

Ueber das Chitosan.

Von

T. Araki.

(Aus dem physiologisch-chemischen Institut in Strassburg.)
(Der Redaction zugegangen am 21. März 1895.)

Beim Erhitzen des Chitins mit Aetzkali und ein wenig Wasser im Oelbade auf 180° hat Prof. Hoppe-Seyler einen Körper erhalten, der die unveränderte Form der Chitinstücke zeigt, aber sich dadurch vom Chitin unterscheidet, dass er in verdünnten Säuren sehr leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Alkalilauge vollständig ausgefällt wird. Dieser Körper wurde mit dem Namen Chitosan belegt. Weitere Untersuchungen über das Chitosan wurden von Ch. Fischer im hiesigen Institut begonnen und von mir fortgesetzt. Das, was in der Arbeit von Ch. Fischer erwiesen ist, wird als von ihm bereits constatirt in folgender Mittheilung angegeben¹⁾.

I. Die Zusammensetzung und Eigenschaften des Chitosans.

Um das Chitosan zu gewinnen, verfuhr ich wie folgt:

Portionen von 30—35 gr. Chitin auf bekannte Weise aus Hummerpanzern dargestellt, werden in einer Retorte mit 10fachem Gewicht festen Aetzkalis und ein wenig Wasser

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 1894, S. 3329, sind von Hoppe-Seyler bereits die wesentlichsten Resultate seiner früheren das Chitin und Chitosan betreffenden Untersuchungen, sowie der Versuche von Ch. Fischer im Zusammenhange mit anderen noch ungelösten Aufgaben kurz geschildert, dann in den Berichten 1895, Bd. 28, S. 82. die von mir weitergeführten, hier näher zu beschreibenden Arbeiten in dieser Richtung in ihren Resultaten erwähnt.

versetzt, einige Zeit im Oelbade bis auf 180° erhitzt, wobei nicht geringe Menge Ammoniak; nach dem Geruch zu urtheilen, sich entwickelt, ohne dass jedoch eine Gasentwicklung aus dem geschmolzenen Kali sich bemerkbar macht. Nachdem die geschmolzene Masse vollkommen abgekühlt ist, wird dieselbe mit Wasser behandelt, durch Asbest filtrirt und dann der Rückstand so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt. Das so bereitete Chitosan wird noch einmal durch Auflösen in verdünnter Essigsäure, Ausfällen mit Natronlauge und anhaltendes Waschen mit Wasser gereinigt.

Zu den Analysen diente das bei $115\text{--}120^{\circ}$ bis zum constanten Gewicht getrocknete Chitosan. Die Verbrennungen erfolgten im Luft- und Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd bei vorgelegten Kupferspiralen. Der Gehalt an Stickstoff wurde nach der Methode von Kjeldahl bestimmt.

1. 0,3838 gr. Substanz ergaben 0,6154 gr. CO_2 entsprechend 0,1678 gr. C = 43,72 %.
2. 0,2430 gr. Substanz ergaben 0,3898 gr. CO_2 entsprechend 0,1063 gr. C = 43,74 %.

Bei beiden Analysen sind die Wasserstoffbestimmungen zu niedrig ausgefallen.

3. 0,3435 gr. Substanz ergaben 0,5545 gr. CO_2 entsprechend 0,1512 gr. C = 44,00 % und 0,2090 gr. H_2O entsprechend 0,0232 gr. H_2 = 6,75 %.
4. 0,2285 gr. Substanz ergaben 0,3687 gr. CO_2 entsprechend 0,1003 gr. C = 43,89 % und 0,1390 gr. H_2O entsprechend 0,0154 gr. H_2 = 6,73 %.
5. 0,1703 gr. Substanz ergaben 0,2755 gr. CO_2 entsprechend 0,0751 gr. C = 44,09 % und 0,1000 gr. H_2O entsprechend 0,0111 gr. H_2 = 6,51 %.

Die mitgetheilten 5 Analysen wurden mit dem nicht durch Auflösen in verdünnter Essigsäure u. s. w. gereinigten Chitosan ausgeführt, während zu folgenden 7 Analysen das gereinigte verwendet wurde.

