Reaktionen der zum Färben von Lebensmitteln zugelassenen natürlichen organischen Farbstoffe

Autor(en): **Ruggli, P. / Stoll, A. / Walker, O.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **26 (1935)**

Heft 1

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-984093

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE A BERNE

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 10.—; für Mitglieder des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker Fr. 5.— per Jahrgang.
Suisse fr. 10.—; pour les membres de la Société suisse des Chimistes analystes fr. 5.— par année
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

BAND XXVI 1935 HEFT 1

Reaktionen der zum Färben von Lebensmitteln zugelassenen natürlichen organischen Farbstoffe.

Von P. RUGGLI, A. STOLL und O. WALKER[1]).

Die folgenden Angaben beabsichtigen keine Monographie der natürlichen Farbstoffe zu geben, sondern enthalten einige kurze Angaben über die in der eidgen. Lebensmittelverordnung aufgezählten Farbstoffe zum Zwecke der ersten Orientierung.

In den Literaturabkürzungen bedeutet:

Ullmann: F. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Auflage.

Rupe: H. Rupe, Lenzinger und Jetzer, Nachweis und Darstellung der wichtigsten Pflanzenfarbstoffe, aus E. Abderhalden's Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.

Mayer: F. Mayer, Natürliche Farbstoffe, aus dem Handbuch der Lebensmittelchemie, herausgegeben von Bömer, Juckenack und Tillmans.

Schultz: Schultz-Lehmann, Farbstofftabellen, 7. Auflage, 1931.

1. Carotinoide.

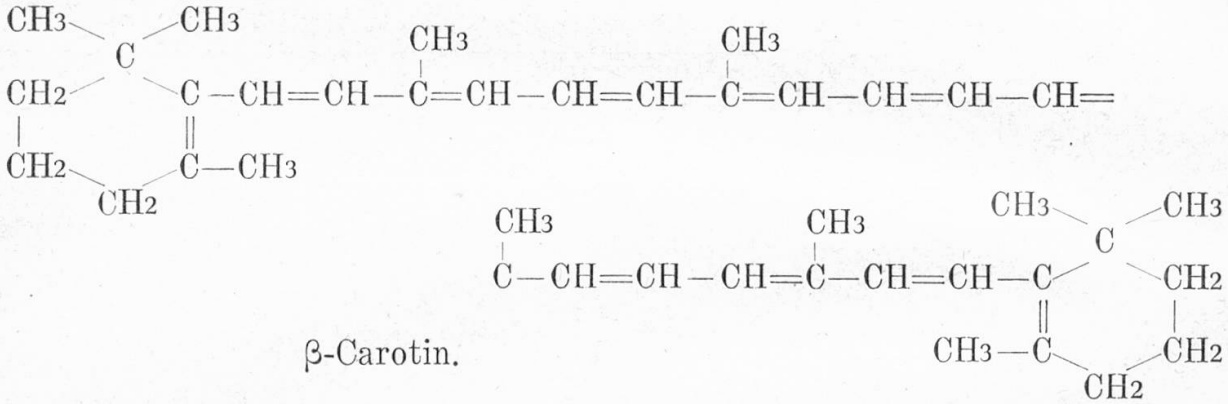
Literatur: L. Zechmeister, Carotinoide in höheren Pflanzen (Polyenfarbstoffe), in G. Klein, Hdb. der Pflanzenanalyse III, 2. Teil, II, S. 1239. P. Karrer, Carotinoide in «Fortschritte der Physiologie» von Asher und Spiro.

[1]) Die Angaben über Nr. 1, 2 und 3 wurden von Dr. O. Walker, die über Nr. 8 von Prof. A. Stoll in Basel freundlichst zur Verfügung gestellt. Die Angaben über die andern Farbstoffe wurden vom Unterzeichneten teils der Literatur entnommen, teils durch einfache Versuche ergänzt. Der Indigo, welcher bisher bei den natürlichen Farbstoffen aufgezählt war, wurde zu den künstlichen Farbstoffen herübergenommen (siehe diese Mitt.).

P. Ruggli, Basel.

Konstitution: Als Carotinoide bezeichnet man gelbe bis tiefrote, fettlösliche Pigmente des Pflanzen- und Tierreichs (Wurzeln, Blätter, Blüten, Früchte, Algen, Crustaceen, Milch, Butter, u. a. m.). Sie sind nicht im Zellsaft gelöst wie Flavone und Anthocyane, sondern in besondere Organe, die sog. Chromatophoren eingelagert.

Ihr gemeinsames konstitutionelles Merkmal ist ihre Polyenstruktur. Als typischer Vertreter der Gruppe sei hier die Konstitution des β-Carotins angeführt:



β-Carotin.

Wir unterscheiden folgende Gruppen und Verbindungen:

A. Kohlenwasserstoffe: $C_{40}H_{56}$.

Carotine: α-, β-, γ-Carotin (Rüben, Palmöl)
Lycopin (Tomate)

B. Oxyverbindungen, sog. Phytoxanthine.

Xanthophyll (Blätter usw.) Zeaxanthin (Mais) . .	$C_{40}H_{54}(OH)_2$
Violaxanthin und Taraxanthin (Blüten)	$C_{40}H_{56}O_4$
Fucoxanthin (Algen)	$C_{40}H_{56}O_6$
Phytoxanthinester: Physalien (= Dipalmitinsäureester des Zeaxanthins)	$C_{40}H_{54}(OCOC_{15}H_{31})_2$

C. Oxoverbindungen:

Rhodoxanthin (Eibenbeeren)	$C_{40}H_{50}O_2$
Capsanthin (Paprika)	$C_{40}H_{58}O_3$
Astacin (Hummer)	$C_{40}H_{48}O_4$

D. Carbonsäuren:

Azafrin (Escobedia, in Südamerika unter der Bezeichnung Azafranillo bekannt)	$C_{27}H_{38}O_4$
Bixin (Orlean, Roucou, Anatto)	$C_{25}H_{30}O_4$
Crocetin (Safran)	$C_{20}H_{24}O_4$

Sie stehen in ihrer Konstitution alle dem Carotin nahe. Die Verbindungen mit 40 C-Atomen enthalten meist 1 bis 2 Kohlenstoffringe, ausgenommen das offenkettige Lycopin. Diejenigen mit weniger als 40 C-Atomen enthalten nur einen Ring oder sie sind ganz offenkettig wie die beiden Carbonsäuren Crocetin und Bixin. Einzelheiten siehe Literatur.

