

ramelisation) grundsätzlich nach den gleichen Reaktionsprinzipien ablaufen, wie die Veränderungen, die an den Zuckermolekülen in Gegenwart von Aminogruppen-Donatoren schneller und im größeren Ausmaß katalytisch bewirkt werden. Eine entscheidende Aktivierung eines Reaktionsweges kommt dadurch zustande, daß N-Diglykosyl- bzw. N-Difruktosyl-Verbindungen der Aminogruppen-Donatoren (z. B. der Aminosäuren) zur Abspaltung eines reaktionsfähigen Molekülteiles führen, das dann leicht der Umwandlung zu Hydroxy-methylfurfural unterliegt. Ferner läßt sich die bei der Maillard-Reaktion auftretende Abspaltung von Kohlendioxyd erklären. Niedere Bruchstücke der Reaktionspartner, die sich durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen, sind Stoffe vom Typ des Acetols, Glycerinaldehyds, Dihydroxyacetons, Brenztraubenaldehyds und Diacetyls. Auch die Entstehung von Reduktionskörpern läßt sich in einigen Fällen klar aufzeigen.

K. TÄUFEL und H. RUTTLOFF, Potsdam-Rehbrücke: Zur biochemischen Saccharid-Bestimmung mit Preßhefe (mit besonderer Berücksichtigung von Milchbackwaren).

Als rasch, zuverlässig und ohne besonderen apparativen Aufwand zum Ziel führendes analytisches Verfahren zur Auftrennung von Saccharid-Gemischen hat sich die Vergärung mit handelsüblicher Preßhefe erwiesen; sie ermöglicht, wie an Hand von Modellgemischen gezeigt worden ist, innerhalb relativ kurzer Zeit die quantitative Differenzierung von Systemen, z. B. aus Maltose/Glucose, Raffinose/Maltose/Glucose usw., wenn unter Einhaltung optimaler Bedingungen gearbeitet wird (z. B. gesteigerte Sauerstoffzufuhr, Vergärung unter Rühren).

Dieses „Rührverfahren“, das auf Reinzuchthefer sowie Einhaltung steriler Bedingungen verzichtet, wird auf die Bestimmung von Lactose in Milchgebäck angewendet. Gemäß den bei der papierchromatographischen Verfolgung des Gär- und Backvorganges gesammelten Erfahrungen läuft die Analyse in solchen Objekten im Prinzip auf eine Differenzierung des Systems Lactose/Maltose hinaus, was nach den angestellten Modellversuchen möglich ist. Es wurde eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe Lactose mit befriedigender Genauigkeit ($\pm 5\%$) in Milchgebäck, auch bei Anwesenheit von Saccharose, ermittelt werden kann. Die Versuchsdauer beträgt einschließlich Extraktion der Saccharide aus der Krume etwa 4 h; bei der bisher üblichen gährungsanalytischen Bestimmung nach M.W. Fuhrer-Sneath werden allein für die Vergärung der Zucker 30 h benötigt.

H.-D. BELITZ, Berlin: Abbauprodukte von Eidotter-Proteinen.

Die Trennung der Proteinkomponenten des Eidotters bereitet wegen des hohen Lipidgehaltes erhebliche Schwierigkeiten. In letzter Zeit konnten neben dem schon länger bekannten Phosvitin zwei weitere phosphorhaltige Proteine, α -Lipovitellin und β -Lipovitellin isoliert werden, die einheitlicher sind, als die früher beschriebenen Komponenten Lipovitellin und Lipovitellin. Die genannten drei Proteine repräsentieren 99 % des gesamten Proteinphosphors im Eidotter. Davon entfallen 76 % auf Phosvitin und 11 % bzw. 12 % auf die Vitelline¹.

Diese Phosphoproteide wurden nach der Extraktion des Lipid-Anteils mit Pepsin und Trypsin hydrolysiert. Phosvitin wird dabei wegen seines außerordentlich hohen Phosphor-Gehalts nur in geringem Maß gespalten. Den stärksten Abbau erleidet α -Vitellin. In präparativen Ansätzen wurden sodann aus den enzymatischen Partialhydrolysaten durch Fällung mit Blei-Ionen im sauren Milieu Phosphopeptide isoliert. Aus Phosvitin wurde so eine höhermolekulare und eine niedermolekulare Fraktion erhalten. Die Produkte wurden durch ihr atomares Stickstoff-Phosphor-Verhältnis und durch Bausteinanalysen gekennzeichnet. Aus den Analysen ergaben sich Rückschlüsse auf die Anordnung der Phosphoserin-Gruppen im Molekül. Diese Fragen sind von Bedeutung im Zusammenhang mit neueren Arbeiten, nach denen eine Phosphat-Übertragung von ATP auf Casein und Phosvitin möglich ist, die im Falle des Phosvitins reversibel ist².

