

## **Zur Constitution des Chitins.**

Von Dr. Ernst E. Sundwik,

Assistent an der Universität und practicirender Arzt zu Helsingfors.

### **Vorläufige Mittheilung.**

(Der Redaktion zugegangen am 11. August 1881).

Seit langer Zeit, oder vielmehr von der Zeit an, wo Schmidt seine Untersuchungen über das Chitin publicirte, hat man die Ansicht gehegt, Chitin wäre ein mehr weniger ausgesprochenes Glycosid. Die Ansichten von Schmidt<sup>1)</sup> und Berthelot<sup>2)</sup> waren in dieser Hinsicht noch nicht positiv genug, aber Städeler giebt bestimmt an, dass die Glukosidnatur des Chitins ausser Zweifel gesetzt sei. Man nahm dabei an, dass das Chitin bei Spaltung mit Säuren gährungsfähigen Zucker gäbe, sich auf dem Reduktionsvermögen solcher Lösungen gegen Kupferoxyd schlechtweg stützend, ohne weitere Kriterien zu verlangen.

Schmidt stellte nun die Ansicht auf, dass Chitin eine Vereinigung von den Elementen einer Zuckerart mit Proteinsubstanz sei, Berthelot glaubte in ihm eine Vereinigung von Tunicin mit einer Hornsubstanz und Städeler<sup>3)</sup> eine Vereinigung von Zucker mit einem stickstoffhaltigen, verhältnissmässig einfachen Körper, wahrscheinlich Lactamid, zu erkennen. Dessen ungeachtet, unterwarf keiner von diesen Forschern die entstandene Zuckerart einer weiteren Prüfung, die als Bestätigung ihrer Angaben dienen könnte. Die von

<sup>1)</sup> Schmidt: Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Thiere; Braunschweig 1845.

<sup>2)</sup> Annales de chimie et de physiologie, Serie III, T. LVI.

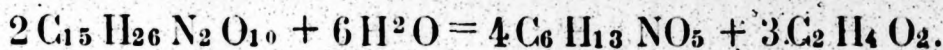
<sup>3)</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXI.

Berthelot angegebene Vergahrung unter Alkoholbildung hat sich seither auch nicht bestätigt. Diese Ansichten von der Glukosidnatur des Chitins haben sich bis heute erhalten<sup>1)</sup>, ja vielleicht an Stärke gewonnen, seitdem Ledderhose<sup>2)</sup> gezeigt hat, dass der reducirende Körper wirklich ein stickstoffhaltiges Derivat einer Glykose ist, dem derselbe den Namen Glykosamin gegeben hat und das sehr viele Eigenschaften mit Traubenzucker gemein hat, namentlich Rechtsdrehung und Reduktionsvermögen. Die empirische Formel des Glykosamins ist  $C_6 H_{13} NO_5$ , oder, wenn man es als ein Traubenzuckerderivat betrachten konnte:



Diese Entdeckung Ledderhose's ist von grösstem Gewicht und er hat daneben beweisen können, dass bei der Spaltung von Chitin mit Säuren neben Glykosamin nur noch eine gewisse Quantität flüchtiger Fettsäuren, besonders Essigsäure und Buttersäure, entstehen und dass aller Stickstoff typisch als Glykosamin erscheint, da nur verhältnissmässig geringe Mengen von  $NH_3$ -Salz sich bilden.

Diese Spaltung des Chitins unter Bildung von Fettsäuren kann nun in verschiedener Weise stattfinden, entweder durch Kochen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Eintropfen der Lösung in kochendes Wasser und endlich durch Schmelzen mit Kalihydrat. Das überwiegende Auftreten von Essigsäure bei allen diesen Processen neben geringere Mengen von Buttersäure, bestimmt Ledderhose ebenfalls zur Annahme des Chitins als einen, wie es mir scheint, glykosidartigen Körper, der dann unter Hydratation Glykosamin und Essigsäure bildet. Er findet durch seine Analysen die Formel des Chitins  $C_{15} H_{26} N_2 O_{10}$  und die Spaltung drückt er aus in folgender Weise:



<sup>1)</sup> Siehe auch Fehling, Handwörterbuch der Chemie, Bd. II, S. 587; Bd. III, S. 411.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. II, (1878—79); Bd. IV, (1880).

