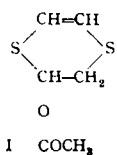


## GDCh-Ortsverband Frankfurt

am 18. Dezember 1951

G. HESSE (mit I. Jörder und H. Gampp), Freiburg: *Mercaptoacetaldehyd und Dioxy-dithian*<sup>1)</sup>.

Der dimere Mercaptoacetaldehyd, das Dioxy-dithian, existiert in zwei Formen, die sich in Kristallform und Löslichkeit stark unterscheiden und in Lösungen mit dem Monomeren im Gleichgewicht stehen. Auch beim Fp (142–147°) tritt dieser Zerfall ein. Die leichtlösliche  $\beta$ -Verbindung lagert sich beim Umkristallisieren stets teilweise in die  $\alpha$ -Form um. An der Luft ist  $\alpha$ -Dioxydithian sehr beständig; durch Säuren oder Alkalien wird es rasch polykondensiert. Besser definiert sind zwei Diacetate (Fp 173° und 109°) und zwei Dibenzoate (Fp 205° und 130°), die aus jeder der beiden Formen gleichzeitig erhalten werden. Beide Acetate spalten bei 170–180° genau 1 Mol Essigsäure ab und geben das gleiche Acetoxy-dithien (I), sind also stereoisomer wie cis- und trans-Chinit. Unter schärferen Bedingungen wird daraus nochmal ein Mol Essigsäure abgespalten. Da Thioessigsäure beide Male auch nicht in Spuren nachweisbar ist, sind Formulierungen mit dem Dioxan- oder Thioxan-Ring auszuschließen. Mit Äthyl-quecksilberbromid gibt Dioxydithian ein Addukt an beiden Schwefelatomen; HgCl<sub>2</sub> fällt unter Ringspaltung ein Mercaptid, das in Aceton-Wasser mit H<sub>2</sub>S zerlegt wird und dabei zunächst ausschließlich  $\beta$ -Dioxy-dithian zurückgibt. Diese Spaltung ist auch mit dem Quecksilbersalz aus dem Herzgift Usccharin möglich; so wurde  $\beta$ -Dioxydithian und sein Diacetat (Fp 173°) aus dem Naturstoff rein erhalten und der Thiazolin-Ring bewiesen. Der Mechanismus der drei charakteristischen Spaltungen mit HgCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>I und mit Carbonyl-Reagenzien wird gedeutet und durch Analogien belegt.



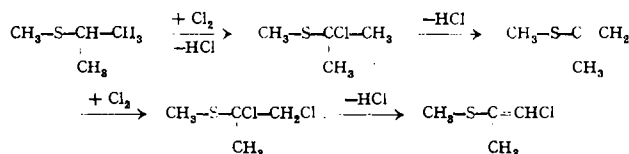
H. [VB 333]

## Chemisches Kolloquium der Universität Marburg/Lahn

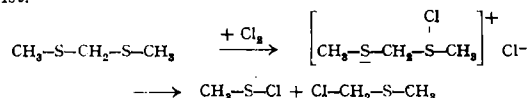
am 11. Dezember 1951

H. BÖHME, Marburg-L.: *Über Umsetzungen von Chlor mit einigen organischen Schwefelverbindungen.*

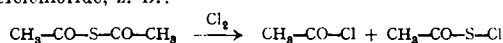
Thioäther, die am Schwefel eine Methyl- oder Methylen-Gruppe gebunden haben, reagieren mit Chlor bei tiefen Temperaturen unter Bildung kristallisierter, wahrscheinlich salzartig gebauter Additionsprodukte, die bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in  $\alpha$ -halogenierte Thioäther übergehen (vgl. H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 [1949]). Bei weiterer Umsetzung mit Chlor kann man auch am selben Kohlenstoffatom zwei- und dreifach chlorierte Thioäther darstellen, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wurde. Findet sich an dem zum Schwefel benachbarten Kohlenstoffatom hingegen nur ein substituierbarer Wasserstoff, so sind die in erster Phase gebildeten  $\alpha$ -halogenierten Thioäther unbeständig; sie spalten sofort 1 Mol Chlorwasserstoff ab, lagern an die gebildete Doppelbindung 1 Mol Chlor an und liefern durch erneute Chlorwasserstoff-Abspaltung substituierte  $\beta$ -Chlorvinyl-sulfide, z. B. Methyl-i-propyl-sulfid:



Ein abweichender Reaktionsverlauf tritt bei der Umsetzung von Chlor mit Methylen-bis-methyl-sulfid ein, wobei Spaltung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung unter Bildung von Methyl-schwefelchlorid und Chlormethyl-methyl-sulfid zu beobachten ist.