G. WILDBRETT, Weihenstephan: Insektizidrückstände in Lebensmitteln.

Unter den organischen Insektiziden besitzen Halogenkohlenwasserstoff-Verbindungen eine größere Beständigkeit gegenüber Witterungseinflüssen und enzymatischen Umsetzungen als Phosphorsäureester und Carbamate. Daher sind Insektizidrückstände in Lebensmitteln vorwiegend bei ersteren zu erwarten. Nach Verfütterung oder äußerlicher Anwendung gegen Parasiten bei Milchtieren oder bei Geflügel wird ein Teil der Halogenkohlenwasserstoffe unverändert über die Milchdrüse bzw. in den Eiern wieder

ausgeschieden. Es ist bisher noch unbekannt, mit welchen Mengen an Insektizidrückständen im mitteleuropäischen Erzeugungsraum zu rechnen ist, da bisher kaum nennenswerte Marktkontrollen in dieser Richtung vorgenommen wurden. Vorbeugende Maßnahmen wie die Beachtung der vorgeschlagenen Karenzzeiten, bevorzugte Anwendung weniger stabiler Wirkstoffe für die letzte Insektenbekämpfung vor der Ernte und intensive Beratung des Erzeugers durch den Pflanzenschutzdienst können dazu beitragen, die Rückstände in Lebensmitteln zu vermindern.

H. W. EICH, Saarbrücken: IR-spektroskopische Untersuchungen von Kunststoff-Folien.

In Kunststoff-Folien, die zur Verpackung von Lebensmitteln dienen, läßt sich der Übergang von Weichmacher auf die Lebensmittel IR-spektroskopisch nachweisen. Hierbei wird die Abnahme der für den Weichmacher charakteristischen Banden gemessen. Um die Untergrundabsorption zu berücksichtigen, wurde bei den Messungen die Extinktion abgezogen, welche die durch Äther-Extraktion vom Weichmacher befreite Folie im Wellenbereich der für den Weichmacher charakteristischen Banden aufweist. Da es sich bei den Weichmachern der untersuchten Folien um Ester handelte, wurde zu den Untersuchungen in den meisten Fällen die Veränderung der CO-Bande bei $5,80\mu$ herangezogen. Untersucht wurden Folien aus Polyvinylidenchlorid, Zellglas und aus PVC. Die Folie wurde bei verschiedenen Temperaturen in Schmalz bzw. Erdnußöl gelagert. Die größten Weichmacherverluste wurden bei einer Folie aus Zellglas nachgewiesen, während bei einer PVC-Folie ein Weichmacherverlust erst beim Behandeln der Folie mit Schmalz bzw. Erdnußöl bei 100°C stattfand.

W. DIEMAIR und GERHARD MAIER, Frankfurt/M.: Reaktionen von Carbonyl-Verbindungen mit Eiweiß.

Versuche zur Klärung der Reaktionsweise des Dihydroxyacetons auf der Haut ergaben, daß Dihydroxyaceton innerhalb einer Stunde bis zu einigen Tagen mit Proteinen, Aminosäuren und Ammoniumsalzen unter Braunfärbung reagiert. Es ließ sich dies in wäßriger Lösung, auf Filtrierpapier sowie in Amylopektin-Filmen beobachten. Die Reaktionen waren abhängig von der Temperatur, vom pH und vom Wassergehalt des Mediums. Ähnlich verhielten sich andere Ketone: Methylglyoxal und Alloxan färbten schneller, Brenztraubensäure und Diacetyl wesentlich schwächer.

Offensichtlich handelt es sich bei den beobachteten Reaktionen um solche im Sinne der Maillard-Reaktion. Auf der Haut dürften sie mit dem Protein und den freien Aminosäuren des Stratum corneum stattfinden, haben also nichts mit der natürlichen Pigmentbildung zu tun. Auffällig ist, daß alle geprüften Ketone sowie weitere hautfärbende (Chinon, Juglon, Ninyhydrin, 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure) sich einer Gruppe zuordnen lassen, die nach Schönberg mit α -Aminosäuren beim Strecker-Abbau reagieren. Ihre allgemeine Formel $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CO}-$ ($n = 0, 1, 2, 3$) wird vom Dihydroxyaceton nicht geteilt. Es kann aber vermutet werden, daß dieses zuerst zu Methylglyoxal umgewandelt wird.