Eigenschaften: Die Carotinoide *krystallisieren* in prachtvollen, dunkelvioletten, glänzenden Kristallen. Ihre Lösungsfarbe ist gelb bis rötlich und wechselt stark mit den verschiedenen Lösungsmitteln. — Alle Carotinoide ausser Crocin sind in Wasser so gut wie unlöslich, werden aber von den meisten organischen Lösungsmitteln aufgenommen. Nur in einem Falle ist man auf ein wasserlösliches Polyen gestossen, beim Safranfarbstoff Crocin, der ein Digentiobioseester des Crocetins ist. Das Aglucon selbst ist in Wasser praktisch unlöslich. Ferner können sich Molekularverbindungen von Carotinoiden mit Eiweiss, wie sie in manchen Carotinoiden aus Meerestieren vorliegen, in Wasser kolloidal auflösen. — Die *Isolierung* der Carotinoide ist meist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Sie ist aber für einen einwandfreien Nachweis der Carotinoide unerlässlich, denn alle Methoden, die zum mikrochemischen Nachweis dieser Pigmente vorgeschlagen wurden, sind unzuverlässig. Sind die Rohfarbstoffe isoliert, so macht man zur weiteren Trennung von den Löslichkeitsunterschieden in verschiedenen Lösungsmitteln Gebrauch. Ganz allgemein lassen sich die petrolätherlöslichen Kohlenwasserstoffe von den alkohollöslichen, sauerstoffhaltigen Pigmenten trennen, indem man das Gemisch in Petroläther/Methylalkohol aufnimmt und Wasser zugibt, bis gerade Schichtentrennung eintritt. Die Kohlenwasserstoffe und die Phytoxanthinester gehen in den Petroläther (sie sind epiphasisch), die übrigen gehen alle in den Methylalkohol (hypophasisch). Ueber die sog. Verteilungsprobe orientiert folgende Tabelle:

Carotinoidgemisch (unverseift)
behandelt mit Petroläther/Methylalkohol 90 %ig

90 %iger Methylalkohol (hypophasisch)		*Petroläther* (epiphasisch)
Freie Phytoxanthine (Xanthophyll, Zeaxanthin, Violaxanthin, Taraxanthin, Fucoxanthin)	*Rhodoxanthin*	*Kohlenwasserstoffe* (Carotine, Lycopin)
Carotinoidcarbonsäuren (Crocetin, Bixin, Azafrin)		*Phytoxanthinester* (Physalien u. a. m.)
		verseifen mit KOH/CH_3OH
Capsanthin		*Methylalkohol* / *freie Phytoxanthine* — *Petroläther* / *Kohlenwasserstoff*
verseifen mit KOH/CH_3OH		
Methylalkohol/Wasser — *Carbonsäuren*		*Aether* — *Phytoxanthine* *Capsanthin*

Alle Carotinoide, mit Ausnahme der Carbonsäuren, sind sehr empfindlich gegen Sauerstoff, was beim Arbeiten mit diesen Stoffen stets zu be-

achten ist. Schon nach kurzer Zeit entfärben sich die Präparate, besonders in unreinem Zustande. Zusätze von Hydrochinon vermögen Lösungen der Carotinoide erheblich beständiger zu machen. Durch *Reduktionsmittel* (z. B. Kat. Hydrierung) werden die Pigmente in farblose Verbindungen übergeführt.

Gegen *Säuren* sind die Carotinoide fast durchwegs unbeständig, dagegen beständig gegen *Alkalien*.

Charakteristisch für alle Carotinoide sind die auffälligen *Halochromie-Erscheinungen*, die auftreten, wenn man kleine Mengen dieser Substanzen in konzentrierte Mineralsäuren oder in Trichloressigsäure einträgt. Auf Zusatz einer wasserfreien Chloroformlösung von *Antimontrichlorid* färben sich Lösungen von Carotinoiden intensiv blau bis blaugrün. Die Farbe ist aber nicht haltbar, sie verschwindet nach einiger Zeit.

Von grösster Bedeutung zur Erkennung von Carotinoiden ist die Untersuchung ihres *spektroskopischen Verhaltens*. Sie zeigen in Schwefelkohlenstoff bei geeigneter Konzentration meist drei Banden:

Lycopin	in	CS_2	548	507,5	477 $\mu\mu$
γ-Carotin	»	»	533,5	496	463 »
β-Carotin	»	»	521	485,5	450 »
α-Carotin	»	»	509	477	— »
Zeaxanthin	»	»	517	482	450 »
Xanthophyll	»	»	508	475	445 »
Taraxanthin	»	»	501	469	440 »
Violaxanthin	»	»	501	469	440 »
Flavoxanthin	»	»	478,5	447,5	420 »
Fucoxanthin	»	C_2H_5OH	486—469	455—440	— »
Rhodoxanthin	»	CS_2	564	525	491 »
Capsanthin	»	»	543	503,5	— »
Crocetin	»	$CHCl_3$	463	435,5	— »
Bixin	»	»	503	470	439 »
Azafrin	»	»	458	428	— »
Astacin	»	»	breites Band mit Maximum bei 500 $\mu\mu$		

Zur quantitativen Bestimmung der Carotinoide benützt man zweckmässig colorimetrische Methoden. Infolge ihrer Unbeständigkeit gegen Sauerstoff benutzt man als Vergleichslösung nach einem Vorschlage Willstätters eine $2^0/_{00}$ige Kaliumbichromatlösung (vergl. Literatur).