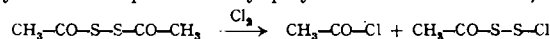


Wenn man auch hier als Zwischenprodukt die Bildung eines salzartigen Additionsproduktes annimmt, so verläuft die Umsetzung analog dem Zerfall der Alkylmercaptomethyl-dialkylsulfoniumsalze (vgl. H. Böhme, R. Frank und W. Krause, Chem. Ber. 82, 433 [1949]). Bei Diaacyl-sulfiden beobachtet man bei der Einwirkung von Chlor gleichfalls Spaltung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung und erhält neben Carbonsäurechloriden Acyl-schwefelchloride, z. B.:



<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschr. 63, 97 [1951].

Diese Spaltung ist gegenüber der sonst sehr leicht eintretenden Spaltung von Disulfid-Brücken bevorzugt, so daß man aus Diaacyl-polysulfiden entsprechend Acyl-poly-schwefelchloride erhält, z. B.:



Die Acyl-schwefelchloride sind zu den verschiedenartigsten Umsetzungen befähigt, von denen u. a. auf diejenigen mit Mercaptanen eingegangen wurde. Es entstehen Acyl-Derivate der bisher nicht bekannten Alkyl- bzw. Aryl-hydrosulfide, die durch Verseifung in saurem Medium auch isoliert werden können.

B. [VB 334]

## GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie

Tagung des Arbeitskreises Nordrhein-Westfalen in Gelsenkirchen am 26. Oktober 1951

W. ELLERKAMP, Hamm: *Sind phosphat-haltige bzw. dextrin-haltige Zusätze zu Wurstwaren wasser- oder fettbindend?*<sup>1)</sup>

Mit einem Zusatz von 0,5% Phosphat lassen sich noch aus 100 Teilen magerem Fleisch der Schlachtwertklasse C und bis zu 102 Teilen (Leitungs-)Wasser schnittfeste, dem äußeren Anschein nach völlig verkaufsfähige Würste herstellen, die bei Anwendung der ermittelten Feder-Zahl des Rohfleisches analytisch einen Fremdwassergehalt von 42% ergaben. Die analytisch mit der amtlich vorgeschriebenen Feder-Zahl 4 berechneten Fremdwassermengen tolerieren gegenüber dem tatsächlichen Fremdwassergehalt in der fertigen Wurst bis zu 10% zu Gunsten des Herstellers. Die ohne Phosphat oder mit Dextrin hergestellten Würste sonst gleicher Zusammensetzung sind hingegen wasserlässige zusammengefallene Fehlprodukte. Auch läßt sich mit Phosphat zusätzliches Fett, das sich sonst in Gestalt schmiegiger Fettinseln absondert, homogen in der Wurst verteilen. Die Dextrin-Präparate wirken dagegen weder wasserbindend, noch fettverteilend. Die Phosphate sind Wasserbindemittel und die in 2 Bundesländern erteilten Ausnahmegenehmigungen von dem Phosphatverbot der Verordnung vom 30. 10. 1934 sollten daher zurückgezogen werden.

Aussprache:

Rößler, Krefeld: Das Sozialministerium ist für die Versuche dankbar und wird die Verwendung von Phosphaten auch weiterhin in Nordrhein-Westfalen ablehnen. Strohecker, Gelsenkirchen: Der Phosphat-Zusatz läßt sich an der Erhöhung der kochsalzfreien Asche erkennen, der absolute P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt der Wurst steigt von etwa 0,25% auf 0,4–0,5%. Fresenius, Wiesbaden: Nach anderen Versuchen wird durch Phosphat nicht mehr Fremdwasser gebunden. Bei den natürlichen Schwankungen im Phosphat-Gehalt des Fleisches ist es schwierig, einen Phosphat-Zusatz nachzuweisen. Willeke, Recklinghausen: Nach eigenen Versuchen besteht ein ziemlich gleichbleibendes Verhältnis von N:P im Fleisch, aus dem der Phosphat-Zusatz berechnet werden kann.