[VB 493]

Verein für Gerberei-Chemie und -Technik

vom 10. bis 13. Mai 1961 in Bremen

Aus den Vorträgen:

H. ENDRES, München: Gesamtanalyse der Polyhydroxyphenole des Fichtenbastes.

Aus frisch geerntetem Fichtenbast konnten durch Extraktion mit Äthanol-Wasser (1:1) bei $50-60^\circ\text{C}$ etwa 85 % der gesamten, an Hautpulver adsorbierbaren Verbindungen gewonnen werden. Weitere 20 % sind mit kochendem Wasser aus dem so ausgelaugten Bast extrahierbar, doch zeigen sie nur noch eine schwache Phenolreaktion.

Der Alkohol-Wasser-Extrakt gibt nach Verdampfen des Lösungsmittels eine hellgelbe, glasig-amorphe Masse. Bei den Nichtgerbstoffen handelt es sich größtenteils um Harze, die durch Chloroform-Extraktion entfernt werden können. Der entharzte Extrakt ist ein Glucosid-Gemisch, das etwa 20 % gebundene Glucose enthält.

Zweidimensionale Papierchromatographie ergab, daß der Alkohol-Wasser-Extrakt ziemlich die gleiche Zusammensetzung hat, wie der früher vom Vortr. beschriebene Essigester-Extrakt. Auch die nach der Zuckerabspaltung erhaltenen Aglucon-Gemische beider Extrakte sind nahezu gleich.

Der Vergleich der säulenchromatographischen Untersuchungen beider Extrakte an Polyamid-Pulver bestätigt quantitativ die papierchromatographischen Ergebnisse. Hauptkomponenten, und zwar mit etwa 50 % bezogen auf die Polyhydroxyphenole des Bastes, sind Piceatannol-mono- und diglucoside. Mit 15-20 % sind die

¹ H. Sugano: J. Biochem. [Tokio] 45, 393 [1958].

² T. A. Sundararajan, K. S. V. Samath Kumar u. P. S. Sarma, Biokhimiya (russ.) 22, 135 [1957]; G. Burnett u. E. P. Kennedy, J. Biol. Chemistry 211, 969 [1954]; M. Rabinowitz u. F. Lipman, 4th Intern. Congr. Biochem. 1958, Abstr. 4-68.

isomeren Monoglucoside des Dihydropiceatannols, mit etwa 8–10% das freie Piceatannol vertreten. In weitere 10–15% teilen sich Quercetin-monoglucosid, Trihydroxy-tetralin-monoglucosid, (+)-Catechin und Dihydropiceatannol. In einigen Versuchsansätzen konnte in geringer Menge eine Verbindung beobachtet werden, die als Kämpferol-3-glucosid angesprochen werden kann. Mit Ausnahme der Piceatannol-glucoside, die immer den Hauptanteil bilden, können die anderen Substanzen in verschiedener Menge angetroffen werden. Besondere Unterschiede konnten beim Tetralin-glucosid, beim freien Piceatannol und Dihydropiceatannol festgestellt werden, die in manchen Versuchsansätzen in nur noch sehr geringer Menge oder überhaupt nicht nachweisbar waren. Dafür waren mehr Glucoside vorhanden. Die Unterschiede können jahreszeitlich bedingt sein, aber auch von Pflanze zu Pflanze variieren.

W. GRASSMANN, München: *Neuere Ergebnisse der Kollagen-Forschung unter dem Gesichtswinkel der Praxis.*

Vortr. gab eine Übersicht über die neueren Ergebnisse der Kollagenforschung. Bei der Diskussion über die Art des Einbaues von Gerbstoffmolekülen im Hautkollagen leistete das Modell von Ramachandran wertvolle Dienste. Eine echte Gerbreaktion, bei der es zur Vernetzung kommt, findet stets im Innern der Kollagenfibrille statt. Eine Diffusion der Gerbstoffmoleküle ins Innere der Fibrillen ist nur bei relativ kleinen Molekülen (maximale Größe: chinesisches Tannin) möglich.

Erstmalig wurden mikroskopische Aufnahmen zur Wiederabscheidung gelösten Kollagens gezeigt. Durch Erwärmen auf 35 °C hatten sich abgeschiedene Kollagenfibrillen mit ungelösten nativen Fibrillen verflochten und waren auf diese aufgewachsen. Solche Vorgänge sind für die Rekonstituierung von Haut von Bedeutung. Zur Bildung von Faserbündeln aus einzeln abgeschiedenen Prokollagenfasern kann es erst durch mechanische Eingriffe kommen.

