

Über die Mohlersche Reaktion

Autor(en): **Rosenthaler, L. / Capuano, L.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **41 (1950)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **05.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983741>

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.

3. Dans les analyses des cendres de fèves de cacao non rôties et rôties de provenances diverses, ainsi que de celles de quelques cacaos solubilisés du commerce on a trouvé les valeurs moyennes suivantes, rapportées à la masse de cacao dégraissée:

Cendres	5,92 %
CaO	0,26 %
P ₂ O	1,94 %

Literatur

- 1) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **40**, 416 (1949).
- 2) Handbuch der Lebensmittelchemie VI, Verlag J. Springer, Berlin, S. 180 (1934).
- 3) *J. Pritzker* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **34**, 185 (1943).
- 4) *H. Fincke*, Z.U.L. **56**, 332 (1928); vgl. auch *H. Fincke*, Handbuch der Kakaoerzeugnisse, Verlag J. Springer, Berlin (1936), S. 466, und Z.U.L. **56**, 334 (1928).
- 5) Pharmacopoea Helvetica V, Verlag Stämpfli & Cie., Bern, 924 (1933).
- 6) *H. R. Jensen*, The Chemistry Flavouring and Manufacture of Chocolate Confectionery and Cacao, London (1931), S. 38.
- 7) *R. U. Wadsworth*, Analyst **46**, 32 (1921) und **47**, 153 (1922), zitiert nach *Jensen*.
- 8) *A. W. Knapp* und *R. U. Wadsworth*, J. Soc. Chem. Ind. London **43**, 124 (1924), zitiert nach *A. W. Knapp*: «Die Fermentation des Kakaos», Internationale Zeitschrift für die Schokolade-Industrie **2**, 208 (1947).
- 9) *H. Fincke*, Handbuch der Kakaoerzeugnisse, S. 315.
- 10) *H. Fincke*, Handbuch der Kakaoerzeugnisse, S. 285.
- 11) *J. Pritzker* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **20**, 66 (1929). Erhältlich bei Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich.
- 12) *J. Pritzker* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **14**, 335 (1923).

Über die Mohlersche Reaktion

Von *L. Rosenthaler* und *L. Capuano*

(Galenisches Institut der Universität Istanbul)

Vor bald 60 Jahren hat *Mohler* ¹⁾ eine Reaktion der Benzoesäure beschrieben, die zu ihrem Nachweis in Lebensmitteln verwendet werden sollte. Die Reaktion beruht darauf, dass man die Nitrierungsprodukte der Benzoesäure in ammoniakalischem Milieu mit gelbem Schwefelammonium versetzt, wodurch ein Farbumschlag (gelb bis rotbraun) eintritt. Es hat sich dann später, wie vorauszu-sehen war, gezeigt, dass auch andere aromatische Stoffe (Salizylsäure, Zimtsäure, Luminal) eine analoge Reaktion geben. Zur Kenntnis der Nitrierungsprodukte der Benzoesäure hat *Deshusses* ²⁾ einen wertvollen Beitrag geliefert. Es wird darauf später zurückzukommen sein. Zunächst sei über die Nitrierungsprodukte der Salizylsäure berichtet.

Über die Nitrierung der Salizylsäure

Die Nitrierung wurde folgendermassen vorgenommen: In die auf dem Wasserbade befindliche Lösung von 10 g Salizylsäure in 100 g konzentrierter Schwefelsäure wurden unter ständigem Umrühren 40 g feingepulvertes Natriumnitrat in Anteilen von 5 g (Intervall je 10 Minuten) eingetragen.

Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde in 300 g Wasser gegossen. Die sich ausscheidenden und am nächsten Tag abfiltrierten Kristalle (A, Ausbeute 6—8 g) ergaben bei der Aufarbeitung nur Pikrinsäure. Identifizierung durch Schmelzpunkt (F. 122—123°), Mischschmelzpunkt, Äquivalentgewicht (Thymolblau als Indikator), Bariumgehalt der fraktioniert gefällten Bariumsalze $(C_6H_2O_7N_3)_2Ba \cdot 5H_2O$ und Identitätsreaktionen. Die *Mohler*-Reaktion *) aller Fraktionen war die der Pikrinsäure: rotbraune, sich beim Stehen verstärkende Färbung.

