben.

Etwas bestimmter sind bereits die Angaben die gemacht werden können über die Struktur von Verbindungen, die mit Vanillin und Schwefelsäure eine rote Farbe, oder eine rote Farbe mit nachfolgendem Übergang in violett, geben. Hiezu gehören, wie z. B. bereits früher⁷⁾ mitgeteilt worden ist, sehr viele Körper mit einer oder mehr phenolischen Hydroxylgruppen wie: Phenol, Resorcin, Brenzcatechin, Guajacol, Orcin 1, 3, 5-Xylenol, Kresylsäure, Resorcyssäure, o-Phenylphenol, Gallussäure, Tannin, Thymol, Phloroglucin, Phenol- und Thymolphthalein, β -Naphthol und Phloridzin^{*)}. Nur vorübergehend rot, mit Übergang in Rotviolett war der Ausfall mit Salol und Chlorthymol, während keine oder nur eine undeutliche rote Farbe gaben: Oestrin, Dioxyoesterin und Ninhydrin, ferner *p*-Chlorphenol, *p*-Oxybenzaldehyd, sowie Salicylsäure, Salicylsäuremethylester und Salicylaldehyd, — bei denen also ein zweites Wasserstoffatom in Orthostellung durch eine andere als die OH-Gruppe ersetzt ist, — ferner einige Aminophenole, das *p*-Nitrophenol und das *p*-Acetamidosalol (Salophen).

Von Verbindungen, die keine phenolische Hydroxylgruppe beistzen und doch eine rote oder rotviolette Farbe gaben, sind zu nennen: Benzoin, Heliotropin, Teresantalsäure, Pseudojononhydrat, Malonsäure und Monobenzylmalonsäure.

Das Auftreten einer gelben Farbe ist verhältnismässig wenig abhängig von der Struktur der betreffenden Verbindungen; entscheidend hierfür ist in den meisten Fällen die Anwesenheit von Stickstoff. So reagierten positiv nachfolgend aufgeführte Amine, Säureamide, Aminosäuren, Alkaloide und Purine: Anilin, *m*-Toluidin, Sulfanilsäure, Anthranilsäure, α - und β -Naphtylamin, *m*- und *p*-Phenylendiamin, Diphenylamin, Benzidin, *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und Histamin; Acetanilid, Benzamid, Phenacetin, *p*-Acetamidosalol, Hippursäure, Harnstoff, Dulcin und Aethylurethan, Glycokoll, Leucin, Arginin, Histidin, Cystein, Thyroxin, Sarcosin und Kreatinin, ferner Piperazin, Piperidin, Phenylhydrazin, Semicarbazid und Oxamazid, sowie Cinchonidin, Strychnin, Cotarnin und Papaverin.

Während Alloxan, Barbitursäure und Aneurin, ferner Guanin und Harnsäure ebenfalls eine gelbe Farbe gaben, trat diese nur vorübergehend auf mit Theobromin und Coffein; sie ging dann in ein undeutliches Violett bzw. Gelbgrün über.

Da Pyridin vollkommen negativ reagierte, während Nicotinsäure, Chinolin und 2-Phenylcinchoninsäure die gelbe Farbe sehr stark gaben, muss vorläufig

*) Phloridzin, ein Glycosid aus den Apfelbaumwurzeln, wird nach Hager (Handbuch der pharmazeut. Praxis II, S. 424 [1927]) durch Hydrolyse in Glucose und Phloretin und dieses weiter in Hydrocumarsäure und Phloroglucin gespalten.

angenommen werden, dass erst Substitutionen am Pyridinkern denselben zur Bildung von gelben Kondensations-Produkten befähigen, die dann, wie aus dem Verhalten von Skatol und tryptophanhaltigen Proteinen hervorgeht, auch eine violette Farbe annehmen können⁸⁾.

Interessant ist ferner der Ausfall der Vanillin-Schwefelsäure-Reaktion mit Amido-phenolen. Hier, d. h. bei der para- und ortho-Form; die m-Verbindung stand nicht zur Verfügung, war für die Farbe nicht die Hydroxyl- sondern die Aminogruppe massgebend; beide Amido-phenole gaben ohne Schwefelsäure ein starkes Gelb, das dann allerdings nach Zusatz der Säure und weiterem Erwärmen in undeutliche Mischfarben (gelbgrün und orangebraun) überging.

Auch mit p-Nitrophenol konnte keine rote, wohl aber auch keine eindeutige gelbe Farbe erhalten werden.

