



IV unterscheidet sich von II und III charakteristisch dadurch, daß bei ihm das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs in das aromatische Elektronensystem einbezogen ist. Es ist also im Gegensatz zu III nicht quarternierbar.

Da I-IV als Folge des quasiaromatischen Zustandes negierte C-Atome besitzt, sind sie elektrophilen Abwandlungen zugänglich, deren verschiedene Reaktionsformen zunächst am Azulen-System I erprobt, dann mit Erfolg auf die anderen Systeme übertragen wurden. Nachdem die klassischen aromatischen Substitutionen: Halogenierung, Nitrierung, Sulfonierung, Azotierung und Friedel-Crafts-Reaktion gelangen, wurden drei weitere neue, ohne Katalysatoren ablaufende Reaktionen erprobt: Die „Carbobromierung“ mittels Oxalylbromids (W. Treibs und H. Ortmann) führt bei stark polarisierten Systemen und demzufolge niedrigen Reaktionstemperaturen zu Glyoxylsäuren, bei schwach polarisierten und daher höheren Temperaturen zu Carbonsäuren. Die „Carboxylierung“ mittels Phosgens (W. Treibs, J. Hiebsch und H.-J. Neupert) gibt Carbonsäuren, die „Pikrylierung“ mittels Pikrylhalogeniden (W. Treibs) liefert Pikryl-Derivate. Die genannten Reaktionen gestatten den Polarisationsgrad verschiedener Systeme und denjenigen verschiedener Derivate des gleichen Systems miteinander zu vergleichen. [VB 263]

### GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 21. Oktober 1959

J. KNABE, Braunschweig: *Die Konstellation von Laudanosin, Narkotin und Hydrastin.*

Bei der von J. Gadamer 1915 in die Alkaloid-Chemie eingeführten Methode der Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung treten gelegentlich als unerwünschte Nebenreaktionen Kohlenstoff-Merkurierungen und Hydroxylierungen auf. Komplexe Bindung des Quecksilbers durch Zusatz von Äthylendiamin-tetraessigsäure zur Reaktionslösung verhindert diese Nebenreaktionen wie am Papaverin gezeigt wurde. Die Dehydrierung von Spartein verläuft mit Quecksilber(II)-äthylendiamin-tetraessigsäure normal zu  $\Delta$ -5-Dehydrospartein.

Im Gegensatz zur üblichen Hg(II)-acetat-Dehydrierung führt der Umsatz von Laudanosin mit Quecksilber(II)-äthylendiamin-tetraessigsäure zur Aromatisierung des Heterocyclus. Der Reaktionsverlauf wurde durch die Ergebnisse der Dehydrierung weiterer 1-substituierter N-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin-Derivate experimentell gesichert.

Der Verlauf der Dehydrierung verschiedener 1-substituierter N-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin-Derivate erlaubt Rückschlüsse auf deren Konstellation, da nach neueren Untersuchungen von Leonard und Mitarbeitern die Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung von tert. Aminen stereospezifisch verläuft. Die Konstellation von Laudanosin, Narkotin und Hydrastin wurde abgeleitet. [VB 270]

### GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie

Arbeitskreis Nordrhein-Westfalen, 30. Oktober 1959, Gelsenkirchen

Aus den Vorträgen:

J. EISENBRAND, Saarbrücken: *Einige neuere Erkenntnisse bei der Untersuchung von Lebensmittelarbstoffen.*

Spaltprodukte von Lebensmittelarbstoffen wurden bisher nur wenig untersucht.

Wie andere Azofarbstoffe wird „Azorubin S“ in Gärungsansätzen mit Milchsäurebakterien zunächst reduktiv gespalten. Diese Spaltprodukte hemmen die Gärung praktisch nicht. Gehen sie bei Luftzufuhr durch Oxydation in andere Verbindungen über, so treten jedoch starke Gärungshemmungen auf. Physikalisch-chemisch ließ sich zeigen, daß aus einem der Spaltprodukte, der 1-Hydroxy-2-aminonaphthalin-4-sulfonsäure (I), die Sulfon-Gruppe abgespalten wird, worauf chinoide Verbindungen entstehen, die wiederum teils mit unoxydiertem I zu einem Farbstoff reagieren, der im Sauren rot, im Neutralen violett und bei pH-Werten über 7 smaragdgrün ist. Ferner entsteht durch erneute Reduktion der Oxydationsprodukte ein Naphtho-hydrochinon, welches Redukton-Eigenschaften zeigt und durch Zusatz von überschüssiger Ascorbinsäure stabilisiert werden kann. Ohne Ascorbinsäure-Zusatz oxydiert sich dieses Redukton an der Luft in den sauren Gär-

ansätzen sehr rasch zu roten Substanzen. Das Redukton verbraucht Dichlor-phenol-indophenol-Lösung und Jod-Lösung wie andere Redukte.

Da solche Spaltprodukte des Azorubins auch im Säugetierorganismus entstehen, so hat ihre Identifizierung für den Lebensmittelchemiker gegebenenfalls in Lebensmitteln oder in der Toxikologie eine gewisse Bedeutung. Bei anderen roten Lebensmittelarbstoffen wurden ebenfalls bei Luftoxydation der reduktiven Spaltprodukte stark gärungshemmende Substanzen festgestellt, und zwar nahm die Hemmwirkung in folgender Reihenfolge ab: Scharlach GN, Echtrot E, Azorubin, Cochenillerot A, Ponceau 6 R.

