

Über eine Farbreaktion auf Rotenon zum Nachweise von Derriswurzel und Derriswurzel-Extrakten

Autor(en): Häussler, E.P. / Müller, F.

Objektyp: Article

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

Band (Jahr): **37 (1946)**

Heft 3-4

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983478>

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.

- 7) *Uirtanen* und *Pulkki*, Ann. Acad. Sci. Fennicae A **29**, Nr. 25 (1927); J. Amer. Chem. Soc. **50**, 3138 (1928).
8) *Wiegner* und *Magasanik*, diese Mitt. **10**, 156 (1919); Chem.-Ztg. **43**, 656 (1919).
9) *Wiegner-Pallmann*, Anleitung zum quantitativen agrikulturchemischen Praktikum. 2. Aufl. Berlin 1938. S. 299.

Über eine Farbreaktion auf Rotenon zum Nachweise von Derriswurzel und Derriswurzel-Extrakten

Von *E. P. Häussler*

(Chem. techn. Laboratorium Dr. *F. Müller*, Basel)

Zur Bestimmung der giftig wirkenden Bestandteile der Derriswurzel (*Derris elliptica*, *D. uliginosa* und *D. guyanensis*) in der Droge selbst, wie auch in den dieselbe enthaltenden Präparaten, gegen Pflanzenschädlinge, sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden. Diese beruhen — sofern man von der pharmakologischen Prüfung absieht — hauptsächlich auf der quantitativen Bestimmung des von *Nagai*¹⁾ 1902 isolierten Rotenons, welches der wichtigste und gleichzeitig auch der wirksamste Giftstoff der Droge ist und in derselben in einem Betrage von 1—12 % vorkommt.

Am bekanntesten und wohl auch am meisten angewendet ist die Methode von *Jones*²⁾, bei welcher das Untersuchungsmaterial mit Kohlenstofftetrachlorid ausgekocht und der Extrakt konzentriert wird, wobei sich die im Lösungsmittel schwer lösliche Doppelverbindung Rotenon-CCl₄ ausscheidet und als solche zur Wägung gelangt. *P. W. Dankwortt*, *H. Budde* und *G. Baumgarten*³⁾, die auf verschiedenen Wegen versuchten, zu weiteren quantitativen Bestimmungsmethoden zu gelangen, empfahlen die Berechnung des Rotenongehaltes aus der Polarisation des rotenonhaltigen Extraktes, unter Zugrundelegung der spezifischen Drehung des Rotenons (— 233° in Benzollösung). Die von den Autoren auf diese Weise ermittelten Rotenongehalte stimmten «einigermaßen» mit denjenigen, die nach der Kohlenstofftetrachlorid-Methode erhalten worden sind, überein. Hingegen verliefen weitere Versuche, wie Anlagerung von Brom oder Jod oder Bestimmung des Methoxylgehaltes, negativ, auch die Bestimmung als Hydrazon oder Phenylhydrazon versprachen keinen Erfolg.

Man hat dann auch versucht, geeignete Farbreaktionen ausfindig zu machen — obwohl *Takei* angegeben hatte⁴⁾, dass das Rotenon keine Farbreaktion gebe —, und es sind bis jetzt deren zwei mitgeteilt worden. Während die eine derselben, mit Kalilauge, Salpetersäure und Natriumnitrit, sich als unbrauchbar erwiesen hat⁵⁾, fanden *Dankwortt*, *Budde* und *Baumgarten*⁶⁾, dass eine Lösung von Rotenon in konzentrierter Schwefelsäure beim Zusatz von *sehr wenig* Natriumnitrit über

dunkelbraun in ein intensives Rotviolett übergeht, das aber nur etwa 2 Stunden anhält. Ein weiterer Nachteil dieser Reaktion besteht darin, dass sie bei einer grösseren Dosis Nitrit nicht auftritt, bzw. sofort wieder verschwindet.