6. 0,2290 gr. Substanz ergaben 0,3660 gr. CO_2 entsprechend 0,0998 gr. C = 43,58 % und 0,1400 gr. H_2O entsprechend 0,0155 gr. H_2 = 6,76 %.
7. 0,3055 gr. Substanz ergaben 0,4900 gr. CO_2 entsprechend 0,1336 gr. C = 43,73 % und 0,1840 gr. H_2O entsprechend 0,0205 gr. H_2 = 6,69 %.

8.	0,5270 gr. Substanz	ergaben	0,0392 gr. N ₂	=	7,43 %
9.	0,5520 »	»	0,0434 »	=	7,68 »
10.	0,5760 »	»	0,0442 »	=	7,68 »
11.	0,4120 »	»	0,0308 »	=	7,47 »
12.	0,3250 »	»	0,0243 »	=	7,47 »

Es wurden gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	Mittel
C	43,72	43,74	41,00	43,89	44,09	43,58	43,73	—	—	—	—	—	43,82
H	—	—	6,75	6,73	6,51	6,76	6,69	—	—	—	—	—	6,68
N	—	—	—	—	—	—	—	7,43	7,68	7,68	7,47	7,47	7,55

Die Analysen stimmen, wie aus der obigen Zusammenstellung zu ersehen ist, ziemlich gut miteinander überein. Aus den Mittelwerthen berechnet sich folgende Formel: C₇H₁₃NO₃ oder C₁₄H₂₆N₂O₁₀.

	Berechnet:	Gefunden:
C	43,97 %	43,82 %
H	6,80 »	6,68 »
N	7,32 »	7,55 »

Chitin ist seit seiner Bearbeitung von C. Schmidt von Städeler, Ledderhose, Sundwik¹⁾ sehr vielfach analysirt. Fast alle Analysen haben einen viel höheren N-Percent-Gehalt ergeben, als die Analyse von Städeler. Dieser letzteren hat man mit Unrecht wenig Vertrauen geschenkt, weil man die an sich vortreffliche Methode der Stickstoffbestimmung von Will-Varrentrapp nicht richtig ausführte und demgemäss falsch beurtheilte. Städeler hat sein Chitinpräparat durch anhaltendes Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure offenbar sehr gut von Eiweissstoffen gereinigt und deshalb bei der Bestimmung ganz richtige Resultate erhalten. Schmiedeberg²⁾ hat dann zuerst die empirische Formel von Städeler C₉H₁₅NO₆ oder deren Verdoppelung

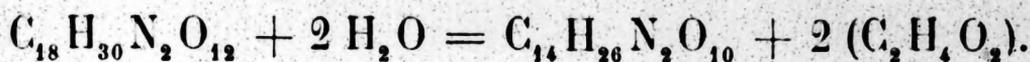
¹⁾ C. Schmidt, Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Thiere, Braunschweig 1845. Städeler, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 111, S. 21. Ledderhose, diese Zeitschr., Bd. II, S. 213. Sundwik, ebendas., Bd. V, S. 384.

²⁾ Arch. f. experim. Pathologie u. Pharmacologie, Bd. 28, S. 385.

$C_{18}H_{30}NO_{12}$ einer Gleichung zu Grunde gelegt, nach welcher aus 1 Mol. Chitin unter Aufnahme von 4 Mol. Wasser durch Salzsäure neben 3 Mol. Essigsäure 2 Mol. Glycosamin entstehen sollen. Ich habe es unter diesen Verhältnissen nicht für überflüssig gehalten, noch einige Analysen von Chitin auszuführen, und folgende Werthe erhalten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Mittel.	Be-rechnet.
C . .	46.19	46,20	46,29	46,11	46.08	—	—	46,17	46,35
H . .	6.68	6,40	6,40	6,29	6,58	—	—	6,47	6,44
N . .	—	—	—	—	—	6.31	6,39	6,35	6,01

Nimmt man an, dass die Formel $C_{18}H_{30}N_2O_{12}$ dem Chitin zukommt, so vollzieht sich die Bildung von Chitosan aus Chitin gemäss der folgenden Gleichung:



In der That hat Hoppe-Seyler bereits mit Sicherheit nachgewiesen, dass beim Erhitzen des Chitins mit Aetzkali Essigsäure neben Chitosan entsteht und von Ch. Fischer ist diese Spaltung gleichfalls unzweifelhaft erkannt, dagegen fehlt noch die quantitative Bestimmung der neben dem Chitosan gebildeten Essigsäure. Um diese Frage sicher zu entscheiden, wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

1. Versuch. 2,1755 gr. Chitin wurden mit dem 10fachen Gewicht Aetzkalis und ein wenig Wasser im Oelbade auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die geschmolzene Masse in Wasser gelöst und so weit mit Wasser verdünnt, bis die Lösung ungefähr einer zweiprocentigen Kalilauge entsprach. Diese Lösung wurde durch ein gehärtetes Filter abfiltrirt und der Rückstand oft mit Wasser ausgewaschen. Nachdem das kalifreie Chitosan vom Filter in eine gewogene Schale gebracht war, wurde dasselbe zunächst auf dem Wasserbade, dann im Trockenschrank bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Um die Essigsäure möglichst quantitativ zu gewinnen, wurde die vom Chitosan abfiltrirte Flüssigkeit mit dem Wasser vereinigt, mit Schwefelsäure stark angesäuert, der Destillation unterworfen und dieselbe so lange fortgesetzt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Die mit den Wasserdämpfen übergegangene Essigsäure wurde in Barytwasser aufgefangen und, nachdem das überschüssige Baryum durch CO_2 -Strom und Abfiltriren entfernt war, als Baryumacetat gewogen.

Es wurden gefunden: 1,7030 gr. Chitosan und 1,1514 gr. Baryumacetat = 0,5418 gr. Essigsäure. Nach der oben angegebenen Gleichung sollen 2,1755 gr. Chitin liefern: 1,7833 gr. Chitosan und 0,5678 gr. Essigsäure.

	Berechnet:	Gefunden:
Chitosan . . .	1,7833 gr.	1,7030 gr.
Essigsäure . . .	0,5678 »	0,5418 »

2. Versuch. 4,2100 gr. Chitin wurden ebenso behandelt, wie im ersten Versuche. Zum Abfiltriren der alkalischen Lösung wurde jetzt statt des gehärteten Filters ein gewöhnliches; vorher gewogenes verwendet und das Chitosan mit demselben gewogen.

Es wurden gefunden: 3,3120 gr. Chitosan und 2,1665 gr. Baryumacetat = 1,0020 gr. Essigsäure.

	Berechnet:	Gefunden:
Chitosan . . .	3,4920 gr.	3,3120 gr.
Essigsäure . . .	1,0970 »	1,0020 »

Das nach beschriebenem Verfahren erhaltene Chitosan stellt eine gelbliche amorphe Masse dar. Es ist absolut unlöslich in Wasser und in verdünnter Alkalilauge. In sehr verdünnter Salzsäure oder in Essigsäure löst es sich sehr leicht auf und wird aus dieser Lösung durch Alkalilauge unverändert ausgefällt.

Mit sehr verdünnter Jodlösung färbt sich das Chitosan intensiver violett und verliert diese Färbung auch beim anhaltenden Waschen mit Wasser nicht, während bei gleicher Behandlung das Chitin nur bräunliche Farbe annimmt, die

beim Waschen mit Wasser leicht verblasst und schliesslich verschwindet.

Eine Chitosanlösung in verdünnter Essigsäure dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Der Freundlichkeit des Herrn Prof. Hoppe-Seyler verdanke ich folgende Mittheilungen über spezifische Drehung des Chitosans, die noch nicht publicirt sind.

Spec. Gewicht der Lösung.	In 100 chem. Lösung Chitosan.	Drehung im 200 mm.-Rohr.	Drehung im 100 mm.-Rohr.	$[\alpha]_D$
1,00596 gr.	1,3380 gr.	— 0,4795 gr.	— 0,2397 gr.	— 17,9155
bei 15,0° C.	1,3391 »	bei 5,1° C.	—	— 17,9710

II. Verhalten des Chitosans gegen Essigsäureanhydrid.

Ch. Fischer erhitzte das Chitosan mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 135° und erhielt dabei einen Körper, der in der Form ebenso unverändert ist, wie bei der Umwandlung der Chitinstücke in Chitosan die Form auch mikroskopisch erhalten bleibt und in seinem Verhalten gegen Reagentien keinen Unterschied vom Chitin erkennen lässt, nämlich völlig unlöslich in verdünnten Säuren ist und mit Jodjodkaliumlösung keine violette Färbung giebt. Beim Schmelzen mit Kali wird er wie das Chitin in Chitosan und Essigsäure gespalten.

