

gut übereinstimmenden Ergebnissen, wenn bestimmte Arbeitsvorschriften beachtet werden. Infolge der gewählten Versuchsbedingungen ergibt sich aus der Farbreaktion ein höherer als der tatsächlich vorhandene Gehalt an Tryptophan. Die unterschiedlichen Resultate verursacht das in peptidischer Bindung vorliegende Tryptophan. Tryptophan-Peptide reagieren bei der Farbreaktion erheblich intensiver als äquivalente Mengen freien L-Tryptophans. Für das Ergebnis der Bestimmung nach Hopkins-Cole wird daher die Bezeichnung Tryptophan-Peptid-Wert (T.P.-Wert) vorgeschlagen. Aus dem T.P.-Wert lässt sich der Gehalt eines Fleisches oder eines Fleischerzeugnisses an Bindegewebe errechnen. Multipliziert man den T.P.-Wert mit dem Faktor 0,7, so ergibt sich in guter Annäherung der L-Tryptophan-Gehalt des betreffenden Fleisches oder Fleischerzeugnisses.

A N I T A M E N G E R, Detmold: Untersuchungen über den Einfluß der Lagerung und verschiedener technologischer Verfahren auf den Vitamin-E-Gehalt von Getreidenahrungsmitteln.

Ohne nähere Differenzierung wurde jeweils der Gesamt-Tocopherol-Gehalt als „Vitamin E“ bestimmt.

In Getreidemahlprodukten steigt der Gehalt mit dem Ausmahlungsgrad in guter Parallelie zum Gehalt an Asche und Fett. Das hellste Weizenmehl, Type 405, besaß noch 45 % des im Korn vorhandenen Vitamin-E-Anteiles. Mittlere Behandlung mit Agene bzw. Benzoylperoxyd minderte den Gehalt um 33,6 bzw. 48,2 %. Bei Anwendung hydrophiler Mehlerbesserungsmittel ohne Bleichwirkung (Kaliumbromat, Ammoniumsulfat oder Ascorbinsäure) war kein nachteiliger Einfluß festzustellen. In Weizenmehlen und Weizenschrot, die in Papiersäcken bei Raumtemperatur lagerten, setzte nach 3–4 Monaten allmäßlicher Tocopherol-Rückgang ein, der aber selbst nach 9 Monaten kaum über 30 % hinausging. Dagegen verloren die untersuchten Roggenschrote bereits in 2 bis 4 Monaten etwa 30 % ihres Tocopherol-Gehaltes. Der Vergleich mehrerer Weizenmuster sehr unterschiedlicher Keimfähigkeit ließ ein gewisses Absinken des Tocopherol-Gehaltes mit abnehmender Keimfähigkeit erkennen. Eine direkte Parallelie ergab sich jedoch nicht. Hitzegeschädigter Weizen mit nur 1 % und ein überlagerter Weizen mit nur 3 % keimfähigem

Körnern zeigen noch rund 70 % des durchschnittlichen Vitamin-E-Gehaltes. Das Ausbacken hatte in der Krume von Weißbrot im Mittel 5 %, in der Krume von Mischbrot und Schrotbrot 5–15 % Vitamin-E-Rückgang zur Folge. Brotkruste wies rd. 43 % Tocopherol-Verlust auf. Stärkere Einbußen ergaben sich auch für Pumpernickel mit 20–30 % und vor allem für Knäckebrot mit 40–50 %. Das Rösten von Zwieback verursachte nur geringe Schäden. Walzentrocknung von sog. Getreideschleierflocken gab Verluste zwischen 23 und 58 %, Teigwarenherstellung 40 bis 65 %, die Präparation von Haferflocken durch Dämpfen und Darren im Mittel 15 % Verlust.

Grundsätzlich sind die Tocopherole oxydationsempfindlich, aber hitzestabil bis ca. 200 °C. Wenn gewisse Backverluste festgestellt wurden, so sind diese nicht als direkte thermische Schäden zu werten, sondern sie müssen mit oxydativen Einflüssen eventuell enzymatischer Art in Zusammenhang gebracht werden.