Hierzu fügt Ledderhose: «Die Spaltung des Chitins «ist nach dieser Formel so aufzufassen, dass, unter Aufnahme «von 3 Mol. (soll 6 Mol. sein)  $H_2O$  aus einem (2) Mol. Chitin «zwei (4) Mol. Glykosamin entstehen; der Rest besteht dann «direkt aus drei Mol. Essigsäure, lässt aber auch die Bildung «von Butter-Essigsäure unter Annahme einer Reduktion zu», und scheint mit diesen Worten anzudeuten, dass er von der Ansicht ist, Glykosamin und Essigsäure seien in Chitin durch einen Dehydrationsprozess verbunden, dass aber durch secundäre Prozesse die Möglichkeit vorhanden ist für die Bildung von Buttersäure als Nebenprodukt.<sup>1)</sup>

Da ich seit längerer Zeit mit Arbeiten zur Erforschung der Constitution des Chitins beschäftigt war, will ich im Kurzen eine vorläufige Mittheilung der Hauptresultate geben. Ich habe dabei gefunden, dass das Chitin kein glykosidartiger Körper, sondern sehr wahrscheinlich ein reines Aminderivat eines Kohlenhydrats von der allgemeinen Formel  $n(C_2H_2O_{10})$  ist.

Man hat wohl vorher mit Zugrundelegen der übrigens falschen Ansicht, dass sich Traubenzucker aus dem Chitin

<sup>1)</sup> Auch loc. cit., S. 219 sagt Ledderhose: «Fassen wir die — — Resultate . . . zusammen, so muss zunächst das in allen Fällen constante Auftreten reichlicher Mengen Essigsäure hervorgehoben werden. Neben diesen traten dann geringere Mengen einer höher flüchtigen Säure auf, von der es jedoch zweifelhaft ist, ob sie als direktes Spaltungsprodukt des Chitin betrachtet werden kann;» also auch hier ist Essigsäure ein direktes, Buttersäure aber ein secundäres Spaltungsprodukt; und doch tritt die Buttersäure manchmal in grosser Menge auf. Eine Analyse (S. 216) gab 52% Ba. Da nun Ba  $(C_4H_7O_2)_2$  53,72% Ba erfordert, Ba  $(C_4H_7O_2)_2$  dagegen 44,05% Ba, lehrt eine einfache Berechnung, dass die Salzmischung mehr als 50% Butyrat enthielt unter der Voraussetzung, dass nur Acetat neben Butyrat zugegen war. Nach Schmelzung mit KHO enthielt die Salzmasse anfangs 51,5% Ba, oder nach Berechnung fast 23% Butyrat neben 77% Acetat. Die Ba-Bestimmung in einer solchen reinen Ba-Salzlösung giebt doch übrigens sehr genaue Resultate.

Ich habe selbst gefunden, dass manchmal eine so grosse Menge Buttersäure auftritt, dass das Ba-Salz beim Eindampfen keine Spur von Krystallisation giebt, sondern einen dicken Syrup von Aceto-Butyrat bildet und dies besonders nach Schmelzung mit KHO.

bilde, noch mehr aber von den physikalischen Eigenschaften des Chitins und der grossen Resistenz desselben gegenüber den meisten chemischen Eingriffen sich zum Schlusse berechtigt geglaubt, dass ein celluloseartiger Stoff an der Zusammensetzung des Chitins theilnahme, doch niemals, wie erwähnt, als ausschliesslicher Theil, sondern als mit anderen, meist stickstoffhaltigen Körpern gepaart. Auch für das Vorkommen eines zuckergebenden oder zuckerartigen Stoffes im Chitin hatte man ebenfalls vor *Ledderrhose* keine positiven Gründe, so verbreitet übrigens die Ansicht bis zum heutigen Tage gefunden wird.

