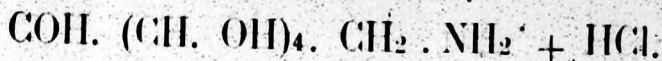


Ueber Chitin und seine Spaltungsprodukte.

Von **Georg Ledderhose**, cand. med.

(Aus dem physiologisch-chemischen Laboratorium zu Strassburg.)

Wie ich vor zwei Jahren mittheilte¹⁾, gelang es mir, aus Chitin durch Kochen mit concentrirter Salzsäure einen krystallinischen Körper abzuspalten, welcher nach Zusammensetzung und Eigenschaften einem Kohlehydrat entspricht, dessen eine OHgruppe durch die NH₂gruppe vertreten wird, unter Anlagerung eines Moleküls HCl:



Ich schlug deshalb vor, diesen Körper salzsaures Glycosamin zu nennen.

Dass sich dieser neue Beitrag zu den schon so interessanten Eigenschaften des Chitin für die Erkenntniss der Constitution desselben erfolgreich würde verwerthen lassen, musste wohl mit Recht erwartet werden. Und besonders deshalb stellte eine erneute Untersuchung dieser Frage von Anfang an ein günstiges Resultat in Aussicht, weil bei der fraglichen Behandlung des Chitin auffallend reichliche Mengen von salzsaurem Glycosamin neben verhältnissmässig sehr geringen Mengen anderer, schlecht charakterisirter, fester Produkte gewonnen wurden.

Es handelte sich nun zunächst um eine genaue Feststellung und Vergleichung der Spaltungsprodukte, wie sie bei verschiedenen Behandlungsweisen des Chitin auftreten.

I. Spaltung des Chitin durch Säuren und Alkalien und sein Verhalten bei der trocknen Destillation.

Bekanntlich wird Chitin von verdünnten Säuren erst nach sehr langem Kochen angegriffen, wobei dieselben Spaltungsprodukte, wie bei der Behandlung mit concentrirten Säuren, auftreten. Der leichteren Ausführbarkeit wegen wurde

¹⁾ Bericht, d. deutsch. chem. Gesell. 1876, S. 1200.
Zeitschrift, f. physiol. Chemie, II.

deshalb nur die Spaltung durch concentrirte Säuren näher untersucht. Die Alkalien zeigen in concentrirter Lösung auch bei hohen Temperaturen keine Einwirkung auf das Chitin. Das Material für die zu beschreibenden Versuche wurde auf die bekannte Weise aus Hummerscheeren und -Panzern dargestellt.¹⁾

1. Verhalten gegen concentrirte HCl.

Wie bekannt, löst sich das Chitin in der Kälte in concentrirter HCl farblos, und die Lösung färbt sich auch bei längerem Stehen an der Luft nicht. Eine Spaltung des Chitin tritt unter diesen Umständen nur sehr langsam ein, und in der ersten Zeit lässt sich die gesammte Menge des gelösten Chitin durch überschüssiges Wasser flockig ausfällen²⁾. Beim Erhitzen dieser Lösung tritt nach einiger Zeit intensive Schwarzbraunfärbung ein, wobei sich allmählig die Spaltung des Chitin vollzieht; nach einstündigem Kochen kann diese als beendet angesehen werden. Dampft man jetzt auf dem Wasserbade ein, so krystallisirt das salzsaure Glycosamin in grossen Mengen aus, verunreinigt durch schwarz gefärbte, stark hygroskopische, humusartige Massen, die indessen nur ein geringes Gewicht repräsentiren. Dieselben sind zum grössten Theil in Wasser unlöslich und lassen sich nach Verjagung der HCl durch wiederholtes Umkrystallisiren des gewonnenen salzsauren Glycosamin von diesem trennen.