E. HEIDEMANN und S. TJONGKO, Darmstadt: *Beobachtungen über den Maskierungseffekt von Bisulfit und Sulfat bei der Chromwargerbung.*

33% basische Chromsulfat-Lösungen werden durch Zusatz von NaHSO₃ in Chromsulfit-Lösungen umgewandelt, die als Chromgerbflotten direkt mit schwach alkalischem Hautmaterial, wie es von den vorbereitenden Arbeiten anfällt, zusammengebracht werden können. Die Gerbwirkung ist zunächst gering, steigt aber beim Erwärmen sehr schnell und führt bei Hautmaterial bis zu 3 mm in 2 h zur Kochgare. Optimale Gerbbedingungen und optimale Lederqualität werden bei Anwendung von 1,25–1,5 Mol NaHSO₃/Mol Cr erreicht. Die Kochfestigkeit geht bei zu lange fortgesetzter Gerbung bei diesem Molverhältnis aber wieder verloren. Hierbei schlägt auch die grüne Lederfarbe, die den Chromsulfit-Ledern eigen ist, nach blau um. Die Chromsulfit-Komplexe, die nach Zerstörung der Sulfit-Komplexe im System verbleiben, sind bei dem niedrigen pH-Wert, der durch die temperaturbedingte Hydrolyse hervorgerufen ist, nicht mehr gerbwirksam. Teilweise geht SO₂ als Gas aus dem System verloren, teilweise wird es zu Sulfat autoxydiert.

Chromsulfit-Komplexe zeigen, verglichen mit anderen als maskiert geltenden Chrom(III)-salz-Lösungen eine erhebliche Gerbwirkung, die in hoher Chrom-Aufnahme und großer Gerbgeschwindigkeit zum Ausdruck kommt. Sie wird, wie üblich, durch Steigerung der Basizität noch erhöht. Derartige Lösungen erhält man durch Zugabe von Na₂SO₃ zu Chrom(III)-sulfat-Lösungen. Wie aus Titrationskurven zu ersehen ist, kann man beim Erhitzen derartiger Lösungen, die mit 3 Mol Na₂SO₃ versetzt sind, zu völlig aushydrolysierten Komplexverbindungen gelangen, d. h. weitere Zugabe von basisch-machendem Na₂SO₃ führt nicht mehr zu Komplexumwandlungen oder Aggregationen, sondern bewirkt nur noch eine pH-Steigerung.

A. KÜNTZEL, Darmstadt: *Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse von Häutekonservierungsfehlern.*

Bei der Untersuchung wasserunlöslicher mineralischer Ablagerungen in salzkonservierten Häuten („Salzflecken“) gelang es, an Versuchshäuten auch solche Salzflecken unter Laboratoriumsbedingungen entstehen zu lassen, die in der Narbenschicht der Haut auftreten (Narbensalzflecken und Salzstippen). Die Narbenschicht sind flächig ausgebreitete, häufig die Formen von Haarabdrücken annehmende Narbenverkrustungen aus Calciumphosphat; sie entstehen durch Ausfällung von Ca-Ionen, die aus den Anhydritverunreinigungen des Konservierungssalzes stammen mit Phosphorsäure, die aus phosphorhaltigen Substanzen der Haut autolytisch freigesetzt wird. Salzstippen sind scharf begrenzte, oft in charakteristischer Sternform ausgebildete Ablagerungen aus MgNH₄PO₄·6H₂O. Ihr mineralischer Anteil stammt ebenfalls aus dem Häutesalz, doch werden die aus den organischen Strukturen stammenden Komponenten Phosphorsäure und Ammoniak in diesem Falle unter Mitwirkung von Bakterien als Ammoniak-Lieferanten freigesetzt.

Begünstigend für die Entstehung von Narbenschichtflecken und Salzstippen ist ein Austrocknen der salzkonservierten Häute von der Haarseite her, wobei die zu den Ausfällungen beitragenden Erdalkali-Ionen von der Fleischseite zur Verdunstungsfront an der Haarseite hingeführt werden.

G. OTTO, Mannheim: *Über Nebenwirkungen bei der Färbung von Leder, insbesondere von Chromleder.*

Anilinfarbstoffe beeinflussen die Feinheit des Narbens, seine Elastizität, seine Benetzbarkeit, den Griff des Leders und das Verhalten bei der Verarbeitung, z. B. die Verankerung der Deckfarben u. a. m. Anionische Farbstoffe wirken auf die Lederoberfläche etwas entsäuernd. Viele Farbstoffe wirken gerbend, wodurch die Narbenschicht stärker gefüllt und das Narbenbild vergrößert wird. Manche Farbstoffe, wie z. B. die o-Oxy- oder die o-Amino-Azofarbstoffe, reagieren entgerbend, indem sie die Chromverbindungen der Lederoberfläche als Komplexsalze herauslösen. Das wirkt sich meist vorteilhaft auf die Narbeneigenschaften aus. Das Wasseransaugvermögen wird durch gerbende Farbstoffe verbessert. Farbstoffe mit positiven Ladungen, wie kationische oder amphotere Farbstoffe, wirken wasserabweisend.