W. FASTRICH, Duisburg: *Neue Ergebnisse über das Lebensmittel Essig.*

Aus pflanzlichen Rohstoffen im Wege der Alkohol-Vergärung hergestellter Essig ist reicher an <sup>14</sup>C als Essig aus synthetischer Essigsäure. Auch wirkt Essig je nach Gewinnungsart verschieden auf Pilze und Bakterien. Gärungsessig ist deshalb von synthetischem Essig zu unterscheiden. Ersterer ist ein bearbeitetes natürliches Erzeugnis, das die Bezeichnung „biologischer Essig“ verdient, letzterer ein synthetisches Produkt.

HANS MÜLLER, Gelsenkirchen: *Das Fluor in der menschlichen Physiologie und Ernährung.*

Vortrag erschien in der Dtsch. Lebensmittel-Rundschau 1951, 254.

E. HANSSEN, Hannover: *Beiträge zur Kenntnis von Mehl, Teig und Gebäck.*

Die spez. Oberfläche des Getreidekorns von ca. 0,5 m<sup>2</sup>/g vergrößert sich bei Weizen und Roggen beim Vermahlen durch Freilegung des Zellinhalts auf 1–2 m<sup>2</sup>/g. Die Größen der Stärkekörner ändern sich durch die Freilegung nicht. Der Größe nach machen bei Weizen und Roggen die Kleinkörner unter 10  $\mu$  etwa 90% der Anzahl aus. Mittelgrößen von 10–15  $\mu$  sind in beiden Getreidearten selten, Großkörner über 40  $\mu$  sind in Roggen häufiger als in Weizen anzutreffen. Von Gewicht und Oberfläche kommen jedoch etwa 90% auf die Großkörner. – Im Weizenmehl verhalten sich die Oberflächen von Stärke und Protein wie etwa 7:1. Beim Anteigen quillt die Stärke um etwa 30%, das Protein um 100% auf. Dadurch verschiebt sich das Oberflächenverhältnis auf etwa 5:1. Das Protein enthält das Quellungswasser gittergebunden und besitzt plastisch-elastische Eigenschaften. Während des Backens wird es elastisch gedehnt und dehydratisiert. Ist in einem Gebäck das Triebmaximum erreicht, bevor das Protein vollständig dehydratisiert ist, so kann das Gebäck wieder zusammenfallen. Wird beim Backen die Verkleisterungstemperatur

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 63, 99 [1951].

noch bei Gegenwart genügender Wassermengen erreicht, so verkleistert die gesamte Stärke, wobei die im Korninnern enthaltene Amylose kolloidal verflüssigt wird, und die Amylopektin-Hüllen gesprengt werden. Auch die Amylopektin-Hüllen der verkleisterten Stärke sind plastisch-elastisch und haben im Gebäck eine gerüstbildende Funktion. Da die Großkörner leichter verkleistern als die Kleinkörner, kommt den Großkörnern vor allem die Aufgabe zu, das Protein beim Gerüstbau des Gebäcks zu unterstützen.

F. MARTENS, Hamburg-Blankenese: *Über Senf.*

Handelsüblicher Senf enthält etwa 16–18% koehsalzfreie Trockenmasse, 0,94–1,85% Allylsenfö, 7–12% Rohfaser und, von unvermeidbaren Verunreinigungen der Senfsaat herrührend, bis zu 10% Stärke. Streckung mit Wasser unter Verwendung von Diekungsmitteln, künstliche Schärfung mit Allylsenfö, Beimischung der bei der Herstellung von Dijon-Senf aus geschälter Senfsaat abfallenden, rohfaserreichen Senfkleie und Verdickung mit Stärke geben sich durch Veränderungen im Analysenbild zu erkennen. Mehr als 33 mg% freie SO<sub>2</sub> deuten auf übertriebene Bleichung mit Schwefeldioxyd hin, bei der bisweilen zur Tarnung der gebildeten Schwefelsäure als Gips Calciummehlorid unzulässigerweise zugesetzt wird.

Aussprache:

Auf Anfrage von Bergner, ob Konservierung des Senfs notwendig ist, teilt Vortr. mit, daß einige Bakterien der Konservierungskraft des Allylsenföls widerstehen.