1. Das Chitin ist gar kein Glykosid, ebenso wenig ein Körper, der mit den Glykosiden verglichen werden könnte.

Die Glykoside, die gewöhnlich im Pflanzenorganismus ihren Ursprung haben, besitzen im Allgemeinen eine ausserordentlich geringe Widerstandsfähigkeit gegen Eingriffe der verschiedensten Art. Sie zersetzen sich gewöhnlich schon mit Fermenten, wenn sie mit denselben unter günstigen Verhältnissen zusammenkommen, und zwar gewöhnlich sehr leicht. Wie andere organische und anorganische Salze gehorchen sie den allgemeinen Gesetzen der Salze, und zerfallen beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in eine Glykose und eine Säure, manchmal in einen anderen Alkohol, Aldehyd oder auch in noch mehr complicirten Produkten. Die Beständigkeit des Chitins ist nun eine solche, dass es überhaupt kein organisches Gewebe oder Stoff giebt, der mit demselben vergleichbar wäre. Man kann es beliebig lange Zeit mit verdünnten Säuren, auch mit starken Alkalien kochen, ja mit diesen letzteren bis zu 200° C. erhitzen, ohne merkbare Zersetzung. Es wird wohl niemals gelingen, ein Glykosid von solchen Eigenschaften nachzuweisen, und am wenigsten wird man eine mit Essigsäure gepaarte Verbindung von solchen Eigenschaften auffinden können.

2. Essigsäure bildet sich nicht aus dem Chitin durch einen einfachen Hydrationsprozess, sondern als ein secundäres Produkt neben Buttersäure und Ameisensäure, jene in bedeutender Menge. Völlig analog verhalten sich die Kohlehydrate unter ähnlichen Bedingungen.

Beim Spalten des Chitins mit rauchender Chlorwasserstoffsäure unter Erwärmen bildet sich Glykosaminsalz, und die Flüssigkeit färbt sich durch humusartige Substanzen stark dunkel. Ist diese Färbung einmal eingetreten, so nimmt man auch einen Geruch nach flüchtigen Fettsäuren wahr, der der noch ungefärbten Lösung fehlt. Kocht man

einige Zeit, so enthält das aufgesammelte Destillat neben Essigsäure bedeutende Mengen von Buttersäure und wenig Ameisensäure. Das ganze Auftreten mehrerer Säuren in dieser Weise neben humusartigen Substanzen spricht für die Bildung derselben als secundäre Produkte neben dem direkten Spaltungsprodukte Glykose, bezw. Glykosederivat, also als eine weitergehende Glykosespaltung unter Zerstörung der Molecüle.

Wird Chitin in Schwefelsäurehydrat gelöst und die Lösung dann tropfenweise zum kochenden Wasser getropfelt, so bildet sich, wie ich direkt nachweisen konnte, Glykosaminsulfat neben Essigsäure, Buttersäure und, insbesondere wenn die Flüssigkeit unter Ersatz des verdampfenden Wassers längere Zeit destillirt wird, nachweisbare Mengen Ameisensäure. Die Flüssigkeit färbt sich nach und nach stark und giebt, von  $H_2SO_4$  befreit und dann zum Syrup eingedampft, einen schwarzbraunen Syrup.

Beim Lösen von Chitin in  $H_2SO_4$  ist die Lösung anfangs klar. Nach einiger Zeit ist sie braun bis schwarz gefärbt und nun kann man öfters einen Geruch nach flüchtigen Fettsäuren wahrnehmen, ein Geruch, den die ungefärbte Lösung nicht besitzt. Auch hier ist das Auftreten der Fettsäuren nachweisbar durch eine Zerstörung des Moleküls gekennzeichnet.

Ich habe nun gefunden, dass wenn man Kohlenhydrate ganz in derselben Weise behandelt, man ein saures Destillat bekommt, in welchem Essigsäure, Buttersäure und Ameisensäure leicht nachweisbar sind, und zwar in bedeutender Menge. Nur sind die relativen Mengen der einzelnen Säuren bei den verschiedenen Kohlenhydraten ungleich. Cellulose giebt fast nur Ameisensäure, während Dextrose alle drei Säuren giebt.

Auch beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt Chitin Essigsäure und Buttersäure neben Oxalsäure, die letztere besonders, wenn das Kalihydrat wasserhaltig war. Nun hat bekanntlich Hoppe-Seyler längst nachgewiesen, dass Kohlenhydrate durch Erwärmen mit Natronlauge Milchsäure geben, die Milchsäure dagegen beim Schmelzen mit Natronhydrat unter Entwicklung von  $H^2$ -Säuren der Essigsäureserie, besonders Essig- und Buttersäure neben Ameisensäure und geringeren Mengen höherer Fettsäuren liefert. Diese beiden Reaktionen können nun leicht in eine einzige vereinigt werden durch stärkeres Erhitzen von Kohlenhydraten mit Kali- oder Natronhydrat, wodurch nur diese Fettsäuren resultiren.