B. RÖSSLER, Krefeld: Untersuchung der Luft auf Verunreinigungen.

Auf die Reinhaltung der Luft wird in letzter Zeit größerer Wert gelegt. Vortr. hat sich seit zwei Jahren mehrmals mit Luftuntersuchungen befasst müssen. Die Untersuchungen werden zwar meist von Spezialinstituten vorgenommen, da die Meßapparate aber einer ständigen Wartung bedürfen und auch laufend Messungen durchgeführt werden müssen, wird es für durchaus möglich gehalten, daß die amtlichen chemischen Untersuchungsämter herangezogen werden, um solche Messungen vorzunehmen. So ist das Chemische Untersuchungsamt der Stadt Krefeld von der Bundesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin, bereits mehrmals für solche Bestimmungen in Anspruch genommen worden.

Luftverunreinigungen können verursacht werden: 1. durch Staub und Ruß und 2. durch Gase, die zum Teil Geruchsbelaßigungen hervorrufen, zum Teil Pflanzen mehr oder weniger schädigen, mitunter beides verursachen. Es wurde die Liesegang-Apparatur geschildert, mit der die Messungen ausgeführt wurden. Auch mit dem „Dräger-Gasspürgerät“ sind mit gutem Erfolg Luftuntersuchungen möglich.

[VB 27]

Rundschau

Durch Verbrennung von Zirkonium in Sauerstoff erhielten *W. L. Doyle, J. B. Conway* und *A. V. Grosse* eine Flammtemperatur von etwa 4930 °K. Das feinteilige Metall ist außerordentlich reaktionsfreudig; daher wurde die Zuleitung in die Sauerstoff-Flamme unter besonderen Vorsichtsmaßregeln vorgenommen. Etwas H₂ strömte zur Zündung voran, dann wurde das feinteilige Zirkonium (ca. 75 μ) mit geringem Argon-Überdruck eingeblasen. Es verbrannte mit sehr hoher Flamme (200000 Kerzen) fast vollständig zu Zirkondioxyd. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 248 g Zr und 90 l O₂/min. Die Temperatur wurde aus den thermodynamischen Daten des ZrO₂ berechnet. Es ist die bisher höchste Temperatur für eine Metallflamme bei 1 atm. (*J. inorg. nuclear Chem.* 6, 138 [1958]). —Eb. (Rd 165)

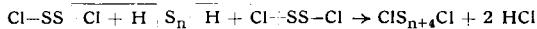
Elektrolyse von Silber- und Cadmiumnitrat in Acetonitril an Pt-Elektroden untersuchten *Hans Schmidt* und *H. Stange*. Bei der Elektrolyse von AgNO₃ tritt im Anodenraum Braunfärbung auf. Sie entsteht durch Bildung einer Verbindung zwischen Ag²⁺ und N₂O₅. Durch Zugabe von Anilin lässt sich nachweisen, daß an der Anode intermedial ein NO₃-Radikal entsteht (Bildung von Anilinschwarz). Ob dabei Ag⁺ durch NO₃-Radikal, N₂O₅ oder einfach durch anodischen Elektronenentzug gebildet wird, ist noch nicht entschieden. — Elektrolysiert man Cd(NO₃)₂, so wird kathodisch Cd und CdO abgeschieden, in der Lösung ist Nitrit nachweisbar. Es entsteht durch Reaktion von Cd mit dessen Nitrat. Anodisch tritt keine Braunfärbung auf, dagegen ist wiederum N₂O₅ nachweisbar, das ebenfalls durch Zerfall des NO₃-Radikals in O₂ und N₂O₅ entstanden sein dürfte. (*Z. anorg. allg. Chem.* 293, 274 [1958]). —Gä. (Rd 140)