Bei der Suche nach einer weiteren — und besseren — Farbreaktion fand ich, dass Vanillin mit dem alkoholischen Auszug eines Präparates zur Schädlingsbekämpfung, das neben Schwefel und basischem Kupferacetat auch Derriswurzel enthielt, eine sehr starke Blaufärbung gab, wenn die Reaktion auf folgende Weise ausgeführt wurde:

Die zu untersuchende Substanz (bzw. Extrakt) wird mit wenig Vanillin unter Zusatz von etwas Alkohol in einer kleinen Porzellanschale bis zum Verdunsten des Alkohols erwärmt. Hierauf werden einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure (ca. 30%ig) zugegeben, und das Schälchen wird weiter auf dem Wasserbade erhitzt, unter öfterem Umschwenken, so dass die Säuretropfen gut verteilt werden. Es tritt nun bald, zuerst an der oberen Wandung, eine starke Violettfärbung auf, die dann in blau übergeht. Nach dem Abkühlen wird Alkohol zur Schmelze gegeben, und man erhält eine tiefblaue Lösung, die aber bald in ein Blaugrün übergeht, ähnlich demjenigen der *Liebermann-Burchard-Reaktion*⁶⁾ von Cholesterin. Verwendet man aber statt Alkohol Aceton, so erhält man eine klare, reinblaue Lösung, vom Farbton des Methylenblauen, die, wenn nicht zu wenig Rotenon zugegeben ist, einige Stunden anhält.

Setzt man zu dieser Lösung verdünnte Ammoniak- oder Natriumhydroxyd-lösung, so schlägt die Farbe in dunkelorange bis rotbraun um, während sich ein schmutzifarbig, bräunlicher Niederschlag bildet.

Für die weiteren Versuche stand mir ein Derrispulver aus Barbascowurzeln aus Südamerika zur Verfügung, das ich von der Eidg. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil erhalten hatte*), nachdem alle Versuche, die Droge im Handel zu beziehen, fehlgeschlagen hatten.

Aus 3 g des lufttrockenen Pulvers gingen (durch kochen am Rückflusskühler) 0,497 g in 100 cm³ Äther in Lösung (16,6 %). Ein aliquoter Teil dieser Lösung, mit Alkohol weiter verdünnt, diente zur Feststellung der Grenze des positiven Ausfalles der Reaktion. Sie lag bei ca. 0,5 mg (auf ätherlösliche Stoffe berechnet). Von dem ätherlöslichen Anteil gingen (aus ätherischer Lösung) nur ca. 15 % in wässrige 2N-Natronlauge; mit dieser Fraktion fiel die Farbreaktion bedeutend schwächer aus.

Schliesslich wurde noch aus einem weiteren Ätherextrakt das Rotenon durch teilweises Eindunstenlassen ausgeschieden und aus Äther umkristallisiert, es schmolz bei 162°. Die Grenze des positiven Ausfalles der Reaktion mit diesem Reinrotenon lag bei ca. 0,2 mg.

*) Es sei auch an dieser Stelle der Eidg. Versuchsanstalt in Wädenswil verbindlichst gedankt.

Der Nachweis von Extrakten aus Derriswurzeln in Emulsionen ist, namentlich wenn diese mineralische Öle enthalten, wesentlich schwieriger. Man kann solche Öle mit konzentrierter Salzsäure schütteln und

- a) die aufrahmende Schicht nach dem Abtrennen mit Wasser waschen, dann etwas Vanillin darin lösen, eventuell unter Erwärmen, und einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugeben, worauf dann vorübergehend eine dunkelblaue Färbung auftritt;
- b) die untere wässrige Schicht wiederholt ausäthern und die vereinigten Ätherauszüge, nachdem sie säurefrei gewaschen worden sind, eindampfen. Der Rückstand wird dann mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure wie üblich weiter behandelt.

Die Farbreaktion mit Vanillin ist, hauptsächlich hinsichtlich ihrer Beständigkeit, derjenigen mit Nitrit überlegen. Es wird aber auch für sie das gelten, was *Dankwortt*, *Budde* und *Baumgarten* über Farbreaktionen im allgemeinen schreiben, nämlich, dass die meisten — nicht nur für den einen Stoff, sondern für eine ganze Körperklasse charakteristisch sind, und «beweisend nur die Abwesenheit des Rotenons ist, wenn die Reaktion nicht eintritt».