Es möge hier noch kurz erwähnt sein, dass Carotinoide aus ihren Lösungen an fein verteilten Stoffen (Aluminiumoxyd, Calciumcarbonat, usw.) in verschiedenem Masse adsorbiert werden, worauf die sog. chromatographische Analyse, die bei Carotinoiden oft erfolgreich angewandt wird, beruht.

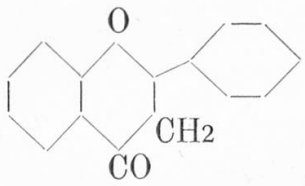
Färberische Eigenschaften: Ausser dem Crocetin und dem Orleanfarbstoff, dem Bixin, vermögen die Carotinoide die Faser nicht anzufärben, dagegen sind sie sehr geeignet zum Färben von animalischen und vegetabilischen Fetten und Oelen, wovon auch praktisch Gebrauch gemacht wird.

2. Flavongruppe.

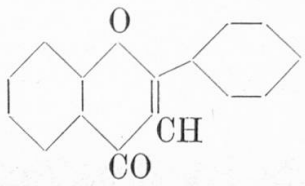
Flavanone, Flavone, Flavonole, Isoflavone, Xanthone.

Literatur: H. Rupe und M. Schärer: Flavone, Flavanone, Isoflavone und Xanthone, gelbe Blütenfarbstoffe; in G. Klein, Hdb. der Pflanzenanalyse III, 2. Teil, Bd. II, S. 851—928 (Wien 1923). Reiche Lit.-Angaben.

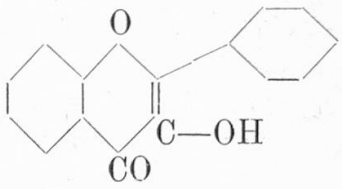
Konstitution: Die Pflanzenfarbstoffe dieser Gruppe leiten sich von folgenden Grundformen ab:



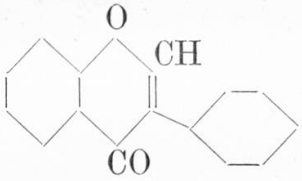
Flavanon



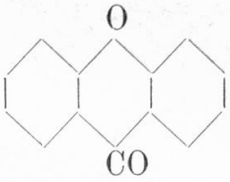
Flavon



Flavonol



Isoflavon



Xanthon

Die gelben Pflanzenfarbstoffe dieser Gruppe (es sind bis heute über 50 verschiedene aufgefunden worden) sind durchwegs Polyoxyverbindungen dieser Grundkörper. Einzelne der Oxygruppen können auch methyliert sein. In der Natur dürften diese Pigmente wohl meist als Glucoside vorliegen, welche sich — gelöst im Zellsaft — in den parenchymatischen Geweben der Rinden, Blätter und Früchte und auch im Holze vorfinden.

Eigenschaften: Die Glucoside wie auch die Aglukone sind gelbe bis orangegelbe krystallinische Substanzen. Die Schmelzpunkte liegen durchwegs über 200°. Die *Löslichkeit* der verschiedenen Pigmente ist sehr unterschiedlich, doch kann man allgemein sagen, dass sie in Wasser meist sehr schwer löslich sind, dagegen sehr leicht in heissem Methyl- und Aethylalkohol; häufig erwies sich auch heisser Eisessig als geeignetes Lösungsmittel. In Aether, Benzol, Petroläther und Chloroform sind sie schwer bis unlöslich. — Von *Alkali* werden sie mit gelber bis orangegelber Farbe aufgenommen, ebenso von Ammoniak, während Alkalicarbonat erst in der Wärme löst. Mineralsäuren, oft schon Kohlensäure, fällen die Farbstoffe wieder aus. Beim Stehen an der Luft färben sich die alkalischen Lösungen bald bräunlich. — *Konzentrierte Schwefelsäure* färbt die Kristalle beim Betupfen braun bis rötlich und löst sie schliesslich mit gelber bis orangegelber Farbe. (Euxanthon färbt fuchsinrot.) Häufig lässt sich eine grüne bis grünblaue Fluoreszenz beobachten. Vielfach sind die *Halochromieerscheinungen,* die auf Zusatz von konzentrierten Mineralsäuren zur siedenden essigsauren Lösung des Farbstoffs auftreten, sehr charakteristisch. — Auch *alkoholische Ferrichloridlösungen* erzeugen charakteristische Färbungen. — *Bleiacetat* gibt häufig typische Fällungen. — Einige Vertreter, besonders unter

den Flavonolen, besitzen schwach *reduzierende Wirkung* und reagieren positiv auf Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung. — Bei der *Reduktion* mit Magnesium und Säure in alkoholischer Lösung färbt sich die Lösung rot bis violett (Bildung von Flavyliumsalzen).

