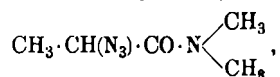


tiver Absorption in verschiedenem Maße absorbiert werden. Aus diesem Grunde sollte es möglich sein, durch Bestrahlung von Racematen mit zirkular-polarisiertem Licht die eine der beiden Formen stärker zu zerstören und auf diese Weise optische Aktivität zu erzeugen. Deshalb haben Cotton selbst und auch Byk und Bredig Racemate mit zirkular-polarisiertem Licht bestrahlt, ohne irgendwelche optische Aktivierung zu bemerken. Ein Jahr vor der Entdeckung des Cotton-Effekts und angeregt durch die Schriften van't Hoff's versuchte ich auch wässrige Lösungen von optisch-inaktivem Silberlactat und von optisch-inaktivem Silbermandelat zu aktivieren, aber die Versuche waren negativ.

Unter dem Ausdruck Anisotropiefaktor versteht Werner Kuhn den relativen Unterschied der Absorption einer Bande gegenüber rechts- und links-zirkularem Licht. Nun ist es festgestellt worden, daß  $\alpha$ -Azidopropionsäuredimethylamid,



für photochemische Versuche sehr geeignet ist. Im Sichtbaren ist die Substanz farblos; ihre Antipoden sind be-

ständig und besitzen ein hohes Drehungsvermögen. Im Ultravioletten hat die Verbindung eine Absorptionsbande mit starkem Anisotropiefaktor. Hexanlösungen der racemischen Verbindungen waren mit rechts- bzw. links-zirkularem Licht ( $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ ) bestrahlt, wobei die Entwicklung von Stickstoff stattfand. Die Zersetzungsprodukte waren optisch-inaktiv und das unveränderte Dimethylamid wurde durch Destillation von den Zersetzungsprodukten getrennt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden Drehungen von  $+0.78^\circ$  bzw.  $-1.04^\circ$  erhalten.

Bald darauf hat Stotherd Mitchell eine ähnliche Beobachtung mit Humulen-Nitrosit gemacht, aber diese Entdeckungen von Kuhn und Mitchell stellen keine einseitige asymmetrische Synthese dar, wie sie in der Natur vollbracht wird.

Der Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und Vitalismus bildet daher ein fesselndes Forschungsgebiet. Je mehr man dieses Feld betrachtet, desto mehr ist man sich des ungeheuren Gebietes bewußt, vor dem man steht. Besitzt die Natur Probleme, die dem Menschen unüberwindbare Schwierigkeiten bieten? [A. 169.]

## Die neuere Entwicklung der Lebensmittelchemie (5. Bericht).

Von Prof. Dr. KURT TÄUFEL,

Universitätsinstitut und Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 2. November 1931.)

(Fortsetzung und Schluß aus Heft 2, S. 49.)

### 4. Vitamine.

Die durch A. Windaus, R. Pohl sowie A. F. Heß und Mitarbeiter sichergestellte Erkenntnis, daß das Vitamin D eine photochemisch aus Ergosterin hervorgehende Verbindung ist, hat der Chemie der Vitamine einen mächtigen Impuls gegeben. An die Stelle des langwierigen und auf den Menschen nicht ohne weiteres übertragbaren Tierversuches scheint schrittweise die chemische und physikalisch-chemische Charakterisierung zu treten<sup>147)</sup>.

Relativ am weitesten sind die chemischen Vorstellungen gediehen beim antirachitisch wirksamen Vitamin D, dessen inaktive Vorstufe das dreifach ungesättigte Ergosterin darstellt. Die nach M. Sumi<sup>148)</sup> scheinbar zwangsläufige Vergesellschaftung des einfach ungesättigten Sitosterins und des gesättigten Dihydrositosterins mit dem Ergosterin in wenn auch meist sehr kleinen Anteilen führt J. M. Heilbron und W. A. Sexton<sup>149)</sup> zu der Vermutung, daß in vivo einer Hydrierung des Sitosterins zum Dihydrositosterin wechselseitig eine Dehydrierung des Sitosterins zum Ergosterin entspricht. Nach dem heutigen Stand der Dinge<sup>150)</sup> scheint Ergosterin überall im Tier- und Pflanzenreich verbreitet zu sein, so daß allerorts eine Erzeugung von Vitamin D durch Lichtaktivierung möglich ist. Was die Verteilung dieses Sterins beim Verfüttern (Vigantol-Merck) anlangt, wodurch man einen Einblick in den Stoffwechsel dieser Substanz gewinnen könnte, so stellte J. H. Page<sup>151)</sup> beim Kaninchen fest, daß in den Nebennieren, im Gehirn und in der Leber Anreicherung stattfindet. Bei diesen Untersuchungen wurde die von O. Rosenheim<sup>152)</sup> angegebene Farbreaktion benutzt,

wonach Ergosterin, in Chloroform gelöst, bei Zugabe einer gesättigten wässrigen Lösung von Trichloressigsäure oder verflüssigtem Chloralhydrat zunächst eine kirschrote Färbung zeigt, die dann rasch in ein klares Blau übergeht. Die Trichloressigsäurereaktion wurde von J. H. Page unter Ersatz des Chloroforms durch Dichloräthylbenzol quantitativ-colorimetrisch ausgearbeitet; 0,025 mg Ergosterin in 1 cm<sup>3</sup> Lösung waren auf diese Weise noch nachweisbar. Mittels dieser für Ergosterin anscheinend spezifischen Reaktion soll auf Grund der verschiedenen Farbnuancen eine Unterscheidung von bestrahltem und nicht bestrahltem Ergosterin möglich sein, womit die Ausarbeitung einer Farbreaktion auf Vitamin D in den Bereich der Möglichkeit gerückt wäre.

