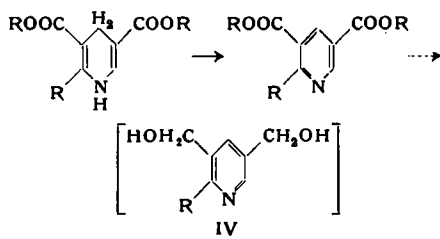


tion mit Lithiumaluminiumhydrid nicht die Diöle vom Typ IV geben, sondern die 1,4-Dihydro-Verbindungen³⁾:



W. AWE und H. STOHLMANN, Braunschweig: Die Einwirkung von Brom auf 1-(Oxy-phenyl)-2-alkylamino-äthane und -propane (vorgetr. von W. Awe).

1-(4'- bzw. 3'-Oxy-phenyl)-2-alkylamino-äthane(-1) oder -propane(-1) werden vielfach als Arzneimittel verwendet (Sympatol, Suprifen, Adrianol, Effortil, Dilatol, Vasculat u. a.). Die Analytik ist wenig bekannt. Bromatometrische Bestimmungen konnten so durchgearbeitet werden, daß diese Alkanolamine jetzt mit $\pm 1\%$ Genauigkeit bestimmbar sind. Die Einwirkung von Brom ist p_H -abhängig. Präparativ ergab die Weiterverfolgung der Titrationsergebnisse, daß die (p-Oxy-phenyl)-alkanolamine zunächst in 2',6'-Dibrom-Derivate, die (m-Oxy-phenyl)-alkanolamine in 2',4',6'-Tribrom-Derivate übergeführt werden.

In schwach saurer Reaktion (wie im Titrationsverfahren) und bei niedrigerem p_H entstehen praktisch ausschließlich das Di- bzw. Tribrom-Derivat. Am Sympatol wurde in sehr schwach saurer oder neutraler Lösung eine Spaltung zu Tribromphenol beobachtet. In alkalischer Lösung wirkt Hypobromit auf (p-Oxy-phenyl)-alkanolamine sofort spaltend, indem hier 4-Oxybenzaldehyd entsteht, der bei weiterer Einwirkung von Brom nach dem Ansäuern in 2,6-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd übergeht. — Durch Spaltung der m-Oxy-Verbindungen in alkalischer Lösung entsteht in entspr. Reaktionsfolge Tribrom-m-oxy-benzaldehyd. — 1-(4'-Oxy-phenyl)-2-methylamino-propan (Veritol) läßt sich ebenfalls bromatometrisch erfassen. Es entsteht das 2',6'-Dibromderivat. Da hier ein Alkylamin vorliegt, wird in alkalischer Lösung keine Bildung von „Oxybenzaldehyd“ beobachtet. Das Dibrom-derivat ist zum Unterschied von Dibromsympatol und ähnlichen bromierten Alkanolaminen nicht in Ammoniak löslich.

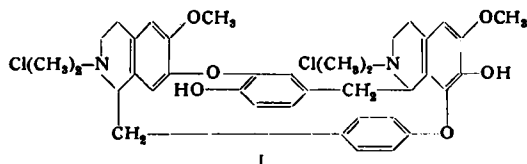
Die Untersuchungen ergaben auch für das zu den Phenyl-alkanolaminen zu rechnende Antibiotikum Chloromycetin eine bromatometrische Bestimmungsmethode nach Reduktion der Nitro- zur Amino-Gruppe. P. [VB 540]

Chemisches Kolloquium der Universität Heidelberg

am 21. Januar 1954

P. KARRER, Zürich: Neues über Calebassen-Curare.

Man teilt die Curare-Alkaloide, die Pfeilgifte der südamerikanischen Eingeborenen, nach ihrer Verpackungsart in Tubo-, Topf- und Calebassencurare ein. Jede Art ist pharmakologisch verschieden wirksam. Tubocurare wird aus Chondodendron-Arten gewonnen. Dem Hauptalkaloid I, der quartären Base des Curarins, liegt ein Bis-benzyl-isochinolin-Ringsystem zu Grunde.



