

Cumarin-Nachweis in Vanillin

Autor(en): **Geret, L.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **11 (1920)**

Heft 2-3

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984225>

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.

Cumarin-Nachweis in Vanillin.

Von Dr. L. GERET.

Eine Verunreinigung oder Verfälschung von Vanillin durch Cumarin scheint öfter vorzukommen. Wenigstens wird bei der Untersuchung des Vanillins vielfach eine Prüfung auf Cumarin vorgeschrieben, z. B. durch das Verfahren von *Hess & Prescott* (Herstellung der Aldehyd-Ammoniakverbindung des Vanillins), durch eine charakteristische Alkalischnmelze des Cumarins (Wichmann-Dean) und als Vorprüfung durch die Schmelzpunktbestimmung.

Mir lag nun eine Vanillinprobe von gelblicher Farbe vor, welche mehr nach Cumarin als nach Vanillin roch und auch von Laien sofort als verdächtig bezeichnet wurde. Eine chemische Untersuchung ergab aber Zahlen, die für ein ziemlich reines Vanillin sprachen. Der Schmelzpunkt war 80° (bei 79° Sintern). Die alkalimetrische Bestimmung¹⁾ ergab 98,55 % Vanillin, während danach eine andere Probe von reinem Geruch 97,7 % aufwies. Beim Ausschütteln einer ätherischen Lösung mit Ammoniak hinterblieben beim Verdunsten des Aethers keinerlei Krystalle von irgendwelchem Geruch. Beim Umkrystallisieren aus Wasser resultierte reines Vanillin unter Zurücklassung einer gelblichen Mutterlauge von leichtem Karbolgeruch.

Das Präparat war also praktisch unbrauchbar, ohne dass eine grobe Verunreinigung nachweisbar war. Ich machte aber bei dieser Gelegenheit Versuche, Vanillin und Cumarin durch eine einfachere direkte Reaktion zu unterscheiden und zwar hauptsächlich in der Richtung, ob Cumarin neben Vanillin oder in letzterem nachgewiesen werden kann. Dabei fand ich folgende besonders brauchbare und interessante Reaktion:

Jodjodkaliumlösung (1 % Jod, 2 % Jodkali) gibt mit der gesättigten wässrigen Lösung von Vanillin nur die natürliche Gelbfärbung, mit gesättigter Cumarinlösung aber zunächst eine gelbe Trübung, die sofort in einen Krystallbrei von blauschwarzer, metallischglänzender Farbe umschlägt. Die Krystalle schimmern wie diejenigen des elementaren Jod.

Die Reaktion mit Jodjodkali erwies sich nun als sehr geeignet zum Nachweis von Cumarin in Vanillin. Sie tritt nicht in verdünnter Lösung auf, sondern nur in gesättigter wässriger Lösung oder auf den Krystallen selbst. Bringt man einen Tropfen Jodjodkalilösung auf Vanillinpulver, so färbt sich dieses einfach gelb, während auf Cumarinpulver, namentlich beim Verreiben, eine metallisch grünschwarze Färbung wie von elementarem Jod auftritt. Die Färbung ist leicht mit blossem Auge zu verfolgen. Unter dem Mikroskop waren derartige undurchsichtig schwarze Krystalle an den Kanten rau durch dichtgedrängte abstehende feine schwarze Nadelchen auf der

¹⁾ *Lunge*, Chem.-tech. Untersuchungsmethoden 1905, III, 1002.

Oberfläche des Krystalls, während die Vanillinkrystalle sich gelb und glatt zeigten. Beim Zusammenbringen je eines Tropfens von Cumarinlösung und Jodjodkalilösung unter dem Deckglas entstehen Büschel von langen feinen Nadeln, die sich zum Teil an den Enden besenartig verzweigen. Beim langsamen Verdunsten eines Filtrates von den gefällten Krystallen im Exsiccator bildeten sich Büschel von derart langen feinen Nadeln, dass sie nur als Fäden zu bezeichnen sind. Die an der Wandung des Schälchens mit einem Ende angehefteten *Krystallfäden* flottieren beim Bewegen der Flüssigkeit leicht biegsam wie Schimmelfäden. Unter dem Mikroskop zeigen sich die langen biegsamen Fäden von der Dicke eines Seidenfadens noch zusammengesetzt aus zahlreichen, äusserst feinen und über die ganze Länge gleichmässig dünnen Fädchen, welche beim Bewegen des Deckglases sich biegen und in Schleifen verschlungen sind wie Pilzfäden. Ihre Farbe ist braun. Die gleichen Fadengebilde werden erhalten, wenn man bei höherer Temperatur gesättigte wässrige Cumarinlösungen mit einem Ueberschuss der Jodjodkalilösung versetzt. Bei einer derartigen Fällung erstarrte das Gesamtvolum der Mischung von ca. 900 cm³ nach einigem Stehen zu einer Gallerte und als die grünschwärze Fällung auf einem Saugfilter gesammelt war, betrug ihr Gewicht nur 2,4 g.

