

und schliesslich Entwässerung mit trockenem kohlen saurem Kalium eine kleine Quantität starker Alkohol abgeschieden, welcher einen fuseligen Geruch besass und mit Anilinacetatpapier die für Furfurol charakteristische Rothfärbung, welche früher als Reaction auf Fuselöl angesehen wurde, zeigte.

Die von uns erhaltenen Ausbeuten an Alkohol stimmen gut mit denen der früheren Autoren überein, welche aus 1000 kg trockenem Torf 62—63 L Alkohol oder 4.92—5 pCt. Alkohol gewonnen haben, denn wir erhielten, wie angegeben, aus den beiden oberen Schichten des Moores 5.46 und 6.79 pCt. Alkohol auf aschefreie Trockensubstanz berechnet, und dies beträgt auf gewöhnlichen lufttrocknen Torf mit wenigstens 20 pCt. Wasser oder Verunreinigungen umgerechnet 4.37 und 5.43 pCt.

Ob die Spiritusfabrication aus Torf im Grossen ausführbar ist, ob nicht das Volum der Massen und die Kosten der Aufschliessung zu gross sind, und ob das Verfahren ökonomisch brauchbare Resultate liefert, wollen wir hier nicht erörtern.

459. H. v. Feilitzen und B. Tollens: Ueber angebliche Huminbildung aus Zucker durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 25. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

In einer Arbeit von Benni »Ueber die Entstehung des Humus¹⁾« hat dieser Autor, von der Annahme ausgehend, dass die Humification ein Oxydationsprocess sei, versucht, durch Einwirken oxydirender Mittel Zucker in Humus zu verwandeln.

Die Oxydation beschreibt er folgendermaassen:

»Wird eine mässig concentrirte Zuckerlösung mit einer verdünnten, neutralen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so wird das Permanganat entfärbt und der Zucker färbt sich. Nach genügendem Zusatz des Oxydationsmittels gerinnt die jetzt braune Flüssigkeit. Wird die steife Masse umgerührt, so fallen dunkelbraune Flocken zu Boden, und die darüber stehende Flüssigkeit bleibt vollständig klar. Nach dem Abfiltriren und Trocknen der Masse erhält sie ein schwarzes, körniges Aussehen und zeigt, wie durch Zahlen dargethan werden soll, denselben Procentgehalt an Kohlenstoff, Sauerstoff und

¹⁾ Dissertation, Giessen 1896. Zeitschr. f. Naturwissenschaften, Band 69.

Wasserstoff wie das von Hoppe-Seyler u. A. aus Zucker durch Kochen mit Säuren dargestellte Humin.«

Der Verfasser hat auch Huminsäure in ähnlicher Weise dargestellt, aber dabei eine schwach alkalische Permanganatlösung benutzt und, als die Flüssigkeit dunkelbraun wurde, etwas Salzsäure zugesetzt, um die Huminsäure zu fällen. Er legt aber ein besonderes Gewicht darauf, dass nicht zu viel Salzsäure zugesetzt wird, weil »ein Ueberschuss an Salzsäure die Rückbildung der frisch gefällten Huminsäure in Zucker bewirkt«. (!?)

Es wird gesagt, dass die von der Huminsäure erhaltenen Zahlen mit denen des Humin übereinstimmen, und dass Humin und Huminsäure 64.41 pCt. C und 3.78 pCt. H enthielten, doch fällt das Fehlen bestimmter analytischer Beläge auf. Ferner fällt auf, dass gar nicht angegeben ist, was aus dem Permanganat wird, denn man sollte doch denken, dass sich braune Manganoxyde bei der obigen Reaction ausscheiden müssen, wie dies bekanntlich bei den Oxydationen mit neutralem oder alkalischem Permanganat¹⁾ allgemein stattfindet.

Demzufolge erschien die Annahme Benni's, die betreffenden Niederschläge seien lediglich Huminsubstanz gewesen, wenig glaublich.

Doch war es, um die Sache völlig aufzuklären, erforderlich den Versuch Benni's zu wiederholen, und dies haben wir bei Gelegenheit der obigen Arbeiten mit Torf ausgeführt.

Wir folgten den Angaben Benni's, indem wir 20 g Rohrzucker in 100 ccm Wasser lösten, bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 50 g Kaliumpermanganat in 2000 ccm Wasser zusetzten und die durchgeschüttelte Mischung bis zum nächsten Tage sich selbst überliessen. Es hatte sich dann ein brauner flockiger Niederschlag gebildet, während die darüberstehende Flüssigkeit ganz farblos war.

Die Masse wurde abgepresst.

Das Filtrat enthielt, ausser noch unverändertem Rohrzucker, auch Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Der Niederschlag wurde erst mit Wasser durch Decantiren ausgewaschen, dann, als die Flüssigkeit etwas bräunlich blieb, einige Male mit Alkohol angerührt, decantirt und in kleinen Portionen abfiltrirt, auf dem Filter mit Alkohol und Aether gewaschen, wieder in Alkohol aufgeschlämmt, zum zweiten Male abfiltrirt und gewaschen, auf porösen Thontellern und schliesslich im Trockenschranke bei 105° 4 Stunden getrocknet.