Um die Zusammensetzung des in Rede stehenden Körpers zu ermitteln, habe ich folgende Analysen ausgeführt:

1. 0,3700 gr. Substanz ergaben 0,6460 gr. CO₂ entsprechend 0,1762 gr. C = 47,62% und 0,2040 gr. H₂O entsprechend 0,0227 gr. H₂ = 6,13%.
2. 0,2595 gr. Substanz ergaben 0,0132 gr. N₂ = 5,08%.
3. 0,1905 gr. Substanz ergaben 0,3375 gr. CO₂ entsprechend 0,0920 gr. C = 48,29% und 0,1090 gr. H₂O entsprechend 0,0121 gr. H₂ = 6,35%.
4. 0,3378 gr. Substanz ergaben 0,0176 gr. N₂ = 5,22%.

	1.	2.	3.	4.
C	47,64	—	48,29	—
H ₂	6,13	—	6,35	—
N ₂	—	5,08	—	5,22

Zu den ersten zwei Analysen diente das Präparat von Ch. Fischer, welches ziemlich viel Asche enthielt; die letzten zwei Analysen wurden mit der von mir dargestellten Substanz ausgeführt.

Es lässt sich nicht verkennen, dass der erwähnte Körper dem Chitin sehr nahe steht. Dennoch kann von einer Identität nicht die Rede sein, soweit es sich um die analysirten Producte der Behandlung mit Essigsäureanhydrid handelt, da dieselben Verbindungen des Chitosans mindestens 3 Acetylgruppen enthalten $C_{14}H_{23}(C_2H_3O)_3N_2O_{10}$ (berechnet C 47,24%, H 6,3%, N 5,51%), während das Chitin nur deren 2 liefert. Es wird hierüber unten noch die Rede sein. Von Ch. Fischer wurde eine entsprechende Verbindung mit Propionsäureanhydrid dargestellt, welche, abgesehen von dem entsprechend höheren Gehalt des Propionyls an C und H dieselben Verhältnisse zeigte, als die Acetylverbindungen.

III. Spaltung des Chitosans durch Salzsäure.

Kocht man das Chitosan mit concentrirter Salzsäure, so beginnt sofort die Spaltung, die in einigen Stunden vollendet ist. Unter den Spaltungsproducten wird zunächst eine schön krystallisirte Substanz bemerkt, die alle Eigenschaften des salzsauren Glycosamins besitzt. Neben dieser Substanz lassen sich Ameisensäure und Essigsäure nachweisen.

Da die Bildung von Glycosamin aus dem Chitosan die grösste Bedeutung für die Beurtheilung der Structur desselben besitzt, so habe ich in dieser Richtung eine Reihe von Untersuchungen angestellt.

1. Versuch. 3,2225 gr. Chitosan wurden 4 Stunden mit 30 ccm. concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, der braunschwarze Inhalt in einen Kolben gegossen und danach unter Zusatz von 400 ccm. Wasser so lange der Destillation unterworfen, bis das Destillat 300 ccm. betrug. Um flüchtige Producte möglichst vollständig zu gewinnen, wurde die Destillation 4 Mal unter gleichen Bedingungen wiederholt.

Die Destillate, welche in Barytwasser aufgefangen waren, wurden durch Durchleiten von CO_2 und Filtriren vom überschüssigen Baryt befreit und auf dem Wasserbade eingedampft. Das erhaltene Baryumsalz enthielt eine nicht unerhebliche Menge Salzsäure und wurde deshalb wieder in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, aus der von BaSO_4 abfiltrirten Flüssigkeit die Salzsäure durch Silberoxyd entfernt und das gelöste Silber durch Barytwasser ausgefällt. Die silberfreie Lösung, aus der der überschüssige Baryt durch CO_2 beseitigt wurde, gab nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade 0,525 gr. schön krystallisirtes Baryumsalz.