Nun geben *Dankwortt*, *Budde* und *Baumgarten* an, dass ihre Farbreaktion «in ähnlicher Weise» auch erhalten wird mit Dehydrorotenon, Dehydrodeguelin und Isodihydrorotenon, also mit Verbindungen, deren Konstitution nur wenig abweicht von derjenigen des Rotenons, welche um 1932 etwa gleichzeitig von *Butenandt* und *Mc Cartney*⁷⁾ und von *La Forge* und *Haller*⁸⁾ festgestellt worden ist.

Nach den Untersuchungen von *R. Daneel*⁹⁾ «über die Giftwirkung des Rotenons und seiner Derivate auf Fische» weisen zwei der obgenannten Derivate folgende «Giftwerte» auf: Isodihydrorotenon = 7,8 und Dehydrorotenon = 0, gegenüber einem Giftwert = 10 für das Rotenon. Andererseits erhielten *Dankwortt*, *Budde* und *Baumgarten* mit dem Toxicarol — einem Bestandteil des rotenonfreien Derriswurzelnharzes — nur eine Braunfärbung, während es bei der toxicologischen Auswertung einen Giftwert von 5,1 ergeben hatte, trotzdem der Dihydro- γ -pyronring (des Rotenons) im Toxicarol aufgespalten ist.

Angaben darüber, ob die Nitritreaktion von *Dankwortt* auch positiv ausfällt mit Verbindungen, die eine ganz andere Struktur (als das Rotenon) besitzen, finden sich in der zitierten Publikation nicht; Versuche über den Ausfall der Vanillin-H₂SO₄-Reaktion mit anderen mehrkernigen Verbindungen sind zur Zeit im Gange.

Zusammenfassung

Es wird eine neue Farbreaktion des Rotenons (Blaufärbung mit Vanillin + H₂SO₄) mitgeteilt und ihre Verwendbarkeit zum Nachweise von Derriswurzel und Derriswurzelextrakten diskutiert.

Résumé

L'auteur décrit une nouvelle réaction colorée de la roténone (couleur bleue avec vanilline et acide sulfurique) et discute les possibilités d'utiliser cette réaction pour déceler la présence des racines ou extraits de racines de Derris.

Literatur

- 1) Journ. Chem. Soc. Tokio **23** (1902).
- 2) Industr. Eng. Chem. **5**, 75 (1933).
- 3) Archiv der Pharmacie **272**, 561 (1934).
- 4) Biochem. Zeitschrift **157** (1925).
- 5) Chem. Zentralblatt 1934, II, 1673.
- 6) Ber. Deutsch chem. Ges. **18**, 1884 (1899).
- 7) Annalen der Chemie **494** (1932).
- 8) Journ. americ. Soc. **54** (1932).
- 9) Archiv für exper. Pathol. und Pharm. **170**, 59 (1933).

Résultats d'analyse de concentrés de moûts et d'extraits de raisins secs

Par *Alfred Torricelli*

(Laboratoire du Service fédéral de l'Hygiène publique à Berne)

Les buts visés par cette étude ont été de

- 1^o déterminer le degré de concentration minimum qui doit être exigé d'un concentré pour avoir l'assurance d'une bonne conservation;
- 2^o fixer, pour ses principaux composants, les *chiffres-limites* analytiques caractérisant un produit normal, afin de faciliter l'appréciation;
- 3^o examiner dans quelle mesure les moyens actuels d'analyse permettent de lutter contre la fraude possible.

Matériel d'étude. Pour ce travail il a été mis à notre disposition 19 échantillons de concentrés de moûts et 2 échantillons de concentrés d'extraits de raisins secs. Des 19 concentrés de moûts un seul est un produit importé, les autres étant tous fabriqués en Suisse par plusieurs maisons avec des moûts indigènes. Quant aux concentrés de raisins secs, ils sont de fabrication suisse et fabriqués avec des raisins secs importés par deux fabriques différentes.

Des indications précises sur la fabrication manquent. On ne connaît pas — ce qui est regrettable — le rapport existant entre le volume du moût utilisé dans