Absorptionsspektrum: Der Grundkörper der Reihe, das Flavon, zeigt in $^1/_{10000}$-molekular alkoholischer Lösung zwei Banden im Ultravioletten bei 3500 und 4050 Å, Einführung von Oxygruppen in den Benzopyronkern wirkt bathochrom (Verschiebung durch eine OH-gruppe ca. 250 Å), Hydroxylierung des seitenständigen Phenylkerns allgemein hypsochrom. Die Reduktionsprodukte, die beim Behandeln einer $^1/_{1000}$-molekular alkoholischen Lösung der Farbstoffe mit Magnesiumpulver und konzentrierter HCl erhalten werden, weisen ebenfalls charakteristische Spektren auf. Das erste Band liegt bei 1800—2100 Å, das zweite bei ca. 3500 Å. Genaue Tabellen der Spektren siehe Rupe und Schärer, S. 924.

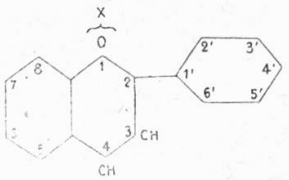
Färberisches Verhalten: Die Flavanone vermögen die Faser kaum anzufärben, dagegen besitzen Flavone, Flavonole, Isoflavone und Xanthone, sofern ihre Konstitution der Regel von Kostanecki gehorcht, fast durchwegs Beizenfarbstoffcharakter. Sie ziehen auf gebeizte Wolle oder Baumwolle. Die Aluminiumlacke sind gelb bis bräunlich, die Chromlacke grau, gelb bis olivgelb, die Zinnlacke grau bis rötlichgelb und die Eisenlacke dunkeloliv bis schwarz.

3. Anthocyane.

(Blaue und rote Blüten- und Fruchtfarbstoffe.)

Literatur: P. Karrer, Anthocyane, in G. Klein, Hdb. der Pflanzenanalyse III, 2. Teil, II, S. 941—984 (Wien 1923), zahlreiche Literaturangaben.

Konstitution: Diese Farbstoffe verursachen die roten, violetten oder blauen Färbungen vieler Blüten und Früchte, bisweilen auch von Blättern, Rinden und Wurzeln. Es sind durchwegs Derivate des 2-Phenylphenopyryliums



und zwar sind alle bisher bekannten Anthocyane Glucoside von Polyoxy-2-phenopyryliumsalzen. Die den Anthocyanen zugrundeliegenden Aglukone, die sog. Anthocyanidine treten in mehreren Formen auf, von denen die wichtigsten folgende sind:

Pelargonidin: 3, 5, 7, 4'-Tetraoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid
Cyanidin: 3, 5, 7, 3', 4'-Pentaoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid
Delphinidin: 3, 5, 7, 3', 4', 5'-Hexaoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid
Päonidin: Cyanidin-3'-methyläther
Syringidin: Delphinidin-3', 5'-dimethyläther
Hirsutidin: Delphinidin-7, 3' 5'-trimethyläther

Eigenschaften: Die zuckerhaltigen *Anthocyane* sind *löslich* in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Ihre *Isolierung* aus den Pflanzen gründet sich auf die Schwerlöslichkeit ihrer Oxoniumsalze. Viele liefern schwerlösliche Pikrate, andere geben gut krystallisierte, in Alkohol und Wasser mässig lösliche Chloride. Die reinen Anthocyane krystallisieren meist sehr leicht, dagegen ist es oft sehr schwierig, sie aus Gemischen krystallinisch abzuscheiden.

Die Oxoniumsalze zeigen durchwegs rote Lösungsfarben verschiedener Nuance. Sie geht in der Reihe Pelargonidin, Cyanidin, Delphinidin von gelblichrot nach blaurot. — Beim *Alkalisieren* schlägt die Farbe über blauviolett nach blau um (Phenolatbildung). — Auf Zusatz von *Ferrichlorid* zur wässerigen oder alkoholischen Lösung tritt bei denjenigen Anthocyanen, die zwei Hydroxyle in Ortho-Stellung tragen (Cyanidin, Delphinidin) eine Verschiebung der Farbe nach violett ein.

Durch kurzes (drei Minuten langes) Kochen mit 20%iger Salzsäure wird der Zuckerrest abgespalten und das *freie Anthocyanidin* fällt dabei meist gut kristallisiert aus. Einzelne Anthocyane enthalten in ihrem Molekül noch organische Säuren, die sich durch alkalische Hydrolyse leicht abtrennen lassen.

Die Lösungsfarben der schön krystallisierten Anthocyanidine in Wasser verschieben sich in der Reihe: Pelargonidin, Päonidin, Cyanidin, Syringidin, Delphinidin von orangerot nach blaurot. Die Chloride sind in Methyl- und Aethylalkohol ziemlich *löslich*, in stark verdünnter Salzsäure ebenfalls; Sulfate und einzelne Pikrate zeichnen sich durch beträchtliche Schwerlöslichkeit aus. *Natriumacetat* bewirkt Farbumschlag nach violett, *Soda* von rot über violett nach blau. Die blauvioletten *Eisenchloridreaktionen* sind charakteristisch für Cyanidin und Delphinidin. — In Wasser tritt in der Kälte langsam, in der Hitze schneller Entfärbung ein, beim Erhitzen mit Säuren werden die farblosen Pseudobasen wieder in die Farbsalze zurückverwandelt. — *Alkali* bewirkt ähnlichen Farbumschlag wie bei den entsprechenden Anthocyanen. — Alle Anthocyanidine vermögen *Fehling*'sche *Lösung* zu reduzieren, oft allerdings erst nach längerem Kochen.

