

Weizenschrot (Gehalt an Vitamin B₁ 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 B₁ 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 tiefstgelegenen 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 B₁ 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^[*]

Alkylester der Gallussäure, Nordihydroguajarsäure (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 ($\lambda_{\max} = 455$ 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 ($\lambda_{\max} = 530$ 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

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 ($\lambda_{\max} = 475$ 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^[*]

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^[1] 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. *ballicum*, *P. sativum* var. *Schneebergeri*, *Phaseolus vulgaris* var. *nanus*, *Ph. coccineus*, *Lathyrus odoratus* und *Vicia faba* durch Extraktion der gemahlenden Samen mit H₂SO₄ und fraktionierende Fällung mit Ammoniumsulfat bzw. Aceton (*Vicia faba*) gewonnen. Die spezifischen Aktivitäten dieser Rohinhibitoren liegen bei 0,2 bis 1,6 TIE_{cas}/mg^[**] sowie 0,3 bis 0,8 CTIE_{cas}/mg bzw. 83 TIE_{cas}/mg sowie 54 CTIE_{cas}/mg für *Vicia faba*. Der aus *Lathyrus odoratus* durch Verwendung eines unlöslichen Trypsinderivates nach Werle et al.^[2] 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_{cas} bzw. CTIE_{cas} 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. Hutzler, M. Wiedemann u. E. Werle, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 348, 308 (1967).

RUNDSCHAU

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 CF₃Cl 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 $(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^5$ mol⁻¹ cm⁻¹ gemessen, die Geschwindigkeitskonstante (2. Ordnung) der Reaktion zwischen Hg und Cl beträgt $3 \cdot 10^{10}$ mol⁻¹ sec⁻¹ in 720 Torr CF₃Cl und $0,9 \cdot 10^{10}$ mol⁻¹ sec⁻¹ in 10 Torr CF₃Cl + 710 Torr Ar und ist zwischen 110 und 170 °C temperaturunabhängig. Die Geschwindig-

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

Die Supraleitfähigkeitseigenschaften ternärer intermetallischer Verbindungen mit β -Wolframstruktur untersuchte G. Otto. Die Proben, die stets die Zusammensetzung Nb₃(X_{1-x}M_x) mit X = Al, Sn oder Ga sowie M = Ga, Ge, In oder Sn hatten, wurden aus den pulverförmigen Elementen unter Argon

im Lichtbogen erschmolzen und sowohl im abgeschreckten als auch im getemperten Zustand untersucht. Um die Sprungtemperatur mit anderen Größen in Beziehung zu bringen, die nicht direkt mit der Supraleitung zusammenhängen, wurden Gitterkonstanten und Mikrohärtungen der Proben gemessen. Die höchste Sprungtemperatur wurde für $\text{Nb}_3(\text{Al}_{0,7}\text{Ge}_{0,3})$ bei $20,05^\circ\text{K}$ gefunden. Die Sprungtemperatur geht in Abhängigkeit von x innerhalb einer Mischkristallreihe durch ein Maximum, wenn eine Valenzelektronendichte von $0,26 \text{ \AA}^{-3}$ erreicht wird. Ferner treffen in einer Mischkristallreihe stets die geringste Mikrohärtung und die höchste Sprungtemperatur zusammen. Tempern erhöht die Sprungtemperatur gegenüber der abgeschreckten Probe um maximal $1,3^\circ\text{C}$. / *Z. Physik* 215, 323 (1968) / -Hz. [Rd 926]