Man hat also hinreichend Grund für die Annahme, dass aus Chitin zuerst unter Einwirkung von Kalihydrat sich das Kohlenhydrat unter  $NH^3$ -Entwicklung regenerirt und dann unter Entwicklung von  $H^2$  sich die Säuren auch hier bilden. Beim Schmelzen von Chitin mit Kalihydrat entwickelt sich auch eine grosse Menge Ammoniak und Wasserstoff.

Ledderhose hat auch nachgewiesen, dass aus Glykosamin beim Erwärmen mit Natronhydrat Milchsäure sich bildet.

Alle diese Reaktionen bilden also aus Chitin Essigsäure neben Buttersäure und gewöhnlich auch Ameisensäure. Ledderhose, der das Auftreten von manchmal grossen Mengen anderer Fettsäuren nicht berücksichtigte, sah hierin eine Vereinigung von Essigsäure mit einem Kohlenhydrat. Vielmehr scheinen mir alle diese Reaktionen und zwar diejenigen unter der Einwirkung von den am stärksten wirkenden Eingriffen, wie concentrirter Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und schmelzenden Alkalien mehrere flüchtige Säuren zu liefern, am ehesten den Schluss zu berechtigen, dass hiermit eher die Gleichartigkeit des Chitins mit den Kohlenhydraten bewiesen ist, als dass im Chitinmolekül diese Fettsäuren präformirt seien. Vor allen Dingen ist das im Chitin vorkommende Kohlenhydrat ein bis heute ganz besonderes. Daraus, ebenso wenig wie aus dem Glykosamin, gelingt es, einen gährungsfähigen Zucker darzustellen; und in derselben Weise wie man aus den verschiedenen Zuckerarten, je nach ihren inneren Constitutionen bald die eine, bald die andere Säure in vorwiegender Menge beim Einwirken von Säuren bekommt, ist wahrscheinlich die Constitution des im Chitin sich befindenden Kohlenhydrats eine solche, dass bei derselben Spaltung vorwiegend und in grösserer Menge Essigsäure gebildet wird.

3. Chitin giebt mit Salpeter-Schwefelsäurehydrat einen wohl charakterisirten Salpetersäure-Aether, der beim Schlag nicht explodirt, wohl aber beim Erhitzen, getrocknet manchmal unter  $112^{\circ}$  C.

Pulveriges Chitin wird in eine Mischung gleicher Volumina Salpeter- und Schwefelsäure oder auch 2 Vol. jener und 1 Vol. dieser Säure eingerührt<sup>1)</sup>. Nach 2 - 3 Minuten wird der gequollene, breiartige Chitinklumpen herausgenommen und in mit Wasser gefülltem Porzellanmörser mit dem Pistill unter Erneuerung des sauer gewordenen Wassers fleissig durchgeknetet. Zuletzt bekommt man die Masse wiederum als weisses Pulver, welches man dann mit Wasser, schwacher Sodalösung und wiederum mit Wasser längere Zeit, dann mit Alkohol und Aether reinigt. Der so erhaltene weisse Körper giebt alle für Salpetersäure-Aether der Kohlenhydrate oder der mehrwerthigen Alkohole eigene Reaktionen und beim Veraschen keinen Rückstand.

4. Ist das Chitin ein reines Aminderivat eines Kohlenhydrats, so muss beim Spalten mit Säuren typisch die ganze Menge des Kohlenstoffs in Glykosamin, bezw. in Glykose übergehen. Nun ist beim Chitin dies wirklich sehr nahe nachgewiesen, und es liefert unter sehr günstigen Verhältnissen bis 92% des Kohlenstoffs an Glykose.

<sup>1)</sup> Hierbei entsteht keine Gasentwicklung und keine Färbung der farblosen Säuremischung, auch keine Essigsäurebildung.

