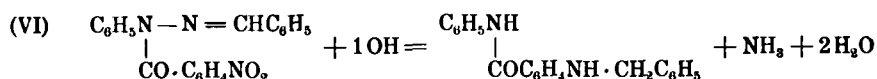
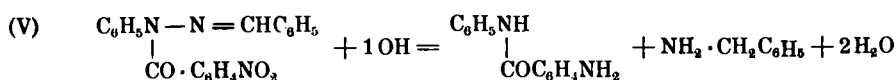


Und schließlich wurde noch als Beispiel eines rein aromatischen Hydrazons das Benzyliden-phenylhydrazin von H. Rein<sup>12)</sup> näher geprüft. Von diesem Hydrazon wurden die drei isomeren p-, m-, o-Nitrobenzoylderivate dargestellt und der Reduktion unterworfen.



Während unter Verwendung von verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub die Reaktion bei der p-Nitrobenzoyl-Verbindung vorwiegend, bei den m- und o-Verbindungen ganz im Sinne der Gleichung V verlief, trat unter Anwendung von Essigsäure statt der Schwefelsäure die Umsetzung zu einem erheblichen Prozentsatz (p- 60%, m- 35%, o- 42%) gemäß der Gleichung VI ein.

Über das Ergebnis der dann weiter angestellten Versuche, durch welche der Verlauf der hier mitgeteilten Reaktionen im einzelnen aufgeklärt wurde, werde ich an anderer Stelle berichten.

## Über Strukturassoziation.

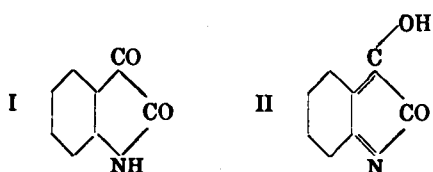
Von GUSTAV HELLER.

Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Unsere Kenntnisse über die Assoziation von Molekülen in Lösungen beruhen auf der Bestimmung des Molekulargewichts durch E. Beckmann, K. Auwers u. a., wobei sich ergeben hat, daß manche Stoffe, namentlich hydroxylhaltige, die Neigung haben, sich zusammenzuschließen. Bevorzugt ist die Bildung von Doppelmolekülen, wie sich bei zahlreichen Phenolen in schmelzendem Naphthalin, Alkoholen der Terpenreihe in Benzol (W. Biltz) usw. zeigt; aber auch organische Säuren weisen in diesem Medium, ebenso in Nitrobenzol und siedendem Benzol Bimolarität auf und einfache Alkohole der Fettreihe vermögen sich zu mindestens 4–5 Mol. zusammenzuschließen, wie beim Methylalkohol nachgewiesen wurde.

Ferner sind namentlich Amide und Anilide durch starke Assoziationsfähigkeit ausgezeichnet, wobei drei und vier Moleküle zusammenzutreten können. Manche Lösungsmittel begünstigen aber den Zusammenschluß nicht, und man hat natürlicherweise das in solchen Medien gefundene Molekulargewicht als das normale betrachtet, wobei Unstimmigkeiten bisher nicht vorgekommen zu sein scheinen.

Vor einigen Jahren<sup>1)</sup> war es mir gelungen, das Isotol darzustellen, welches dem Isatin I seiner Zusammensetzung und seinen Eigen-

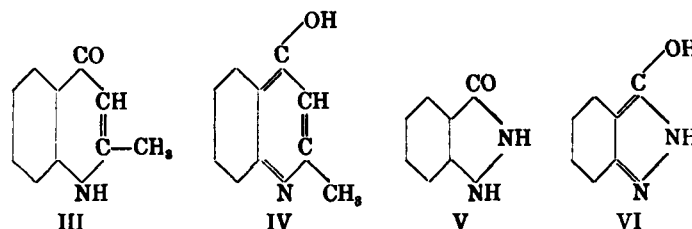


schaften nach isomer ist und für welches die Formel II am besten den Tatsachen entsprach. Die Substanz besitzt aber in schmelzendem Phenol und Veratrol, auch in siedendem Eisessig das dreifache Molekulargewicht. Es wurde infolgedessen zwar auf ein starkes Assoziationsvermögen der Substanz geschlossen, doch schien das kein Hindernis zu sein, die Verbindung als monomolekular anzusehen, da sie einerseits wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht bezüglich der Assoziationsfähigkeit in anderen Lösungsmitteln geprüft werden konnte, so daß Monomolekularität in anderen Medien nicht ausgeschlossen ist, andererseits aber als entscheidender Grund angesehen wurde, daß die Substanz 6° niedriger schmolz als das isomere Isatin, da bisher kein Fall bekannt ist, daß eine trimolekulare Verbindung niedriger schmilzt als man es für das einfache Molekül erwarten sollte.

