

Über das Verhalten des Humins zu Bromlauge.

Von

Dr. Artur Kanschegg, Assistent am Institute.

(Aus dem pharmakologischen Institute der Universität Innsbruck.

Vorstand: Prof. Dr. J. Nevinny.)

(Der Redaktion zugegangen am 12. Oktober 1910.)

Läßt man Säuren oder Alkalien bei höherer Temperatur auf Kohlenhydrate einwirken, so färbt sich bekanntlich das Reaktionsgemisch braun, welche Erscheinung durch die Entstehung von sogenannten Huminsubstanzen erklärt wird. Unter diesem Namen fassen wir heute eine ganze Reihe ihrer Konstitution nach noch völlig unbekannte Verbindungen zusammen, welche sowohl bei der Fäulnis und langsamen Verwesung vieler organischer Körper entstehen, aber auch aus Eiweißkörpern durch Einwirkung von Säuren und Alkalien erhalten werden können. Inwieweit aber alle diese Körper untereinander chemisch gleichartig sind, kann vermöge ihrer unbekanntenen Konstitution nicht gesagt werden.

Der Gedanke, ob durch kräftige Oxydation derartiger Verbindungen es nicht möglich wäre, zu bekannten Körpern und dadurch zu näherer Kenntnis der chemischen Natur der Huminsubstanzen zu gelangen, veranlaßten mich, Versuche in dieser Richtung anzustellen, über deren vorläufige Ergebnisse ich nunmehr berichten möchte.

Zur Verwendung in diesen Versuchen gelangten Huminsubstanzen, die ich aus Kohlenhydraten durch Behandlung mit Salzsäure erhielt.

Ich stellte mir sowohl von Humin als auch von Huminsäure größere Mengen dar, wobei ich bemerken möchte, daß die Ausbeute an reiner Substanz durch die wiederholt notwendigen Fällungen eine ziemlich geringe wird.

Der nach mehrmaligem Abdampfen der Salzsäure aus dem Reaktionsprodukte, das ich durch 12stündiges Erhitzen von 250 g Traubenzucker mit 1 l 24%iger Salzsäure erhielt, resultierende Rückstand bildete eine schwarzbraune bröckelige Masse, die in verdünnter Kalilauge nicht vollständig löslich war. Aus der abfiltrierten tiefdunkelbraunen Lösung fällte verdünnte Salzsäure einen braunen flockigen Niederschlag. Dieser bildet die Huminsäure; der in KOH unlösliche Anteil, das Humin. Beide Anteile wurden nun getrennt verarbeitet.

Die Huminsäure wurde abermals in KOH gelöst und wieder mit HCl gefällt.

Bei längerem Auswaschen zeigt das Filtrat eine nach und nach immer dunkler werdende Färbung, die auf Zusatz von Säure unter Ausscheidung brauner Flocken verschwindet.

Unterwirft man das wässerige stark dunkelbraun gefärbte Filtrat der Dialyse, so diffundiert nur reichlich Wasser zur Lösung. Die Huminsäure bildet somit mit reinem Wasser eine kolloidale Lösung. Am Wasserbade eingedampft, hinterläßt diese einen schwarzen, käsigen Rückstand, der sowohl in Wasser als auch Alkohol vollständig löslich ist, wobei ich eine harzige Ausscheidung nicht wahrnehmen konnte.

Eine derartige Ausscheidung konnte vielmehr nur dann beobachtet werden, wenn Alkohol zu einer mit KOH versetzten Huminsäurelösung zugesetzt wurde. Dasselbe bewirkten auch Äther und Aceton. Dabei handelt es sich demnach um die Ausscheidung des Kalisalzes der Huminsäure und nicht um die freie Säure selbst.

Gut gewaschen und getrocknet bildet der Abdampfrückstand der freien Huminsäurelösung ein leichtes braunes, rötlich-braun abfärbendes Pulver. Die Ausbeute betrug 5 g.

Der nach wiederholtem Behandeln mit warmer Kalilauge erhaltene Rückstand — das Humin — bildet eine schleimig zähe Masse, die fast unfiltrierbar ist. Es wurde daher diese Substanz mehrmals mit verdünntem Alkali aufgeschlemmt, um alle Mengen von etwa noch vorhandener Huminsäure daraus zu entfernen, und sodann über gehärtetem Filter abgenutscht. Der Rückstand wurde nun ebenso nunmehr mit Wasser be-

handelt, um die Lauge zu entfernen. Der nunmehr erhaltene Rückstand wurde bei 100° getrocknet. Dabei resultierte eine harte glasartige spröde Masse, die zerrieben ein Pulver gibt, welches merklich dunkler als die gepulverte Huminsäure ist und auch dunkler abfärbt. Das erhaltene Produkt ist sowohl in Wasser, Laugen und Säuren als auch in Äther und Alkohol unlöslich. Seine Ausbeute betrug 8 g.

