



Durch Umsetzung von Polyvinylphenyl-diarylchloriden<sup>[3]</sup> oder Polyvinylphenyl-tetraphenylcyclopentadienylchlorid<sup>[4]</sup> in Tetrahydrofuran mit  $\alpha,\alpha$ -Diphenylhydrazin (Molverhältnis 1:2, bezogen auf den Chlorgehalt im Polymeren) wurden die Polyhydrazine (4a)–(4c) und (5) erhalten. Sie lassen sich in benzolischer Lösung mit aktivem  $PbO_2$  zu Polyhydrazylen oxidieren, die in trockenem Petroläther ausgefällt werden können. Die gelbbraunen polymeren Hydrazyle sind in festem Zustand stabil und paramagnetisch. Sie lösen sich in Benzol und Tetrahydrofuran.

#### N-Pentaphenyl-cyclopentadienyl-aminocarbazol (3d)

18,4 g (0,1 mol) N-Aminocarbazol und 26 g (0,05 mol) Pentaphenyl-cyclopentadienylbromid<sup>[5]</sup> werden in ca. 150 ml absolutem Tetrahydrofuran 5 Std. unter schwachem Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird vom ausgefallenen Hydro-

bromid abfiltriert. Die Lösung wird eingeeignet und die zurückbleibende Substanz in heißem Benzol gelöst, mit der gleichen Menge heißem Äthanol versetzt, wonach das Hydrazin langsam kristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhält man hellgelbe Kristalle vom  $F_p = 218\text{--}219^\circ\text{C}$ . Ausbeute 25–27 g (80–85%).

Zur Oxidation zum Radikal wird in Benzol mit dem zehnfachen Überschuß an aktivem  $PbO_2$  10 min geschüttelt. Die rotbraune Lösung liefert bei schnellem Abziehen des Lösungsmittels ein nicht reines, rotbraunes paramagnetisches Produkt.

Eingegangen am 30. September 1968 [Z 880]

[\*] Prof. Dr. D. Braun und Dipl.-Ing. G. Peschk  
 Deutsches Kunststoff-Institut  
 61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 6 R

[\*\*] Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Zusammenfassung der wichtigsten bis 1964 dargestellten Hydrazyle: Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe II, Bd. 1, S. 45.

[2] D. Braun, G. Peschk u. E. Hechler, Chimia 21, 536 (1967).

[\*\*\*] Kürzlich wurde außerdem die Darstellung von  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-2,4,6-tricyanphenylhydrazyl beschrieben: J. Bretschneider u. K. Wallenfels, Tetrahedron 24, 1063 (1968).

[3] D. Braun u. R. J. Faust, Angew. Chem. 78, 905 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 838 (1966).

[4] D. Braun, R. J. Faust u. G. Peschk, unveröffentlichte Versuche.

[5] K. Ziegler u. B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. 445, 266 (1925).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Lebensmittelanalytik unter besonderer Berücksichtigung der Qualitätskontrolle

Die Fachgruppe Lebensmittelchemie und Gerichtliche Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker und die Selskabet for Levnedsmiddelteknologi og -hygiejne, anerkendt selskabet under Dansk Ingenørforening, veranstalteten vom 17. bis 19. September 1968 eine gemeinsame Tagung in Kiel. Im folgenden werden vier der vierzehn Vorträge referiert.

#### Neuere Ergebnisse über das Schicksal der schwefeligen Säure im Organismus

Von W. Diemair (Vortr.) und G. Pfleiderer [\*]