Calebassencurare ist die wirksamste und giftigste Art, die letale Dosis ist $1/3$ –1 mg/kg Frosch. Sie wird aus Strychnos-Ausgüßen bereitet. Die chemische Bearbeitung wird erschwert durch die stark wechselnde Zusammensetzung je nach Herkunft des Curare und die große Zahl schwer trennbarer Isomere. 30 quartäre Ammoniumbasen wurden chromatographisch nachgewiesen. H. Wieland chromatographierte die Alkaloide als Reineckate an Al_2O_3 -Säulen. P. Karrer und Mitarbeiter entwickelten ein neues Trennverfahren: die Verteilungschromatographie an Cellulosepulver. Sie arbeiteten ein Jahr und drei Monate an der Isolierung von 23 teils kristallisierten Alkaloiden, von denen zwei Drittel

erstmalig rein erhalten wurden. Im Chromatogramm ließen sich vier große Gruppen erkennen, die nach den jeweiligen Hauptalkaloiden benannt werden: Curarin, Calebassin, Toxiferin und Fluorocurin. Auf Grund der Adsorptionsspektren unterteilte er die Alkaloide nach ihren chromatophoren Gruppen in acht Arten.

Karrer konnte aus den Abbauprodukten bei der Zinkstaubdestillation aus UV- und UR-Spektren ermitteln, daß das Curarin, das Hauptalkaloid des Calebassencurare, $C_{20}H_{25}ON_2^+$, ein quartäres und ein zu einem Indol-Ring gehöriges Stickstoffatom enthält. Die Spektren von Calebassin, $C_{20}H_{25}ON_2^+$, deuten auf eine Verwandtschaft mit Strychnin hin. Aus den Abbauprodukten β -Äthylindol und Isocchinolin kann man beim Toxiferin, $C_{20}H_{25}ON_2^+$, auf einen Indol-Typus schließen. Die Spektren vom Fluorocurin, $C_{20}H_{25}O_2N_2^+$, ähneln denen von Indoxylderivaten. Ein Dehydrierungsprodukt vom Fluorocurin ist das Mavacurin; es kommt stets vergesellschaftet mit ihm vor und scheint in genetischem Zusammenhang mit ihm zu stehen.

Es ist bekannt, daß die starke pharmakologische Wirkung der Curare-Alkaloide von der quartären Ammonium-Gruppe ausgeht. Die Theorie von O. Pekkoil, daß die quartäre Gruppe erst bei der Bereitung des Calebassencurare durch Methylierung der in der Pflanze vorkommenden tertiären Amine gebildet wird, wurde von Karrer widerlegt. Er untersuchte die Rindenalkaloide der Strychnos-Arten und fand im Papierchromatogramm alle vier Gruppen der Calebassen-Alkaloide vertreten. 5–7% der Alkaloide sind wirksam.

Die pharmakologische Wirkung besteht in einer Lähmung der quergestreiften Muskeln. Der Angriffspunkt ist die motorische Endplatte; Curare schwächt den Endplattenstrom so stark, daß er nicht mehr zur Erregung des Muskels ausreicht. Die Wirkung wird durch Eserin aufgehoben. Man benutzt Curare zur Muskelerlähmung bei chirurgischen Eingriffen und in der Psychiatrie zur Aufhebung des Elektroschocks. Die Toxizität schwankt zwischen 0,3–20 mg/kg. Bei Injektion von radioaktivem Nor-Curarin wurden nach drei Stunden 25% im Harn gefunden, vom Rest konnte der größte Teil in Galle, Leber und Niere nachgewiesen werden.

Auch Strychnos-Alkaloide haben curarisierende Wirkung, aber erst in hundert- oder tausendfach größerer Dosis. Die Ähnlichkeit von Curare- und Strychnin-Alkaloiden zeigt sich also auch in der Wirkung. W. [VB 538]