Um die Menge des aus einer bestimmten Portion Chitin gebildeten salzsauren Glycosamin festzustellen, wurde eine bei 110° getrocknete abgewogene Menge Chitin eine Stunde lang mit reiner concentrirter HCl auf dem Sandbade gekocht, zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt, — wobei sich ein Theil der schwarzen Massen flockig ausschied — wieder ein-

¹⁾ Als weiterer Beweis für die Identität der Chitine der verschiedenen Thierklassen konnte die Bildung des salzsauren Glycosamin beim Kochen von Maikäferchitin mit concentrirter HCl constatirt werden.

²⁾ Dass bei dieser Procedur wirklich unverändertes Chitin ausgefällt wird, hat zuerst Emmerling (Du Bois und Reichert's Archiv 1874, S. 370) durch Stickstoffbestimmungen festgestellt; ich konnte es auch durch Kohlen-Wasserstoffbestimmungen (vgl. unten) bestätigen.

gedämpft, bei 100° getrocknet und gewogen. Das Gewicht betrug 91% des angewandten Chitin. Da sich bei nochmaligem Lösen in Wasser durch die ausfallenden humusartigen Massen nur eine sehr geringe Gewichtsverminderung des trockenen Rückstandes ergab, so mag die Menge des gebildeten Glycosamin, aus dem salzsauren Salze mit Berücksichtigung der Verunreinigungen berechnet, etwa 70–75% des verarbeiteten Chitin betragen.

Bütschli¹⁾ hat aus der salzsauren Lösung des Chitin mit Wasser und Alkohol drei verschiedene Körper gefällt, von denen der mit Wasser gefällte, wie erwähnt, von Emmerling als unverändertes Chitin erkannt wurde. Die beiden anderen mit Alkohol gefällten Körper enthalten wahrscheinlich beide keinen Stickstoff und sind nur in so geringer Quantität vorhanden, dass sie wohl als ursprüngliche Verunreinigungen des Chitin oder Zersetzungsprodukte des salzsauren Glycosamin aufzufassen sind.

Ammoniumchlorid lässt sich in der salzsauren Lösung nicht nachweisen; es scheint also der gesammte Stickstoff des Chitin zur Bildung des salzsauren Glycosamin verwandt zu werden. — Ameisensäure oder Oxalsäure werden nicht gebildet.

Es ist also wohl nach dem Mitgetheilten die Behauptung gerechtfertigt, dass beim Kochen des Chitin mit concentrirter HCl das salzsaure Glycosamin als einziges festes Spaltungsprodukt auftritt.

Die Untersuchung der bei dieser Spaltung auftretenden flüchtigen Produkte wurde in folgender Weise ausgeführt: Das Kochen des Chitin mit concentrirter HCl wurde in einem Liebig'schen Destillationsapparat vorgenommen und so lange fortgesetzt, bis die Hälfte der Flüssigkeitsmenge überdestillirt war; es wurde dann durch Verdünnung mit Wasser die ursprüngliche Menge wieder hergestellt und nochmals zur Hälfte destillirt. Die übergegangene HCl wurde durch Silberoxyd gefällt, das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt und durch Zusatz von Baryumcarbonat u. s. w. ein krystallini-

¹⁾ Du Bois u. Reichert's Archiv 1874, S. 362 u. ff.

sches Baryumsalz erhalten. Dasselbe (bei 110–120° getrocknet) ergab in einem Versuch 52,0, bei einer zweiten Darstellung als Mittel von sechs Bestimmungen 52,97 % Baryum. Baryumacetat enthält 53,80 % Baryum.

Da das ebenfalls dargestellte Silbersalz deutlich verschiedene Krystallformen zeigte, ferner in einem Versuch bei nur kurzer Destillation als Mittel von vier Bestimmungen 48,49 % Baryum gefunden wurden, so ist wohl als sicher anzunehmen, dass es sich bei dem untersuchten Baryumsalz um eine Mischung gehandelt hat. Die in den ersten beiden Darstellungen gefundenen Werthe kommen aber denen des essigsäuren Baryums so nahe, dass die noch neben der Essigsäure vorhandene Menge einer höheren Säure im Verhältniss als sehr gering zu bezeichnen ist.

