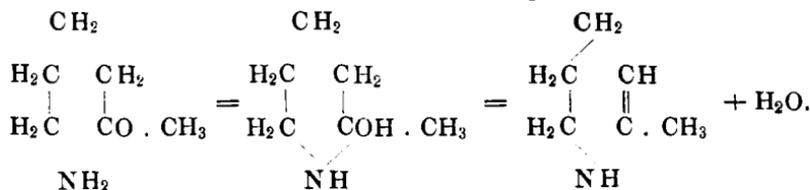


Aufklärung der in beiden Fällen stattfindenden Prozesse und zur vollen Kenntniss der gewonnenen Verbindungen erforderlich sind, möchte ich jedenfalls selbst vollenden und hoffe, dass es durch folgende Zeilen gelinge möge, mir eine ungestörte Fortsetzung meiner Arbeit zu sichern.

Wie schon früher erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Brombutylmethylketon eine piperidinartig riechende Basis. Diese ist nun, wie die weiteren Versuche ergeben haben, nach ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten, sowie nach der Analyse des gut krystallisirenden Platinsalzes ein Tetrahydropicolin. Aus dem jedenfalls zunächst entstandenen Amidoketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, spaltet sich demnach spontan Wasser ab und zwar geschieht dies, soweit die bis jetzt angestellten Versuche Schlüsse gestatten, in folgender Weise:



Es würde sich also das Tetrahydropicolin aus dem Amidobutylmethylketon ganz analog bilden wie das Methylketol aus dem Orthoamidobenzylmethylketon¹⁾.

Wie alkoholisches Ammoniak auf Brombutylmethylketon einwirkt, ebenso verhält es sich zu ω -Brompropylmethylketon, dabei entsteht ein entsprechendes Pyrrolderivat, über welches ich gleichfalls wie über das Tetrahydropicolin seiner Zeit Genaueres mittheilen werde.

München, den 1. November 1886.

591. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber die Entstehung und Zusammensetzung der Huminsubstanzen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 4. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die durch Fäulniss und Verwesung von Pflanzen und Pflanzentheilen entstehenden, in Wasser schwer löslichen, braun oder schwarz gefärbten Producte, die sich neben noch unveränderter Holzfaser im Torf und in der Braunkohle sowie mit verwitterten und angeschwemm-

¹⁾ Vergl. v. Baeyer und Jackson, Diese Berichte XIII, 187 und XIV, 879.

ten Gesteinsarten zusammen in der pflanzentragenden Schicht der Erdoberfläche finden, fasste man ursprünglich mit dem Namen »Huminstoffen« zusammen. Hiermit wurde später ein Körper identificirt, der von Vauquelin und Klaproth in einer braunen Ausschwitzung aus dem Stamme einer Ulme gefunden und als Ulmin bezeichnet worden war. Weiterhin rechnete Bracannot zu dieser Körperklasse diejenigen braunen Substanzen, welche sich aus dem Russ mit Kalilauge extrahiren lassen und die bei der Zersetzung des Holzes durch Alkalien oder concentrirte Schwefelsäure gewonnen werden. Schliesslich wurde jede braunschwarze amorphe Masse, die chemisch nicht genauer definirbar war, ohne Rücksicht auf ihre Entstehungsweise und Zusammensetzung als Huminstoff angesprochen. Von diesen Stoffen stehen aber offenbar nur diejenigen zu einander in näherer Beziehung, welche aus Kohlehydraten durch ein und dieselbe Reaction hervorgegangen sind.

Bei den Fäulniss- und Verwesungserscheinungen spielt nach unseren heutigen Erfahrungen die Abspaltung von Wasser aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen eine ebenso grosse Rolle wie der Oxydations- und Reductionsprocess¹⁾, und es dürfte daher nicht zu gewagt erscheinen, wenn man die durch Vermoderung von Holz und Blättern entstehenden Huminstoffe grösstentheils auf eine Dehydratation und Condensation des Cellulosemoleküls zurückführt. Nachdem wir aber auch wissen, dass selbst sehr verdünnte Säuren und Alkalien ebenfalls eine Elimination von Wasser bewirken können, so führt uns obige Annahme weiterhin dazu, die Fäulnisshuminstoffe der Cellulose mit jener zu vergleichen und vielleicht sogar zu identificiren, die aus Cellulose, Dextrose u. s. w. beim Kochen mit Säuren oder Alkalien resultirt. Das Studium der aus Kohlehydraten leicht darstellbaren Huminstoffe eröffnet uns demnach die Aussicht, unsere Kenntnisse über die Natur der in der Ackerkrume und im Waldboden vorkommenden Zersetzungsproducte der Cellulose zu erweitern.