### A. ROTSCHE, Detmold: *Über flüchtige beim Backen von Brot und Dauerbackwaren entstehende Geschmacks- und Aromastoffe.*

Es ist bekannt, daß neben dem bei der Gärung entstehenden Äthylalkohol Essigsäure und Furfurol im Sauerteigbrot vorkommen. Furfurol, das mit Hilfe einer besonderen Glasapparatur mengenmäßig bestimmt wurde, bildet sich vornehmlich in der Kruste und wandert beim Roggen- und Roggenmischbrot während der Lagerung in die Krume. Bei Weizenbrot ist dieser Vorgang nur in sehr geringem Umfang zu beobachten. Die Roggen- bzw. Roggenmischbrotkrume enthält um so mehr Furfurol, je höher der Saueranteil, je länger die Backzeit und je höher der Roggenanteil ist. Weizenbrot und -gebäck enthält in der Krume nur Furfurol, wenn der Teig mindestens 10% Zucker enthält. Furfurol entsteht besonders beim Bräunungsvorgang; stark gebräunte Backware enthält beträchtlich mehr Furfurol als schwach gebräunte. Bräunungsfördernde Zusätze wie Ei, Milch, Zucker, Invertzucker erhöhen auch den Furfurol-Gehalt.

In der Krume vom Brot, das nicht im Backofen, sondern in der Dampfkammer gebacken wurde, entsteht Furfurol im Zusammenhang mit der beim Backen im Dampf vermehrten Bildung von Zucker und anderen löslichen Kohlehydraten.

Furfurol ist nicht das Backaroma schlechthin, sondern nur einer der stabilsten und am leichtesten erfaßbaren Anteile. Durch Vakuumdestillation und Kühlung mit Kohlensäureeis und Aceton konnten in wasserreichen Brotsorten und anderen Backwaren weitere Substanzen ermittelt werden, u. a. Formaldehyd und Acetaldehyd, während höhere Aldehyde, Diketone und höhere Alkohole vorläufig nur durch Gruppenreaktionen nachgewiesen wurden. Ferner gelang es Methyl-mercaptan sowie geringe Mengen von Schwefelwasserstoff als Riechstoffe zu finden. Diese Schwefel-Verbindungen entstehen aus dem Getreideeiweiß bzw. aus den schwefel-haltigen Aminosäuren Cystin oder Methionin. Sie fehlen bei Brot und Gebäcken, die aus Stärke und kohlenhydrat-haltigen Teigbindemitteln hergestellt wurden.

Die Werte für Methylmercaptan liegen zwischen 10 und 20  $\gamma$  pro 100 g Kruste und erreichen Höchstwerte zwischen 60 und 80  $\gamma$  bei Diabeterbrot. Es zeigte sich ein Ansteigen, jedoch keine lineare Abhängigkeit mit dem Eiweißgehalt, der Länge der Backzeit und der Höhe der Backtemperatur. Der Mercaptan-Gehalt der Krume von Backwaren ist sehr niedrig und liegt mit 2–3  $\gamma$  pro 100 g an der unteren Erfassungsgrenze. Der Mercaptan-Gehalt nimmt während der Lagerung ab, beträgt aber nach mehreren Wochen noch 10–20  $\gamma$  je 100 g Kruste. Wenn man berücksichtigt, daß Methyl-mercaptan den extrem niedrigen Geschmacksschwellenwert von 0,0002 mg % (2  $\gamma$  pro 1 kg) besitzt, so ist eine maßgebliche Beteiligung am Brot- und Gebäckaroma mit Sicherheit anzunehmen.

### L. BERTLING, Wuppertal: *Über Mindergewichte und Gewürzbeigaben bei Marinaden.*

Bei Bismarckheringen und Rollmöpsen wurden im Zuge der amtlichen Lebensmittelüberwachung erhebliche Mindergewichte an Fisch festgestellt. Bei der Lagerung der Marinaden sollen nach Angaben der Hersteller in der Kleinpakung Gewichtsverluste bis zu 25% durch Abrieb, Austausch von Eiweiß, Fett und Wasser eintreten. Lagerungsversuche des Vortr. haben diese Ansicht nicht bestätigen können. Die Gewichtsverluste betragen nie mehr als 5% des Fischgewichtes. Nur bei unverkäuflicher, verdorbener Ware wurden bis zu 10% Gewichtsverlust ermittelt. Wenn den Herstellern für Einzelfälle eine Toleranz von 10% des Fischgewichtes (reines Fischfleisch) zugebilligt wurde, so ist das nach Ansicht des Vortr. die Höchstgrenze. Bei Rollmöpsen können die Mindergewichte jedoch auch von zu hohen pflanzlichen Gewürzbeigaben herrühren.

Vortr. kam zu dem Schluß, daß ab 21. 12. 1959 zur Beurteilung der Marinaden lediglich die Kennzeichnung VO heranzuziehen ist und der Gehalt an Fischfleisch (ohne Einbeziehung der Gewürzbeigaben) deklariert werden muß. Dann ist die Höhe der Gewürzbeigaben ohne Belang, da der Verbraucher dann zwischen Produkten mit hohem und niedrigem Fischfleischgehalt wählen kann.

[VB 274]