Um nun festzustellen, dass diese flüchtigen Säuren nicht aus dem salzsauren Glycosamin entstehen, wurde eine grössere Portion desselben anhaltend in einem Destillationsapparat mit concentrirter HCl gekocht, wobei gelbe, grüne, zuletzt hellrothe Färbung der Lösung eintrat. Das Destillat war nach Entfernung der HCl schwach sauer; das dargestellte Baryumsalz genügte jedoch nicht zu einer Bestimmung.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass beim Kochen des Chitin mit concentrirter HCl eine grössere Menge Essigsäure und eine geringe Menge einer dieser nahestehenden höheren Säure gebildet wird; von letzterer ist es jedoch zweifelhaft, ob sie als direktes Spaltungsprodukt des Chitin zu bezeichnen ist.

2. Verhalten gegen concentrirte H₂SO₄.

Das Chitin löst sich in concentrirter H₂SO₄ anfangs farblos; die Lösung färbt sich aber schon in der Kälte schnell intensiv schwarz und zeigt einen stechenden Geruch nach Essigsäure. Beim tropfenweisen Einbringen der noch nicht verfärbten Flüssigkeit in das hundertfache Volumen kochenden Wassers tritt reichliche Essigsäureentwicklung ein; nach einstündigem Kochen, Neutralisation mit Kreide u. s. w. hat dann Berthelot¹⁾ neben deutlicher Reduktion Gährung in Kohlensäure

¹⁾ Compt. rend., Bd. 47, S. 227 u. ff.

und Alkohol beobachtet; er konnte den gebildeten Alkohol isoliren. Ich habe diesen Versuch genau nach Berthelot's Vorschrift einige Male gemacht, aber keine deutliche Alkoholgährung erhalten; Reduktion war immer, auch in einem hierauf untersuchten Fall Rechtsdrehung vorhanden.¹⁾ Ferner war in dem Extrakt des nach Berthelot's Vorschrift gewonnenen Eindampfungsrückstandes mit absolutem Alkohol reichlich Stickstoff enthalten, und nach Verjagung des Alkohols blieb eine hellbraun gefärbte harzige Masse zurück, die schwach sauer reagirte und vereinzelte krystallinische Ausscheidungen zeigte. Berthelot giebt über das Verbleiben des Stickstoffs bei diesem Verfahren Nichts an. Uebereinstimmend mit den Angaben von C. Schmidt²⁾ und Bütschli³⁾ liess sich durch Ueberschuss von Natronlauge in der schwefelsauren Lösung Ammoniak nachweisen. Wie aber aus dem reichlichen Stickstoffgehalt des alkoholischen Extraktes hervorgeht, wird nur ein Theil des Stickstoffs des Chitin als Ammoniak durch die H_2SO_4 abgespalten.

Ich glaube für die mitgetheilten verschiedenen Resultate mit der Annahme eine gemeinsame Erklärung finden zu können, dass das Chitin durch concentrirte H_2SO_4 , analog der Einwirkung der concentrirten HCl , in schwefelsaures Glycosamin und Essigsäure gespalten wird⁴⁾; dass man dann aber, wie es Berthelot gelungen ist, ähnlich der bekannten Spaltung der Zuckerschwefelsäure, durch Kochen in sehr starker Verdünnung eine Abspaltung der H_2SO_4 und der NH_2 gruppe erzielen kann, so dass gährungsfähiger Traubenzucker resultirt.

Wenn wir aber auch für diese Erklärung nur eine grosse Wahrscheinlichkeit beanspruchen können, so geht doch

¹⁾ Die Glycosaminverbindungen haben, wie in einer späteren Mittheilung gezeigt werden soll, ein bedeutendes Rechtsdrehungsvermögen, sind aber nicht gährungsfähig.

²⁾ Carl Schmidt, Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Thiere, Braunschweig, 1845.

³⁾ A. a. O., S. 365.

⁴⁾ Das Auftreten von Ammoniak schon kurz nach der Lösung kann bei der grossen Zerstörungskraft der concentrirten H_2SO_4 nicht gegen diese Annahme sprechen.

aus den vorliegenden Versuchen hervor, dass auch durch die concentrirte H_2SO_4 eine Spaltung des Chitin in ein Kohlehydrat (Traubenzucker oder Glycosamin) und Essigsäure bewirkt wird.