GDCh-Ortsverband München

am 28. Februar 1954

G. HESSE, R. WÄCHTER und H. KAUTH, Erlangen und Freiburg/Br.: Fraßlockstoffe beim Fichtenrüsselkäfer¹⁾.

Der Große Braune Fichtenrüsselkäfer, *Hylobius abietis* L., findet seine Futterpflanze mit Hilfe des Geruchssinns. Er frißt Papier, das mit dem Preßsaft von Nadeln oder Rinde getränkt wurde. Mit diesem Test werden drei Faktoren aufgefunden, deren Zusammenwirken das Verhalten der Tiere bestimmt: 1.) Ein Schreckstoff (repellent), der im Fichtenharz enthalten ist, vertreibt die Tiere bei genügender Konzentration; die gleiche Wirkung hat α -Pinen. 2.) Starker Fraß kommt nur in Anwesenheit wasserlöslicher „Geschmacksstoffe“ zustande. Diese wurden als Glucose, Fructose und Saccharose erkannt, die in Mengen von 5–15% im Preßsaft vorkommen. Sie haben keinerlei Fernwirkung. 3.) Anlockend wirkt der schwer wasserdampf-flüchtige Lipid-Anteil aus Fichtennadeln und -bast. In diesem wurde nach Verseifung Methanol sowie die folgenden Säuren sicher nachgewiesen und ihre Grenzverdünnungen bestimmt:

	Säure	Methylester
Palmitinsäure	1 : 10 ⁶	1 : 10 ⁸
Stearinsäure	1 : 10 ⁶	1 : 10 ⁸
Ölsäure	1 : 10 ⁷	1 : 10 ¹⁰
Linolsäure	1 : 10 ⁸	1 : 10 ¹¹
Linolensäure	1 : 10 ⁹	1 : 10 ¹²

Diese Zahlen gelten nur, wenn sich die Stoffe auf feuchter Unterlage befinden; in trockenem Zustand ist ihre Wirkung viel geringer. — Innerhalb der untersuchten Reihe tritt also mit jeder hinzukommenden Doppelbindung eine Verzehnfachung der Wirkung ein; die Ester der ungesättigten Säuren sind jeweils tausendmal wirksamer als diese selbst. Das Acetat des Linolensäurealkohols, das sich vom Linolensäure-methylester nur durch die Umstellung der Carboxyl-Gruppe unterscheidet, ist vollkommen

³⁾ F. Bohlmann u. M. Bohlmann, Chem. Ber. 86, 1419 [1953].

¹⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

unwirksam. Die Gesamtwirkung des Fichtenextrakts geht zum größten Teil auf den Linolensäure-methylester zurück, der im Falle der höchsten noch wirksamen Verdünnung mit höchstens 5.10^5 Molekeln im cm^3 Luft enthalten ist. — Die Versuche wurden im Olfaktometer, auf der Rußplatte und im Freiland nachgeprüft und bestätigt.
H. [VB 541]

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie

Arbeitskreis Nordrhein-Westfalen

Gelsenkirchen, am 6. November 1953

H. FINCKE, Köln: Zur Sonderstellung des Zuckers im Rahmen unserer Nährstoffe und zur unberechtigten Bemängelung des Handelszuckers und der Süßwaren als Lebensmittel.

(Allgem. Übersicht.)