B. RÖSSLER, Krefeld: *Besprechungen mit dem deutschen Städtetag.*

Der Städtetag empfiehlt aus Gründen der Vereinfachung und Ersparnis die Zusammenfassung aller kommunalen Gesundheits-einrichtungen unter ein Dezernat. Eine Unterstellung der Chemischen Untersuchungsämter unter die Gesundheitsämter ist damit weder beabsichtigt, noch wird eine solche als erwünscht angesehen.

B. KRATZ, Siegen: *Über die Lebensmittelkontrolle in der Schweiz.*

Lebensmittelkontrolle kraft Bundesgesetz, dessen Vollzug den Kantonen obliegt, wobei aber die kantonalen Vollzugsbestimmungen der Genehmigung des Bundesrats unterliegen. Die Probenahme und die Besichtigung der Einzelhandelsbetriebe wird von besonders geschulten, den Untersuchungsämtern unmittelbar unterstellten hauptamtlichen Lebensmittelkontrolleuren durchgeführt, während in Deutschland hauptamtliche Probenehmer bis jetzt nur bei der Weinkontrolle tätig sind. [VB 331]

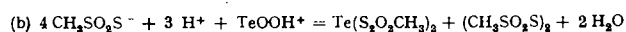
## Rundschau

Die Molekelspektren von T<sub>2</sub> und TH sind von G. H. Dieke und F. S. Tomkins in 58 Banden mit über 1150 Linien festgelegt worden. Die Dispersion für die Aufnahmen betrug zwischen 3000 und 5000 Å 0,6 Å/mm, zwischen 5000 und 9000 Å 1,2 Å/mm und zwischen 9000 und 12000 Å 5 Å/mm und lag damit sehr hoch. Durch die Untersuchungen ist das Spektrum der Tritium-Molekel das am besten bekannte aller Wasserstoff-Molekelspektren, einschließlich des H<sub>2</sub>, geworden. (Physic. Rev. 82, 797/807 [1951]). —W. (309)

Die Schmelzdiagramme der binären Systeme H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O untersuchten A. F. Kapustinsski und A. N. Shdanowa. Die Diagramme der beiden ersten Paare zeigen bei einem H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>-Gehalt von 16 bzw. einem H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O-Gehalt von 37,5 Gew.-% ein bei 3,2° bzw. 5° schmelzendes Eutektikum. Das 3. Substanzpaar dagegen liefert eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen. Die Tetrahydrate sind demnach isomorph, da sich bei stärkerer Hydratation die Strukturunterschiede der beiden Komplexe immer mehr verwischen. (J. Angew. Chem. [russ.] 24, 981–84 [1951]; vgl. auch 24, 658–61 [1951]). —Ma. (299)

Hydrazin-Nickelperchlorat ist äußerst gefährlich, wie Maissen und Schwarzenbach mitteilen. Die explosiven Eigenschaften von Metall-hydrazinkomplexen sind zwar in der Literatur beschrieben, es war aber bisher nicht bekannt, daß der Nickelkomplex selbst in verdünnter Suspension bei bloßer Berührung mit einem Glasstab unter großer Brisanz explodieren kann. Ein solches Phänomen wird bei explosiven Substanzen übrigens nur sehr selten beobachtet. Einer der Autoren (M.) ist bei der stattgefundenen Explosion schwer verstümmelt worden. (Helv. Chim. Acta 24, 2084 [1951]). —Mö. (310)

Methan-thiosulfonate des zweiwertigen Schwefels (I), Selen (II) und Tellurs (III) stellte O. Foss erstmalig her. Es sind Verbindungen vom Typ der Pentathionsäure. Man erhält sie aus Natrium-methanthiosulfonat und Schwefel- oder Selenchlorid in Äther (a) bzw. mit Tellurdioxyd und Salzsäure in wäßriger Lösung (b):