3. Verhalten gegen concentrirte HNO_3 .

Bei der energischen Wirkung der concentrirten HNO_3 auf Kohlenstoffverbindungen besonders in der Wärme war von vorneherein nicht zu erwarten, auf diese Weise aus dem Chitin gut charakterisirte Spaltungsprodukte zu erzielen. Es konnte so auch nur die in der Kälte farblos bleibende Lösung des Chitin in der concentrirten HNO_3 , ferner die Möglichkeit der Ausfällung desselben aus dieser Lösung durch Wasser, und die reichliche Bildung von Essigsäure constatirt werden.

4. Verhalten gegen Alkalien.

Bei der schon erwähnten ausserordentlichen Widerstandsfähigkeit des Chitin gegen Alkalien konnte nur die Frage entstehen, welche Spaltungsprodukte das Chitin beim Schmelzen mit Aetzkali liefert. Es wurde also eine grössere Menge reines Chitin im Platintiegel mit concentrirter Kalilauge eingedampft und geschmolzen. Hierbei fand reichliche Entwicklung von Wasserstoff und Ammoniak statt. Wird die Erhitzung nicht bis zur völligen Weissfärbung der Masse fortgesetzt, so erhält man mit verdünnter H_2SO_4 ein stark saures Destillat. Das dargestellte Baryumsalz erstarrte zu einer lackartigen Masse von syrupöser Konsistenz, die sich nach dem Trocknen zu einem weissen Pulver zerreiben liess und einen deutlichen Geruch nach Buttersäure zeigte. Die Baryumbestimmung ergab 51,5 und nach nochmaligem Trocknen bei $110-120^\circ$, wobei Buttersäure entwich, 52,95% Baryum. Der noch übrige Theil des Baryumsalzes wurde gelöst und erstarrte beim Eindampfen jetzt nicht wieder zu einem Lack, sondern krystallisirte wie Baryumacetat; Die Baryumbestimmung ergab auch 53,47 und 53,21% Baryum. — Im Destillationsrückstand war keine Oxalsäure nachweisbar.

Offenbar bildet sich also beim Schmelzen des Chitin mit Aetzkali reichlich Essigsäure und daneben Butter-Essigsäure, wie aus der lackartigen Beschaffenheit des

Baryumsalzes hervorgeht. Dasselbe giebt jedoch beim Erhitzen leicht Buttersäure ab, so dass nach längerem Trocknen bei 110 bis 120° in dem unkrystallisirten Baryumsalz nur noch Essigsäure vorhanden war.

5. Verhalten bei der trocknen Destillation. C. Schmidt¹⁾ beobachtete bei der trocknen Destillation des Chitin Bildung von Wasser, Essigsäure und essigsaurem Ammoniak, endlich von brenzlichem Oel, doch in verhältnissmässig geringer Menge.

Fassen wir die mitgetheilten Resultate über die Spaltung des Chitin zusammen, so muss zunächst das in allen Fällen konstante Auftreten reichlicher Mengen Essigsäure hervorgehoben werden. Neben dieser traten dann geringere Mengen einer höheren flüchtigen Säure auf, von der es jedoch zweifelhaft ist, ob sie als direktes Spaltungsprodukt des Chitin betrachtet werden kann. Von festen Spaltungsprodukten trat an erster Stelle bei der Behandlung mit concentrirter HCl das reichlich entstehende Glycosamin hervor, das neben flüchtiger Säure als einziges Spaltungsprodukt bei dieser Behandlung bezeichnet werden musste. Für die Einwirkung der concentrirten H₂SO₄ konnte neben der Essigsäure die Bildung eines Kohlehydrats als sicher hingestellt werden; dass dieses jedoch auch ein Glycosamin sei, war nur als wahrscheinlich anzunehmen.