Die braune flockige Masse, welche beim Kochen einer stark angesäuerten Rohrzuckerlösung entsteht, ist zuerst im Jahre 1836 von Boullay und Malagutti und einige Jahre später von Stein und Mulder näher untersucht worden²⁾.

Boullay bezeichnete sie als Huminsäure und fand bei der Analyse, dass sie 56.5 pCt. C und 4.81 pCt. H enthält.

Malagutti erklärt diese braune Substanz für ein Gemenge zweier verschiedener isomerer Körper von der Formel $C_6H_6O_3$.

¹⁾ Baeyer, diese Berichte III, 63.

²⁾ Gmelin, Handbuch der org. Chemie IV, 1885.

Neben der Ulminsäure findet sich nach ihm noch ein nicht saurer Körper — das Ulmin — in welchen die Ulminsäure durch längeres Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren umgewandelt wird.

Nach Mulder's Angaben zerfällt der Rohrzucker, wie auch Cellulose, Stärke u. s. w. durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure und Schwefelsäure unter Wasserabspaltung einerseits in Glucinsäure andererseits in Ameisensäure und Huminsubstanz. Diese betrachtet er als ein Gemenge von braungefärbten Ulminkörpern und schwarzen Huminstoffen. Von ersteren ist das Ulmin, von letzteren das Humin in verdünnter Kalilauge unlöslich, während die Huminsäure und die Ulminsäure sich darin lösen. Bei genügendem Zutritt von Sauerstoff werden die Ulminkörper in Huminsubstanzen umgewandelt, und durch Kochen mit starken Säuren geht schliesslich die Huminsäure in Humin über. Mulder stellt folgende Formeln auf:

Berechnet			
		C	H
1. Humin . .	$C_{40}H_{30}O_{15}$	64.00	4.00 pCt.
2. Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}$	69.55	3.46 »
3. Ulmin . .	$C_{40}H_{32}O_{14}$	65.22	4.35 »
4. Ulminsäure.	$C_{40}H_{28}O_{12}$	68.57	4.00 »

Stein und später Kraut haben dagegen aus Mulder's analytischen Daten Formeln berechnet, die sich vom Zucker durch Wasserabspaltung herleiten lassen. So ist nach Kraut:

Berechnet			
		C	H
Humin . .	$C_{24}H_{18}O_9$	64.00	4.00 pCt.
Ulmin . .	$C_{24}H_{16}O_8$	66.56	3.71 »
Huminsäure	$C_{24}H_{14}O_7$	69.71	3.37 »

Mulder's Angaben wurden zwar vielfach angezweifelt, fanden aber doch über 40 Jahre lang keine thatsächliche Berichtigung.

Erst Tollens hat 1875 das Studium der Zersetzung des Zuckers durch Säuren wieder aufgenommen und sich dabei das Verdienst erworben, zuerst auf den Zerfall der Zuckerarten in Ameisensäure und Lävulinsäure hingewiesen zu haben. Ueber die Genesis und die Zusammensetzung der Huminsubstanzen sind dann einige Jahre später Versuche angestellt worden von Fausto Sestini, die in Nobbe's landwirthschaftlichen Versuchsstationen Bd. 26, 27 und 28 eingehend beschrieben sind. Die hierbei erzielten Resultate lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

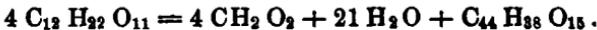
1. Die durch verdünnte Schwefelsäure aus Rohrzucker dargestellten Huminsubstanzen, welche insgesamt als »Sacculus« bezeichnet werden, bestehen aus einem Gemenge von dem in Kalilauge unlöslichen Sacculmin, der in kalter Kalilauge löslichen Sacculminsäure und der in heisser Kalilauge löslichen Sacculmigen Säure.

2. Das Sacculmin entsteht direct aus Rohrzucker, die Sacculminsäure dagegen stammt von der Einwirkung der Schwefelsäure auf die durch Inversion herrührende Dextrose.

3. Bei Umwandlung des Zuckers in Ulminstoffe entwickelt sich eine bedeutende Menge flüchtiger Säuren, vor Allem von Ameisensäure oder vielleicht irgend einer Substanz, welche bei Berührung mit Luft rasch in Ameisensäure sich umwandelt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Ulminsubstanzen weit entfernt Producte lediglich der Entwässerung der Kohlenhydrate zu sein, im Wege der gleichzeitigen Elimination des Wassers und der flüchtigen Kohlenstoffverbindungen, vorzüglich mancher Formylderivate hervorgehen.