Das Filtrat vom Niederschlag A wurde mit Äther behandelt. Der mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete ätherische Auszug hinterliess nach Abdestillieren des Äthers gelbe Kristalle. Ihre heisse wässrige Lösung wurde mit einer zur völligen Fällung ungenügenden Lösung von Bruzinhydrochlorid versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Trocknen mit heissem Azeton ausgezogen. Der azetonlösliche Teil enthielt freie Pikrinsäure **). Der azetonunlösliche Anteil konnte durch Weingeist in einen roten alkohollöslichen und einen gelben alkoholunlöslichen Anteil getrennt werden. Beide bestanden, wie ihre Zersetzungspunkte (270—275°) und ihre Kristallformen ³⁾ zeigten, aus Bruzinpikrat.

Die vom Bruzinniederschlag abfiltrierte Flüssigkeit ergab durch Einengen zunächst braungelbe, rosettenförmig gruppierte Nadelchen. Um sie von den in ihnen etwa vorhandenen Resten von Pikrinsäure nach Möglichkeit zu trennen, wurde ihre wässrige Lösung ausgeäthert. Die ätherische Flüssigkeit hinterliess farblose, unscharf bei 155° schmelzende Kristalle, deren Lösung mit Ferrichlorid dunkelrot wurde und mit Bromwasser eine gelbe Trübung gab. Sie waren nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Zur weiteren Reinigung wurden sie nochmals aus Wasser kristallisiert. Die so erhaltenen Kristalle verloren ihr Kristallwasser bei 100—110° und schmolzen dann bei 172° (unter Sublimation). Die wieder erstarrte Substanz schmolz bei 156°. Dies Verhalten entspricht dem der 3,5-Dinitrosalizyl-

*) Ausführung der *Mohler*-Reaktion: Die Lösung der zu prüfenden Substanz wurde nach Zusatz von Ammoniak bis zu alkalischer Reaktion in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wurde mit einem Tropfen gelben Schwefelammoniums versetzt und zunächst bei Zimmertemperatur, dann während höchstens $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen im Wasserbad beobachtet. Der zweite Teil wurde nicht mit Schwefelammonium versetzt und diente in der gleichen Weise behandelt zur Beobachtung etwaiger mit Ammoniak allein eintretender Farbenänderungen.

***) In welcher Form die Pikrinsäure im Niederschlag vorhanden war, wurde nicht festgestellt.

säure, mit deren Eigenschaften *) auch alle anderen Eigenschaften dieser Substanz identisch sind: mit Ferrichlorid blutrot. Die *Mohler*-Reaktion ergibt eine in der Kälte sehr langsam, im Wasserbad rasch eintretende orangerote Färbung. Fällung mit Bromwasser ergab 6-Brom 2-4-Dinitrophenol F. 115—116° (F. nach der Literatur 117°).

Äquivalent-(Molekular-) gewicht

0,789 g Substanz : 6,95 cm³ 0,1n-Kalilauge

Berechnet für C₇H₄O₇N₂ : M = 114,2

Gefunden : M = 113,4.

Die nach Ausätherung des ersten Filtrates verbliebene Flüssigkeit wurde noch auf das Vorhandensein einer Sulfosäure geprüft. Zu diesem Zweck neutralisierte man mit Kalziumkarbonat, filtrierte vom Gipsniederschlag ab, dampfte das Filtrat zur Trockene und zog den Rückstand mit Weingeist aus. Der daraus verbleibende Rückstand wurde wieder mit Weingeist aufgenommen. Der daraus verbleibende Rückstand wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen. In der darin gelösten Substanz konnte Schwefel (Natriumschmelze) nicht nachgewiesen werden. Eine Sulfosäure wurde also nicht gefunden.

Zusammenfassung

1. Bei der unter den angegebenen Bedingungen vorgenommenen Nitrierung der Salizylsäure entstehen Pikrinsäure und 3,5-Dinitrosalizylsäure.
2. Die rotbraune Färbung der *Mohler*-Reaktion der Salizylsäure ist auf Pikrinsäure zurückzuführen.

Résumé

1. Lors de la nitration de l'acide salicylique — en procédant selon les conditions indiquées — il se forme de l'acide picrique et de l'acide 3,5-dinitrosalicylique.
2. La coloration brun rouge donné par la réaction de *Mohler* pour l'acide salicylique est due à l'acide picrique.

Literatur

¹) Bull. soc. chim. [3] **3**, 414 (1890).

²) Pharm. Act. Helv. **21**, 183 (1946).

³) *P. Zenetti*, Mikrokristallinische Niederschläge der Pikrinsäure mit Alkaloiden. Festschrift Strassburg 1897, S. 81.

*) Der Vergleich erfolgte mit einer nach der Literatur über 5-Nitrosalizylsäure dargestellten 3,5-Dinitrosalizylsäure.