Der in Wasser lösliche Theil des Destillationsrückstandes wurde zunächst von der abgeschiedenen Huminsubstanz abfiltrirt und dann durch Abdampfen auf dem Wasserbade von überschüssiger Salzsäure befreit. Die Quantität der gewonnenen krystallisirten Substanz betrug 2,9385 gr.

2. Versuch. 3,8545 gr. Chitosan wurden genau so behandelt, wie im ersten Versuche. Es wurden gefunden: 0,4485 gr. Baryumsalz und 3,0235 gr. krystallisirter Substanz.

3. Versuch. 5,4675 gr. Chitosan wurden 2 Stunden lang mit 50 ccm. concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 110° erhitzt, im Uebrigen ebenso behandelt, wie in den oben geschilderten Versuchen. Es wurden gefunden: 1,0740 gr. Baryumsalz und 5,0030 gr. krystallisirter Substanz.

Um die Natur des erhaltenen Baryumsalzes zu ermitteln, wurde dasselbe bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet und zur Analyse verwendet.

0,2780 gr. Substanz ergaben 0,2590 gr. BaSO_4 entsprechend 0,1522 gr. Ba
 $= 54,74\%$.

Diese gefundenen Zahlen stimmen weder mit ameisen-saurem noch mit essigsurem Baryum überein, stehen aber letzterem Salze nahe. Da die wässrige Lösung vom Baryum-salze charakteristische Reactionen der Ameisensäure gab, so war es sehr wahrscheinlich, dass es sich um eine Mischung von zwei Salzen, essigsurem und ameisen-saurem Baryum gehandelt hat.

Um die Ameisensäure zu zerstören und reines essigsaures Salz darzustellen, wurde das Baryumsalz in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, filtrirt und das Filtrat in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit Silberoxyd erhitzt. Aus der vom überschüssigen Silberoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wurde das gelöste Silber durch Aetzbaryt ausgefällt und der Ueberschuss von dem letzteren durch CO_2 entfernt. Nach dem vollständigen Eindampfen der baryumcarbonatfreien Lösung blieb eine schön krystallisirte Substanz zurück, die bei der Analyse sich als Baryumacetat erwies.

0,3255 gr. Substanz ergaben 0,2980 gr. BaSO_4 entsprechend 0,1750 gr. Ba = 53,76 %.

	Berechnet:		Gefunden:
	für $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$:		
Ba	53,72 %		53,76 %.

Dass die schön krystallisirte Substanz, die aus dem Destillationsrückstande gewonnen wurde, identisch mit salzsaurem Glycosamin ist, geht aus folgenden Analysen, der eigenthümlichen Form der Krystalle, ihren Lösungsverhältnissen in Wasser oder Alkohol, dem Verhalten der Lösungen gegen alkoholische Kupferoxydlösung und den Drehungsbestimmungen hervor.

- 0,2890 gr. Substanz im Luft- und Sauerstoffstrom mit Bleichromat verbrannt, ergaben 0,3540 gr. CO_2 entsprechend 0,0965 gr. C = 33,39 % und 0,1692 gr. H_2O entsprechend 0,0188 gr. H_2 = 6,50 %.
- 0,3145 gr. Substanz ergaben 0,0196 gr. N_2 = 6,23 %.
- 0,6200 gr. Substanz ergaben 0,4120 gr. AgCl entsprechend 0,1019 gr. Cl = 16,43 %.

	1.	2.	3.	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{HCl}$.
C . . .	33,39	—	—	33,41
H_2 . . .	6,50	—	—	6,49
N_2 . . .	—	6,23	—	6,49
Cl . . .	—	—	16,43	16,46

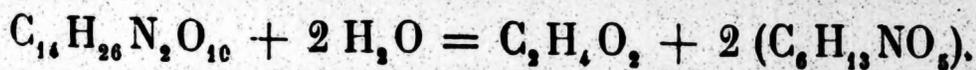
Herr Prof. Hoppe-Seyler hat folgende Bestimmungen des Drehungsvermögens ausgeführt.