Um das Schicksal des Sulfits im Organismus zu verfolgen, stellten wir zunächst  $^{35}SO_3^{2-}$  nach Griess aus Kupfersulfat und trägerfreier  $Na_2^{35}SO_4$ -Lösung durch Eindampfen auf dem Wasserbad bis zur völligen Entwässerung dar (87% Ausbeute). Die Impulsausbeute (94%) wurde mit dem Pakkardschen Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometer gemessen. Sulfit im biologischen Material kann nach Anreicherung durch Destillation in einer modifizierten Reith-Willems-Apparatur nach Engelhardt mit Tillmanns-Reagens nachgewiesen werden. Zur Bestimmung von  $^{35}S$  wurden die organischen Gewebe gefriergetrocknet. Durch Verbrennen in reinem Sauerstoff und durch Absorption der radioaktiven, gasförmigen Verbrennungsrückstände konnte die sehr langwierige chemische Oxidation der  $^{35}S$ -Verbindung umgangen werden. Benutzt wurde die Apparatur von Kalberer und Rutschmann. Es wurde beobachtet, daß das peroral aufgenommene Sulfit beim Durchgang durch den Darm rasch, aber nicht vollständig oxidiert wird. Sämtliche im Darm resorbierten Ionen gelangen zuerst in die Leber; die starke Verringerung der Sulfitmenge spricht für die Tätigkeit einer Sulfit-Oxidase im Sinne von Lang. Der im Darm oxidierte Anteil des Sulfits ist umso kleiner, je leerer der Magen und der Darm sind. Nach 40 min

ist der Hauptanteil im Jejunum bereits bis zu 40% oxidiert. Das restliche Sulfit wird nahezu vollständig durch die Nieren ausgeschieden. In der Leber konnte Sulfit nur in Spuren nachgewiesen werden. Zumindest in der Leber wird die Gesamtaktivität durch das Sulfat bestimmt; ein Einbau von  $^{35}S$  aus Sulfit wurde nicht beobachtet.

[\*] Prof. Dr. Dr. W. Diemair und Prof. Dr. G. Pfleiderer  
 Institut für Lebensmittelchemie der Universität  
 6 Frankfurt/Main, Georg-Voigt-Straße 16

#### Untersuchungen über das Vorkommen von Aflatoxin B<sub>1</sub>. Wanderung und Veränderungen des Gehaltes bei der Zubereitung einiger Lebensmittel

Von E. Hanssen [\*]

Aflatoxin B<sub>1</sub> kann von *Aspergillus*<sup>[1–4]</sup> und anderen Schimmelarten<sup>[2]</sup> gebildet werden, und zwar können sowohl das Mycel als auch die Sporen dieses Mykotoxin enthalten. Das bedeutet, daß mit Sporen befallene Lebensmittel – also auch, wenn ein Schimmelbefall optisch nicht erkennbar ist – toxisch wirken können. – Besonders zur Aflatoxin-Bildung scheint auch *Penicillium species* befähigt zu sein. In einem auf bei 4 °C aufbewahrten eingemachten Gurken wachsenden *Penicillium*-rasen fanden wir 0,150 ppm, in mit *Penicillium* bewachsenen Apfelsinenschalen 0,010 ppm Aflatoxin B<sub>1</sub>.

*Aspergillus flavus* stellt bestimmte Anforderungen an das Milieu<sup>[5]</sup>. Wir fanden, daß auch ein Mindestgehalt an Vitamin B zu seinem Wachstum erforderlich sein kann. Auf Weißbrot- und Keksteigen (Gehalt an Vitamin B<sub>1</sub> 0,50 ppm) ließ sich *Aspergillus flavus* nicht züchten, auf Teigen aus

Weizenschrot (Gehalt an Vitamin B<sub>1</sub> 3,00 ppm) wächst er jedoch sehr gut. Wir verfolgten die Abscheidung des Aflatoxins in das Innere des befallenen Gutes sowohl bei einem Lebensmittel, dessen Zellverband zerstört war (Weizenschrotteig) als auch bei einem Lebensmittel mit unzerstörtem Zellverband (aufgeschnittene Kokosnuss). Nach etwa einer Woche betrug der Gehalt an Aflatoxin B<sub>1</sub> im Mycel 0,250 ppm, in der 7 mm unter dem Mycel befindlichen Schicht um 0,085 ppm unabhängig davon, ob es sich um zelluläres oder nicht-zelluläres Material handelte. In den tiefstegelegenen Schichten (zwischen 2 und 7 cm) fanden wir sehr hohe Aflatoxin-Gehalte (um 0,800 ppm).