Das Diacetyldioxim gab erst beim Erwärmen mit der Schwefelsäure eine gelbe Farbe und beim Diphenylthioharnstoff ging das Gelb bald in Gelbgrün über. Mit Pentamethyltetrazol trat *keine* Farbe auf.

Das Auftreten der gelben Farbe bei einer stickstofffreien Verbindung konnte bis jetzt erst in einem Falle beobachtet werden, mit Benzilsäure.

Eine reine *grüne Farbe* wurde nur sehr selten beobachtet (mit Zimt- und Mandelsäure), undeutlich grüne Nuancen hingegen öfters, bei längerem Erwärmen mit der Schwefelsäure.

Anwesenheit von Schwefel (in organischer Bindung), von Nitrogruppen und Halogenen scheint nach den bisherigen Beobachtungen die Bildung von schwer definierbaren Farbnuancen, die sich diagnostisch nicht mehr verwerten lassen, zu bewirken.

Es braucht wohl nicht näher betont zu werden, dass durch Prüfung weiterer organischer Verbindungen auf ihr Verhalten gegenüber dem Vanillin-Schwefelsäureagens, ferner mitunter auch durch Ersatz der Schwefelsäure durch andere Säuren, z. B. Salz- oder Phosphorsäure, wodurch vielfach anschliessende Zersetzungen vermieden, aber allerdings auch manche Kondensation nicht zustande kommen werden, der Anwendungsbereich der Farbreaktion noch erweitert und dieselbe in vielen Fällen noch eindeutiger gestaltet werden kann.

Aus dieser Zusammenstellung, die über den Rahmen des Rotenonnachweises hinausgeht, ergibt sich, dass eine Ergänzung der bisher angewandten Methoden der qualitativen organischen Analyse durch gewisse Farbreaktionen in vielen Fällen von Nutzen sein dürfte.

Zusammenfassung

Die Reaktion mit Vanillin und Schwefelsäure kann auch benützt werden zum Nachweis von vielen Verbindungen mit phenolischen Hydroxylgruppen (rote Farbe) sowie von sehr vielen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen (gelbe Farbe).

Résumé

La réaction avec la vanilline et l'acide sulfurique peut aussi servir à déceler la présence de nombre de substances contenant des hydroxyles phenoliques (couleur rouge) de même que nombre de substances organiques contenant l'azote (couleur jaune).

Literatur

- 1) Mitteilungen **37**, 178 (1946); **38** 1, 301 (1947).
- 2) Zeitschr. Analyt. Chemie **53**, 363 (1914).
- 3) Mitteilungen **38**, 1 (1947).
- 4) Liebigs Ann. **475**, 86 (1929).
- 5) Helv. Chim. Acta **12**, 187 (1928).
- 6) Chem. Zeitung **39**, 14 (1915).
- 7) Zeitschr. analyt. Chemie **53**, 367 (1914).
- 8) Zeitschr. analyt. Chemie **53**, 691 (1914).

Fluorbestimmung in Kochsalz

von *Th. von Fellenberg* und *M. Potterat*

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes)

Es ist zuerst in Amerika festgestellt worden, dass in Gegenden mit hohem Fluorgehalt des Trinkwassers, bei Gehalten über 1 mg im l, eine Krankheit auftritt, die als gefleckter Schmelz bezeichnet wird. Bei zu niedrigem Fluorgehalt tritt dann wieder die Zahnkaries in vermehrtem Masse auf, so dass die Trinkwässer als am günstigsten angesehen werden können, die unter, aber nicht viel unter 1 mg F im l enthalten.

Nachdem nun eingehende Untersuchungen über den Gehalt der Trinkwässer und der Nahrungsmittel in der Schweiz vorliegen¹⁾, stellt sich die Frage, ob nicht an eine Kariesprophylaxe durch Darreichung von Fluor herangetreten werden sollte.

Wie *Wespi*²⁾ ausführt, eignet sich Kochsalz am besten als Fluorträger, wie es sich auch als Jodträger im jodierten Salz bewährt hat. Es würde sich also darum handeln, das Salz nicht nur zu jodieren, sondern auch zu fluorieren. *Wespi* verabreicht schon seit einigen Jahren Schwängern ein Vollsatz, welches 100 mg NaF, entsprechend 45 mg F im kg enthält. Wenn der Schweizer im Trinkwasser, Gemüse und andern Speisen täglich 1 Liter Wasser zu sich nimmt, so erhält er dadurch in 84 % der Fälle weniger als 0,2 mg Fluor. Kommen dazu