II. Konstitution des Chitin.

Wir gelangen jetzt zu der Frage: Gestattet auch die procentische Zusammensetzung des Chitin die im Vorigen als höchst wahrscheinlich hingestellte Annahme, dass das Glycosamin und die Essigsäure als einzige Spaltungsprodukte des Chitin aufzufassen sind?

In den Lehrbüchern wird die empirische Formel des Chitin meist so angegeben, wie sie Städeler²⁾ nach einer von ihm gemachten Analyse aufgestellt hat: C₉ H₁₅ NO₆. Vor ihm war die Formel nach den zahlreichen Analysen von C. Schmidt die gebräuchliche, welche sich besonders durch

¹⁾ A. a. O., S. 37.

²⁾ Annalen d. Pharmacie, Bd. 111, S. 21 u. ff.

einen höheren Stickstoffwerth von der Städeler's unterscheidet: nach alter Bezeichnungsweise: $C_{17}H_{14}NO_{11}$ oder nach neuer Bezeichnungsweise verdoppelt zu denken: $C_{17}H_{28}N_2O_{11}$.

Die Stickstoffbestimmungen beider Forscher sind nach der Methode von Will-Varrentrapp ausgeführt. Bekanntlich erhält man aber nach dieser in den meisten Fällen zu niedrige Werthe, und so musste von neuen Stickstoffbestimmungen nach einer genaueren Methode eine wesentliche Modifikation dieser Formel erwartet werden. In neuerer Zeit haben Bütschli und Emmerling nochmals den Stickstoffgehalt des Chitin untersucht, und Ersterer fand, übereinstimmend mit den älteren Bestimmungen, nach Will-Varrentrapp als Mittel von drei Versuchen 6,32%, nach Dumas dagegen als Mittel von zwei Versuchen 7,385% Stickstoff. Emmerling untersuchte, wie schon erwähnt wurde, das aus salzsaurer Lösung mit Wasser gefällte Chitin und erhielt nach Will-Varrentrapp 6,24, nach Dumas 7,02% Stickstoff (bei letzterer Bestimmung soll ein kleiner Verlust stattgefunden haben).

Es ist nun auch bekannt, dass nach der Methode von Dumas leicht zu hohe Werthe gefunden werden, wenn auch im Durchschnitt hier der Fehler viel kleiner zu sein pflegt. Der wahre Stickstoffgehalt des Chitin konnte demnach in der Mitte zwischen den mitgetheilten Werthen nach Will-Varrentrapp und Dumas, eher näher den letzteren, vermuthet werden.

Vor einiger Zeit hat Makris¹⁾ nachgewiesen, dass man mit gewissen Vorsichtsmassregeln, besonders durch Verbrennen mit stickstofffreiem Traubenzucker, die Fehlerquellen der Will-Varrentrapp'schen Methode vollkommen vermeiden kann, und die von ihm nach der so modificirten Methode erhaltenen Werthe stimmen so gut, wie nur irgend verlangt werden kann, mit den theoretisch geforderten überein. Ich habe nun von möglichst reinem Chitin genau nach der Vorschrift von Makris zwei Stickstoffbestimmungen ausgeführt und folgende Werthe erhalten: 6,96 und 7,049 oder im Mittel 7,00% Stickstoff.

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. 184, S. 371 u. ff.

Ausserdem habe ich eine grössere Anzahl Kohlenwasserstoffbestimmungen des Chitin gemacht und folgende Werthe gefunden:

1. Von auf gewöhnliche Weise gereinigtem Chitin:

	C		H	
1)	45,10	—	6,96	Asche = 0
2)	45,97	—	6,64	„ = 0
3)	45,10	—	6,53	„ = 0
4)	45,09	—	6,527	„ = 0
5)	46,05	—	6,87	„ = 0
6)	46,26	—	6,60	„ = 1,7%
7)	46,52	—	6,14	„ = 0,4%
8)	45,04	—	6,14	„ = 0
9)	45,10	—	6,17	„ = 0
10)	46,18	—	6,18	„ = 0