Schwefel-methanthiosulfonat bildet farblose Kristalle, Fp 70°, die in Benzol leicht, in Äther schwer löslich sind. Selen-methanthiosulfonat ist hellgrün und wesentlich schwerer löslich als die Schwefel-Verbindung. Fp 85° (Z). Tellur-methanthiosulfonat kristallisiert in gelben Kristallen, Fp 135° (Z). Es ist sehr wenig löslich in allen Lösungsmitteln, am günstigsten ist Bromoform. Mit Piperidin entsteht aus (I) Schwefel-dipiperidid (S(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>) und mit Natrium-dimethyl-thiocarbamat aus (II) und (III) Selen- bzw. Tellur-bis-dimethyl-thiocarbamat. Thiosulfat verdrängt die Methan-thiosulfonat-Gruppen. Diese Reaktionen sind beweisend für die Struktur und für die strukturellen Beziehungen der Thiosulfonate zu den Thiosulfaten. (Acta Chem. Scand. 5, 115 [1951]). —J. (301)

Eine Methode zur Kondensation von Estern mit Oxalester gibt A. Brandström an. Bei dieser Reaktion entstehen α-Äthoxalyl-ester der Formel R-CH(COOR')<sub>2</sub>, von denen nur die niedrigen

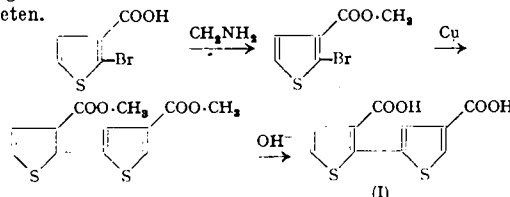
Homologen bekannt sind, da die höheren unter den Bedingungen der bisher angewandten Synthesen rasch pyrolysiert werden. Destilliert man jedoch den bei der Kondensation entstehenden Alkohol mit Toluol ab, erhält man auch die höheren Ester in guten Ausbeuten, wenn R unverzweigt ist. 0,25 Mol Natriumäthylat werden in 250 ml Toluol suspendiert, unter Rühren und Kühlung 0,25 Mol Oxalester und die äquimolare Menge des umzusetzenden Esters zugefügt und der Alkohol über eine Widmer-Kolonne abdestilliert. Nach beendeter Reaktion wird abgekühlt, 0,25 Mol Eisessig und 100 ml Wasser rasch zugefügt, die Toluol-Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden destilliert.

R =	Ausb.	Kp °C
Äthyl .....	60%	104/4 mm
iso-Propyl .....	20%	100/2 mm
n-Propyl .....	63%	99/1,5 mm
iso-Butyl .....	57%	102/1,5 mm
n-Butyl .....	61%	116/2 mm

(Acta Chem. Scand. 5, 495 [1951]). —J.

(198)

Symmetrische Bi-Aromaten sind nur vereinzelt bekannt (W. Steinkopf, Liebigs Ann. Chem. 546, 180 [1941]). Die Synthese der 3,3'-Dithensäure (I) beschreiben L. J. Owen und F. F. Nord. 2-Brom-3-thiophencarbonsäure wird mit Diazomethan verestert (Kp./4 mm 114°) und der Ester mit überschüssiger Kupferbronze erhitzt. Der 3,3'-Dithensäureester wird mit Äther extrahiert, Fp. 145/7°, und mit wäßrigem Alkali verseift. Beim Ansäuern scheidet sich die Säure aus, Fp. 175/85° (Z). Diese Synthese läßt sich auch auf gemischte Biaromaten ausdehnen, die Thiophen-, Furan- und Benzol-Ringe enthalten. Sie müssen, wegen Hinderung der freien Drehbarkeit in zwei stereoisomeren Formen auftreten.



(Nature [London] 167, 1035 [1951]). —J.

(190)

Eine Perchlorsäure-Additionsverbindung von Vitamin B<sub>12</sub> erhielt Alicino bei der Einwirkung von Perchlorsäure auf das Vitamin in Eisessig. Die orange-gefärbte, schwerlösliche und amorphe Verbindung ist nicht nur dadurch bemerkenswert, daß sie 6 Mole HClO<sub>4</sub> enthält, sondern daß sie das einzige bisher bekannte B<sub>12</sub>-Derivat ist, das wie B<sub>12</sub> selbst 1 Mol CN enthält. In wäßriger Lösung tritt Zersetzung ein, unter Freiwerden von 6 Äquivalenten Säure und fast quantitativer Rückbildung von B<sub>12</sub> (spektroskopisch und mikrobiologisch bestimmt). Auch B<sub>12a</sub> reagiert unter denselben Bedingungen, bildet aber eine rote Verbindung. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 4051 [1951]). —Mö. (243)