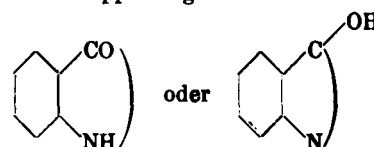
Diese Verhältnisse finden nun eine interessante Beleuchtung durch den Umstand, daß hier nicht das einzige Paar einer neuen Art von Isomerie vorliegt. Es gehört ferner hierher  $\gamma$ -Keto-hydrochinaldin III und  $\gamma$ -Oxychinaldin IV, sowie das neuerdings näher studierte o-Hydra-

Hierbei konnten als Reaktionsprodukte neben Aminobenz-anilid, Benzylamin und Ammoniak auch die drei isomeren Benzylamino-benzanilide nachgewiesen werden (Formel V u. VI):

zinobenzoessäureanhydrid (3 Keto 1,3 dihydroindazol) V von E. Fische und Benzoisopyrazolon (3 Oxyindazol) VI von Thode.



Wie man sieht, haben diese verschiedenen Substanzen das gemeinsame, daß in ihnen die Gruppierung



vorkommt. Diese Tatsache ist deshalb besonders bemerkenswert, weil die erste Anordnung auch im Indigo vorliegt, welcher ebenso wie Isatin bei zahlreichen Reaktionen erhalten wird, also jedenfalls eine bevorzugte Gruppierung ist. Die einzelnen Substanzen stehen demnach im Verhältnis von p-Lactam und p-Lactim zueinander. Nun weiß man aber von den o-Lactamen und Lactimen, daß zwar Derivate beider Formen existieren, daß aber nur eine Substanz in freiem Zustande in der Regel bekannt ist. Auch für die Verbindungen der Parareihe wird man gleiche Beweglichkeit des Wasserstoffatoms anzunehmen haben, wenn man sich die Identität von Benzolazo- $\alpha$ -naphthol und  $\alpha$ -Naphthochinonphenylhydrazon nach Zincke und Bindewald, sowie die Tautomerieerscheinungen der Phthaleine, Nitrosonaphtole, Indophenole, Indamine und ähnlicher Substanzen vor Augen hält. Die Verschiebbarkeit des Wasserstoffatoms ist aber bei diesen Verbindungspaaren nur in geringem Maße vorhanden. Am stärksten ist sie noch bei den Körpern der Chinaldinreihe ausgeprägt, da beide Substanzen in dasselbe  $\gamma$ -Chlorchinaldin mittelst Chlorphosphor übergeführt werden können. Bei den anderen Paaren konnte das Lactam bisher nicht in das Lactim oder umgekehrt verwandelt werden<sup>2)</sup>. (Daß auch hier, wie meist in der organischen Chemie, die Grenzen keine starren sind, geht daraus hervor, daß bei einem vierten Paar — 8-Oxy-2-phenylindazol und sein Isomeres — die Zusammengehörigkeit der Formen eine engere ist. Die beiden Substanzen lassen sich in reinem Zustande darstellen, doch ist die eine Verbindung die beständigere, welche beim Aufbewahren oder häufigen Umkristallisieren der Präparate schließlich allein erhalten wird<sup>3)</sup>. Aus diesem Grunde scheidet die Substanz für die weitere Besprechung aus.)

Die Verhältnisse fanden nun eine Klärung, als auch bei den anderen Substanzen das Molekulargewicht bestimmt wurde, wobei sich zeigte, daß alle drei p-Lactime: Isatol, Oxyindazol und auch das lange bekannte  $\gamma$ -Oxychinaldin trimolekular assoziiert sind. In Kampher nach Rast wurden hierfür scharfe Zahlen erhalten; doch ist ein Unterschied im Zusammenschluß vorhanden. Während Isatol auch in Phenol trimolekular ist, zeigt Oxyindazol darin vorwiegend Bimolekularität, was auch als beginnende Dissoziation aufgefaßt werden kann, Oxychinaldin ist auch in siedendem Aceton trimolar, zeigt aber schon in verdünnteren Kampherschmelzen beginnende Dissoziation und hat in Phenol das einfache Molekulargewicht.