Bütschli hat nachgewiesen, dass beim Spalten von Chitin unter günstigen Verhältnissen eine so grosse Menge von reducirenden Stoffen sich bildet, dass dieselbe, als Traubenzucker berechnet  $12\frac{1}{2}$  Theil des ganzen Kohlenstoffgehalts ausmacht oder 92%. Der Rückstand bildet dann wahrscheinlich eine wechselnde Menge flüchtiger Fettsäuren neben humusartigen Produkten<sup>1)</sup>. Nun reducirt Glykosamin ebenso viel Kupferoxyd wie Traubenzucker (oder im Verhältniss von 180 Traubenzucker gegen 179 Glykosamin). Nach der Formel Ledderhose's konnten nur 80% des Kohlenstoffs Glykosamin bilden. Es zeigt sich hierdurch, dass nicht nur eine Menge von Glykosamin, entsprechend der Quantität im Chitin vorhandenen Stickstoffs, sich bildet, sondern auch, dass ein Theil des übrigen Kohlenstoffs (20%) und zwar bis zu 12% sich unter günstigen Verhältnissen als ein wahrscheinlich gleich dem Glykosamin constituirtes Kohlenhydrat sich bildet.

Meine eigenen Versuche in dieser Richtung haben bis heute wohl nicht gleich günstige Resultate geliefert; aber beim Spalten theils mit rauchender Chlorwasserstoffsäure in gelinder Wärme und dann Kochen mit Wasser, theils durch Auflösen des Chitins in  $H^2SO_4$ , Einfügen in heisses Wasser und längeres Kochen, habe ich hinreichend gute Resultate gewonnen, um gleichfalls die Thatsache konstatiren zu können, dass manchmal ebensoviel reducirender Stoff sich bildet, als es der berechneten Menge Glykosamin entspricht; und doch waren  $NH_2$ -Salze von zerstörtem Glykosamin leicht nachweisbar neben stickstoffhaltigen, dextrinartigen, nur schwach oder kaum reducirenden Substanzen, die noch weiter zerlegt werden können. Ich habe nämlich bis 90% der ganzen Chitinmenge als Traubenzucker durch Titiren wiedergefunden, während nach derselben Behandlung Cellulose (schwedisches Filtrirpapier) mir nur 60—75% gab. Dass das Chitin mehr als Traubenzucker berechnete Substanz giebt, hat wahrscheinlich seinen Grund an der Amingruppe, die eine grössere Beständigkeit den Spaltungsprodukten mittheilt.

5. Die Formel des Chitins entspricht vollkommen derjenigen eines substituirt Kohlenhydrats von der allgemeinen Formel  $n(C_{12}H_{20}O_{10})$ .

Die an Chitin gemachten Analysen differiren in weiten Grenzen von einander und noch mehr die mit Zugrundelegung dieser Analysen aufgestellten Formeln. Hier folgen einige dieser Analysen, die in neuerer Zeit gemacht sind und Kriterien von Genauigkeit und reinen Materials leisten.

<sup>1)</sup> Beim Kochen einer verdünnten, mit Salzsäure gemachten Chitinlösung steigt das Reduktionsvermögen fortwährend; und hier kann ebenso wenig wie bei Celluloselösungen durch Kochen mit verdünnten Säuren alles gebildete Dextrin vollkommen in Glykose gespaltet werden.

	Gefundene Procente.			Bemerkungen.
	C.	H.	N.	
Schmidt	46,66	6,60	6,63	7 C- und H-Bestimmung; N nach Will-Varrentrapp.
Lehmann <sup>1)</sup>	46,73	6,59	6,49	N nach W.-V.
Städeler	46,32	6,40	6,14	1 Analyse. N nach W.-V.
Bütschli <sup>2)</sup>	—	—	7,385	N nach Dumas. 2 Analysen.
Emmerling <sup>3)</sup>	—	—	7,02	Verbrennung in luftleerer Röhre; kleiner Verlust.
Ledderhose	46,124 <sup>3)</sup>	6,39	—	7 übereinst. Maxima <sup>3)</sup> von 12 Anal.; 5 übereinst. Minima <sup>3)</sup> mit Traubenzucker (Makris). N nach W.-V.
«	45,08 <sup>3)</sup>	6,466	—	
«	45,69	6,42	7,00	

Mit Zugrundelegen dieser Zahlen stellt nun Schmidt die Formel  $C_{17}H_4NO_{11} = C_{17}H_{18}N_2O_{11}$ , Städeler die Formel  $C_{18}H_{16}NO_{12} = C_{18}H_{30}N_2O_{12}$  auf. Der Stickstoff wirkt hierbei aber in hohem Grade bestimmend und so kann man auf diese Formeln keine Rücksicht nehmen, besonders als Bütschli gezeigt hat, dass man mit der Will-Varrentrapp'schen Methode fast 1% niedrigere Werthe auch für Chitin bekommt als mit der Dumas'schen Methode.