Schlemmt man wenig Humin in Kalilauge auf und setzt langsam Brom zu, so tritt Lösung ein. Nach einiger Zeit scheiden sich jedoch aus der Lösung weiße, unter dem Mikroskop deutlich als Krystalle erkennbare Flocken ab, die sich außerordentlich leicht in Äther lösen. Das gleiche Verhalten zeigt aber auch die Huminsäure.

Da es sich zeigte, daß man dasselbe bromhaltige krystallisierte Produkt auch aus nicht so sorgfältig gereinigtem Ausgangsmaterial erhielt, so stellte ich mir nun eine größere Menge Humin + Huminsäure her, indem ich 600 g Traubenzucker mit 4 l 24%iger HCl unter dem Rückflußkühler durch 12 Stunden erhitzte.

Die resultierende Masse wurde abgedampft, der Rückstand noch 2 mal mit Wasser versetzt und abermals abgedampft. Es resultierte nun eine braunschwarze bröckelige Masse in der Menge von 250 g.

100 g des so erhaltenen Rohproduktes wurden fein gepulvert und nach und nach unter Kühlung in einem geräumigen Stutzkolben mit Brom und 50%iger KOH zusammengebracht. Das Pulver wurde zuerst mit etwas Kalilauge aufgeschlemmt, sodann 5—10 ccm Brom zugefügt, dann wieder KOH und abermals Brom. Durch längere Zeit stellt bei diesem Verfahren das Reaktionsgemisch eine stark schäumende, schwarzbraune Masse dar. Wegen des durch entweichende große Mengen von CO₂ bedingten Schäumens konnte die Reaktion wie oben beschrieben nur langsam durchgeführt werden. Bis zur vollständigen Aufhebung des Reaktionsgemisches kamen unter diesen Umständen 350 ccm Brom und 3000 ccm 50%iger KOH zur Verwendung.

Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und in Alkohol umkrystallisiert. Seine Menge betrug 80 g. Der ent-

standene Körper hatte einen außerordentlich heftigen stechenden Geruch, der die Augen zum Tränen reizte. Er war schon in den geringsten Mengen von Äther als auch Aceton und Chloroform zerfließlich. Weniger leicht löste er sich in wässrigem Alkohol, jedoch auch dieser vermochte beim Erwärmen beträchtliche Mengen des Körpers zu lösen. Beim Erkalten schieden sich lange weiße Krystallnadeln aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 92° zeigten. Nunmehr bestimmte ich in dem erhaltenen reinen Produkte das Brom nach Carius, wobei sich ergab:

I.	0,1789 g Substanz	gaben	0,4048 g AgBr	=	0,1723 g Br
II.	0,1159 »	»	0,2617 »	=	0,1114 »
	Gefunden:		96,3%		96,1%
			Berechnet für		CBr_4 : 96,4%

Der Schmelzpunkt für CBr_4 ist $92,5^{\circ}$. Hiland¹⁾ beschreibt diesen Körper als einen eigentümlich aromatisch schwach nach Kampfer riechenden, dessen Dampf die Nasenschleimhaut stark reizt und die Augen zum Tränen bringt: eine Eigenschaft, die ich auch bei meinem Produkte feststellen konnte. Nach allem dem ergab sich also, daß durch die Einwirkung von Brom und Kalilauge Tetrabrommethan entstanden war.

Wie Collie²⁾ gezeigt hat, entsteht Tetrabrommethan aus den verschiedensten Körpern sowohl der aliphatischen als auch aromatischen Reihe durch Behandlung derselben mit Bromlauge. Er konnte diesen Körper aus Alkohol, Aceton, Glycerin, Zucker, Apfelsäure und Citronensäure, weiter aus Phenolen und Naphthalinverbindungen erhalten. Der Reaktionsvorgang besteht nach ihm in einer primären Oxydation und Sprengung des Moleküls durch das Brom. Dadurch entsteht Bromoform, welches, wie Wallach³⁾ nachgewiesen hat, durch überschüssige Bromlauge leicht in Tetrabrommethan umgewandelt wird.

Aus der Entstehung dieses Körpers aus den aus Kohlenhydraten erhaltenen Huminsubstanzen ergibt sich, daß eine völlige Zerstörung des Zuckers durch die Behandlung desselben mit Säuren wohl nicht stattfindet, sondern wir es mit großer

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. CCXL, S. 238.

²⁾ Journ. of the chem. society, Bd. LXV, S. 262.

³⁾ Annalen der Chemie, Bd. CCLXXV, S. 147.

Wahrscheinlichkeit in diesen Substanzen mit hydroxylhaltigen Verbindungen des Kohlenstoffs zu tun haben, da gerade solche die Bildung von Tetrabrommethan leicht ermöglichen.

Ob die Bildung derartiger Körper auch aus anderen Huminsubstanzen möglich ist, bleibt einer weiteren Untersuchung vorbehalten, jedoch wird es, um der eingangs erwähnten Frage näher zu treten, notwendig sein, zu untersuchen, ob aus Huminsubstanzen nicht auch anderweitige Abbauprodukte erhältlich sind.