Den Ablauf der Cyclooctatetraensynthese nach Reppe durch Tetramerisierung von Acetylen in Gegenwart von Nickelverbindungen versucht *E.-A. Reinsch* durch quantenchemische Überlegungen aufzuklären. Neben der geometrischen Fixierung der vier Acetylenmoleküle in einem Komplex $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_2)_4\text{X}_2]$, in dem X ein weiterer einzähniger Ligand ist, hat das Nickel die Funktion, zwei Acetylenliganden geeigneter räumlicher Orientierung zwei ungepaarte Elektronen zur Knüpfung einer neuen C-C-Bindung zur Verfügung zu stellen. Die Orbitale, die zu dieser katalytischen Hilfestellung notwendig sind, sind nur bei magnetisch normalen d^8 -Komplexen (high spin) einfach besetzt; andere Elektronenkonfigurationen kommen dafür nicht in Frage. Die Sonderstellung paramagnetischer Nickelkomplexe bei der Katalyse dieser Reaktion ist damit erklärt. / *Theoret. chim. Acta* 11, 296 (1968) / -Hz. [Rd 927]

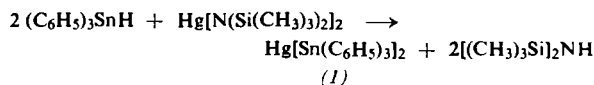
Amidionen, NH_2^- , als Farbzentren in kristallinem KCl, KBr und KJ untersuchte *R. Windheim*. Die Kristalle zeigen im elektrischen Feld oder unter einachsiger mechanischer Spannung Besonderheiten, die darauf beruhen, daß das Farbzentrum nicht kugelsymmetrisch ist: die Oszillatorenstärke der UV-Bande bei 295 nm ist in der HNH-Ebene viel größer als senkrecht dazu. Die NH_2^- -Ionen richten sich nach Möglichkeit mit ihrem Dipolmoment in (100)-Richtung. Unter einachsiger mechanischer Spannung sind die Orientierungen begünstigt, bei denen die Protonen von ihren nächsten K^+ -Nachbarn am weitesten entfernt sind. Das Dipolmoment von NH_2^- beträgt in KCl und KBr 0,23 D (das des Amidradikals 0,26 D), in KJ hingegen 0,44 D. Der große Unterschied wird damit erklärt, daß das NH_2^- in der großen J⁻-Anionenlücke nicht zentral, sondern am Rande liegt, wodurch ein zusätzliches Dipolmoment erzeugt wird. / *Z. Physik* 215, 152 (1968) / -Hz. [Rd 928]

Das Wachstum anodischer Quecksilbersulfidschichten auf einer Quecksilberelektrode in sulfidhaltiger Lösung sowie den Einfluß solcher Filme auf die anodische Auflösung von Quecksilber untersuchten *R. D. Armstrong, D. F. Porter und H. R. Thirsk* durch Messung potentiostatischer Einschaltkurven. Im Anfangsstadium der Filmbildung wird auf der Elektrodenoberfläche schwarzes Quecksilbersulfid (Metacinnabarit, durch Elektronenbeugung identifiziert) in zwei aufeinanderliegenden Monoschichten abgeschieden; jede dieser Schichten verringert die Geschwindigkeit der Quecksilberauflösung zu HgS_2^{2-} beträchtlich. In der Stromspannungskurve findet man für die Bildung jeder HgS-Monoschicht eine Unstetigkeit. Es wird darauf hingewiesen, daß auch Passivierungsprozesse an festen Metallelektroden von ähnlicher Natur sein können. / *J. phys. Chem.* 72, 2300 (1968) / -Hz. [Rd 921]

Die Adsorption von Spurenelementen aus Seewasser an Behälteroberflächen untersuchte *D. E. Robertson* mit den radioaktiven Isotopen ^{46}Sc , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{85}Sr , ^{86}Rb , ^{110}Ag , ^{114}In , ^{124}Sb , ^{134}Cs und ^{235}U , die dem Seewasser in Form lös-