4. Die Formeln, welche Mulder den Ulminproducten beilegte, die er bei 165° trocknete, bevor er sie der Verbrennung unterwarf, sind nicht zulässig, weil diese Körper bei der Erhitzung über 100° beträchtliche Mengen flüchtiger Substanzen, hauptsächlich Ameisensäure, einbüßen. Der Sacculminsäure ist die Formel $C_{44}H_{40}O_{16}$ zuzuschreiben, für Sacculmin dagegen ist die Formel $C_{44}H_{38}O_{15}$ die wahrscheinlichste.

5. Die Entstehung des Sacculmins kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Wenn auch durch Sestini eine Reihe interessanter Thatsachen zu Tage gefördert worden sind, so wird man sich doch mit seinen allgemeinen Schlussfolgerungen nicht ganz einverstanden erklären können. Vor Allem steht die Behauptung, das Sacculmin stamme direct aus dem Rohrzucker, im Widerspruch zu der wohlbegründeten und allgemeinen Annahme, dass der erste Angriff der Säuren auf Rohrzucker dessen Inversion bewirkt.

Unsere Versuche¹⁾ deuten darauf hin, dass durch verdünnte Schwefelsäure erst die Componenten des Rohrzuckers zersetzt werden, wobei die Lävulose rascher und vollständiger zerfällt und mehr Huminsubstanzen liefert als die Dextrose.

Während die Lävulose hauptsächlich Ulmin liefert, giebt die Dextrose fast ausschliesslich in Kalilauge lösliche Ulminsäure. Wendet man dagegen 8—10 procentige Salzsäure oder eine concentrirtere Schwefelsäure an, so nimmt die Löslichkeit der aus Dextrose gewonnenen Huminsubstanz in Kalilauge ab, und ganz concentrirte Säuren erzeugen Humin, das in kalter Kalilauge so gut wie unlöslich ist.

Nicht zutreffend ist ferner Sestini's Anschauung über die Entstehung der Ameisensäure. Aus unseren sämtlichen Beobachtungen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 489, 2905 und XIX, 2569.

ist ersichtlich, dass die Quantität der erhaltenen Ameisensäure in keiner Beziehung zu der der Huminsubstanzen steht; dagegen sind die Gewichtsverhältnisse zwischen Ameisensäure und Acetopropionsäure fast durchaus dieselben und nahezu entsprechend der Gleichung:



Durch die Arbeiten von Tollens über Lävulinsäurebildung und die im Anschluss hieran von uns ausgeführten quantitativen Ermittlungen der Zersetzungsproducte verschiedener Zuckerarten ist kaum eine andere Ansicht möglich als die, dass bei den Kohlehydraten durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zwei nebeneinander verlaufende Reactionen verursacht werden; bei der einen entsteht Wasser, Ameisensäure und Acetopropionsäure, bei der anderen unter Elimination von Wasser Huminsubstanz. Ob bei der Vermoderung der Cellulose ebenfalls beide Prozesse eintreten, ist bisher noch nicht eruirt worden; einigermaassen dafür zu sprechen scheint der Nachweis von Ameisensäure in dem Torf, der Mooreerde und dem Waldhumus.

Die Aufstellung einer bestimmten Formel für die Huminsubstanzen ist, so lange nicht deren einheitliche Natur nachgewiesen werden kann, nur von untergeordneter Bedeutung.

Sestini hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Huminsubstanzen, wenn sie über 110° erhitzt werden, Dämpfe abgeben, die sauer reagiren und Silberlösung reduciren. Ein Versuch in dieser Richtung gab uns folgendes Resultat: 5.2 g aus Rohrzucker und Schwefelsäure stammender, gut ausgewaschener und im Exsiccator getrockneter Huminsubstanzen verloren

1.	nach einständigem Erhitzen auf 100°	0.20 g
2.	» achtständigem » » 100° — 140°	0.20 g
3.	» » » » 140° — 160°	0.10 g
4.	» zwanzigständigem » » 160° — 180°	0.15 g.

Die Dämpfe wurden in einem U-förmigen Rohre verdichtet, reagirten tatsächlich sauer und reducirten Silberlösung. — Die im Folgenden angegebenen Analysen beziehen sich auf Huminsubstanzen, die zwischen 110 und 120° bis zu constantem Gewicht getrocknet waren. Da zur Feststellung der procentischen Zusammensetzung der Huminsubstanzen bisher fast ausschliesslich die aus Rohrzucker stammenden analysirt wurden, so ermittelten wir den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt von solchen, die aus anderen Zuckerarten unter verschiedenen Bedingungen entstanden waren.

Ueber die Ausbeuten an Huminsubstanzen haben wir schon in den vorhergegangenen Abhandlungen berichtet. Wir wollen dieselben der besseren Uebersichtlichkeit halber hier nochmals zusammenstellen und andere neugefundene Resultate einreihen.