Die Trockenröstung von Erdnußkernen (130 °C, 5 min) bewirkt eine Verringerung an Aflatoxin B<sub>1</sub> um 40%. Durch Ölröstung (120–150 °C, 6 min) wird der ursprüngliche Gehalt um etwa 20% herabgesetzt.

[\*] Dr. E. Hanssen  
H. Bahlsens Keksfabrik KG  
3 Hannover, Podbielskistraße 11

- [1] E. Bodin u. L. Gautier, Ann. l'Inst. Pasteur 20, 209 (1906).
- [2] D. A. A. Mossel, Goldschmidt informiert 1, 21 (1967).
- [3] K. H. Frank, Arch. Lebensmittelhyg. 17, 237 (1966).
- [4] F. Bär, Med. Ernährung 7, 180 (1966).
- [5] R. I. Mateles u. J. C. Adye, J. appl. Microbiol. 13, 208 (1965).

## Fluorimetrische Bestimmung einiger Antioxidantien

Von H.-P. Thier<sup>[\*]</sup>

Alkylester der Gallussäure, Nordihydroguajartsäure (NDGA) und das Gemisch aus 2- und 3-tert.-Butyl-4-hydroxy-anisol (BHA) dienen in vielen Ländern als Antioxidantien für Fette und fetthaltige Lebensmittel. Zu ihrer quantitativen Bestimmung wurden empfindliche fluorimetrische Methoden erarbeitet.

Zur Bestimmung von 0,01–10 µg/ml der Gallussäureester ist die Umsetzung in Dimethylformamid/Wasser (85:15) mit 1% Äthylendiamin geeignet. Es tritt eine blaue Fluoreszenz ( $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$ ) auf, die nach 2–3 Std. gemessen wird und deren Intensität beim Propylester am größten ist.

Die Kondensation von NDGA mit 5% Äthylendiamin in Methanol/Wasser (7:3) führt zu einem grün fluoreszierenden Produkt ( $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$ ). Die Fluoreszenzintensität wird nach 7–24 Std. gemessen, wobei 0,1–5 µg/ml NDGA quantitativ erfaßt werden. Gallussäureester müssen vorher abgetrennt werden.

Beide BHA-Isomeren ergeben, gelöst in Acetonitril, bei der Oxidation mit Cer(IV)-sulfat in Schwefelsäure das 2-tert.-

[\*] Dr. H.-P. Thier  
Institut für Angewandte Chemie  
der Universität Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Schuhstraße 19

## RUNDSCHEAUS

Die Reaktion von Quecksilber- mit Chloratomen verfolgten D. G. Horne, R. Gosavi und O. P. Strausz. Die Chloratome wurden durch mit Quecksilberdampf sensibilisierte Blitzlichtphotolyse von CF<sub>3</sub>Cl geliefert; die Kinetik der Reaktion ließ sich anhand der Absorption von HgCl bei 2790 Å ermitteln. Der Extinktionskoeffizient von HgCl bei 2790 Å wurde zu  $(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  gemessen, die Geschwindigkeitskonstante (2. Ordnung) der Reaktion zwischen Hg und Cl beträgt  $3 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  in 720 Torr CF<sub>3</sub>Cl und  $0,9 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  in 10 Torr CF<sub>3</sub>Cl + 710 Torr Ar und ist zwischen 110 und 170 °C temperaturunabhängig. Die Geschwindig-

Butyl-p-benzochinon. Dieses reagiert nach Aufnahme in Chloroform mit einer Lösung von 0,02% Kaliumcyanid in Dimethylsulfoxid/Wasser (96:4) in 20 min zu 5-tert.-Butyl-2,3-dicyan-hydrochinon, welches blau fluoresziert ( $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$ ) und dadurch die Bestimmung von 0,5–5 µg/ml Gesamt-BHA ermöglicht.