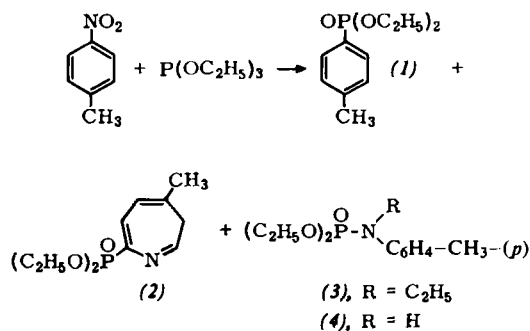
licher Salze zugesetzt wurden. Nach 20 Tagen Lagerung beim normalen pH-Wert des Seewassers (8,0) in Polyäthylenflaschen waren Indium, Scandium und Eisen zu etwa 95, 45 bzw. 40% adsorbiert; bei den anderen Elementen blieben die Verluste unter 20%. An Pyrexglas betrugen die Verluste – mit Ausnahme von Scandium und Eisen – weniger als 10%. Am besten schnitten Polyäthylenbehälter ab, in denen auf $\text{pH} \approx 1,5$ angesäuertes Seewasser aufgehoben wurde; nur Scandium wurde nach 20 Tagen etwa zur Hälfte adsorbiert, die übrigen Elemente zu weniger als 10%. / *Analyt. Chim. Acta* 42, 533 (1968) / -Kr. [Rd 937]

Bis(triphenylstannyl)quecksilber (1), die erste Verbindung mit einer Hg-Sn-Bindung, erhielten *C. Eaborn, A. R. Thompson und D. R. M. Walton* bei der Umsetzung von Triphenylstannan mit Bis[bis(trimethylsilyl)amido]quecksilber bei Zimmertemperatur als gelbe feste Substanz:



Im Dunkeln bei Zimmertemperatur ist (1) mehrere Monate beständig, zersetzt sich aber schnell am Licht, in Lösung und beim Erhitzen. Eine Hg-Sn-Bindung läßt sich nicht in Analogie zur Hg-Si- oder Hg-Ge-Bindung aus Triäthylstannan und Dibenzylquecksilber bei 100°C oder aus Bromtriphenylstannan und Natriumamalgam herstellen. / *Chem. Commun.* 1968, 1051 / -Kr. [Rd 938]

Eine neue Möglichkeit zur Abspaltung der Nitrogruppe aus nichtaktivierten Nitroverbindungen wie *p*-Nitrotoluol beschreiben *J. I. G. Cadogan, D. J. Sears und D. M. Smith*. Die Reaktion von siedendem Triäthylphosphit mit *p*-Nitrotoluol gibt 5% Diäthyl-*p*-toluolphosphonat (1) neben 6% Diäthyl-4-methyl-3*H*-azepin-7-phosphonat (2), 24% Diäthyl-*N*-äthyl-*N*-*p*-tolylphosphoramid (3) und 26% Diäthyl-*N*-*p*-tolylphosphoramid (4). *p*-Nitroanisol und *p*-Äthylnitrobenzol



verhalten sich analog. *o*- und *m*-Nitroanaloge lassen sich nicht in Diäthyl-arylphosphonate überführen. / *Chem. Commun.* 1968, 1107 / -Ma. [Rd 936]

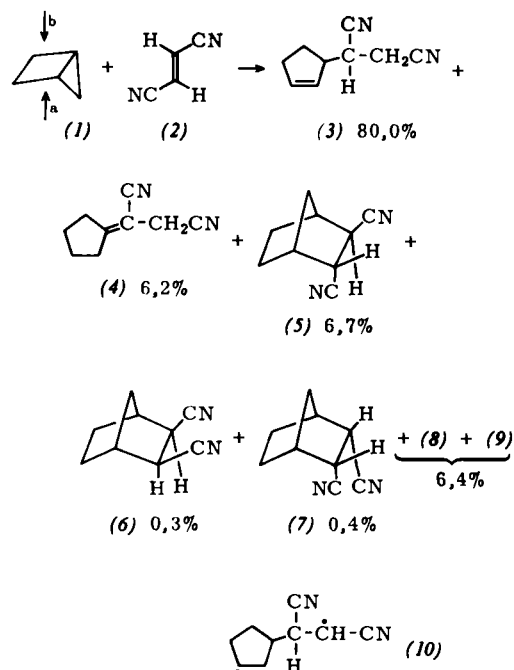
Den Wirkungsquerschnitt von Ammoniumsalzen für die Streuung subthermischer Neutronen (Wellenlänge $8,5 \text{ \AA}$) ermittelten *P. S. Leung, T. I. Taylor und W. W. Havens jr.* in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Steigung S_T des über der Temperatur aufgetragenen, auf je ein Wasserstoffatom umgerechneten Wirkungsquerschnitts ändert sich im Bereich der Lambda-Umwandlungen, die dem Übergang von geordneter zu ungeordneter räumlicher Orientierung der NH_4 -Ionen entsprechen, nicht wesentlich; dagegen steigt beim Chlorid, Bromid und Jodid der Wirkungsquerschnitt pro H-Atom am Umwandlungspunkt erster Ordnung – an dem die Torsionsschwingung der NH_4 -Ionen in relativ freie Rotation übergeht und, verbunden damit, die CsCl - von der NaCl -Struktur abgelöst wird – sprunghaft um 18–20 barn an