Beim Betupfen einer Pulvermischung von 95% Vanillin und 5% Cumarin traten die Krystalle des letzteren als blauschwarze Punkte scharf hervor, ebenso als eine ätherische Lösung von 0,2 g Vanillin und 0,01 g Cumarin auf dem Uhrglas verdunstet und dann mit Jodjodkalilösung behandelt wurde.

Alkoholische Cumarinlösung und ebensolche Jodlösung gibt keine Reaktion. Beim Verdunsten der Mischung auf dem Uhrglas bleibt ein weisser krystallinischer Rückstand von Cumarin, der beim Betupfen mit Jodjodkalilösung schwarz, mit Jodalkohol nur gelb wird.

Die Jodjodkalifällung ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, in Wasser sehr schwer löslich.

Ein mit Wasser gewaschenes und getrocknetes und danach noch mit Petroläther gewaschenes Präparat schmolz beim vorsichtigen Erhitzen im Glasrohr zu einer tiefbraunen Flüssigkeit, die sich durch die Flamme nach oben treiben liess. Beim stärkeren Erhitzen im Tiegel wurden dichte violette Joddämpfe entwickelt. Der Aschegehalt betrug in mehreren ersten Fällungen 9,7%, in zweiten Fällungen durch mehr Reagens oder bei reichlichem Ueberschuss von Anfang an 13,33%, 13,36%, 13,98% und bestand nur aus Jodkalium. Die Differenz des Gesamtjodgehaltes (46,56%) abzüglich des Jodes vom Jodkali (10,28%) konnte bis auf 1% (Fehler?), nämlich zu 35,26% direkt mit Thiosulfat titriert werden. Die Krystalle hatten bei zwei Präparaten den Schmelzpunkt 88° und 89°. Mit Kalilauge wird das schwarze Präparat völlig entfärbt, ehe es in Lösung geht.

In der Litteratur fand ich erst nach langem vergeblichem Suchen nach Beendigung dieser Versuche in Band 8 der Chemie in Einzeldarstellungen (Ferd. Encke Stuttgart, 1916) «Die Cumarine» von H. Simonis, S. 73, die

Notiz: Erhitzt man konzentrierte Lösungen von Cumarin und von Jod in wässriger Jodkalilösung, so scheiden sich beim Erkalten prächtige, bronze-grüne Nadeln aus (nach einer gefl. Mitteilung von Dr. A. Holt, Ludwigshafen). Diese schmelzen bei 92—93°, haben die Zusammensetzung $4 \text{ C}_9\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{KJ} \cdot \text{J}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und dissoziieren beim Kochen in Wasser in Cumarin, KJ und Jod (Simonis). Und S. 53 sagt *Simonis*: Durch konzentrierte wässrige Jodjodkalilösung werden viele Cumarine in Form schöner, pleochroitischer Nadeln abgeschieden, die neben adsorbiertem Jod auch Jodkalium enthalten.

Mein fadenförmiges Präparat hatte 46,47 % Jod und 13,36 % Asche, woraus eine viel komplexere Verbindung z. B. $17 \text{ C}_9\text{H}_6\text{O}_2 \cdot 4 \text{ KJ}_{14} \cdot \text{J}_{14}$ zu berechnen wäre (mit 46,53 % Jod und 13,52 % Asche). Die Verbindung ist offenbar wechselnd zusammengesetzt je nach dem Verhältnis, in welchem die Komponenten zusammengebracht werden. Besonders interessant und weiteren Studiums wert sind wohl die langen fadenförmigen Gebilde, die ich erhalten habe.

Jedenfalls aber ist die für Cumarin charakteristische und so intensiv gefärbte Verbindung geeignet, um rasch und einfach eine Verunreinigung von Vanillin durch Cumarin (gegebenenfalls auch nach dem Verdunsten einer ätherischen Lösung der beiden) nachzuweisen.

Aus den Berichten des eidgenössischen Gesundheitsamtes und der kantonalen Aufsichtsbehörden, Untersuchungsanstalten und Lebensmittelinspektoren über die Ausführung des Lebensmittelgesetzes im Jahre 1919.

Ausführung des Lebensmittelgesetzes.

a. Eidgenössische und kantonale Gesetzgebung.

Durch Beschluss vom 10. Februar 1919 wurden mehrere während der Dauer des Krieges notwendig gewordene Erlasse, die sich auf den Bundesbeschluss vom 3. August 1914 betreffend Massnahmen zum Schutze des Landes und zur Aufrethaltung der Neutralität stützten, wieder aufgehoben. Dagegen mussten unter Berücksichtigung der noch bestehenden Verhältnisse und im Interesse der Versorgung des Landes mit Lebensmitteln in Ausführung von Art. 54 des Bundesgesetzes vom 8. Dezember 1905 die Abänderungen beziehungsweise Ergänzungen folgender Artikel der Verordnung vom 8. Mai 1914 betreffend den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen noch bis auf weiteres in Kraft bleiben:

1. Art. 43 und 54, Absatz 1 betreffend Zusatz von Sesamöl zur Margarine und zum gelbgefärbten Kochfett,