Betreffs der chemischen Umsetzungen bei der Photoaktivierung des Ergosterins weiß man durch die Untersuchungen von A. Windaus<sup>153)</sup> und Mitarbeitern, daß dabei mindestens fünf bis sechs verschiedene Stoffe entstehen. Einer davon entfaltet toxische Wirkungen; dieser ist relativ stabil und nach der Zerstörung der antirachitischen Eigenschaften noch nachweisbar. Der eigentlich wirksame Stoff stellt sich als ein Öl von niedrigem Schmelzpunkt dar, das, in Sojaöl gelöst, monatelang unverändert haltbar ist. Beim Erhitzen auf über 150°, durch Überbestrahlung oder durch Oxydation wird das Vitamin D zerstört, bei der Hydrierung geht seine antirachitische Wirksamkeit ebenfalls verloren.

Auch dem zweiten fettlöslichen Vitamin, dem *Vitamin A*, sind in der Berichterstattungszeit zahlreiche Untersuchungen gewidmet worden. Seit der von H. v. Euler und P. Karrer sowie ihren Mitarbeitern beobachteten und sichergestellten Wirksamkeit des Carotins

<sup>147)</sup> Vgl. hierzu auch die zusammenfassende Abhandlung von E. Remy, Zentralbl. ges. Hygiene 19, 529 [1930]; Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 268, 299 [1930].

<sup>148)</sup> Bull. Inst. physico-chem. Res. Tokyo 2, 30 [1929].

<sup>149)</sup> Nature 123, 567 [1929].

<sup>150)</sup> Vgl. hierzu J. H. Page u. W. Menschick, Biochem. Ztschr. 231, 446 [1931].

<sup>151)</sup> Ebenda 220, 421 [1930].

<sup>152)</sup> Biochemical Journ. 23, 47 [1929].

<sup>153)</sup> Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1930, 36. A. Windaus u. E. Auhagen, Ztschr. physiol. Chem. 197, 167 [1931]. — Anmerkung bei der Korrektur: Nach neueren Mitteilungen (A. Windaus, P. Busse u. G. Weidlich, Ztschr. physiol. Chem. 202, 246 [1931]), nach denen die Darstellung des kristallisierten Vitamins D gelungen ist, kommt dem Vitamin D selbst neben der antirachitischen die toxische Wirkung zu.

erstreckt sich die Diskussion vor allem auf die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Vitamin A und Carotin einerseits sowie auf diejenige nach der Zuverlässigkeit der Antimon-Trichlorid-Reaktion nach Carr-Price andererseits. Wenn sich die Meinungen auch noch gegenüberstehen<sup>154)</sup>, so neigt man doch immer mehr der Anschauung zu, daß das Carotin nicht das Vitamin A selbst, sondern eine Vorstufe desselben darstellt. Die Versuche von T. Moore<sup>155)</sup>, nach denen A-vitaminfrei ernährte Ratten in ihrem Leberöl negative, nach Verfütterung von Carotin aber positive Carr-Price-Reaktion geben, nach denen das Leberöl der mit Carotin ernährten Ratten bei anderen avitaminotisch ernährten Tieren Wachstum erzeugt, lassen vermuten, daß das Carotin — es reichen 0,002 bis 0,005 mg pro Tag aus, um bei der Ratte Wachstum hervorzurufen<sup>156)</sup> — in der Leber zum Vitamin A aktiviert wird. Nach H. v. Euler, V. Demole, P. Karrer und O. Walker<sup>157)</sup> geht die Vitamin-A-Wirksamkeit dem Carotingehalt (in den Präparaten des Unverseifbaren aus Spinat, Spitzgras, Brennesseln, Salat, aus Maiskörnern, aus den Blütenblättern der Dotterblume) parallel. Der Wachstumsfaktor muß demnach mindestens eng mit dem Carotin vergesellschaftet sein.

Eine wichtige Rolle spielt bei all diesen Betrachtungen die Reaktion mit Antimontrichlorid-Chloroform nach Carr-Price. Wie aus ihrem positiven Ausfall auch bei den physiologisch unwirksamen Carotinoiden hervorgeht<sup>158)</sup>, ist Proportionalität zwischen Farbtintensität und biologischer Wirkung nicht zu erwarten; trotzdem dürfte dieser Reaktion zum mindesten ein großer Wert als Orientierungsprobe zukommen<sup>159)</sup>. Sie ist nach verschiedener Richtung hin quantitativ-colorimetrisch ausgestaltet worden, so z. B. von B. Bleyer, F. Schlemmer und W. Müller-Parcham<sup>160)</sup> insbesondere für die Zwecke der Wertbestimmung des Lebertranes.

Durch die physiologische Wirksamkeit des Carotins ist das Interesse an den stark ungesättigten Polyenen wach geworden. Mit der Chemie der die drei Gruppen umfassenden Verbindungen, der Polyen-Carbonsäuren (Bixin, Crocetin, Azafrin), der Polyen-Kohlenwasserstoffe (Lycopin, Carotin) und der Xanthophylle (Lutein, Zeaxanthin, Violaxanthin, Fucoxanthin) haben sich insbesondere R. Kuhn sowie P. Karrer beschäftigt. Nach R. Kuhn und Mitarbeitern<sup>161)</sup> ist das Carotin (C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>, mit 11 Lückenbindungen) der Karotte ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, aus dem bisher in reinem Zustande die Komponenten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin isoliert worden sind. Beide Isomere entfalten größenordnungsmäßig bei

Ratten gleiche Wachstumswirkung. Soweit Erfahrungen vorliegen, findet im Organismus dieser Versuchstiere eine wechselseitige Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Carotin nicht statt.