(1 barn = 10^{-24} cm²). S_T steigt mit abnehmender Torsionsfrequenz oder Rotations-Potentialschwelle in definierter Weise. Durch Eichung an den Werten der Halogenide wurden so die bisher unbekannten Rotations-Potentialschwellen von Ammoniumsulfat (3,4 kcal/mol) und -perchlorat (0,4 kcal/mol) bestimmt. Die Behinderung der freien Drehung in der NaCl-Phase nimmt bei den Halogeniden in der Reihenfolge Cl, Br, J ab. / J. chem. Physics 48, 4912 (1968) / -Hz. [Rd 929]

Verschiebungen von Fluoreszenzbanden bei verschiedener Wellenlänge des anregenden Lichtes fand A. N. Fletcher bei folgenden organischen Verbindungen: 2-Aminopurin, Biphenyl-2,2'-diol, 6-Methoxy- und 6-Äthoxychinolin, 3-Aminophthalhydrazid, 6-Methoxychinolin und Chinin. Der Effekt hängt von der Anwesenheit drehbarer auxochromer Gruppen im Molekül und vom Lösungsmittel ab; es kommen Verschiebungen des Emissionsmaximums bis 50 nm vor. Zur Erklärung des Effektes wird angenommen, daß die Moleküle in wenigstens zwei Konformationen vorliegen können, die im Grund- und angeregten Zustand in verschiedenem Ausmaß durch das Lösungsmittel stabilisiert oder destabilisiert werden. Ein Wechsel der Wellenlänge des anregenden Lichtes führt dann zu einer Änderung der Aufteilung der Anregungsenergie auf die beiden Konformeren und damit zu einer Verschiebung der Emission. Zu beachten ist, daß auch das als Fluoreszenzstandard verwendete Chinin den Effekt zeigt! / J. physic. Chem. 72, 2742 (1968) / -Hz. [Rd 930]

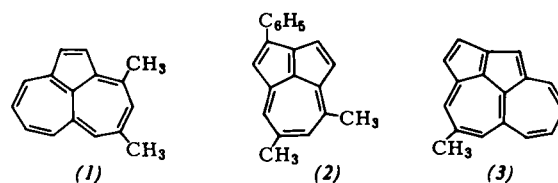
Den Nachweis der Existenz von J₄ in Joddampf erbrachten A. A. Passchier und N. W. Gregory. Aus der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Absorptionsbande bei 265 nm, zu der sowohl J₂ als auch J₄ beitragen, wurden zwischen 150 und 420 °C Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $2 J_2 \rightleftharpoons J_4$ ermittelt und daraus wieder die Bildungsenthalpie $\Delta H_{605}^0 \text{ °K} = -2,9 \pm 0,4$ kcal/mol und die Bildungsentropie $\Delta S_{605} = 123 \pm 2$ cl/mol bestimmt. Diese Werte entsprechen den Erwartungen für den Fall, daß nur van-der-Waals-Kräfte zwischen beiden Jodmolekülen wirken. Ein Zahlenbeispiel dafür, wie wenig J₄ gebildet wird: bei 240 °C und 2,5 atm Gesamtdruck liegen 1,4% des Dampfes als J₄ vor. / J. physic. Chem. 72, 2697 (1968) / -Hz. [Rd 931]