In dieser Tendenz der Moleküle zum dreifachen Zusammenschluß dürfte demnach der Grund dafür liegen, daß die p-Lactime als selbständige Formen beständig sind, und die Tautomerie verlorengegangen ist. Es hat also den Anschein, als ob für diese Fälle eine neue Art von Assoziation vorliegt, durch welche die p-Lactimform als gesonderte

<sup>12)</sup> Herbert Rein, Über die Reduktion der Nitrobenzoylderivate des Benzylidenphenylhydrazins. Dissertation, Berlin 1923.

<sup>1)</sup> B. 49, 2757 [1916].

<sup>2)</sup> Bei der Nitrosierung des Oxyindazols entsteht ein Derivat der isomeren Form.

<sup>3)</sup> B. 55, 2680 [1922].

Verbindung festgehalten wird. Diese Erscheinung kann als Strukturassoziation bezeichnet werden. Gewisse Lösungsmittel vermögen in einzelnen Fällen die polymere Form aufzulösen, ebenso existieren Derivate mit einfachem Molekulargewicht, sie können aber auch in einigen Fällen wieder assoziiert sein.

Man hat nun die Wahl, die hierhergehörigen Substanzen als mono- oder als trimolekular anzusehen. Für das Letztere könnte beim  $\gamma$ -Oxychinaldin der hohe Schmelzpunkt im Gegensatz zu dem niedrig schmelzenden Ketohydrochinaldin verleiten. Aber gerade hier wird man sich schwer entschließen wollen, die bisherige Vorstellung aufzugeben, zumal die Verbindung in Phenol monomolekular i. t. Ebenso wenig kann aber auch das Isatol als trimolekular angesehen werden, da sein Schmelzpunkt es unter die einfachen Substanzen einreicht. 3-Oxyindazol ist seinem Schmelzpunkt nach als monomolekular anzusprechen, den Molekulargewichtsbestimmungen nach hat es größere Tendenz zur Strukturassoziation als Oxychinaldin, aber geringere als Isatol.

Man kann aus diesen Verhältnissen auch schließen, daß in Lösungen der dissoziierten dreifachen Komplexe in der Regel Solvatbildung unter Entstehung von stabilen Molekülen vorliegt, da bei Lockerung des Lösungsmittels eine Isomerisation in die beständigste Form erfolgen sollte, wie das bei dem erwähnten vierten Paare der Fall ist.

## Zur Entwicklung der Honiganalyse.

Von GEORG BORRIES.

Aus dem chemischen Laboratorium des Reichsgesundheitsamts.

Nach Einführung des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 hat sich die chemische Forschung immer mehr mit der Untersuchung der Lebensmittel befaßt. Es galt, bereits bestehende Untersuchungsverfahren zu verfeinern oder andere neu zu finden, um die Bestandteile der einzelnen Lebensmittel zu bestimmen und festzustellen, ob sie normale Beschaffenheit besitzen oder verfälscht oder verdorben sind. An den in dieser Richtung unternommenen Forschungsarbeiten hat E. Beckmann einen wesentlichen Anteil. Unter anderm sind von ihm auf dem Gebiete der Honigchemie wichtige Arbeiten geliefert worden<sup>1)</sup>. Diese Abhandlungen beschäftigen sich mit der Frage, ob die bei manchen Honigproben beobachtete Rechtsdrehung des polarisierten Lichtes auf natürliche Bestandteile oder auf Beimischung von Stärkesirup zurückzuführen ist, ferner mit der Unterscheidung der natürlichen Honigdextrine von den Stärkedextrinen sowie mit dem Nachweis von Melasse in Honig und haben zu weiteren Arbeiten auf diesem Gebiete Anregung gegeben. Bei seinen eingehenden Versuchen war es Beckmann gelungen, ein einfaches und sicheres Verfahren zum Nachweis von Stärkedextrinen zu finden, welches darauf beruht, daß nur die höher molekularen Dextrine des Stärkesirups und Stärkezuckers durch Barytwasser und Methylalkohol gefällt werden, während dagegen in dextrinreichen Naturhonigen bei Zusatz dieser Reagenzien nur sehr geringe Fällungen auftreten. Weitere Untersuchungen über Honigdextrine wurden unter anderm von A. Hilger<sup>2)</sup> ausgeführt, der Vorschriften zur Reindarstellung des Honigdextrins angab. Im Reichsgesundheitsamt hat später H. Barschall<sup>3)</sup> den Unterschied zwischen Honigdextrinen und Stärkedextrinen durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Beckmannschen Gefrierpunktmethode bestätigt. Die aus fünf Honigsorten nach Hilgers Vorschrift isolierten Dextrine zeigten ein kleineres Molekulargewicht als dem Stärkedextrin zukommt, und zwar können mit Wahrscheinlichkeit die Honigdextrine als Trisaccharide angesehen werden.