Über das *Vitamin E* liegen neuere Ergebnisse nicht vor. Es kommt nach den Entdeckern Evans und Bishop als Fortpflanzungsvitamin in Betracht; eine besondere praktische Bedeutung dürfte es insofern nicht haben, als es in der Nahrung überall verbreitet ist und eine sehr große Widerstandsfähigkeit besitzt, so daß eine vitamin-E-freie Kost eigentlich undenkbar ist.

Das wasserlösliche *Vitamin B*<sup>162)</sup> umfaßt nach der heutigen Auffassung eine Gruppe von Faktoren, unter denen das hitzelabile Glied B<sub>1</sub> die antineuritische Substanz, das hitzestabile, in saurer Lösung beständigere<sup>163)</sup> Glied B<sub>2</sub> das Antipellagraprinzip darstellt; über einen dritten Bestandteil des Vitamin-B-Komplexes ist Sicheres noch nicht bekannt. Durch diese Feststellung der Uneinheitlichkeit erhalten die Forschungen nach der chemischen Natur des Vitamins B eine ganz andere Richtung. Man hat ferner die Frage nach der Entstehung dieses Vitaminkomplexes gestellt und gefunden, daß gewisse Mikroorganismen<sup>164)</sup> (*Bact. coli*, *Bact. subtilis*, *Bact. vulgatus*, *Bact. mesentericus* usw.) die Fähigkeit zur Bildung in mehr oder minder starkem Maße besitzen. Die B-Avitaminose bringt nicht allein charakteristische Ausfallserscheinungen hervor, sondern äußert sich auch in allgemeinen Resorptionsstörungen<sup>165)</sup>. Auf die Notwendigkeit der Erfassung der gesamten Körperzustände bei der Beurteilung von Insuffizienzerkrankungen hat letzthin E. Abderhalden<sup>166)</sup> eindringlich hingewiesen.

Auf Grund aller bisherigen Beobachtungen nimmt das *Vitamin C*, das *antiskorbutische Prinzip*\*, unter diesen merkwürdigen Stoffen chemisch eine Sonderstellung ein: Hitzeempfindlichkeit, sehr leichte Schädigung durch Sauerstoff, durch verdünntes Alkali, Reduktionswirkungen sind seine hervorstechendsten Eigenschaften. Nach F.-V. von Hahn<sup>167)</sup> ist die Möglichkeit eines gewissen Zusammenhanges zwischen Oberflächenaktivität und Vitamin-C-Wirkung nicht von der Hand zu weisen.

Ausgehend von dem für die biologischen Systeme allgemein und damit für viele Lebensmittel insbesondere charakteristischen Oxydations-Reduktions-Verhalten sind J. Tillmans<sup>168)</sup> und Mitarbeiter durch die auffällig hohen Reduktionspotentiale des Zitronensaftes bei gleichzeitig großem Gehalt an antiskorbutischem Prinzip zu der Vermutung geführt worden, daß der unbekannte reduzierende Stoff mit dem Vitamin C in Beziehung steht bzw. damit identisch ist. Die experimentelle Verfolgung dieser Arbeitshypothese ließ tatsächlich eine ganz überraschend gute Übereinstimmung der Eigenschaften des reduzierenden Stoffes mit Vitamin C erkennen. Der durch Titration mit dem Farbstoff 2,6-Dichlorphenol-Indophenol unter entsprechenden Versuchsbedingungen ermittelte Reduktionswert läuft der physiologischen Wirkung der Präparate am Versuchstier etwa parallel. Die Versuche zur Reindarstellung sind so weit

<sup>162)</sup> Vgl. die zusammenfassende Darstellung: Kruse u. McCollum, *Physiol. Rev.* **9**, 126 [1929].

<sup>163)</sup> H. Chick u. M. H. Roscoe, *Biochemical Journ.* **24**, 105 [1930].

<sup>164)</sup> G. Sunderlin u. C. H. Werkman, *Journ. Bacteriology* **16**, 17 [1928]. M. Schieblich, *Biochem. Ztschr.* **207**, 458 [1929]; **220**, 394 [1930].

<sup>165)</sup> G. Gál, *Biochem. Ztschr.* **225**, 286 [1930].

<sup>166)</sup> Ebenda **234**, 142 [1931]. <sup>167)</sup> Ebenda **222**, 259 [1930].

<sup>168)</sup> *Ztschr. Unters. Lebensmittel* **60**, 34 [1930].

\*) Anm. d. Schriftleitung: Über die neuesten Forschungsergebnisse von O. Rygh wird demnächst hier berichtet werden.

<sup>154)</sup> Vgl. hierzu N. J. Orlow, *Ztschr. Unters. Lebensmittel* **60**, 254 [1930]. J. C. Drummond u. L. C. Backer, *Biochemical Journ.* **23**, 274 [1929]. T. Moore, *Lancet* **1929**, I, 499; *Biochemical Journ.* **23**, 803 [1929]. B. Ahmad u. J. C. Drummond, ebenda **24**, 27 [1930]. H. Steudel u. E. Peiser, *Ztschr. physiol. Chem.* **174**, 191 [1928]. H. Steudel, *Biochem. Ztschr.* **207**, 437 [1929]. C. Zäch, *Mitt. Lebensmittel-unters. Hygiene* **19**, 61 [1928]. Schmidt-Nielsen, *Kon. Norsk. Videnskab.* **2**, Nr. 13 [1929].