Die Formel Ledderhose's, vom Medium seiner Analysen berechnet ist  $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$ .

Er hat die niedrigsten Werthe aller Analytiker bekommen; mit Ausnahme doch von Fremy, der 43,35% bekam, sehr wahrscheinlich aber unreines Chitin analysirte.

Ich habe folgende C- und H-Procente erhalten:

No.	C.	H.	No.	C.	H.
1	46,71	6,65	6	46,79	6,404
2	46,747	6,29	7	46,77	6,32
3	46,67	6,42	8	46,95	6,42
4	46,79	6,48	9	46,76	6,34
5	46,81	6,41	Mittel	46,78%	6,415%

Alle meine Analysen sind mit bei 132°—135° C. getrocknetem Chitin gemacht, eine mit aus HCl-Lösung gefällt, die übrigen mit theils aus Hummer, theils aus Fluss-

<sup>1)</sup> Jahresbericht für die gesammte Medicin 1844, S. 7.

<sup>2)</sup> Du Bois-Raymond's Archiv 1874, S. 364.

<sup>3)</sup> Die Maxima variiren zwischen 45,82 und 46,18%, doch 2—46,26 bzw. 46,52% (Asche enthaltend); die Minima sind unter einander sehr übereinstimmend, 45,04—45,10%.



krebsen dargestellten und mit  $\text{K Mn O}_3$ -Lösung in bekannter Weise<sup>1)</sup> gereinigtem Chitine. Die Zahlen entsprechen, mit Berücksichtigung der von Bütschli und Emmerling gefundenen N-Werthe, den Formeln  $\text{C}_{60} \text{H}_{100} \text{N}_8 \text{O}_{38}$  oder



welche Formel erfordert:

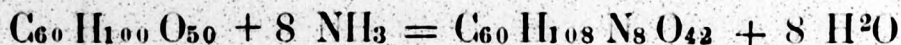
$$\text{C} - 46,75\%$$

$$\text{H} - 6,50 \%$$

$$\text{N} - 7,27 \%$$

Musculus zieht aus seinen Spaltungsversuchen mit Stärke durch Diastase den Schluss, dass die Stärke eine Substanz ist, der die Formel  $n (\text{C}_{12} \text{H}_{20} \text{O}_{10})$  zukommt, in welcher der Werth  $n$  unbekannt, aber jedenfalls nicht weniger wie 5 oder 6 ist, und das der mehrfachen Spaltung zufolge, der dieser Stoff dabei anheimfällt. Ein Molekül von  $\text{C}_{60}$  muss dann dem Chitine um so eher zukommen können, als aller Wahrscheinlichkeit nach dasselbe ein Derivat eines Kohlenhydrats ist, das der Cellulose am nächsten steht. Chitin giebt auch andere Spaltungsprodukte mit Säuren als Glykosamin, wahrscheinlich dextrinartige Körper, mit deren Untersuchung ich aber noch nicht fertig bin.

Denkt man sich nun ein Kohlenhydrat,  $\text{C}_{60} \text{H}_{100} \text{O}_{50}$ , durch  $8 \text{NH}_2$  substituirt, so resultirt das Amin  $\text{C}_{60} \text{H}_{108} \text{N}_8 \text{O}_{42}$  in folgender Weise:



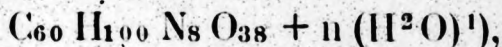
Von diesem normalen Amin könnte man unter Wasserausgabe mehrere Anhydride sich bilden denken, und der besseren Uebersicht wegen sind einige hier aufgestellt, neben den denselben gehörigen C- und H-Prozenten.