Absorptionsspektren der Anthocyanidine in 0,0001—0,0004-molarer Lösung in Bezug auf Alkohol, der 0,0001-molar in Bezug auf Salzsäure ist:

	I	II	III	IV	V
Pelargondinin	5045	4540	4005	3310	2670
Cyanidin	5105	—	—	—	2695
Päonidin	5110	—	—	—	2740
Delphinidin	5225	—	—	—	2750
Syringidin	5200	—	—	—	2735

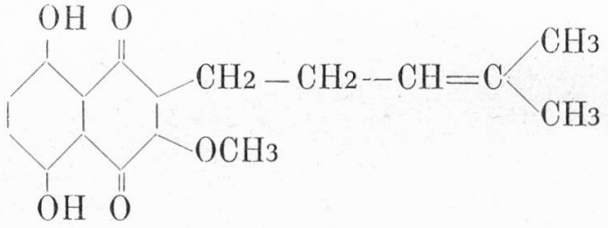
Die Spektren der Anthocane sind wenig verschieden von denjenigen der zugehörigen Anthocyanidine.

Für den *mikrochemischen* Nachweis in pflanzlichen Geweben eignen sich die leicht feststellbaren Farbumschläge, die bei Einwirkung von Säure- oder Ammoniak-Dämpfen auf mikroskopische Schnitte auftreten.

4. Alkanna.

Literatur: Rupe, S. 725; Mayer, S. 589; Ullmann, Bd. **5**, S. 115; Schultz, No. 1382, dort weitere Literatur.

Die Wurzel von Alcanna tinctoria (Anchusa tinctoria), welche meist in zerkleinerter Form in den Handel kommt, enthält den roten Farbstoff *Alcannin*. Dieses hat nach Raudnitz und Stein (B. **67**, 1955; dort auch Hinweise auf Arbeiten anderer Autoren, die abweichende Formeln aufstellten) die Formel $C_{17}H_{18}O_5$ und die Konstitution



Der Farbstoff wird aus der Wurzel mit Alkohol ausgezogen (Alkanna-Tinktur) und bildet in trockenem Zustand dunkelrote kanthariden-glänzende Krusten.

Löslichkeit: In Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Eisessig ziemlich wenig löslich, am besten in Chloroform; diese Lösung ist blaustichig rot.

Spektrum in Alkohol *5648*, 5465, *5245*, 4885, 4580.

Natronlauge: Die rote alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Natronlauge intensiv blau (charakteristisch), durch Essigsäure wieder rot; mit Salzsäure entsteht ein roter Niederschlag. Reaktion mit Mg-Salzen, B. **53**, 1476. Weitere Fällungen siehe bei Rupe, S. 725.

Reduktion: Die blaue alkoholisch-alkalische Lösung wird durch Erwärmen mit Zinkstaub schmutzig grün, beim Ausgiessen auf Filtrierpapier an der Luft wieder blau.

Färberisches Verhalten: Die mit viel Wasser verdünnte alkoholische Lösung färbt Seide in Gegenwart einer Spur Essigsäure blaustichig rot; die Färbung wird durch Natronlauge blau. Alaungebeizte Wolle wird beim Kochen violett angefärbt. Der Farbstoff wurde früher im Baumwoll- und Seidendruck für violette (Al-Beize) und graue (Fe-Beize) Töne verwendet.

Verwendung: Vorwiegend für kosmetische Präparate, früher auch in der Färberei.

Isolierung und Nachweis: Je nach Material Nachweis durch direkte Farbreaktionen oder Anreicherung des Farbstoffs auf Seide, von der er durch Kochen mit Alkohol abgezogen und zu Reaktionen verwendet werden kann.

5. Sandelholz.

Literatur: Rupe, S. 734; Mayer, S. 600; Ullmann, Bd. **5**, S. 146; Meyer-Jacobson, II., V. 1., S. 161. Die genannten Werke enthalten die gesamte Originalliteratur.

Sandelholz ist das Holz von Pterocarpus santalinus und Pt. indicus (grosse Leguminose aus Ostindien, Ceylon, Timor, Koromandelküste) und kommt in geraspelter oder gemahlener Form zur Anwendung. Die Stückchen zeigen eine rote Färbung. Der in Wasser sehr schwer lösliche Farbstoff wird meist mit organischen Lösungsmitteln extrahiert; beim Verdunsten bleiben unreine rote Kryställchen zurück, die durch weitere Operationen gereinigt werden können. Für Lebensmittel dürften meist rohe alkoholische Extrakte in Frage kommen.

Sandelholz enthält den Farbstoff *Santalin,* daneben *Desoxysantalin* und weitere Farbstoffe. Aehnliche Farbstoffe finden sich im afrikanischen Rotholz, Bartholz und Kambalholz.

Reines Santalin hat die Formel $C_{34}H_{28}O_{10}$ und enthält 4 Methoxylgruppen; vergl. Raudnitz, Navrâtil und Benda (B. **67**, 1036), welche auch die frühere Literatur angeben und das Adsorptionsspektrum beschreiben.

Aussehen: Rotes Holz; der reine Farbstoff besteht aus roten mikroskopischen Kryställchen.

Löslichkeit des Santalins: In Wasser schwerlöslich (1:700); kann durch Sulfonierung wasserlöslich gemacht werden (A. Zander, D.R.P., 41184). In Alkohol, Aceton, Eisessig leicht löslich mit roter Farbe; die Holzextrakte sind meist heller. Schwerlöslich in Chloroform, Benzol und Aether.

Charakteristisch ist die Löslichkeit in verdünnter Natronlauge (etwas schwieriger in Ammoniak) mit violettroter bis rotvioletter Farbe. Die sauren Eigenschaften zeigen sich bei nicht zu verdünnten alkoholischen Lösungen auch in der Rötung von blauem Lackmuspapier. Aus den alkalischen Lösungen wird der Farbstoff schon durch Essigsäure in roten Flocken wieder ausgefällt. Mit Erdalkali- oder Schwermetallsalzen entstehen rotbraune bis blutrote Lacke (Verwandtschaft mit der Alizaringruppe).