Rotationsbestimmungen.

spec. Gew. der Lösung.	ClH-Glycos- amin in 100 gr. Lösung.	ClH-Glycos- amin in 100 cbcm. Lösung.	Rohr- länge.	Beobachtete Drehung α .	α für 100 m.-Rohr- länge.	$[\alpha]_D$ für ClH-Glycos- amin.	$[\alpha]_D$ für Glycosamin.
I. 1,0571 (18,°0)	13,5951 gr.	14,3717 gr.	200 mm.	+ 20,°292 (13,°0)	+ 10,°146	+ 70,°597	+ 84,°978
II. 1,0298 (17,°0)	6,9890 »	7,1973 »	200 »	+ 10,°165 (14,°3)	+ 5,°0825	+ 70,°617	+ 85,°002
III. 1,01858 (16,°0)	4,2042 »	4,2823 »	200 »	+ 6,°150 (12,°7)	+ 3,°075	+ 71,°807	+ 86,°399

Diese Rotationswerthe sind etwas höher als die für salzsaures Glycosamin von Ledderhose¹⁾ gefundenen Werthe und nur wenig niedriger als die später von Tiemann und Landolt²⁾ veranlassten Bestimmungen ergeben haben. Ledderhose hat bei 10 bis 16,7 gr. ClH-Glycosamin in 100 cbcm. Lösung $[\alpha]_D = + 69,°2$ bis $70,°15$ erhalten; nach Tiemann und Landolt's Angaben $+ 70°$ bis $+ 74°$, bei wenig verschiedenem Gehalt.

Somit ist mit Bestimmtheit erwiesen, dass die Spaltung des Chitosans unter Bildung von Glycosamin und Essigsäure erfolgt. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass beim Erhitzen des Chitosans mit concentrirter Salzsäure eine secundäre Zersetzung unvermeidlich ist und in Folge dessen die Spaltung keineswegs quantitativ verläuft, wird es wohl nicht zu gewagt erscheinen, wenn wir die geschilderten Vorgänge durch folgende Formelgleichung zu erklären versuchen:



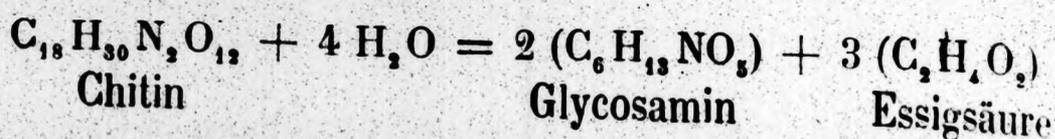
Die Spaltung des Chitins in Essigsäure und Glycosamin, welche sich entsprechend der von Schmiedeberg³⁾ auf-

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. IV, S. 148.

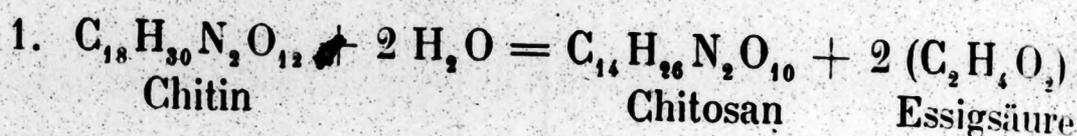
²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 19, 1886, S. 52.

³⁾ A. a. O.

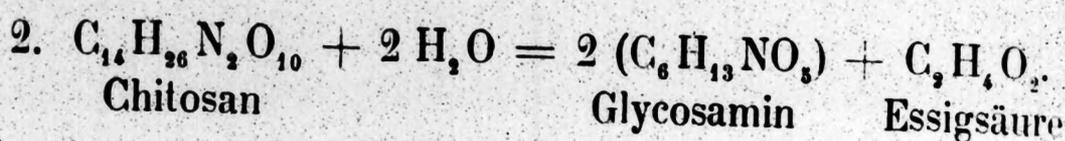
gestellten Gleichung bei Einwirkung von starker Salzsäure auf das Chitin selbst als



darstellt, zerfällt nach der vorausgehenden Einwirkung vom schmelzenden Kali und nachheriger Behandlung des gebildeten Chitosans mit starker Salzsäure in die zwei Prozesse:



und dann



Der Spaltungsvorgang bietet viele interessante Erscheinungen. Die Einwirkung des schmelzenden Kali bei 180°, welche die Ablösung von 2 Molekülen Essigsäure zur Folge hat, ändert die Form der Chitinstücke nicht wesentlich; die Festigkeit derselben scheint trotz dem starken Erhitzen mit KOH sehr wenig verringert zu sein. Das Chitosan zeigt noch Rotation und das aus ihm gewonnene Glycosamin besitzt dieselbe spec. Rechtsdrehung wie das direct aus Chitin durch Kochen mit Salzsäure gewonnene. Die beiden aus einem Molekül Chitosan entstehenden Moleküle Glycosamin haben also wohl auch gleiche Rechtsdrehung.