No.	A m i n e.	P r o z e n t.			Differenz.	
		C.	H.	N	C.	H.
1.	$\text{C}_{60} \text{H}_{108} \text{N}_8 \text{O}_{42}$	44,66	6,70	6,95	} 0,51	0,05
2.	$\text{C}_{60} \text{H}_{106} \text{N}_8 \text{O}_{41}$	45,17	6,65	7,02		
3.	$\text{C}_{60} \text{H}_{104} \text{N}_8 \text{O}_{40}$	45,68	6,598	7,11		
4.	$\text{C}_{60} \text{H}_{102} \text{N}_8 \text{O}_{39}$	46,21	6,54	7,19		
5.	$\text{C}_{60} \text{H}_{100} \text{N}_8 \text{O}_{38}$	46,75	6,50	7,27		
6.	$\text{C}_{60} \text{H}_{98} \text{N}_8 \text{O}_{37}$	47,306	6,44	7,359		

<sup>1)</sup> Bütschli, Loc. cit. -- Reines Chitin kann bei  $132-135^\circ \text{C}$ . getrocknet werden, auch längere Zeit hindurch, ohne Veränderung zu

Eine solche Wasserabspaltung ist nun unter mehrwerthigen Alkoholen nicht ungewöhnlich, und dass in Chitine das Wasser beim Trocknen sehr hartnäckig zurückgehalten wird, spricht dafür, dass dasselbe nicht einfach durch seine Hygroscopicität, sondern vielmehr durch chemische Vereinigung fast zurückgehalten wird. Ledderhose, der bei 110° C. das Chitin trocknete, hat auch einen viel geringeren Kohlenstoffgehalt im Chitine gefunden.

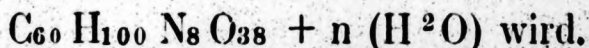
Nr. 5 der Formel entspricht meinen analytischen Werthen. Dieselben entsprechen also dem typischen Amine, weniger 4 Mol. H<sup>2</sup>O; oder mit anderen Worten; die Formel des Chitins ist sehr wahrscheinlich



wo n zwischen 1 und 4 variiren kann.

Diese Anschauung gewinnt beim näheren Betrachten noch mehr an Wahrscheinlichkeit. Es ergibt sich nämlich die merkwürdige Thatsache, dass alle übrigen gefundenen C- und H-Werthe einem dieser Hydrate entsprechen, wenn auch die gefundenen niedrigen N-Werthe der meisten Analytiker die Richtigkeit der aufgestellten Formeln beeinträchtigt haben.

Nr. 2 entsprechen also genau Ledderhose's 5 sehr übereinstimmende Minima, Nr. 4 ebenfalls seine 7 übereinstimmende Maxima und Nr. 3 entspricht das Medium seiner 12 Analysen. Eben hierdurch finden seine Werthe ihre volle Erklärung. Nr. 4 entspricht ebenfalls ziemlich nahe Städeler's C- und H-Werthe und Nr. 5 Lehmann's und Schmidt's Analysen sehr genau. Diese merkwürdige Uebereinstimmung scheint mir einen Beweis zu liefern von der Richtigkeit meiner aufgestellten Formel, die also bis weiteres



erleiden. Bütschli's oben angeführten N-Prozente sind sehr wahrscheinlich die genauesten; nur giebt die Methode von Dumas bekanntlich manchmal 0,5—1,5 Zehntel zu hohe Werthe.

<sup>1)</sup> Der Salpetersäure-Aether entspricht möglicherweise der Formel C<sub>60</sub>H<sub>92</sub>N<sub>8</sub>O<sub>30</sub>.(O NO<sub>2</sub>)<sub>8</sub> mit 11,79 % N. Gefunden ward 11,67 bis 11,93 % N nach Dumas.

Die Spaltungsprodukte des Chitins habe ich in Arbeit. Ehe die definitive Spaltung in Glykosamin und wahrscheinlich eine Glykose nach der Formel:

$$\text{C}_{60} \text{H}_{100} \text{N}_8 \text{O}_{38} + 14 \text{H}_2\text{O} = 8 \text{C}_6 \text{H}_{13} \text{NO}_5 + 2 \text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6$$

sich vollzieht, wobei die abgespaltete Glykose als von geringerer Resistenz doch unter Bildung von Fettsäuren und humusartigen Produkte zum grössten Theil zerfällt, scheinen sich dextrinartige Zwischenprodukte zu bilden, die in Alkohol unlöslich sind und übrigens alles mit Dextrinen gemein haben. Beim fortgesetzten Kochen mit Säuren geben sie unter starker Aenderung des Drehungsvermögens Glykosamin. Kupferoxyd reduciren diese Stoffe nicht oder nur höchst unbedeutend.

---

Meine Arbeiten sind theils im pharmaceutischen Laboratorium zu Helsingfors, theils im physiologisch-chemischen Laboratorium zu Strassburg gemacht.

Strassburg, den 10. Juli 1881.