Reduktion: Die alkalische Lösung wird beim Kochen mit Zinkstaub entfärbt; an der Oberfläche oder besser beim Aufgiessen auf Filtrierpapier kehrt die rotviolette Farbe intensiv zurück (charakteristisch, Küpencharakter).

Verwendung für Nahrungsmittel: Für Liköre, Backwerk und andere Nahrungsmittel. Näheres vergleiche Chemist-Druggist, **97**, 378 (1922).

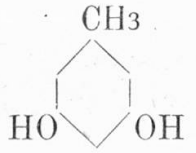
Der *Nachweis* in Lebensmitteln dürfte am besten durch Ausfärbung auf Wolle oder Seide erfolgen. Man färbt Fäden von gewöhnlicher Wolle, Al-gebeizter und Cr-gebeizter Wolle getrennt mit der Lösung des Farbstoffs, die sehr schwach sauer reagieren soll (Zusatz von Natriumacetat und einer Spur Essigsäure, ähnlich wie bei Eosinfarbstoffen üblich). Die Flüssigkeit trübt sich meist; bei stärkerer Acidität würde der Farbstoff ausgefällt. Gewöhnliche Wolle färbt sich orange und kann durch Nachbeize in Blutrot

bis Bordeaux entwickelt werden. Al-gebeizte Wolle färbt sich rot, Cr-gebeizte bordeaux. Die gewöhnliche Wollfärbung eignet sich zur Anreicherung bezw. Isolierung des Farbstoffs aus verdünnten Lösungen, worauf man sie mit verdünnter Natronlauge abziehen und zu Reaktionen verwenden kann. Ueber den analytischen Nachweis von Sandelholzfärbungen vergleiche auch L. Soep, Analyst, **52**, 696 (1927).

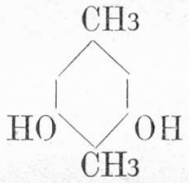
6. Orseille und Orseillepaste.

Literatur: Rupe, S. 800; Ullmann, Bd. **5**, S. 141; Schultz, No. 1386.

Unter *Orseille* versteht man die Farbstoffe verschiedener Flechten, namentlich Roccella Montagnei, R. fuciformis, R. peruensis (fruticosa, cacticola) und R. tinctoria. Diese enthalten farblose Flechtensäuren, z. B. Lecanorsäure u. a. Meist wird die käufliche *Orseillepaste* benutzt, eine schwarzviolette wässrige Lösung oder (bisweilen eingetrocknete) Paste; diese wurde aus den gereinigten Flechten früher durch Gärung unter Zusatz von faulendem Harn und Aetzkalk erhalten, wird aber neuerdings wohl ausschliesslich durch Rühren mit Ammoniak unter Luftzutritt bei 50° dargestellt. Dabei entsteht zunächst durch Spaltung und Decarboxylierung hauptsächlich Orcin (Methyl-resorcin), in einigen Fällen auch β-Orcin (Dimethylresorcin).



Orcin



β-Orcin

Das farblose Orcin oxydiert sich in Gegenwart von Ammoniak an der Luft unter gleichzeitiger Kondensation mit dem Ammoniak zum stickstoffhaltigen *Orcein*, das aus mehreren Farbstoffen unbekannter Konstitution besteht. Einem derselben wird die Formel $C_{28}H_{24}O_7N_2$ zugeschrieben.

Die Handelsprodukte haben oft noch andere Namen: Cudbear und Persio sind getrocknete und gemahlene Extrakte, Pourpre français ist der Kalklack. Lackmus wird aus ähnlichen Flechten unter Zusatz von K_2CO_3 gewonnen und am Spektrum erkannt (Rupe, S. 804).

Löslichkeit und Reaktionen: Die Löslichkeit ist natürlich von der Art des Präparates (freier Farbstoff oder Kalklack) abhängig. Die übliche Orseillepaste ist auch nach dem Eintrocknen in Wasser leicht mit violetter Farbe, in Alkohol schwerer mit blaustichig roter Farbe, in Aether nicht löslich.

Die verdünnte wässrige Lösung wird durch Natronlauge mehr blauviolett, durch Säure (braunstichig) rot. Die konzentrierte Lösung gibt mit Salzsäure einen dunkelroten Niederschlag «rotes Orcein». Dieses ist in Alkohol gut löslich. Eingetrocknete Orseillepaste gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine violette Lösung.

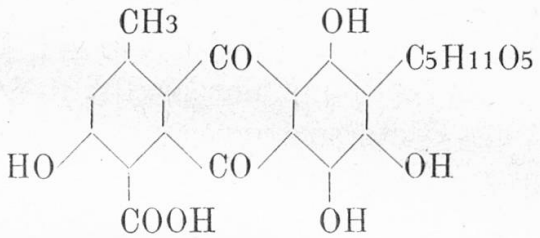
Die mit Natronlauge versetzte Lösung wird beim Kochen mit Zinkstaub missfarbig graubraun, gibt aber nach Ausgiessen auf Filtrierpapier an der Luft die violette Farbe intensiv zurück. Die mit Essigsäure angesäuerte alkoholisch-wässrige Lösung gibt beim Kochen mit Zinkstaub ähnliche Erscheinungen; auf Filtrierpapier kehrt die blaurote Farbe zurück.

Färberisches Verhalten: Baumwolle wird auch von stärkeren Lösungen nur schwach (stumpf-lila) angefärbt, tannierte Baumwolle wenig stärker. Wolle und Seide färben sich aus nicht zu verdünnter Lösung kräftig rot an. Die Färbung ist ziemlich beständig gegen kochendes Wasser, wird durch Natronlauge unter teilweisem Abziehen lebhaft violett. Chromierte Wolle wird bordeauxrot, alaungebeizte rot gefärbt; letztere Färbungen sind echter, werden aber durch Alkalien ebenfalls violett.