Bei der Behandlung des Chitosans mit Essigsäureanhydrid wird die Form der Chitosanstücke nicht verändert, so dass man Chitin in Chitosan überführen, dies mit Acetylesterguppen versehen und sie durch schmelzendes Kali wieder wegnehmen kann, ohne dass an der Form und Festigkeit der Stücke erkennbare Aenderung eintritt, während die Prüfung mit Jodlösung sofort erkennen lässt, ob Acetylgruppen abgespalten oder angefügt sind. Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Chitosan bildet eine einfache Parallele zu der Wirkung dieses Anhydrids auf Cellulose oder Amylum¹⁾, bei denen gleich-

¹⁾ Schützenberger und Naudin, Compt. rend. T. 68, p. 814. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. I. und II, S. 163, 1869.

falls die Einwirkung von Jodlösung erkennen lässt, ob Acetylerster gebildet sind.

Die gleichzeitige Bildung der 2 Amin- und 2 Aldehydgruppen neben der Abspaltung des einen Moleküls Essigsäure unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser ist ein besonders interessanter Vorgang, dessen Verfolgung leider insofern grosse Schwierigkeit bietet, als ein nicht geringer Theil des Glycosamins durch starke Salzsäure zersetzt wird, verdünntere Säure aber den Process nur sehr langsam oder gar nicht vollzieht.

Vor Kurzem hat Gilson¹⁾ einen Körper aus *Claviceps purpurea* und *Agaricus campestris* dargestellt, den er Mycosine benannt hat. Die Mycosine hat alle Eigenschaften, die ich als dem Chitosan zugehörig beschrieben habe. Als Zusammensetzung derselben ergaben sich nach drei von Gilson ausgeführten Analysen in Procenten die Werthe im Mittel C 43,74, H 7,30, N 7,31, O 41,65.

Sieht man von den Wasserstoffwerthen ab, so stimmen die Analysen sehr gut zur Formel $C_{14}H_{26}N_2O_{10}$. Die geringe Abweichung in Wasserstoffwerthen ist wohl auf eine Verunreinigung zurückzuführen. Das von Gilson beschriebene Verhalten der Mycosine gegen verschiedene Reagentien (Essigsäure, Salzsäure, Alkali, Jodlösung etc.) stimmt so gut mit den Reactionen des Chitosans überein, dass die Mycosine als identisch mit dem Chitosan angenommen werden darf; die beschriebene krystallisirte salzsaure Verbindung ist aber wohl die des Glycosamins und nicht des Chitosans.

Von Interesse ist noch eine Beobachtung von Winterstein²⁾, dem es gelang, durch Behandeln der Pilzcellulose von verschiedener Herkunft mit Salzsäure salzsaures Glycosamin darzustellen.

Wenn die Mycosine mit dem Chitosan identisch ist und wenn beim Erhitzen der Pilzcellulose mit Salzsäure salzsaures

¹⁾ Recherches chimiques sur la membrane cellulaire des champignons. Revue « la cellule », T. XI, 1 Fasc.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 1894. S. 3113 und 1895, S. 168.

Glycosamin entsteht, so unterliegt es keinem Zweifel, dass die Pilzcellulose grosse Aehnlichkeit mit dem Chitin hat. Mit Recht sagt Winterstein¹⁾ in seiner Mittheilung «Ueber die Spaltungsproducte der Pilzcellulose»: «Hält man alle diese Thatsachen zusammen, so erscheint die Schlussfolgerung berechtigt, dass die Membranen der Pilze einen mit Chitin entweder identischen oder demselben sehr nahe stehenden Körper einschliessen».

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 1895, S. 168.