Es wurde ein Prüfschema vorgeschlagen, um wasserlösliche Farbstoffe auf eventuelle Nebenwirkungen zu testen. [VB 483]

Physikalisches Kolloquium Heidelberg

am 9. Juni 1961

J. G. POWLES, London: *Messung der magnetischen Spin-Spin-Koppelung von Kernen in einfachen Molekülen mittels Impuls-Resonanzmethoden.*

Die Spin-Spin-Kopplung wird heute allgemein mit Hilfe der hochauflösenden kernmagnetischen Resonanz (KMR) gemessen. Sie führt im einfachsten Fall zu einer Aufspaltung der Resonanzabsorptionslinien von der Größenordnung der Kopplungskonstanten J, gemessen in Hz. Diese Größe kann jedoch auch mit Impulsmethoden (Spin-Echos) bestimmt werden und wurde auf diese Weise zuerst 1950 durch E. L. Hahn entdeckt. Die Genauigkeit der Messung ist nicht wie bei der üblichen hochauflösenden KMR durch die Homogenität des Magnetfeldes begrenzt. Daraus ergibt sich der prinzipielle Vorteil größerer Meßgenauigkeit und der praktische Vorteil, daß man nicht die (sehr teuren) Magnete hoher Homogenität benötigt.

Eine wesentliche Einschränkung in der Anwendbarkeit der Methode beruhte bisher auf dem Abfall des gemessenen Signals infolge der Diffusion der Moleküle innerhalb der Probe. Diese Schwierigkeit konnte durch Einführung einer 90°–180°–180°... Impuls-Folge an Stelle der ursprünglichen 90°–90°-Folge überwunden werden. Zur Zeit können J-Werte von etwa 5 Hz auf 1% genau gemessen werden; es ist im Prinzip möglich, diese Genauigkeit noch zu erhöhen und J-Werte von 1 Hz und darunter zu messen.

Grundsätzlich können in ähnlicher Weise auch chemische Verschiebungen gemessen werden. Zusätzlich ist die Methode zur Untersuchung von zeitabhängigen Effekten geeignet, die sich bei Untersuchungen im Gleichgewichtszustand nicht bemerkbar machen; solche bisher noch nicht erklärten Effekte wurden auch gefunden. Der Hauptnachteil der Methode liegt darin, daß die Deutung der Ergebnisse in komplizierteren Fällen schwierig ist; ihre wichtigste Anwendung dürfte daher in Präzisionsmessungen an einfachen Molekülen liegen. [VB 494]

Chemische Gesellschaft Münster

am 29. Mai 1961

H. T. WITT, ALEXANDER MÜLLER und B. RUMBERG, Marburg-L.: *Zwei Primärprozesse bei der Photosynthese*).*

Zwei Chlorophyllpigmente sind an der Photosynthese beteiligt: Eines mit einem Maximum bei 680 mμ (oder langwelliger) und eines mit einem Maximum bei 670 mμ¹⁾. Vortr. bewies, daß durch sie zwei verschiedene photochemische Reaktionen sensibilisiert werden.

Bei Anregung von Grünzellen mit Blitzlicht treten u. a. folgende Absorptionsänderungen auf: Negative mit Maxima bei 420–430 und 475 mμ und positive bei 515 mμ. Sie entstehen in $\leq 10^{-5}$ sec und klingen in $\sim 10^{-2}$ sec wieder ab. Jene um 420–430 mμ kommen durch die Oxydation einer Stoffgruppe C zustande (u. a.

*) Als vorläufige Mitteilung eingereicht am 5. Mai 1961. — Auf der Bunsenversammlung vorgetragen am 12. Mai 1961.

¹⁾ R. Emerson et al., Science [Washington] 123, 673 [1956]; 125, 746 [1957]; Proc. Natl. Acad. Sci. 43, 113 [1957]; J. Myers u. C. S. French, J. Gen. Physiol. 35, 477 [1960]; R. Govindjee, Rabnowitsch u. J. B. Thomas, Science [Washington] 132, 355, 421 [1960].