Die Szillard-Chalmers-Reaktion an Ferrocen, Bis-cyclopentadienyl-eisen(II), untersuchten *N. Sutin* und *R. W. Dodson*. Das Ferrocen wurde in Quarzampullen im Brookhaven-Reaktor bestrahlt und das Endprodukt durch Extraktion in Wasser-, Aceton- und Hexan-Fraktionen zerlegt, die einzeln untersucht wurden. Etwa 12 % der ⁶⁰Fe-Aktivität lagen in Form der ursprünglichen Verbindung vor. Durch Erhitzen der bestrahlten Proben wurde die Ausbeute auf etwa 21 % gesteigert. Die Menge anorganisches Eisen wurde durch thermische Behandlung der bestrahlten Kristalle verringert, ein Effekt, der von der Bestrahlungsdosis schnell-

ler Neutronen abhängig zu sein scheint. Als primäre Reaktionsprodukte dürften sich freie Fe-Atome oder -Ionen sowie Fe-Monocyclopentadienyl-Radikale in n,γ-Prozessen gebildet haben, ferner freie C₅H₅-Radikale und andere organische Radikale. — Nachträgliche starke γ-Bestrahlung änderte die Verteilung der radioaktiven Produkte nicht. (*J. inorg. nuclear Chem.* 6, 91 [1958]). —Eb. (Rd 164)

Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak mit bekannter Konzentration und niedriger Zersetzungsraten für physikalische Untersuchungen stellte *G. Ebert* durch vorsichtige thermische Zersetzung von Natriumazid und Aufkondensieren von Ammoniak auf das entstandene Natrium her. Ein Anfangsvakuum von 10⁻² bis 10⁻³ Torr reichte aus, da durch sachgemäßes Ausheizen und „Gettern“ der Apparatur Reste von H₂O-Dampf, O₂ und CO₂ entfernt wurden. Das Gettern geschah durch Zersetzen von 50 bis 80 mg Natriumazid in einer vorgesetzten Falle. Die Konzentrationen der Lösungen betrugen 0,01 bis 0,4 Mol/l und konnten auf 1 bis 2 % genau eingestellt werden; die Zersetzungsraten wurden zu etwa 3 % pro h bei 25 bis 27 °C und zu weniger als 0,1 % pro h bei −35 °C bestimmt. (*Z. anorg. allg. Chem.* 294, 129 [1958]). —Eb. (Rd 166)

Chlorsulfane, SnCl₂ und Bromsulfane SnBr₂. Chlorsulfane (n = 3–8) werden durch Reaktion von Sulfanen, H₂Sn mit S₂Cl₂ nach dem Schema



erhalten. Überschüssiges S₂Cl₂ wird destillativ entfernt. Es wurden nach dieser Methode die schon mit SCl₂ erhaltenen S_{3–6}Cl₂¹⁾ sowie die erstmals synthetisierten S_{7–8}Cl₂ gewonnen (Ausbeute fast quantitativ). Werden diese Chlorsulfane, bei Zimmertemperatur mit trockenem HBr behandelt, dann entstehen praktisch quantitativ die entspr. Bromsulfane, S_{2–8}Br₂, dunkelbraunrote Öle, deren Farbe — im Gegensatz zu Sulfanen und Chlorsulfanen — mit steigender Kettenlänge heller wird. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Dichte- und Viscositätsmessungen sowie Aufnahme der Ramanspektren charakterisiert. (*F. Fehér* und *S. Ristic*, *Z. anorg. allg. Chem.* 293, 307, 311 [1958]). —Gä. (Rd 141)

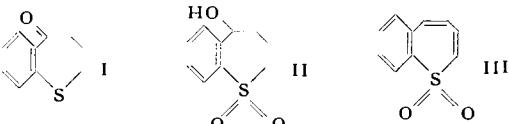
¹⁾ *F. Fehér* u. Mitarb., *Z. Naturforsch.* 11b, 605 [1956]; *Z. anorg. allg. Chem.* 290, 303 [1957].

