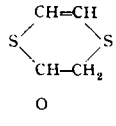
GDCh-Ortsverband Frankfurt

am 18. Dezember 1951

G. HESSE (mit *I. Jörder* und *H. Gampp*), Freiburg: *Mercaptoacetaldehyd und Dioxy-dithian*[1]).

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 β-Verbindung lagert sich beim Umkristallisieren stets teilweise in die α-Form um. An der Luft ist α-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; $HgCl_2$ fällt unter Ringspaltung ein Mercaptid, das in Aceton-Wasser mit H_2S zerlegt wird und dabei zunächst ausschließlich β-Dioxy-dithian zurückgibt. Diese Spaltung ist auch mit dem Quecksilbersalz aus dem Herzgift Uscharin möglich; so wurde β-Dioxydithian und sein Diacetat (Fp 173°) aus dem Naturstoff rein erhalten und der Thiazolin-Ring bewiesen. Der Mechanismus der drei charakteristischen Spaltungen mit $HgCl_2$, CH_3I und mit Carbonyl-Reagenzien wird gedeutet und durch Analogien belegt. *H.* [VB 333]



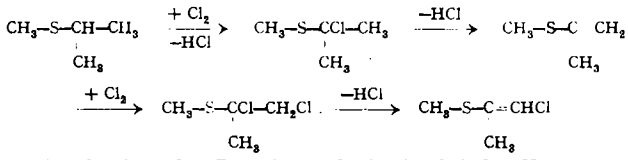
I

Chemisches Kolloquium der Universität Marburg/Lahn

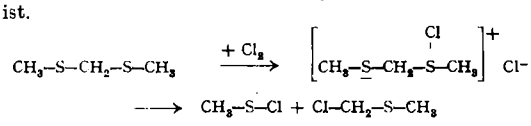
am 11. Dezember 1951

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

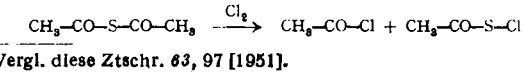
Thioäther, die am Schwefel eine Methyl- oder Methylen-Gruppe gebunden haben, reagieren mit Chlor bei tiefen Temperaturen unter Bildung kristallisierter, wahrscheinlich salzartig gebauter Additionsprodukte, die bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in α-halogenierte Thioäther übergehen (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 α-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 β-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 Alkylmerkaptomethyl-dialkylsulfoniumsalze (vgl. *H. Böhme, R. Frank* und *W. Krause*, Chem. Ber. *82*, 433 [1949]). Bei Diacyl-sulfiden beobachtet man bei der Einwirkung von Chlor gleichfalls Spaltung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung und erhält neben Carbonsäurechloriden Acylschwefelchloride, z. B.:



Diese Spaltung ist gegenüber der sonst sehr leicht eintretenden Spaltung von Disulfid-Brücken bevorzugt, so daß man aus Diacylpolysulfiden 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-hydropersulfide, die durch Verseifung in saurem Medium auch isoliert werden können. *B.* [VB 334]

[1]) Vergl. diese Ztschr. *63*, 97 [1951].

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?*[1])

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 schmieriger 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_2O_5-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 ^{14}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^2/g vergrößert sich bei Weizen und Roggen beim Vermahlen durch Freilegung des Zellinhalts auf 1–2 m^2/g. Die Größen der Stärkekörner ändern sich durch die Freilegung nicht. Der Größe nach machen bei Weizen und Roggen die Kleinkörner unter 10 μ ⌀ etwa 90% der Anzahl aus. Mittelgrößen von 10–15 μ ⌀ sind in beiden Getreidearten selten, Großkörner über 40 μ ⌀ 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

[1]) Vgl. diese Ztschr. *63*, 99 [1951].