Wegen der Wichtigkeit, Verfälschungen mit Stärkesirup aufzudecken, wurden Untersuchungen in dieser Richtung im Reichsgesundheitsamt fortgesetzt, wobei J. Fiehe<sup>4)</sup> in der Fällung mit Alkohol und Salzsäure ein Verfahren zum Nachweis von Stärkesirup im Honig (und ebenso in Fruchtsäften) fand, das bei mehr als 100 Auslandshonigen von Fiehe und Stegmüller<sup>5)</sup> neben dem Beckmannschen angewandt wurde und mit diesem in fast allen Fällen übereinstimmende Ergebnisse lieferte.

Während zu der Zeit, als sich Beckmann mit der Untersuchung von Honig beschäftigte, als wesentliches Verfälschungsmittel Stärke-

sirup in Frage kam, und daher damals dessen Nachweis und Bestimmung im Honig in erster Linie wichtig war, ist im Laufe der Jahre immer häufiger an Stelle von Honig künstlicher Invertzucker vertrieben oder jenem beigemischt worden; anderseits hat der künstliche Invertzucker als Kunsthonig besonders in den letzten Kriegsjahren eine immer weitere Verbreitung als Nahrungsmittel gefunden. Um die wichtige Aufgabe, durch die Analyse künstlichen Invertzucker von Honig zu unterscheiden oder ihn in Mischung mit Honig nachzuweisen, haben sich die Nahrungsmittelchemiker lange Zeit vergeblich bemüht. Ein durchgreifender Erfolg war diesen Bestrebungen trotz mancher aussichtsvoller Vorschläge<sup>6)</sup> erst beschieden, seit auf der im Jahre 1908 in Nauheim abgehaltenen Hauptversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker Fiehe<sup>7)</sup> die nach ihm benannte Reaktion zum Nachweis von künstlichen Invertzucker mittels Resorcin-Salzsäure bekanntgab. Die Fiehesche Reaktion, die in der Honiguntersuchung bald allgemeine Anwendung fand, wurde unter anderm auch im Reichsgesundheitsamt durch K. Keiser<sup>8)</sup> nachgeprüft und festgestellt, daß die mit Resorcin und Salzsäure erhaltene Farbenreaktion auf der Gegenwart von Oxymethylfurfural beruht. Dieses bildet sich beim Erhitzen von Rohrzucker (Saccharose) mit Säuren, entsteht also bei der technischen Herstellung des Invertzuckers.

Auch im übrigen sind die Verfahren zur qualitativen und quantitativen Untersuchung des Honigs und seiner Ersatz- oder Fälschungsmittel ständig weitergebildet worden. Dabei ist auch dem Vorkommen von diastatischen Fermenten im Bienenhonig<sup>9)</sup>, die erst beim Erhitzen des Honigs auf 85–90° zerstört werden<sup>10)</sup>, Beachtung geschenkt worden.

Viel Mühe und Arbeit ist auf die Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten nebeneinander verwandt worden, ohne daß dabei schon von einem durchgreifenden Erfolg gesprochen werden könnte. Auf diesem Gebiete haben sich besonders A. Behre<sup>11)</sup> und seine Mitarbeiter verdient gemacht.