2. Von aus salzsaurer Lösung mit Wasser gefälltem Chitin:

11)	46,068	—	6,15	Asche = 0
12)	45,82	—	6,14	„ = 0

Die durch Klammern verbundenen Analysen wurden mit Substanz derselben Darstellung ausgeführt. In Bezug auf die Analysen 11 und 12 sei bemerkt, dass auf die gewöhnliche Weise gereinigtes Chitin in reiner concentrirter HCl in der Kälte gelöst, dann mit Wasser gefällt und auf dem Filter mehrere Stunden mit heissem Wasser und zuletzt mit verdünntem und absolutem Alkohol gewaschen wurde. Beim Trocknen ballte sich die Masse zu äusserst harten und spröden Klümpchen zusammen, die theils bräunlich, theils weiss gefärbt waren¹⁾; sie wurden pulverisirt und nach mehrere Stunden langem Erhitzen auf 110–120° zur Analyse verwandt.

In der Litteratur finden sich folgende Analysen des Chitin verzeichnet:

¹⁾ Dass die verschiedene Färbung nur auf ungleichmässiges Trocknen zurückzuführen war, konnte durch die Jodreaktion, die beide Theile gaben, bewiesen werden.

Children und	G	H	N
Daniell:	46,08	5,96	10,29
C. Schmidt ¹⁾ :	46,66	6,60	6,53
Städeler:	46,32	6,40	6,14
Lehmann:	46,73	6,49	6,59

Schmidt's Maximal- und Minimalwerthe waren:

	Maxima:	Minima:
C	46,80	46,48
H	6,77	6,43
N	6,79	6,32

Bei unseren Analysen ist es sehr auffallend, dass die nicht unbedeutende Verschiedenheit der Kohlen- und Wasserstoffwerthe eine so regelmässige Symmetrie zeigt:

1)	45,10	2)	45,97
3)	45,10	5)	46,05
4)	45,09	6)	46,26 (1,7% Asche)
8)	45,04	7)	46,52 (0,4% ..)
9)	45,10	10)	46,18
		11)	46,068
		12)	45,82,

zumal die Analysen 1—5 mit Substanz gemacht wurden, die zusammen getrocknet in ein gut verschliessbares Röhrchen gebracht war, so dass die zu den Analysen verwandte Menge aus der Differenz der Wägungen desselben bestimmt werden konnte. Für alle anderen Bestimmungen wurde die zu analysirende Substanz im Verbrennungsschiffchen bei 110—120° bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

Dass die Wasserstoffwerthe unserer ersten sechs Analysen höher als die späteren ausfielen, glaube ich darauf zurückführen zu können, dass bei ersteren wahrscheinlich die benutzten Kupferspiralen durch zu starke Erkältung im Wasserstoffstrom bei der Reduktion Wasserstoff auf ihrer Oberfläche verdichtet hatten; die Spiralen wurden für die späteren Analysen neu vorbereitet.

Zur Erklärung der auffallend symmetrischen Verschieden-

¹⁾ Als Mittel von 6 Kohlen-Wasserstoff- und 9 Stickstoffbestimmungen.

heit unserer Kohlenstoffwerthe konnte die Frage auftauchen, ob sich bei Temperaturen über 100° etwa H_2O oder NH_3 aus dem Molekül des Chitin abspaltet. Zwei in dieser Richtung angestellte Versuche hatten jedoch ein negatives Ergebnis. Ich bin so nicht im Stande, für die Symmetrie in der Verschiedenheit unserer Kohlenstoffwerthe eine genügende Erklärung zu finden; es bleibt eben nur übrig, an Verunreinigungen zu denken, die beim Trocknen der Substanz einen zersetzenden Einfluss auf dieselbe ausgeübt haben. Bei der äusserst feinen Gewebsstruktur des Chitin ist es auch bei sorgfältigstem Auswaschen kaum zu vermeiden, dass Spuren von den zur Reinigung benutzten Substanzen haften bleiben. Diese kommen natürlich beim Trocknen in concentrirten Zustand und müssen zersetzend auf einen Theil der Substanz einwirken. Zuletzt wurde immer zur Reinigung des Chitin mit verdünnter HCl behandelt und es konnten in einem Fall nach 14 Tage hindurch fortgesetztem Waschen mit heissem Wasser immer noch Spuren von Chlor in der Waschlüssigkeit nachgewiesen werden.