7. Cochenille und Carminsäure.

Literatur: Mayer, S. 597; Ullmann, Bd. **5**, S. 148; Schultz, No. 1381; Meyer-Jacobson, II., V. 1, S. 149.

Die getrockneten Weibchen der Schildlaus Coccus cacti enthalten etwa 10% des roten Farbstoffs *Carminsäure* $C_{22}H_{20}O_{13}$ der Struktur



Die Seitenkette $C_5H_{11}O_5$ ist nicht völlig aufgeklärt; sie scheint zuckerähnlich, ist aber nicht glucosidisch gebunden.

Ausser den getrockneten, bisweilen auch gepulverten Cochenille-Schildläusen ist auch reine Carminsäure käuflich (für analytische und mikroskopische Zwecke), dürfte aber wegen ihres Preises kaum für Lebensmittelfärbungen in Frage kommen. Im Handel ist auch das «*Carmin*», der mit Alaun gefällte Al-Lack (oder Al-Ca-Lack) der Carminsäure; als beste Sorte gilt das «Carmin nacarat». «Cochenille ammoniacale» ist durch Einwirkung von Ammoniak dargestellt und enthält wahrscheinlich eine Aminogruppe anstelle einer Hydroxylgruppe. Das Spektrum dieser letzteren Substanz ist zu *5635*, *5252*, 4915 angegeben.

Löslichkeit: Carminsäure ist in Wasser, namentlich heiss, mit roter Farbe leicht löslich; in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. Aus Methylalkohol oder Eisessig umkrystallisierbar. Die Farbe der wässrigen Lösung wird durch Ammoniak oder verdünnte Natronlauge violett, beim Neutralisieren wieder rot. Durch stärkere Säuren wird die rote Farbe zu Orange aufgehellt. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich mit Cochenille orange.

Reduktion: Die violette alkalische Lösung wird beim Erwärmen mit Zinkstaub braun, nach Ausgiessen auf Filtrierpapier an der Luft wieder violett. Die braunrote heisse Eisessiglösung wird durch Zinkstaub gelb, beim Eingiessen in überschüssige Natronlauge braun und an der Luft allmählich violett unter Uebergang in Desoxy-carminsäure; doch erfordert dieser Versuch Einhalten genauer Bedingungen.

Färberisches Verhalten: Wolle und Seide werden nach Alaunbeize in schwach essigsaurem Bad blaustichig rot, auf Zinnbeize scharlachrot gefärbt. Auch ungebeizte Seide oder Wolle färben sich an, doch wird der Farbstoff beim Kochen mit Wasser und einem Tropfen Ammoniak oder Natronlauge leichter wieder abgezogen.

Anwendung: Als Al-Lack für Schminke, als Lösung namentlich für Fruchtkonfitüren wie Erdbeeren oder Himbeeren.

8. Chlorophyll.

Das Blattgrün oder Chlorophyll besteht im wesentlichen aus 4 Komponenten, 2 grünen (Chlorophyll a und Chlorophyll b) und 2 gelben, den sog. Carotinoiden (Carotin und Xanthophyll). Chlorophyll herrscht mengenmässig stark vor. Die folgenden Angaben beziehen sich auf das natürliche Gemisch von Chlorophyll a und b, die im Blatt und in den Früchten, also auch in den Lebensmitteln, immer im ungefähren Verhältnis 3:1 zueinander stehen. Die Eigenschaften des natürlichen Chlorophylls sind in dem Buch von R. Willstätter und A. Stoll «Untersuchungen über Chlorophyll» 1913 zusammengefasst. Die neueren Untersuchungen stammen hauptsächlich aus dem Laboratorium von H. Fischer in München und sind in den Annalen der Chemie von 1928 an publiziert. Die späteren Arbeiten von A. Stoll finden sich in den Helvetica Chimica Acta (seit 1932).

Formeln: Die Bruttoformel von Chlorophyll a ist $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$, die von Chlorophyll b $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$. Am Stickstoff sitzt das komplex gebundene Magnesium; eine Carboxylgruppe ist mit Phytol, die andere mit Methylalkohol verestert.

Farbe: Die Farbe des intakten Chlorophylls ist rein grün. Schon eine geringe Säureeinwirkung, wie sie durch Pflanzensäuren, namentlich in der Wärme, in grünen Gemüsen etc. eintreten kann, bewirkt Umschlag nach Olivbraun, wobei das Magnesium herausgespalten wird und sich ein Mg-freier Körper, das Phäophytin bildet. Die Eigenschaften der Chlorophyllkomponenten a und b gehen weitgehend parallel. Da a in starkem Ueberschuss vorhanden ist, treten seine Eigenschaften, namentlich in der Farbe, in den Vordergrund. In Aether ist z. B. Chlorophyll a blaugrün, b mehr gelbgrün.

Löslichkeit, Isolierung: Natürliches Chlorophyll ist unlöslich in Wasser. Es kann durch methylalkoholische Kalilauge verseift werden und ist dann als Alkalisalz wasserlöslich. Natürliches Chlorophyll löst sich hingegen

leicht in Aether, Chloroform, fetten Oelen, Aceton und Alkohol. Die beiden letzteren Lösungsmittel eignen sich besonders gut zur Extraktion aus Blättern, grünen Gemüsen und Früchten, die man vorher mit Quarzsand verreibt. Ist die Extraktion im Perkolator beendet, d. h. färbt sich das Lösungsmittel nicht mehr grün, so wird der Alkohol- oder Aceton-Extrakt mit so viel Aether vermischt, dass bei Wasserzusatz eine Schichtentrennung stattfindet. Man wäscht den Alkohol oder das Aceton durch Umschwenken mit immer neuen Mengen destillierten Wassers möglichst vollständig aus dem Aether heraus und benutzt die Aetherlösung für die folgenden Beobachtungen:

Spektrum: Lösungen von Chlorophyll, z. B. in Aether, zeigen eine charakteristische starke Absorption im Rot, ungefähr bei der C-Linie um 660 mμ; ihr folgen gegen das kurzwellige Ende 5 Banden abnehmender Intensität bei etwa 610, 580, 530 und 500 mμ, worauf bei konzentrierteren Lösungen, die auch noch die gelben Pigmente enthalten, eine Endabsorption einsetzt, die das äussere Violett verdeckt.