Über die Reaktion von Alkaliiazid mit Schwefeltrioxyd und die Darstellung von Disulfurylazid, $S_2O_5(N_3)_2$, berichten Hans-Albert Lehmann und W. Holznagel. Kaliumazid reagiert in SO_3 -Atmosphäre zu kristallinen Produkten der Zusammensetzung $KN_3 \cdot xSO_3$ ($x \geq 4$). Diese sind unbeständig und werden leicht (beim Stehen über konz. H_2SO_4 oder im Vakuum) zu $KN_3 \cdot 2 SO_3$ abgebaut. Erwärmst man letzteres in überschüssigem SO_3 (2 h, 40 °C), so dismutiert dieses Azidopolysulfat zu Polysulfat und flüchtigem Disulfurylazid, $S_2O_5(N_3)_2$, säulenförmigen Kristallen, $F_p +17$ °C. Hydrolyse in verd. Lauge führt zu SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , und N_3^- . Aus der Lösung gewinnt man das K-azidosulfat in Form glänzender, doppelbrechender Blättchen. (Z. anorg. allg. Chem. 293, 314 [1958]). —Gä. (Rd 142)

Polymere Phthalocyanine stellten C. S. Marvel und J. H. Rassweiler her, und zwar aus Phthalsäureanhydrid, Harnstoff und Pyromellithsäure bzw. 3,3',4,4'-Tetracarboxy-diphenyläther. Die Polymeren sollen annähernd lineare Struktur besitzen; sie sind in Dimethylformamid etwas löslich und konnten so durch Extraktion rein erhalten werden. Ihre Farbe ist blaugrün bis grün-schwarz; sie sind bis 350 °C hitzebeständig. Daß es sich um polymere Phthalocyanine handelt, wurde durch die Absorption im Sichtbaren und im IR bewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 80, 1197 [1958]). —Eb. (Rd 167)

Dimethylamino-dimethylphosphin ($CH_3)_2NP(CH_3)_2$ ($F_p -97$ °C, $Kp 99,4$ °C), erhielten A. B. Burg und P. J. Slota durch Grignardierung von Dimethylamino-dichlorphosphin. Die P-N-Bindung läßt sich durch Grignard-Reaktion noch weiter methylieren, womit eine neue Herstellungsmethode für Verbindungen vom Typ R_2PR' gefunden wurde. Der Methyljodid-Komplex $(CH_3)_2NP(CH_3)_2^+$ und das Quecksilber-Komplexsalz $(CH_3)_2NP(CH_3)_2HgJ_3$ wurden dargestellt. Es ließ sich zeigen, daß die dritte Methyl-Gruppe dem Phosphor stärker angehört als dem Stickstoff. Mit Chlorwasserstoff gibt $(CH_3)_2NP(CH_3)_2$ das schwer zugängliche $(CH_3)_2PCl$, welches mit Dimethylamin wieder das Aminphosphin liefert. Durch Ammonolyse werden unter Abgabe von Dimethylamin Polyphosphinamine gebildet, die bei thermischer Zersetzung in guter Ausbeute die neue Verbindung $P_2(CH_3)_4$ liefern. (J. Amer. chem. Soc. 80, 1107 [1958]). —Eb. (Rd 168)

Benzothiepin-1,1-dioxyl (III) wurde von V. J. Traynelis und R. F. Love dargestellt. γ -Phenylmercaptobuttersäure wurde mit Polyphosphorsäure zu 5-Oxo-2,3,4,5-tetrahydro-benzothiepin (I) cyclisiert, dann mit $NaBH_4$ zur Hydroxy-Verbindung reduziert. Mit 30 proz. H_2O_2 entstand II, aus dem mit Phosphorsäure Wasser abgespalten wurde. Nach Bromierung mit N-Bromsuccinimid und weiterem Umsatz mit Triäthylamin erhält man III ($F_p 139$ bis



140 °C; bis 200 °C beständig). Katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel liefert 2,3,4,5-Tetrahydro-benzothiepin-1,1-dioxyl. (Chem. and Ind. 1958, 439). —Ost. (Rd 160)