Derartige Verunreinigungen müssen naturgemäss vor Allem erhöhend auf den Kohlenstoffwerth einwirken, und ich bin geneigt, bei den Bestimmungen von C. Schmidt, der bei Analysen von Krustaceenchitin von 0,6—2% Asche fand, einen solchen Einfluss anzunehmen.

Da bei unseren Analysen keine wägbare Asche übrig blieb (nur in den beiden Analysen mit dem höchsten Kohlenstoffwerth war sie wägbar), und ausserdem die Bestimmungen mit dem höheren Kohlenstoffgehalt (Mittel = 46,19), mit einfach gereinigtem Chitin ausgeführt, mit den Analysen des gefällten Chitin (Mittel = 45,944) übereinstimmen, so möchte ich diesen vor den Bestimmungen mit 45,08% Kohlenstoff im Mittel den Vorzug geben.

Sollen wir nun zur Aufstellung einer Formel des Chitin schreiten, so glaube ich im Vorigen hinreichend dargethan zu haben, dass dabei als sicherer Basis von den Stickstoffwerthen ausgegangen werden muss, wie ich sie, theoretisch denen von Bütschli und Emmerling entsprechend, er-

halten habe. Machen wir dann vorläufig die Annahme, dass das Molekül des Chitin ein einfaches sei, so gelangen wir zu der Formel $C_8 H_{13} NO_5$, welche folgende procentische Werthe erfordert:

C	=	47,29
H	=	6,40
N	=	6,896

Mit Hülfe dieser Formel würde sich die Spaltung des Chitin in Glycosamin und Essigsäure leicht erklären lassen, indem sich aus einem Mol. Chitin unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser; je ein Mol. Glycosamin und Essigsäure nach folgender Gleichung bilden müssten:



Da wir es jedoch sehr wahrscheinlich machen konnten, dass die Schmidt'schen Kohlenstoffwerthe wegen der nicht unbedeutenden Verunreinigungen zu hoch ausgefallen sind, so ist die Differenz der berechneten und gefundenen Procente Kohlenstoff so gross, dass wir bei dieser einfachsten und sonst so bestechenden Formel nicht stehen bleiben können.

Ich möchte desshalb die Formel $C_{15} H_{26} N_2 O_{10}$ als die wahrscheinlichste aufstellen. Sie verlangt folgende Werthe:

C	=	45,685
H	=	6,598
N	=	7,10

Das Gesamtmittel unserer Analysen betrug:

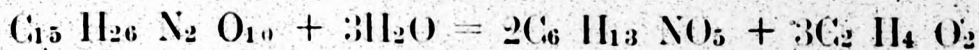
C	=	45,69
H	=	6,42
N	=	7,00

Das Mittel aus den Analysen mit den höheren Kohlenstoffwerthen war:

C	=	46,026
H	=	6,256
N	=	7,00

Die Spaltung des Chitin ist nach dieser Formel so aufzufassen, dass, unter Aufnahme von 3 Mol. H_2O , aus einem Mol. Chitin 2 Mol. Glycosamin austreten:

der Rest besteht dann direkt aus 3 Mol. Essigsäure, lässt aber auch die Bildung von Butter-Essigsäure unter Annahme einer Reduktion zu:



Da das Chitin keine Verbindungen mit andern Körpern eingeht und überhaupt nur in verhältnissmässig beschränktem Masse der chemischen Untersuchung zugänglich ist, so wird man zu einer völligen Sicherheit über die Grösse seines Moleküls kaum kommen können. Ausserdem wird man bei der ausserordentlichen Schwierigkeit der Reindarstellung des Chitin nicht die Uebereinstimmung in der berechneten und durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung erwarten dürfen, wie man sie besonders bei krystallinischen Körpern fordern muss.