Mechanismus und Stereochemie der Addition von Olefinen an Bicyclo[2.1.0]pentan (1) untersuchten P. G. Gassman, K. T. Mansfield und T. J. Murphy. Mit Fumarsäuredinitril (2) erhielten sie die Verbindungen (3)–(7) in den angegebenen relativen Ausbeuten sowie zwei nicht identifizierte Produkte (8) und (9). Mit Maleinsäuredinitril entstanden die gleichen Verbindungen in 88,7, 2,2, 1,2, 2,1, 3,0 bzw. 2,8 [für (8) + (9)]% relativer Ausbeute. Dies läßt sich nur mit der Annahme einer Zwischenstufe erklären, die eine Rotation gestattet. Da (3)–(7) sowie Fumarsäure- und Maleinsäuredinitril unter



den Reaktionsbedingungen stabil sind und eine Zwischenstufe schon früher ausgeschlossen werden konnte, muß das Diradikal (10) das gesuchte Zwischenprodukt sein. Die Frage, ob sich das Olefin von „unten“ (a) oder von „oben“ (b) an den Bicyclus annähert, konnte durch Addition von Maleinsäureanhydrid an [2,3-D₂]-Bicyclo[2.1.0]pentan (1) entschieden werden: das Olefin tritt von „unten“ heran. / J. Amer. chem. Soc. 90, 4746 (1968) / -Kr. [Rd 940]

Die Fluoreszenz perikondensierter nichtalternierender polycyclischer Kohlenwasserstoffe untersuchten R. C. Dhingra und J. A. Poole. (1) und (2) zeigen wie Azulen Fluoreszenz aus dem zweiten angeregten Singulettzustand. Das Absorptionsspektrum von (3) ist noch nicht völlig zugeordnet, der



fluoreszierende Zustand ist aber auch hier mindestens der zweite, vielleicht ein noch höherer Singulettzustand. Normale Fluoreszenz aus dem ersten Singulettzustand konnte in keinem Fall gefunden werden. / J. chem. Physics 48, 4829 (1968) / -Hz. [Rd 934]

LITERATUR

Fortschritte der Arzneimittelforschung. Band 11^[1]. Herausgeg. von E. Jucker. Birkhäuser-Verlag, Basel-Stuttgart 1968. 1. Aufl., 572 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. DM 116.—.

Über „Mescaline and Related Compounds“ referiert A. R. Patel auf 37 Seiten zunächst über das natürliche Vorkommen, die Biogenese, die Synthesen, die physikalischen Konstanten und die analytischen Methoden. Dann werden das Verhalten des Mescalins im Organismus, seine biochemischen und neurophysiologischen Wirkungen im Tierversuch und am Menschen besprochen sowie die Theorien über seine Wirkungsweise diskutiert. Ein kurzer Abschnitt über Mescalinderivate beschließt das Referat (370 Literaturzitate).

[1] Vgl. Angew. Chem. 80, 973 (1968).

An mehr als 300 Strukturformeln und 500 Literaturziten bespricht S. T. Reid „The Photochemistry of Drugs and Related Substances“. Nach einer kurzen theoretischen Einleitung über den Mechanismus der photochemischen Umlagerungen werden diese bei den einzelnen Verbindungsklassen (Alkenen, Dienen, Trienen, Aldehyden, Ketonen, aromatischen und schließlich N-haltigen Verbindungen) besprochen (72 S.). — Ein ausführliches Referat über „Untersuchungen zur Biochemie und Pharmakologie der Thymoleptika“ bringt M. H. Bickel. Mit der Einführung des Imindibenzyl-Derivates Imipramin (Tofranil®) als Prototyp der Thymoleptika im Jahre 1958 begann eine neue erfolgreiche Ära der medikamentösen Behandlung endogener Depressionen. In den nächsten Abschnitten folgt eine eingehende Be-