Interessante freie Radikal-Reaktionen beschreiben M. S. Kharasch und A. Fono. Spuren von Cu-Salzen beeinflussen Geschwindigkeit und Verlauf bekannter, unter Beteiligung freier Radikale ablaufender Reaktionen. In Gegenwart von 1 Mol-% $CuCl_2$ erleiden verschiedene Peroxyde, die normalerweise (n.) keiner oder nur einer langsamen Spaltung unterliegen, in Lösungsmitteln eine schnelle, induzierte Zersetzung. So gibt tert. Butyl-peroxyd in Benzaldehyd bei 140 °C tert. Butyl-benzoat (83 %) und Benzpinakol-dibenzoat (< 5 %) (n., Benzpinakol-benzoat); Benzoyl-peroxyd liefert in Cumol bei 80 °C α -Cumyl-benzoat (30 %) und Isopropyl-biphenyle (20 %) (n., Dicumol (35 %), Isopropyl-biphenyle (24 %)); tert. Butyl-perbenzoat bildet in Cumol bei 90 °C α -Cumyl-benzoat. Benzoylperoxyd bildet in Okten-(1) bei 90 °C neben Hochpolymeren Benzoesäure (72 %), Phenolketen (8 %) und ein Benzoyloxy-Addukt an Okten [1:1 (35 %), 1:2 (34 %)] (n., Polymere, Benzoesäure). Benzoyl-peroxyd gibt in Valeraldehyd + CCl_4 Benzoesäure und Anhydride (n., $CHCl_3$, HCl , Anhydride). — Die Substitution eines H-Atoms durch eine Benzoyloxy- oder eine Phthalimido-Gruppe in Gegenwart von CuCl wurde in folgenden Fällen beobachtet: tert. Butyl-hydroperoxyd ergibt in Cyclohexen mit 0,2 Mol-% CuCl bei 80 °C Cyclohexenyl-benzoat (> 90 %); Okten-(1) (Substrat und Solvens) bildet 3-Benzoyl-oxyokten-(1) (50 %); tert. Butyl-hydroperoxyd, Benzoesäure und Cumol liefern mit 0,2 Mol-% CuCl α -Cumyl-benzoat (20 %); tert. Butyl-hydroperoxyd (1 Mol), Phthalimid (1 Mol), Benzol (10 Mol) sowie Cyclohexen (1,5 Mol) bilden mit 0,002 Mol CuCl bei 80 °C N-Cyclohexenyl-phthalimid [$F_p 114,5$ °C (0,14 Mol)]; Saccharin und Pyrimidin geben ebenfalls N-substituierte Produkte. — Die Ein-

führung von Peroxy-Gruppen in organische Verbindungen mit schwachaktiviertem H-Atom gelingt in Gegenwart von Spuren von Cu^{II} , Co^{II} - oder Mn^{II} -Salzen mit Alkyl- und Aralkyl-hydroperoxyden (70 °C, 24 h) in allgemeiner Reaktion. Synthetisierte Peroxyde: α -Cumyl-t-tert.butyl-peroxyd (90 %), 2-tert. Butyl-peroxy-cyclohexan (20 %), α -Cumyl-peroxy-cyclohexan (90 %), 2-Methyl-2-tert.butylperoxy-cyclohexan (90 %), N-Methyl-N-tert.butyl-peroxy-methylanilin (95 %). (J. org. Chemistry 23, 324, 325 [1958]). —Ma. (Rd 158)

Über Vergiftungen mit dem Augenreizstoff Xylylbromid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$, berichtet J. Martinus. Die normalerweise durch Wasser leicht zersetzbare Substanz kann im Laufe der Jahre verharzen und dadurch verhältnismäßig wasserbeständig werden. 1957 wurden bei der Besatzung eines in der Ostsee fischenden Cutters gesundheitliche Störungen (Brennen der Augen, Tränenfluß, Brechreiz u. ä.) beobachtet, die den Verdacht auf eine Kampfstoffvergiftung aufkommen ließen. Man fand im Grundnetz hängengebliebene, kirschgroße, klebrige Massen, die durch Antimonpentachlorid-Reaktion als Xylylbromid identifiziert werden konnten. Das Fleisch der mit dem Grundnetz gefangenen Fische enthielt kein Gift. Vergiftungen durch versenktes Kampfstoffe sind sonst bisher nur bei der Gelbkreuzgruppe (1949) beschrieben und für die Blaukreuzgruppe 1948 in Kiel durch Leber und Lebertran in der Nähe der Insel Bornholm gefangener Dorsche vermutet worden. (Arch. Toxikol. 17, 1 [1958]). —Ha. (Rd 146)