## Trypsin- und Chymotrypsin-Inhibitoren in Lebensmitteln

Von J. Weder (Vortr.) und H.-D. Belitz<sup>[\*]</sup>

Trypsin- und Chymotrypsin-Inhibitoren wurden in zahlreichen Lebensmitteln, z. B. in der Milch, im Eiklar, in einigen tierischen Organen, in Leguminosen, Kartoffeln, Rüben und Cerealien nachgewiesen. Bei der tierischen, aber auch bei der menschlichen Ernährung wurden verschiedentlich Störungen beobachtet, an denen diese Inhibitoren beteiligt zu sein scheinen. Durch ausreichende Hitzebehandlung lassen sie sich vollständig zerstören. Angaben in der Literatur und eigene Untersuchungen<sup>[1]</sup> zeigen, daß z. B. bei Leguminosen die thermische Stabilität der Trypsin- und Chymotrypsin-Inhibitoren mit der Art sehr variieren kann.

Um näheren Einblick in dieses unterschiedliche Verhalten zu bekommen, haben wir Trypsin- und Chymotrypsin-Inhibitoren aus den Leguminosen *Pisum sativum* var. *balticum*, *P. sativum* var. *Schneebergeri*, *Phaseolus vulgaris* var. *nanus*, *Ph. coccineus*, *Lathyrus odoratus* und *Vicia faba* durch Extraktion der gemahlenen Samen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und fraktionierende Fällung mit Ammoniumsulfat bzw. Aceton (*Vicia faba*) gewonnen. Die spezifischen Aktivitäten dieser Rohinhibitoren liegen bei 0,2 bis 1,6 TIE<sup>cas</sup>/mg<sup>[\*\*]</sup> sowie 0,3 bis 0,8 CTIE<sup>cas</sup>/mg bzw. 83 TIE<sup>cas</sup>/mg sowie 54 CTIE<sup>cas</sup>/mg für *Vicia faba*. Der aus *Lathyrus odoratus* durch Verwendung eines unlöslichen Trypsinderivates nach Werle et al.<sup>[2]</sup> gewonnene Reininhibitor zeigte die 30-fache Aktivität des Rohpräparates. Durch Gelfiltration an Sephadex G 50 wurden folgende Molekulargewichte gefunden (obige Reihenfolge): 10800 und 15800 (2 Fraktionen), 10900, 17100, 14600, 11700 bzw. 10200. Ein Zusammenhang zwischen der thermischen Stabilität und dem Molekulargewicht konnte nicht gefunden werden.

Der Reininhibitor aus *Lathyrus odoratus* zeigte einen auffallend hohen Cysteingehalt, ein Überwiegen der sauren über die basischen Aminosäuren und die Abwesenheit von Methionin.

[\*] Dr.-Ing. J. Weder und Prof. Dr.-Ing. H.-D. Belitz  
Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule  
8 München 2, Lothstraße 17

[\*\*] TIE<sup>cas</sup> bzw. CTIE<sup>cas</sup> sind Trypsin-Inhibitor-Einheiten bzw. Chymotrypsin-Inhibitor-Einheiten, ermittelt mit Casein als Substrat, vgl. [1].

[1] H.-D. Belitz, H. P. Wassner u. J. Weder, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 137, 211 (1968).

[2] H. Fritz, H. Schult, M. Hutzel, M. Wiedemann u. E. Werle, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 348, 308 (1967).

keitskonstante (2. Ordnung) der Dimerisierung von HgCl hat in den angegebenen Gasmischungen den Wert  $(3,0 \pm 1,8) \cdot 10^{11}$  bzw.  $(1,9 \pm 1,3) \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . / J. chem. Physics 48, 4758 (1968) / –Hz. [Rd 925]

Die Supraleitfähigkeitseigenschaften ternärer intermetallischer Verbindungen mit  $\beta$ -Wolframstruktur untersuchte G. Otto. Die Proben, die stets die Zusammensetzung Nb<sub>3</sub>(X<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>) mit X = Al, Sn oder Ga sowie M = Ga, Ge, In oder Sn hatten, wurden aus den pulverförmigen Elementen unter Argon