Wir gelangen also am Ende unserer Untersuchung zur Aufstellung der Formel $C_{15} H_{26} N_2 O_{10}$ für das Chitin durch Kombination folgender Gesichtspunkte:

III. Resultate.

1) Durch Kochen mit concentrirter HCl wird das salzsaure Glycosamin ($C_6 H_{13} NO_5$) in reichlicher Menge krystallinisch aus dem Chitin abgespalten.

2) Neben dem salzsauren Glycosamin tritt die Essigsäure (vielleicht mit geringen Mengen einer dieser nahestehenden höheren Säure) als einziges direktes Spaltungsprodukt bei dieser Behandlung des Chitin auf.

3) Durch die concentrirte H_2SO_4 wird das Chitin in ein Kohlehydrat (wahrscheinlich auch Glycosamin) und in Essigsäure gespalten.

4) Bei der Lösung des Chitin in concentrirter HNO_3 entwickelt sich reichlich Essigsäure.

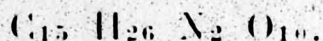
5) Beim Schmelzen des Chitin mit Aetzkali entwickelt sich Wasserstoff und Ammoniak; im Destillat mit verdünnter H_2SO_4 ist reichlich Essigsäure und Butter-Essigsäure vorhanden.

6) Bei der trocknen Destillation des Chitin bildet sich nach Schmidt neben andern Produkten Essigsäure und essigsaures Ammoniak.

7) Der wahre Stickstoffgehalt des Chitin liegt zwischen den Werthen, wie sie nach den Methoden von Will-Varentrapp und Dumas bei früheren Untersuchungen gefunden wurden.

8) Wahrscheinlich sind die Werthe für den Kohlenstoffgehalt des Chitin bei früheren Bestimmungen wegen unvollkommener Reinheit des Materials zu hoch gefunden worden.

9) Nach den vorliegenden Erfahrungen über die Zusammensetzung und Spaltung des Chitin muss als wahrscheinlichste Formel desselben die folgende aufgestellt werden:



Die Spaltung des Chitin ist dann nach folgender Gleichung aufzufassen:



Meine Versuche über die Eigenschaften des salzsauren Glycosamin und seiner Abkömmlinge sind noch nicht abgeschlossen, und ich muss den ausführlichen Bericht einer späteren Mittheilung vorbehalten. Vorläufig will ich nur einige der wesentlichsten Resultate hier kurz erwähnen. Es gelang mir bisher, folgende Körper aus dem salzsauren Glycosamin darzustellen:

1) und 2) Das salpetersaure und schwefelsaure Glycosamin würden durch Behandeln salzsauren Salzes mit salpetersaurem und schwefelsaurem Silber erhalten; beide Körper krystallisiren in feinen Nadeln.

3) Die freie Glycosaminbase konnte bisher nur aus dem schwefelsauren Salz durch Behandeln mit Baryumhydroxyd in der Kälte dargestellt werden. Aus alkoholischer Lösung krystallisirte sie vollständig in grossen Nadeln.

4) Wurde eine ebenfalls in Nadeln sehr leicht aus wässriger Lösung krystallisirende Bleiverbindung des Glycosamin dargestellt, die wahrscheinlich als ein Doppelsalz von Chlorblei und Glycosamin aufzufassen ist.

Alle diese Verbindungen — das salzsaure Salz mit in-

begriffen — haben ein starkes Reduktionsvermögen, sind aber nicht mit Hefe direkt gährungsfähig. Wegen der noch nicht genügenden Reinheit und Menge des Materials konnte bisher nur das salzsaure Glycosamin genauer auf die spezifische Drehung untersucht werden; als Mittel von mehreren Bestimmungen wurden annähernd 70° Rechtsdrehung gefunden. Die Darstellung von gährungsfähigem Zucker aus einer der angeführten Verbindungen gelang bisher nicht.

Es sei mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hoppe-Seyler, sowie Herrn Professor Dr. Baumann für die freundliche Anleitung und Unterstützung, welche sie mir bei meinen Untersuchungen zu Theil werden liessen, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.