<sup>155)</sup> *Biochemical Journ.* **24**, 692 [1930].

<sup>156)</sup> M. Javillier, *Compt. rend. Acad. Sciences* **190**, 665 [1930]. D. L. Collison, E. M. Hume, J. Smedley-Maclean u. H. Henderson-Smith, *Biochemical Journ.* **23**, 634 [1929]. <sup>157)</sup> *Helv. chim. Acta* **13**, 1078 [1930].

<sup>158)</sup> Vgl. hierzu M. Rydbom, *Biochem. Ztschr.* **227**, 482 [1930].

<sup>159)</sup> H. v. Euler, M. Rydbom u. H. Hellström, ebenda **208**, 73 [1929]. H. v. Euler u. M. Rydbom, *Ark. Kemi, Mineral. Geol., Serie B*, **10**, Nr. 10, S. 1 [1930].

<sup>160)</sup> *Apoth.-Ztg.* **46**, 1128 [1931]; *Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **269**, 566 [1931].

<sup>161)</sup> *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **64**, 1349, 1859 [1931].

gediehen, daß 97% der Trockensubstanz des Citronensaftes abgetrennt wurden. Die hinterbleibende Flüssigkeit, die bisher nicht zu einer Kristallabscheidung zu bringen war, enthält als wesentlichen Bestandteil einen sauer reagierenden Stoff (etwa von der Stärke der Essigsäure), an dessen Aufbau vielleicht Stickstoff beteiligt ist. Die naheliegende Annahme einer Identität des reduzierenden Stoffes mit dem Vitamin C wird jedoch durch Arbeiten von Zilva<sup>169)</sup> noch in Frage gestellt.

Die ernährungsphysiologisch, lebensmittelchemisch und -technologisch wichtigen Fragen nach der Verbreitung der Vitamine in unsern Lebensmitteln haben zu mannigfachen Experimentaluntersuchungen Anlaß gegeben. Es sei auf die umfassenden Versuche von A. Scheunert<sup>170)</sup> über den Vitamingehalt der wichtigsten Nahrungsmittel sowie auf jene von F.-V. von Hahn<sup>171)</sup> besonders über das Vitamin C hingewiesen. In gleicher Weise sind von A. Scheunert<sup>172)</sup> und Mitarbeitern sowie von F.-V. von Hahn auch die Fragen nach dem Verhalten der Vitamine bei der Zubereitung der Nahrung bearbeitet und viele über das Ziel hinauschießende Annahmen einer Zerstörung oder Schädigung derselben auf das sachlich begründete Maß zurückgeführt worden. Während bei den haushaltüblichen Operationen des Erhitzens, Bratens und Konservierens das weit verbreitete Vitamin A sowie die Vitamine D und E im allgemeinen nicht entscheidend beeinträchtigt werden, tritt beim Vitamin C eine außerordentlich große Empfindlichkeit gegen Oxydation und Erhitzen hervor, wodurch im Verein mit seiner Wasserlöslichkeit (Entfernen durch Kochwasser!) bei Gemüse bis zu 95% der Wirksamkeit verlorengehen können; Luftabschluß beim Erhitzen kann die Zerstörung einschränken. Gekochte oder dauerpasteurisierte Milch muß als etwa vitamin-C-frei betrachtet werden. Sehr wichtig ist, daß das Vitamin C in der Kartoffel beim Kochen zum guten Teil erhalten bleibt. Auch das Vitamin B hat sich, vor allem in seiner antineuritischen Komponente, als thermolabil erwiesen. Die Schädigungen sind aber, vor allem wenn alkalische Reaktion (Kochen mit Zusatz von Natriumbicarbonat!) und zu hohe Temperatur vermieden werden, nur partiell; die Wasserlöslichkeit des Vitamin-Komplexes B zwingt dazu, die Erhitzungswässer zu verwenden.

### 5. Analytisches und Physikalisch-Chemisches.

B. Bleyer und W. Braun<sup>173)</sup> studierten die für Qualitäts- und Haltbarkeitsbeurteilung der Lebensmittel wichtige Ermittlung des Wassergehaltes. Grundsätzlich sind zu unterscheiden:

#### 1. Physikalisch-chemische Methoden.

- a) Thermische Austreibung des Wassers,
- b) Destillation des Wassers mit hochsiedenden, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten<sup>174)</sup>.

<sup>169)</sup> Biochemical Journ. 21, 354, 689, 1121 [1927]; 22, 779 [1928].

<sup>170)</sup> Der Vitamingehalt der deutschen Nahrungsmittel; Verlag J. Springer, Berlin 1929. Fortschritte der Therapie 6, Heft 5 [1930]. A. Scheunert u. J. Reschke, Über den Vitamin-A-Gehalt von Milkschokolade, Ztschr. Unters. Lebensmittel 61, 337 [1931]. Über den Vitamingehalt von Speisepilzen und Pilzgerichten, Dtsch. med. Wchschr. 57, 349 [1931].

<sup>171)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 59, 4, 18 [1930]; 61, 369, 545 [1931]. Vgl. auch E. Remy u. F. Richter, ebenda 58, 624 [1929].

<sup>172)</sup> Fortschr. d. Therapie 6, Heft 5 [1930]. Hauswirtschaft in Wissenschaft u. Praxis 2, Heft 1 u. 4 [1929].

<sup>173)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 83, 241 [1930].