¹⁾ Einige literarische Nachweise über diese Reaction findet man in der Dissertation.

Die so erhaltene schwarzbraune Substanz löste sich in conc. Salzsäure unter Chlorentwicklung, ferner in verdünnter Schwefelsäure nach Zusatz von Oxalsäure oder schwefliger Säure, zu einer fast farblosen, klaren Flüssigkeit, und Huminsubstanz oder dergl. schied sich nicht im Geringsten ab.

Als ein Pröbchen auf Platindraht in die nichtleuchtende Flamme gehalten wurde, zeigte sich eine schöne Kalium-Reaction, doch war beim Legen des Productes auf feuchtes Lackmuspapier keine alkalische Reaction zu bemerken.

Die Analysen des auf obige Weise sorgfältig gereinigten Niederschlages zeigten folgende Zahlen:

Mn ₃ O ₄	80.64	80.40 pCt. ¹⁾
K ₂ O	9.37	9.60 »
C	0.67	0.53 »
H	0.93	0.94 »

Oder:

Mn	57.96 pCt.	Mn ₂ O ₃	83.34 pCt.
K	7.87 »	entsprechend K ₂ O	9.48 »
C	0.60 »	etwa C	0.60 »
H	0.93 »	H ₂ O	8.37 »
Rest (O)	32.64 »		100.79 pCt.

oder einer ähnlichen Gruppierung.

Aus diesen Analysen ergibt sich mit voller Bestimmtheit, dass der Niederschlag zum allergrössten Theil aus Manganoxiden und Kali besteht, denn der Gehalt von 0.5—0.7 pCt. Kohlenstoff ist ganz verschwindend. Der Gehalt von 0.93 pCt. Wasserstoff mag von etwas Hydratwasser oder hygroskopischem Wasser herrühren, oder aber z. Th. mit dem obigen Kohlenstoff als Kohlenhydrat oder auch als basisch organisch-saures Salz (Oxalat oder dergl.) vorhanden sein.

Wenn der Niederschlag weniger sorgfältig ausgewaschen und dann getrocknet wird, hält er etwas mehr Kohlenstoff. So gab eine Probe, die direct nach dem Abpressen nur auf dem Filter mit etwas Wasser gewaschen war, in 0.9526 g Substanz 0.2974 g CO₂ und nach einmaligem Decantiren mit Wasser und Alkohol in 0.6168 g Substanz 0.0372 g CO₂, folglich enthielten die Substanzen:

Abgepresst und nur mit Wasser gewaschen . . .	8.51 pCt. C
Noch einmal mit Wasser und Alkohol decantirt . . .	1.64 » »
Das reinste Product	0.60 » »

¹⁾ Ueber die Ausführung der Analysen lese man die Dissertation nach.

Aus unserer Untersuchung geht deutlich hervor, dass der durch Oxydation von Zucker mit Kaliumpermanganat erhaltene braune Niederschlag mit Huminsubstanz nichts zu thun hat, und dass die Angabe, dass Huminsubstanz aus Zucker und Kaliumpermanganat entstehe, mit voller Entschiedenheit zurückgewiesen werden muss.

460. Heinrich Brunner und Heinrich Leins: Ueber einige Derivate des Theobromins und die Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von
Hrn. W. Marckwald.)

Gelegentlich der von Brunner¹⁾ zuerst veröffentlichten, später auch von E. Kunze²⁾ mitgetheilten Methode der quantitativen Bestimmung und Trennung des Caffeïns und Theobromins mittelst Silbernitrat stellten wir noch einige Derivate des Theobromins dar, die, wenn auch nicht wesentlich Neues bietend, doch wohl hier angeführt werden mögen.

Wir stellten zunächst nach der von Strecker zuerst angewandten, später von Philips³⁾ zur Bereitung von Aethyltheobromin benutzten Methode einige Homologe des Theobromins⁴⁾ dar, indem wir scharf getrocknetes Theobrominsilber mit den betreffenden Alkyljodiden 24 Stunden lang im Druckrohr auf 100° erhitzten; der Inhalt wurde dann mit Alkohol behandelt, filtrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation gestellt. Die so erhaltenen Homologen des Theobromins bildeten, wie dieses, körnig-krystallinische Pulver, wenig löslich in kaltem Alkohol und kaltem Wasser, etwas löslich in Chloroform und Aether, leichter löslich in heissem Alkohol und kochendem Wasser. Mit Chlorwasser und Ammoniak geben alle die Theobromin- und Caffeïn-Reaction; ihre Schmelzpunkte lagen über 270°. Auf Zusatz von Silbernitrat zu ihren wässrigen Lösungen entstanden flockige Niederschläge, die sich in Ammoniak lösten; wurde diese Lösung erhitzt, so schied sich keine Silberverbindung ab.

¹⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm., 10, März 1893.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, 346.

³⁾ Diese Berichte 9, 1308.

⁴⁾ Heinrich Leins, Inaugural-Dissertation, 1894.