W. ELLERKAMP, Hamm: Der derzeitige Stand der Beurteilung des Zusatzes von Phosphaten zu Wurst¹⁾.

Nach den Rezepturen der Hersteller sollen 5 g Phosphat auf 1 kg Brät verwendet werden. Untersuchungen aus der amtlichen Lebensmittelkontrolle zeigen, daß ein Teil der Metzger die Phosphat-Gaben auf das Gesamtbrät (Fleisch + Fett + Wasser) bezogen hat. Bei wissenschaftlichen Versuchen haben u. a. Depner, Möhler und Kiermeier, Lerche und Schellner den Phosphat-Zusatz auf das Gesamtbrät, Grau nur auf den Fleisch- und Fettanteil berechnet. Bei letzterer Arbeitsweise nimmt der Phosphat-Gehalt mit steigenden Wasserschüttungen ab, so daß die enorme wasserbindende Kraft der Phosphate nicht in Erscheinung tritt. Neuere Versuchsreihen in Kulmbach haben die enorme Wasserbindung mit 5 g Phosphat auf 1 kg Brät bestätigt. Brühwürste mit 38 % und 45 % Fremdwasser erschienen äußerlich noch verkaufsfähig. Versuchsbräte mit fünffacher Phosphat-Gabe konnten noch verarbeitet werden und lieferten bei entsprechender Würzung noch eine handelsüblich schmeckende Wurst. Eine geschmackliche Sicherung gegen Überdosierung besteht nicht. Der Phosphat-Zusatz bezweckt die Erhaltung des fleischeigenen Saftes. Dosenwürste sollen homogen und schnittfest bleiben. Beim Brühen der Wurst wird allgemein eine Gewichtsabnahme festgestellt. Ob hierbei fleischeigener Saft oder Fremdwasser abgegeben wird, ist noch zu prüfen. Fraglich ist, ob das Wasser des fleischeigenen Saftes vom Fremdwasser unterschieden werden kann. Für die rechtliche Beurteilung muß maßgebend bleiben, daß der Verbraucher in der Wurst nur die natürliche und nicht eine künstlich erhöhte Wasserbindung ausgenutzt sehen will. Soweit die Verarbeitung von Fett und Talg mittels Phosphat in Frage steht, wird ein Teil der Verbraucher diese ebenfalls generell ablehnen, während ein anderer Teil vielleicht dann damit einverstanden ist, wenn er in einem herabgesetzten Wurstpreis die Gegenleistung findet. Nachdem entschieden worden ist, daß Phosphate künftig nicht mehr zur Wasserbindung in Wurst mißbraucht werden dürfen, laufen Versuche, ob unter bestimmten Bedingungen die Verwendung im Bundesgebiet allgemein gestattet werden kann. Zweckmäßig erscheint es, die Phosphate nur fabrikfertig gemischt mit Kochsalz zuzulassen. Die Gefahr der Versalzung sichert dann vor einer Überdosierung.

Aussprache:

Gräu, Kulmbach: Wortgetreue Einhaltung des alten Rezeptes führt bei erhöhtem Wasserzusatz zu erhöhten Phosphat-Gaben, so daß meistens unbrauchbare Erzeugnisse entstehen. Wasserlösliches Eiweiß in der Kesselbrühe (durch Osmose) zeigt, daß fleischeigener Saft abgegeben worden ist. Der Mißbrauch der Phosphate zur Wasserbindung ist abzulehnen. Die Geschmacksverbesserung durch Phosphat ist eindeutig und hängt wahrscheinlich von der guten Bindung Wasser + Fleisch ab. Phosphat-freie Würste mit freiwillig abgegebenem Wasser + Fleisch, das jetzt wasserärmer ist, schmecken nicht genug abgerundet.

E. G. HANSEN, Hannover: Über den Filthtest (mit Lichtbildern).

Der Filthtest bezweckt die Feststellung von Verunreinigungen tierischer und pflanzlicher Art (Nagetierhaare- und exkremente, Insekten-, Milben-, Kornkäfer-, Mehlwurmtteile, Bruchstücke von Schimmelpilzen, insgesamt „filth“ genannt) in Lebensmitteln. Man unterwirft das entfettete Material einer sauren Hydrolyse, wobei die Filth-Bestandteile praktisch unangegriffen bleiben. Sie werden im Scheidetrichter mit Paraffin genetzt und ausgeschüttelt, dann abfiltriert und auf dem Filter mikroskopisch identifiziert. Nagetierhaare weisen auf eine Verunreinigung durch Nagetierexkrement hin. Die Haare geraten beim Lecken des Felles in den Verdauungstrakt der Nager und werden mit dem Kot ausgeschieden. Starker Besatz mit Insekten- und Schimmelpilz-Bruchstücken ist ein Hinweis auf mangelnde Sauberkeit bei der Herstel-

lung oder Lagerung. Die US Food and Drug Administration toleriert auf ein halbes engl. Pfund (227 g) 2–3 Nagetierhaare und 20 Insektenbruchstücke. Eigene Untersuchungen ergaben folgende Mengen Filth:

Rohstoff	Anzahl der aufgefundenen	
	Nagetierhaar-Stücke	Insekten-Bruchstücke
	in 250 g	
Dtsch. Weizenmehl	20	137
Type 550 (Ernte 1952)	(0–105)	(0–1245)
Dtsch. Weizenmehl	25	71
Type 1050 (Ernte 1952)	(10–150)	(30–180)
Holländ. Weizenmehl	11	50
Type 550 (Ernte 1952)	(10–20)	(12–70)
USA-Weizenmehl	3	12
Type 550 (Ernte 1952)	(0–5)	(10–20)
Hirschhornsalz	1	0
Kakao	4	3
Weißzucker	2	4
	(0–5)	(2–5)
Dunkler Zucker	3	19
	(0–6)	(5–68)

Wenn man auch über Schädigungen durch diese Verunreinigungen bislang noch nichts Sicheres weiß, so sollte man doch grundsätzlich die Lebensmittel und ihre Rohstoffe so hygienisch wie möglich herstellen und an den Verbraucher gelangen lassen.