<sup>174)</sup> Vgl. hierzu besonders F. Friedrichs, Chem.-Ztg. 53, 287 [1929]. J. Pritzker u. R. Jungkunz, Ztschr. Unters. Lebensmittel 57, 520 [1929].

#### 2. Chemische Methoden.

Volumetrische Messung des durch das Wasser aus Calciumcarbid entbundenen Acetylen<sup>175)</sup>.

#### 3. Physikalische Methoden,

beruhend auf der Beziehung zwischen Wassergehalt und Dielektrizitätskonstante einer Substanz<sup>176)</sup>.

Keines der Verfahren ergab allgemein gültige Vorteile vor dem andern, sondern je nach der Art des Untersuchungsmaterials muß die geeignete Methode durch Vorversuche jeweils ausgewählt werden. Von W. Lepper<sup>177)</sup> wird neuerdings darauf hingewiesen, daß die Verwendung von Tetrachloräthan als Übertreibmittel in gewissen Fällen (z. B. bei Zucker) zu falschen Wasserwerten führt, da Zersetzungen eintreten.

Die Erkenntnis von der Wichtigkeit der Acidität (aktuelle Acidität, potentielle Acidität, Pufferungskapazität) in der Lebensmittelchemie, worüber im letzten Bericht referiert worden ist, hat wiederum zu mannigfachen Untersuchungen Anlaß gegeben. In erster Linie besteht hier die Aufgabe, die zwangsweise eingeführten Summenbegriffe der Gesamtsäure, der flüchtigen und der nicht flüchtigen Säure experimentell und theoretisch einer Deutung nach den einzelnen Komponenten entgegenzuführen. Im Verein mit K. Richter wendet P. Hirsch<sup>178)</sup> sein Verfahren der Stufentitration mittels Indikatoren auf die wichtigsten organischen Säuren an (Wein-, Citronen-, Äpfel-, Bernstein-, Milch-, Benzoe-, Essigsäure). Man gelangt dabei zu befriedigenden Ergebnissen bei der Titration einer Säure neben ihrem Salz sowie bei derjenigen von Säurepaaren. Das gleiche Arbeitsprinzip benutzen J. Tillmans und E. Weill<sup>179)</sup> zur Ausarbeitung eines Verfahrens für die Ermittlung der Milchsäure im Wein, das unter Umgehung der nach der amtlichen Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines vorgeschriebenen Veraschung rasch zum Ziele führt. K. Täufel und G. A. Haber<sup>180)</sup> haben die colorimetrisch-titrimetrische Ermittlung von starker in schwacher Säure am speziellen Beispiel der Titration von Mineralsäure in Essig auf Grund theoretischer Überlegungen weiter ausgestaltet und verfeinert. Ferner sei noch erwähnt, daß bei jenen elektrometrischen Messungen der Wasserstoffion-Konzentration, bei denen die Wasserstoffgaselektrode durch kolloide Stoffe vergiftet und damit ein konstantes Potential nicht erreicht wird, nach A. Thiel und G. Schulz<sup>181)</sup> in vielen Fällen ein reibungsloses Arbeiten gewährleistet wird, wenn man die Elektrode mit einer ultrafiltrierenden Hülle aus Collodium überzieht. Diese Möglichkeit dürfte für die lebensmittelchemischen tätigen Analytiker, in deren Tätigkeitsbereich kolloide Systeme mit evtl. Potentialgiften vielfach gegeben sind, wertvoll sein.

Von J. Großfeld und F. Battay<sup>182)</sup> wurden Versuche über Nachweis und Bestimmung der in der Natur weitverbreiteten Buttersäure angestellt<sup>183)</sup>. Ihr Vorkommen in den Lebensmitteln, sei es in solchen normaler, sei es in solchen anormaler Beschaffenheit,

<sup>175)</sup> Neuerdings hat O. Notevarg (Ztschr. analyt. Chem. 80, 21 [1930]) an Stelle von Calciumcarbid die Benutzung von Calciumhydrid (Messung des gebildeten Wasserstoffs) vorgeschlagen.

<sup>176)</sup> Vgl. hierzu E. Berliner u. R. Rüter, Ztschr. analyt. Chem. 78, 375 [1929].

<sup>177)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 59, 79 [1930].

<sup>178)</sup> Ebenda 58, 433 [1929]. <sup>179)</sup> Ebenda 57, 515 [1929].

<sup>180)</sup> Ebenda 62, 335 [1931].

<sup>181)</sup> Ztschr. Elektrochem. 36, 408 [1930].

<sup>182)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 61, 129 [1931]; 62, 99 [1931].

<sup>183)</sup> Vgl. C. Neuberg u. B. Arinstein, Biochem. Ztschr. 117, 269 [1921].