Puder aus Harnstoff-Formaldehydharz-Schaumstoff soll sich bei der Behandlung von Brand- und Schnittwunden sowie von Unterschenkelgeschwüren bewähren. Bei Versuchen kam es in jedem Fall zu reizloser Wundheilung. Mit unvermahlenem Harnstoff-Formaldehydharz-Schaumstoff als Wundauflage und Pflasterverbandeinlage bei frischen Operationswunden wurden in zehn Fällen ebenfalls gute Ergebnisse erzielt. An den Nahtstellen heraustrretendes Blut und Serum wurde glatt aufgenommen. Die Zerkümmerung der Schaumstoff-Auflage durch mechanische Belastung und Bewegung erwies sich als günstig, da die kleinen Teile des Schaums praktisch als Gleitmittel zwischen Verband und Wunde wirken. Der Schaumstoff kann in Handtücher eingeschlagen, aber auch trocken sterilisiert werden. (Fortschr. Med., Therap. Teil 76, (2), 1 [1958]). —Ha. (Rd 159)

Thymin-xylosid als Antagonist des Glutathions bei Escherichia coli wurde unerwarteterweise von Th. D. Brock gefunden. Das Wachstum des benutzten Stammes (ATCC 26) konnte durch reiniges Xylosid schon mit etwa 1 μ /em³ total gehemmt werden, und diese Hemmung ließ sich bereits mit einem Zehntel der molaren Konzentration an Glutathion wieder aufheben. Der Antagonismus erwies sich bis zu etwa 100 mal höherer Konzentration als ungefähr kompetitiv. Es dürfte möglich sein, den Antagonisten zur Erzeugung eines relativen Glutathion-Mangels zu benutzen und dadurch Stoffwechsel und Funktion dieses Tripeptids leichter studieren zu können. (Nature [London] 181, 270 [1958]). —Mö. (Rd 153)

Die Konstitution von Kainsäure und Allokainsäure untersuchten I. Nitta, H. Watase und Y. Tomie. Kainsäure I ist die wirksamste Komponente der seit langer Zeit als Anthelminticum verwendeten Pflanze *Digenea simplex Agardh*. I, $C_{10}H_{15}NO_4$, ist 10fach wirksamer als Santonin und zeigt keine Nebenwirkungen. Auf Grund chemischer und neuer röntgenographischer Untersuchungen von Zn-Kainat und I-Monohydrat ist I 2-Carboxy-3-carboxymethyl-4-isopropyl-pyrrololidin. Allokainsäure, eine ebenfalls aus *Digenea* isolierte isomere, schwach oder nicht wirksame Verbindung, unterscheidet sich von I in der Konfiguration der Seitenkette. (Nature [London] 181, 761 [1958]). —Ma. (Rd 113)

Paratose ist eine neue Bis-desoxy-pentose, die D. A. L. Davies, A. M. Staub und O. Westphal in Polysacchariden aus *Salmonella paratyphi A* fanden. Früher waren bereits die Bis-desoxy-pentosen Abequose und Tyvelose¹⁾ aus Polysacchariden von Salmonellen der Gruppen B und D des *Kauffmann-White*-Schemas isoliert worden. Da diese Pentosen schon nach kurzer Säurehydrolyse in Freiheit gesetzt werden, ist anzunehmen, daß sie endständig sind und damit möglicherweise die serologische Spezifität der Bakterien-Polysaccharide bestimmen, die als Ordnungsprinzip dem *Kauffmann-White*-Schema zu Grunde liegt. Tatsächlich konnte an insgesamt 11 Salmonellen der Gruppen A, B und D gezeigt werden, daß deren Polysaccharide sich lediglich durch den gruppenweisen Gehalt an einer der drei Bis-desoxy-pentosen unterscheiden (A: Paratose, B: Abequose, D: Tyvelose). (Nature [London] 181, 822 [1958]). —Hg. (Rd 163)

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 643 [1957].