Die Aufklärung der bei Kunsthonigen beobachteten Abweichungen zwischen der Summe der Zuckerarten und der gesamten Trockenmasse verdanken wir G. Bruhns<sup>12)</sup>, der das Vorkommen erheblicher Prozentsätze von Kondensationsprodukten — dextrinartigen Stoffen, die durch die Wirkung der Säuren in der Hitze auf die einfachen Zucker entstehen — in zahlreichen Kunsthonigen nachwies. Diese Bestandteile können Rohrzucker vortäuschen, da sie bei der Inversion nach Clerget teilweise aufgespalten werden, was zu mancher irrigen Deutung früherer Analysenergebnisse an Kunsthonig Veranlassung gegeben haben mag. Im Reichsgesundheitsamt wurden die Beobachtungen von Bruhns auch von G. Borries<sup>13)</sup> bestätigt.

Zur Sicherung einer dem jeweiligen Stande der Wissenschaft angepaßten Durchführung der praktischen Honigkontrolle sind im Reichsgesundheitsamt wiederholt die bekannten Untersuchungsverfahren nachgeprüft, soweit erforderlich verbessert und durch neue ergänzt worden<sup>14)</sup>. Dabei wurde auch der scheinbar einfachsten, aber für die Bewertung des Kunsthonigs wichtigen Bestimmung, nämlich der des Wassers oder der Trockenmasse, besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Ihre unmittelbare Ermittlung durch Eindunsten stößt nämlich auf erhebliche Schwierigkeiten. Die von Fiehe und Stegmüller für diesen Zweck angegebene Vorrichtung läßt sich, wie eine demnächst erscheinende Arbeit von

<sup>1)</sup> H. Ley, Ein Beitrag zur Honigfälschungsfrage, Pharmazeut. Ztg. 48, 603 [1903]; ferner R. Lund, Albuminate im Naturhonig und Kunsthonig, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 17, 128 [1909].

<sup>2)</sup> J. Fiehe, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 16, 75 [1908].

<sup>3)</sup> K. Keiser, Beiträge zur Chemie des Honigs mit besonderer Berücksichtigung seiner Unterscheidung von Kunsterzeugnissen, Arbeiten aus d. Reichsgesundheitsamte 30, 637 [1909].

<sup>4)</sup> A. Auzinger, Über Fermente im Honig und den Wert ihres Nachweises für die Honigbeurteilung, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 19, 65 [1910]; desgl. weitere Beiträge zur Kenntnis der Fermentreaktionen des Honigs a. a. O. S. 353.

<sup>5)</sup> J. Fiehe u. Ph. Stegmüller, Arbeiten aus d. Reichsgesundheitsamte 40, 305 [1912].

<sup>6)</sup> A. Behre, Die Bestimmung von Glykose, Fruktose, Saccharose und Dextrin nebeneinander, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 41, 226 [1921]; A. Behre, A. Düring u. H. Ehrecke, Stärkesirup u. -zucker aus Kartoffeln und Mais, a. a. O. 42, 242 [1921].

<sup>7)</sup> G. Bruhns, Über die Untersuchung von Kunst- und Naturhonigen, Rübenfiguren usw., Chem. Ztg. 45, 661, 681, 685, 711 [1921]; desgl. über die Entstehung von Dextrinen bei der Inversion der Saccharose, Ztschr. f. angew. Chemie 35, 9 [1912].

<sup>8)</sup> G. Borries, Arbeiten aus d. Reichsgesundheitsamte 52, 650 [1920].

<sup>9)</sup> Fiehe u. Stegmüller, Nachprüfung einiger wichtiger Verfahren zur Untersuchung des Honigs, Arbeiten aus d. Reichsgesundheitsamte 40, 305 [1912]; Borries, Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Kunsthonig, a. a. O. 52, 650 [1920].

<sup>1)</sup> Vgl. E. Beckmann, Beiträge zur Prüfung des Honigs, Ztschr. f. analyt. Chemie 35, 263 [1896]; zur Kenntnis des sogenannten Honigdextrins Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 4, 1065 [1901].

<sup>2)</sup> A. Hilger, Zur Kenntnis der im rechtsdrehenden Coniferenhonig vorkommenden Dextrine, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 8, 110 [1904].

<sup>3)</sup> H. Barschall, Über das Molekulargewicht des im Coniferenhonig vorkommenden Dextrins, Arbeiten aus d. Reichsgesundheitsamt 28, 405 [1908].

<sup>4)</sup> J. Fiehe, Arbeiten aus d. Reichsgesundheitsamt 32, 218 [1909].

<sup>5)</sup> Arbeiten aus d. Reichsgesundheitsamt 44, 78 [1913].