kann ein wertvolles analytisches Symptom sein. Es zeigte sich, daß der qualitative Nachweis am besten durch Geruchsprüfung im Destillat der flüchtigen Säuren ermittelt wird (in Verdünnung von 1:12 500 noch feststellbar). Quantitativ wird die Säure im Destillat der flüchtigen Säuren bestimmt, deren höhere Glieder durch Ausschütteln mit Petroläther entfernt werden, während man die Ameisensäure mit Kaliumpermanganat oxydiert; das zurückbleibende Gemisch von Essig- und Buttersäure wird in die Kaliumsalze überführt und aus deren Kaliumgehalt (über Kaliumperchlorat) die Buttersäuremenge berechnet. Von A. Miermeister<sup>190)</sup> und F. Battay<sup>191)</sup> wird das Verfahren auf Süßweine (Samos) angewendet, um dessen Verfälschung mit Auszügen aus den Früchten (Karoben) des Johannisbrotbaumes zu erkennen; letztere enthalten Isobuttersäure. Die Untersuchung lehrte, daß zweifelsfrei reine Samos- und sonstige griechische Süßweine Isobuttersäure nicht führen, während in einigen Proben, bei denen schon der Geruch auffiel, Mengen bis zu 250 mg/l festgestellt wurden. Mit der quantitativen Ermittlung der Weinsäure im Wein und in andern weinsäurehaltigen Materialien haben sich K. Täufel und B. W. Marloth<sup>192)</sup> befaßt. Durch Diskussion der physikalisch-chemischen Grundlagen wurden zunächst die bei der Fällung als Weinstein möglichen Fehlerquellen erörtert. Hierbei tritt vor allem die außerordentlich starke Abhängigkeit von der Wasserstoffion-Konzentration hervor. Die Einhaltung des für die Weinsteinfällung optimalen Wertes ermöglicht die Ausschaltung der Hauptursache für die Unvollständigkeit der Niederschlagsausscheidung. Die Beobachtungen werden zu einer Analysenvorschrift zusammengefaßt.

Die Größe der Aschenalkalität ist bekanntlich bei der Beurteilung insbesondere von Obsterzeugnissen ein wichtiges analytisches Hilfsmittel. An die Stelle des bei den üblichen Arbeitsmethoden notwendigen Veraschens und Titrierens der Aschelösung versuchen P. Hirsch und K. Richter<sup>193)</sup> die von ersterem<sup>194)</sup> entwickelte Leitfähigkeitsanalyse zu setzen. Es gelingt, unter Ausnutzung der Beziehungen, die zwischen der Alkalität eines Fruchtsaftes z. B. und dem bei Zugabe von Salzsäure erfolgenden „Leitfähigkeitsabfall“ bestehen (Eichkurven!), ohne Veraschen rasch und mit befriedigender Genauigkeit zum Ziele zu kommen (Äpfelsaft, Äpfelwein, Kirschsafte, Heidelbeersaft, Johannisbeersaft, Himbeersirup). In sinngemäßer Umgestaltung wurde dieses Arbeitsverfahren von R. Strohecker<sup>195)</sup> zur Bestimmung der Stickstoffsubstanz der Milch benutzt. Er erhält mit Hilfe des „Leitfähigkeitsabfalls“ Werte, die mit denen nach der umständlicheren Kjeldahl-Methode befriedigend übereinstimmen.

Durch J. Tillmans und seine Mitarbeiter ist die für die chemische Charakterisierung eines biologischen Systems wichtige Größe des Redox-Potentials zur Auswertung bei Lebensmitteln vorgeschlagen worden; hierüber wurde schon im letzten Berichte Näheres ausgeführt. In der Zwischenzeit sind nach dieser Methodik, die sich in der Biochemie zunehmender Bedeutung erfreut, auch lebensmittelchemisch Fortschritte gezeitigt worden. J. Tillmans<sup>196)</sup> ist dadurch zu den im Kapitel über Vitamine angegebenen Untersuchungen über das Vita-

min C geführt worden. Von A. Miermeister<sup>190)</sup> wird das Verfahren, das schon von J. Tillmans und G. Hollatz<sup>191)</sup> bei Frucht- und Citronensäften zur Feststellung von naturreinen oder künstlichen Erzeugnissen herangezogen worden ist, auf Fruchtesenzen angewendet. Das Oxydationsvermögen wird durch den Verbrauch an Chloramin (p-Toluolsulfon-chloramid-Natrium) gemessen. Für natürliche und künstliche Fruchtesenzen ergeben sich dabei so unterschiedliche Werte, daß die Herkunft eines Präparates analytisch erkannt werden kann.

H. Schorstein, G. Jander und O. Pfundt<sup>192)</sup> haben der direkten titrimetrischen Ermittlung des Chlors in Milch nach dem von Th. Svedberg<sup>193)</sup> angegebenen Verfahren der elektrometrischen Titration eine neue Methode an die Seite gestellt, die nach dem Prinzip der visuellen Leitfähigkeitstimation rasch und störungsfrei Ergebnisse befriedigender Genauigkeit liefert. Die gleichen Autoren<sup>194)</sup> konnten durch Leitfähigkeitstimation mit visueller Beobachtung in siedenden Lösungen gewisse Reaktionen quantitativ ausgestalten, die bei gewöhnlicher Temperatur erst nach einer Wartezeit ihren Endzustand erreichen (Fällung von Barium als Sulfat und umgekehrt). Für Sulfationbestimmung in Wässern dürfte dieses Arbeitsverfahren von großem Werte sein.

Die insbesondere von R. Saar<sup>195)</sup> ausgebauten Grundlagen zur Schnellanalyse von Branntwein mit Hilfe von Lichtbrechung und Dichte hat neuerdings A. Beckel<sup>196)</sup> durch Angabe eines einfachen Arbeitsverfahrens ausgestaltet. Darnach kann aus diesen analytischen Daten der Gehalt an Alkohol und an Extrakt ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit gegenüber den bisherigen Verfahren mit großer Zeitersparnis ermittelt werden. N. Ch. Nag und P. Lal<sup>197)</sup> haben eine Methode zur Ermittlung des Alkohols in Flüssigkeiten entwickelt, die darauf beruht, daß der Alkohol aus wässriger Lösung mit Kaliumcarbonat ausgesalzen, volumetrisch gemessen und aus diesem Werte der Gehalt berechnet wird. Dieses von J. Gadammer und E. Neuhoff<sup>198)</sup> auf die Untersuchung von Tinkturen (Alkoholzahl des deutschen Arzneibuches) übertragene Verfahren ist von K. Täufel und H. Düwald<sup>199)</sup> für die Zwecke der Lebensmitteluntersuchung ausgebaut worden.