A. Zersetzung der Zuckerarten durch Schwefelsäure.

	Zucker	Verdünnte Säure	Gehalt an H_2SO_4	Ausbeute an Huminsubstanz	Zusammensetzung der Huminsubstanz	
	Gramm	Cubikcentimeter	Gramm	Gramm	Kohlenstoff pCt.	Wasserstoff pCt.
1. Rohrzucker . .	20.0	50	3.57	2.6	63.5	4.2
2. Galactose . . .	10.5	25	1.80	0.17	—	—
3. Lävulose . . .	10.5	25	1.80	2.6	63.3	4.1
»	10.5	20	1.7	2.9	63.3	4.6
4. Dextrose . .	10.5	50	3.5	0.13	—	—
»	10.5	25	1.75	0.20	62.3	4.4
»	10.5	25	8.6	0.95	—	—
»	10.5	25	11.8	2.40	63.7	4.6
»	10.5	25	15.2	3.00	—	—
»	10.5	25	23.2	3.20	65.17	4.5

B. Zersetzung der Zuckerarten durch Salzsäure.

	Zucker	Verdünnte Salzsäure	Gehalt an H Cl	Ausbeute an Huminsubstanz	Zusammensetzung der Huminsubstanz	
	Gramm	Cubikcentimeter	Gramm	Gramm	Kohlenstoff pCt.	Wasserstoff pCt.
1. Rohrzucker . .	20	60	4.49	3.65	65.5	4.5
»	20	50	5.11	3.80	—	—
»	20	50	9.40	5.40	—	—
2. Milchzucker .	21	50	4.90	3.70	—	—
»	21	50	4.87	3.94	—	—
3. Maltose	10.5	50	4.87	1.35	65.2	4.5
»	10.5	50	4.87	1.33	65.2	4.2
4. Arabinose . .	10.5	50	4.85	3.94	65.6	4.1
»	10.5	50	4.85	4.30	65.8	4.0
5. Lävulose . . .	10.5	50	4.87	2.05	64.1	4.4
»	10.5	50	4.34	2.00	63.7	4.3
6. Galactose . . .	10.5	50	4.87	1.60	63.2	3.7
»	10.5	50	4.84	1.77	63.8	4.2
7. Dextrose . . .	10.5	50	4.78	1.00	64.6	4.2
»	10.5	150	15.0	0.93	65.1	4.6
»	10.5	50	9.6	1.70	—	—
»	10.5	50	17.0	4.15	66.4	4.1
»	10.5	50	22.0	4.50	66.5	4.0

Das Gesamtergebniss unserer Versuche lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen.

1. Die bei der Zersetzung verschiedener Zuckerarten durch verdünnte Säuren erhaltene Quantität von Huminsubstanzen steht in keinem directen Zusammenhang mit der Ausbeute an Lävulinsäure und Ameisensäure.

2. Zuckerarten von der allgemeinen Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ werden beim Kochen mit Säuren zunächst in ihre Componenten zerlegt und aus diesen erst bildet sich unter Elimination von Wasser einerseits Ameisensäure und Acetopropionsäure, anderseits Huminsubstanz.

3. Durch Kochen mit 7—10procentiger Salzsäure erhält man aus den verschiedenen Zuckerarten mit Ausnahme der Lävulose mehr Huminsubstanzen als durch Kochen mit 7—10procentiger Schwefelsäure.

4. Je concentrirtere Säuren zur Zersetzung der Zuckerarten angewendet werden, um so grösser ist die Ausbeute an Huminsubstanzen.

5. Die Lävulose giebt beim Kochen mit verdünnten Säuren mehr Huminsubstanzen als die Dextrose.

6. Die procentische Zusammensetzung der verschiedenen Huminsubstanzen schwankt zwischen 62.3 pCt. bis 66.5 pCt. Kohlenstoff und 3.7 pCt. bis 4.6 pCt. Wasserstoff. Concentrirte Säuren erzeugen Huminsubstanzen mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt.

592. Edmund Jensch: Ueber die chemische Zusammensetzung einiger keramischer Alterthümer der Provinz Brandenburg.

(Eingegangen am 5. November.)

In der Provinz Brandenburg ist ganz besonders der Kreis Guben ausgezeichnet durch seinen Reichthum an vorgeschichtlichen Funden; da die Literatur jedoch meines Wissens bisher nur wenige Analysen über diese Alterthümer aufweist, so glaubt der Verfasser im Interesse Vieler zu handeln, wenn er die Ergebnisse von Arbeiten veröffentlicht, welche er auf Wunsch eines befreundeten Herrn auf diesem Gebiete ausgeführt hat. Zur Untersuchung gelangten fast ausschliesslich Bruchstücke germanischer Urnen von nachstehenden heidnischen Begräbnissplätzen (die angeführten Zahlen entsprechen hierbei der nachfolgenden Analysennummer), nämlich von