Aussprache:

Rotsch, Detmold: Die Hochreinigung wäre auch der deutschen Müllerei möglich, die in den Einrichtungen der amerikanischen sogar überlegen ist. Die Herstellung von hochgereinigtem Mehl bedeutet aber Materialverlust, erhöhten Energieaufwand und vor allem steuerliche Schwierigkeiten.

SCHADE, Düsseldorf: Aus der Praxis der Speiseeis-Herstellung bei uns und in einigen Nachbarländern.

Während bei den Spezialfirmen der Speiseeis-Industrie und den Molkeereien die maschinelle Einrichtung meist allen Ansprüchen in hygienischer Hinsicht gerecht wird, müssen bei kleingewerblichen Speiseeis-Produzenten diese Voraussetzungen vielfach nicht als gegeben angesehen werden. In einigen Länderverordnungen und im Entwurf einer neuen Bundesverordnung über Speiseeis wird zwar die Hoherhitzung des Speiseeis-Mixes, nicht aber die anschließende rasche Tiefkühlung vorgeschrieben. Wenn ein pasteurisierter Mix langsam abkühlt, sind die optimalen Temperaturen für die Bakterienvermehrung für relativ lange Zeiträume gegeben. Durch zahlreiche Re-Infektionsmöglichkeiten ist der bakterielle Status eines solchen Eises oft schlechter, als wenn das Eis nur kalt, sauber und zügig verarbeitet worden wäre. In den meisten Nachbarländern werden 2–3 Speiseeissorten unterschieden. In Holland und Norwegen ist der technische Stand der Speiseeis-Apparaturen dem unsrigen überlegen. In Frankreich herrschen etwa gleiche Verhältnisse wie bei uns. In Italien sind die Herstellungsräume oft unsauber. Da der Italiener seinen Eismix — abgesehen vom Fruchteis mit Wasser — durchweg kocht und tiefkühlt, sind die bakteriellen Befunde durchweg günstig. Der Fettgehalt des Speiseeises nimmt zu, je weiter nördlich das Land liegt, während beim Zuckergehalt die Verhältnisse umgekehrt liegen. In Norwegen hat Speiseeis durchweg 15–18 % Fett und 8–10 % Zucker, während in Italien fettfreies Fruchteis mit 25–30 % Zucker vorherrscht. Bei uns dominiert Speiseeis mit rund 3 % Milchlakt und 15–18 % Zucker. In Holland wird auffallend viel Speiseeis angetroffen, das Pflanzenfett und Margarine, aber kein Milchlakt enthält. Die deutsche Speiseeismaschinen-Industrie muß bei ihren Konstruktionen künftig mehr die praktischen Bedürfnisse berücksichtigen. Hierzu gehört vor allem ein Portionierbehälter mit Frischwasser-Zu- und -Abfluß und die Einrichtung größerer Kühlfächer zum Abkühlen des gekochten Speiseeis-Mixes.

HANS MÜLLER, Dortmund: Buttercremetorte.

Ein Beschluß des „Ausschuß Lebensmittelchemie“ aus den Sitzungen von April und November 1952 und ein Rundschreiben des Hessischen Innenministeriums vom 29. 5. 1952 besagen, daß Buttercreme, die auch anderes Fett enthält, als verfälscht zu beanstanden ist. In Hessen (Usingen) wurde jetzt ein Konditor freigesprochen, der eine Buttercreme mit je einem Drittel Butter, Sanella und Powo-Creme hergestellt hatte. In der Urteilsbegründung heißt es u. a.: „Es mag zutreffen, daß in früheren guten Zeiten unter Buttercremetorte ein Gebäck verstanden wurde, bei dem der Creme ausschließlich aus Butter hergestellt war. Mittlerweile

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 99 [1951]; 64, 60 [1952].