Auf breiter Grundlage haben neuerdings B. Bleyer, F. Fischler und J. Schwaibold das technologisch, wirtschaftlich, lebensmittelchemisch und hygienisch gleich wichtige Problem der Wechselwirkung zwischen metallischen Werkstoffen und Lebensmitteln bearbeitet. Infolge der zunehmenden Verwendung von metallenen Gefäßen im Lebensmittelgewerbe und im Hause, der Benutzung von Einhillmaterial aus Metall oder Metallegierungen usw. besteht das dringende Bedürfnis, das Verhalten dieser Werkstoffe zu studieren. Bei den im Gange befindlichen Arbeiten hat sich bisher ergeben<sup>200)</sup>, daß das Trinkwasser (Münchener Leitungsnetz), Kaffee und Tee in üblicher Zubereitung die geprüften Metalle (Alu-

<sup>190)</sup> Ebenda 59, 585 [1930]. <sup>191)</sup> Ebenda 57, 489 [1929].

<sup>192)</sup> Ztschr. angew. Chem. 42, 335 [1929].

<sup>193)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 56, 32 [1928].

<sup>194)</sup> Ztschr. angew. Chem. 43, 507 [1930].

<sup>195)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 56, 144 [1928].

<sup>196)</sup> Ebenda 58, 78 [1929].

<sup>197)</sup> Vgl. Ztschr. analyt. Chem. 66, 126 [1929].

<sup>198)</sup> Apoth.-Ztg. 40, 936 [1925].

<sup>199)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 58, 485 [1929]. Vgl. auch K. Täufel u. U. Pankow, Apoth.-Ztg. 43, 240 [1928].

<sup>200)</sup> B. Bleyer u. J. Schwaibold, Biochem. Ztschr. 230, 136 [1931].

<sup>194a)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 61, 161 [1931].

<sup>195a)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 80, 161 [1930].

<sup>196a)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 59, 184 [1930].

<sup>197a)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 68, 160 [1926]. P. Hirsch u. R. Schlags, Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 141, 387 [1929].

<sup>198a)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 61, 69 [1931].

<sup>199a)</sup> Ebenda 60, 34 [1930].

minium, Zink, Nickel, Zinn, Kupfer, Silber, Chromargan, galvanische Überzüge auf Eisen) mehr oder weniger angreifen; die Korrosion ist im allgemeinen bei Eisen, Zink und Zinn bedeutend, bei Silber, Kupfer, Aluminium und Chromargan gering. Biologische Versuche mit Froschlarven ergänzen<sup>201)</sup> die Korrosionsversuche. Bei der Haltung dieser Tiere in Glas- oder Porzellangefäßen verlaufen Wachstum und Entwicklung normal, in kupfernen Gefäßen aber tritt eine außerordentlich starke Einwirkung mit baldigem Tod im Gefolge auf. Zink äußert sich in einer wesentlichen Hemmung von Wachstum und Entwicklung; bei Aluminium, Zinn und Eisen ergeben sich keine besonderen Einflüsse. Wenn auch diese an Kaltblütlern angestellten Versuche in ihren Ergebnissen auf den Menschen nicht unmittelbar übertragen werden dürfen, so geben sie trotzdem wertvolle Anhaltspunkte für die weiteren Forschungen.

J. R. Katz hat seine Untersuchungen<sup>202)</sup> über das Altbackenwerden des Brotes, wofür hauptsächlich Ver-

<sup>201)</sup> J. Schwaibold u. F. Fischler, ebenda 232, 240 [1931]. Vgl. J. Schwaibold, ebenda 218, 355 [1930].

<sup>202)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 95, 1, 104, 136, 147 [1915]; 96, 288, 314 [1915/16].

änderungen im Stärketeil verantwortlich sind, unter Heranziehung der Röntgenspektrographie fortgesetzt<sup>203)</sup>. Beim Backen des Brotes tritt bei Weizen- bzw. Roggenstärke an die Stelle eines typischen Kristallspektrums ein neues Kristall-(Verkleisterungs-)Spektrum. Daraus geht hervor, daß die Backveränderung der Stärke ein erster, die Verkleisterung einleitender Schritt ist.

Das Altbackenwerden beruht nach den spektrographischen Befunden auf einem Retrogradieren der verkleisterten Masse. Zwischen beiden Vorgängen besteht ein heterogenes Gleichgewicht, das sich bei höherer Temperatur (über 60°) im Sinne der Bildung des Verkleisterungsspektrums, bei niedriger Temperatur (unter 60°) in der Richtung des Retrogradationsspektrums verschiebt. Vielleicht ist dieser in die eigenartigen Vorgänge des Altbackenwerdens des Brotes gewonnene Einblick eine wichtige Etappe auf dem Weg zur schließlichen Aufklärung und erstrebenswerten willkürlichen Beeinflussung. [A. 188.]

<sup>203)</sup> Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 150, 37 [1930]. J. R. Katz u. L. M. Rientsma, ebenda 150, 60, 67 [1930]. J. R. Katz u. J. C. Derksen, ebenda 150, 81, 100 [1930]. J. R. Katz u. Th. B. van Itallie, ebenda 150, 90 [1930].

## Zum Entwurf eines Gesetzes über den Verkehr mit Arzneimitteln und Giften (Arzneimittelgesetz).

Von Prof. Dr. A. KLAGES, Berlin.