Säuren: Eine nach obigen Angaben gewonnene Chlorophyllösung schlägt beim Schütteln mit 10%iger Essigsäure oder Salzsäure nach Olivbraun um, wobei das Magnesium herausgespalten wird. Anders verhält sich *gekupfertes* Chlorophyll, d. h. Blattgrün aus Pflanzenteilen, die mit Kupfer versetzt wurden, um sie grün zu erhalten, wie es in der Konservenindustrie vorkommt. Kupferchlorophyll ist so beständig, dass es selbst mit konzentrierter Salzsäure nicht gespalten werden kann. Es geht aus ätherischer Lösung mit blaugrüner Farbe in konzentrierte Salzsäure über und kann durch rasches Verdünnen der Säure mit Wasser wieder in Aether zurückgetrieben werden; es ist dann wieder chlorophyllgrün, während natürliches Chlorophyll aus konzentrierter Säure nur mit olivbrauner Farbe in Aether übergeht. Dies ist ein deutliches Erkennungsmittel für gekupfertes Chlorophyll, in dem das locker gebundene Magnesium durch fest, komplex gebundenes Kupfer ersetzt ist.

Alkalien: Beim Schütteln einer Aetherlösung von natürlichem Chlorophyll mit 30%iger methylalkoholischer Kalilauge entsteht vorübergehend eine Braunfärbung der Lauge und das Chlorophyll geht in diese über. Nach einiger Zeit erscheint die grüne Farbe wieder. Diese «braune Phase» ist eines der charakteristischen Merkmale von unversehrtem Chlorophyll.

Verhalten gegen Licht; färberisches Verhalten: Natürliches Chlorophyll ist besonders in extrahierter Form sehr lichtempfindlich und bleicht an direktem Sonnenlicht rasch aus. Gekupferte Chlorophylle, die durch Verseifung wasserlöslich gemacht sind, ziehen auf Wolle, Seide und Kunstseide mit leuchtend grüner Farbe auf.

Verwendung: Die öl- und fettlöslichen, d. h. unverseiften Chlorophylle, die in Konzentrationen von 1 bis etwa 15% vermischt mit Pflanzenstoffen, reinen Fetten usw. in den Handel kommen, werden zum Grünfärben von

vegetabilischen und ätherischen Oelen, von Seifen, kosmetischen Artikeln usw. gebraucht. Die wasserlöslichen, d. h. mit Alkali verseiften Chlorophylle finden Verwendung zum Färben von neutral oder alkalisch reagierenden Konditoreiwaren und von alkoholischen Produkten mit einem Alkoholgehalt unter 70%. Durch Säuren, auch Pflanzensäuren, werden wasserlösliche Chlorophylle ausgefällt.

Quantitative Bestimmung (vergl. Chlorophyllbuch, S. 78 ff. sowie R. Willstätter und A. Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, 1918, S. 11 ff.): Durch Extraktion des Materials mit Alkohol und Aceton erhält man Lösungen, aus denen man das Chlorophyll, wie oben angegeben, in Aether überführt. Man vergleicht diese Aetherlösungen direkt kolorimetrisch oder spektrophotometrisch mit Lösungen von bekanntem Chlorophyllgehalt. Zur genaueren Bestimmung und zur Abtrennung von den gelben Farbstoffen führt man das Chlorophyll durch Verseifen mit Lauge in die wasserlösliche Form über, während die gelben Farbstoffe im Aether zurückbleiben. Die wässrige Lösung wird dann mit einer bekannten Chlorophyllösung verglichen.

9. Caramel.

Unter Caramel versteht man braun gefärbte, in Wasser und Alkohol lösliche Zersetzungsprodukte des Zuckers, die durch Erhitzen von Rohrzucker über seinen Schmelzpunkt (160°) dargestellt werden, aber auch bei längerem Kochen von Zuckerlösungen entstehen können. Was dabei entsteht, hängt von der Erhitzungstemperatur ab. Die Produkte sind mit verschiedenen Namen belegt und als Ergebnis einer Wasserabspaltung formuliert worden, aber in ihrer Konstitution nicht bekannt. Die Caramelprodukte sind im Gegensatz zum Rohrzucker nicht mehr kristallisierbar.

Aus dem nicht reduzierenden Rohrzucker (bezw. Rübenzucker) entstehen hierbei u. a. reduzierende Hexosen. Weitere in der Literatur angegebene Reaktionen sind nicht charakteristisch. Höchstens soll sich bei längerem Erhitzen etwas Furfurol bilden.

Während sich der Begriff Caramel ursprünglich auf Produkte aus Rohrzucker (Rübenzucker) beschränkte, wird heutzutage das technische Produkt vielfach aus Stärkezucker dargestellt, indem dieser geschmolzen und mit Alkalisalzen (meist Soda oder Ammoniumcarbonat) unter Rühren auf 180° erhitzt wird. Die Produkte enthalten u. a. Dextrin und wahrscheinlich zahlreiche Produkte der Alkali-Einwirkung.