(Eingeg. 5. Januar 1932.)

Das in Vorbereitung befindliche Arzneimittelgesetz, das nebst Begründung im Reichsgesundheitsblatt<sup>1)</sup> vom 26. August 1931 veröffentlicht ist, hat in der letzten Zeit mannigfache und zum Teil sehr scharfe Kritik<sup>2)</sup> erfahren. Mehrfach wird der Gesetzentwurf vollständig abgelehnt; einzelne Teile des Entwurfs haben auch Zustimmung<sup>3)</sup> gefunden. Es sollen vom Gesamtentwurf nur die Punkte hervorgehoben werden, die für die Chemie und für den Chemiker von besonderem Interesse sind. —

Das neue Arzneimittelgesetz, das 25 Paragraphen enthält, sieht weitgehende Ermächtigungen der Reichsregierung vor, welche mit Zustimmung des Reichsrates besondere Vorschriften zur Durchführung des Gesetzes erlassen kann. Diese Vorschriften beziehen sich auf die Herstellung, Zubereitung, Beschaffenheit, Prüfung von Arzneimitteln und Arzneien — die Herstellung, Gewinnung, Anwendung von Giften — die Einfuhr und Ausfuhr von Arzneimitteln, Zubereitungen und Giften — und schließlich auf die Erteilung der Erlaubnis zur Herstellung von Arzneimitteln, Zubereitungen, und zum Handel

mit Giften an solche Personen, die die erforderliche Sachkenntnis für diese Tätigkeiten nachweisen.

Das sind sehr weitgehende, der Reichsregierung zustehende Machtbefugnisse, und wenn auch in der Begründung ausgeführt wird, es sei nicht beabsichtigt, jede Ermächtigung auszunutzen, und sinngemäß daher nur wirtschaftlich tragbare und für die Gesundheitsfürsorge unentbehrliche Ausführungsbestimmungen in Betracht kommen würden, so muß doch gesagt werden, daß diese in Zukunft zu erlassenden Vorschriften die praktische Auswirkung des Gesetzes ganz außerordentlich zu wandeln vermögen.

Man kann daher sehr wohl die starken Proteste<sup>4)</sup> verstehen, die der Entwurf in den Kreisen der pharmazeutischen und chemisch-technischen Industrie, beim Handel und bei wissenschaftlichen und technischen Berufsverbänden erfahren hat. Sie finden ihren Ausdruck in der Forderung, entweder die Ermächtigungen zu beschränken oder sie von vornherein im Gesetz festzulegen.

Von den einzelnen Paragraphen ist § 1 Nr. 1—7 des Entwurfes, der Begriffsbestimmungen enthält und von „Stoffen“ und „Zubereitungen“ spricht, für den Chemiker von besonderer Bedeutung.

§ 1 Nr. 1—7 lautet:

1. Arzneimittel im Sinne dieses Gesetzes sind Stoffe und ihre Zubereitungen, die dazu bestimmt sind, durch äußere oder innere Anwendung am menschlichen oder tierischen Körper Krankheiten, Leiden oder Körperschäden zu verhüten, zu lindern oder zu beseitigen. Einem Mittel geht die Zugehörigkeit

<sup>4)</sup> Verband der chemisch-pharmazeutischen Großindustrie, Darmstadt; Verband pharmazeutischer Fabriken, Berlin W 10; Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands, Berlin W 10; Zentralverband der chemisch-technischen Industrie, Berlin W 35; Reichsverband der pharmazeutischen und diätetischen Mittel- und Kleinindustrie, Berlin SW 68; Reichsverband deutscher Handelsvertreter für die chemische Industrie, Berlin NW 7; Markenschutzverband, Berlin W 15, der Handelskammern Hamburg, Köln, München, Nürnberg, Stuttgart, Würzburg.

<sup>1)</sup> Zu beziehen durch R. von Deckers Verlag, Berlin W 9, oder durch die Geschäftsstelle des V. d. Ch., Berlin W 35.

<sup>2)</sup> Stadlinger, Chem.-Ztg. 1931, 921, 942. — Neubauer, Chem.-Ztg. 1931, 805. Apoth.-Ztg. 1931, 1401. Pharmaz. Ztg. 1931, Nr. 75. — Rojahn, Ztschr. angew. Chem. 41, 411, 723 [1928]. Chem.-Techn. Ztschr. 1931, 130. — Friedländer, Ztschr. angew. Chem. 43, 372 [1930]. Chem.-Techn. Ztschr. 1931, 130. — Heubner, Klin. Wochschr. 1931, Nr. 41; vgl. Pharmaz. Ztg. 1931, Nr. 82; Apoth.-Ztg. 1931, Nr. 83. Dtsch. Ärzte-Ztg. 1931, Nr. 283. Pharmaz. Ztg. 1931, Nr. 76. Apoth.-Ztg. 1931, Nr. 77. Drogisten-Ztg. 1931, Nr. 77. Drogenhändler 1931, Nr. 80. — E. Sonntag, Entwurf des Arzneimittelgesetzes. Juristisch und wirtschaftlich gewürdigt. Verlag Fr. Vahlen, Berlin 1932.

<sup>3)</sup> Hanauer, Zum Entwurf eines Reichsarzneimittelgesetzes, Dtsch. Ärztebl. 1931, 451. Wolff, Der Entwurf eines Arzneimittelgesetzes, Dtsch. med. Wchschr. 1931, Nr. 50. Rieger, Zum Entwurf eines Reichsarzneimittelgesetzes, Dtsch. Ärztebl. 1931, 448.