

Die zweite Verbindung  $C_{10}H_{10}O_3$  bleibt beim Auslaugen des Rohproductes mit Petroläther zurück und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 124 bis 126° erhalten, welche für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}O_3$ .

Procente: C 67.41, H 5.62.

Gef. » » 67.48, 67.51, » 5.81, 5.85.

Ihre ätherische Lösung giebt ebenfalls mit Phenylhydrazin einen weissen krystallinischen Niederschlag.

### 570. E. Winterstein: Ueber ein stickstoffhaltiges Spaltungsproduct der Pilzcellulose.

(Eingegangen am 15. November.)

Wenn man auf zerkleinerte Pilze die Agentien einwirken lässt, deren man sich auch bei der Darstellung der Cellulose aus Phanerogamen bedient, so erhält man nach meinen Versuchen <sup>1)</sup> Cellulosepräparate, welche meistens einen beträchtlichen, bis zu 5 $\frac{1}{2}$  pCt. ansteigenden Stickstoffgehalt besitzen <sup>2)</sup>. Dass diese Pilzcellulosepräparate beim Erhitzen mit Schwefelsäure neben Glucose Essigsäure und einen stickstoffhaltigen Syrup liefern, ist von mir früher schon nachgewiesen worden <sup>3)</sup>. Jetzt kann ich mittheilen, dass die stickstoffhaltige Pilzcellulose beim Erhitzen mit Salzsäure ein krystallinisches Spaltungsproduct liefert, welches in seinen Eigenschaften mit dem aus Chitin dargestellten salzsauren Glucosamin übereinstimmt.

Zur Darstellung dieses Spaltungsproductes verfuhr ich in folgender Weise: Pilzcellulose, dargestellt aus *Boletus edulis*, wurde in der Kälte mit soviel 40procentiger Salzsäure behandelt, dass sie fast vollständig aufgelöst wurde, die Lösung sodann so lange im Wasserbade erwärmt, bis beim starken Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr entstand, was nach Verlauf von ca. 20—30 Minuten eingetreten war. Diese Flüssigkeit wurde hierauf stark verdünnt und der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen, die Diffusate bei gelinder Wärme eingedunstet, bis sich Krystalle an den Wandungen auszuscheiden begannen. Nach zweitägigem Stehen des Syrups über Natronkalk im Exsiccator befreite ich die darin ausgeschiedenen Krystalle durch Auf-

<sup>1)</sup> Berichte der deutsch. botanischen Gesellsch. 1893, 11, 441. Zeitschr. für physiol. Chem. 1894, 19, 521—562.

<sup>2)</sup> Es sei jedoch bemerkt, dass ich aus *Polyporus officinalis* ein Pilzcellulosepräparat erhalten habe, welches nur sehr wenig Stickstoff einschloss.

<sup>3)</sup> loc. cit.

streichen auf Thonplatten von der anhaftenden Mutterlauge und krystallisirte sie aus Wasser um.

Ich erhielt nun farblose, stark glänzende Krystalle, welche folgende Eigenschaften zeigten: sie lösten sich leicht in Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit; in Alkohol waren sie unlöslich. Beim Verbrennen verbreiteten sie Caramelgeruch. Sie schmeckten süß mit salzartigem Nachgeschmack. Ihre wässrige Lösung reducirte sowohl die Fehling'sche Lösung, als auch Quecksilberlösung; mit ammoniakalischem Bleiessig gab sie eine flockige weisse Fällung; ferner löste sie Kupferoxydhydrat unter Bildung einer lazurblauen Flüssigkeit; bei der Destillation mit concentrirter Kalilauge gab sie Ammoniak. Gleiches Verhalten zeigt bekanntlich das salzsaure Glucosamin.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Analyse: Ber. für  $C_6 H_{13} N O_5 HCl$ .

Procente: N 6.49, Cl 16.50.

Gef. » » 6.85<sup>1)</sup>, » 16.30.

Die Untersuchung im Polarisationsapparat ergab für eine nahezu 10 procentige wässrige Lösung der Substanz ein spezifisches Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = + 73.70^2)$ .

Nach einer krystallographischen Untersuchung, welche ich der Gefälligkeit des Hrn. Professor Grubenmann in Zürich verdanke, krystallisirt die von mir dargestellte Substanz ebenso wie salzsaures Glucosamin, wie aus Uebereinstimmung der Formen und einer Winkelmessung hervorgeht.

Aus den im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnissen geht hervor, dass die erhaltene Substanz identisch mit salzsaurem Glucosamin ist.

Auch Pilzcellulosepräparate aus *Agaricus campestris* und *Morchella esculenta* lieferten mir bei gleichem Behandeln Krystalle, welche die oben für salzsaures Glucosamin angegebenen Reactionen gaben.

Die von mir dargestellte Pilzcellulose schloss also einen Bestandtheil ein, der beim Erwärmen mit Salzsäure gleich dem Chitin salzsaures Glucosamin liefert<sup>3)</sup>. Ob dieser Bestandtheil mit Chitin iden-

1) Der Stickstoff wurde volumetrisch bestimmt.

2) Nach Ledderhose (loc. cit.) ist das spec. Drehungsvermögen einer 10 proc. Lösung von  $[\alpha]_D = + 69.54^0$ ; nach Tiemann (diese Berichte 19, 52) + 74.6<sup>0</sup>.

Die frisch bereitete Lösung zeigte eine grössere Drehung, die Substanz zeigte also Birotation, was nach einem von mir ausgeführten Versuch auch für das salzsaure Glucosamin aus Chitin gilt.

3) Es sei noch darauf hingewiesen, dass unter den Spaltungsproducten, die ich beim Erhitzen mit Schwefelsäure erhielt, auch Essigsäure sich befindet; diese Säure entsteht aber auch beim Spalten des Chitins.

tisch ist, muss als noch fraglich bezeichnet werden. Chitin wird nach den Angaben Ledderhose's durch schmelzendes Kaliumhydroxyd vollständig zersetzt, während man aus den obengenannten Pilzen nach der Hoppe-Seyler'schen Methode durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd stickstoffhaltige Cellulosepräparate erhält.

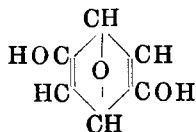
Eine ausführliche Mittheilung soll demnächst an anderer Stelle erscheinen.

Zürich. Agriculturchem. Laboratorium des Polytechnicums.

### 571. H. Kiliiani und M. Bazlen: Ueber Maltol.

(Eingegangen am 15. November.)

Nachdem von verschiedenen Seiten beobachtet worden war, dass die wässrigen Auszüge der sogen. Caramelfarbmälze und ganz besonders der ätherlösliche Antheil derselben mit Eisenchlorid die nämliche Farbenreaction zeigen, als ob sie Salicylsäure enthielten, gelang es Dr. Brand, den Körper, welcher diese Erscheinung veranlasst, in Form von leicht sublimirbaren Krystallen zu isoliren und in dem Millon'schen Reagens ein einfaches Mittel aufzufinden, um die neue Substanz rasch und sicher von der Salicylsäure zu unterscheiden<sup>1)</sup>. In besonders ergiebiger Weise kann dieselbe, wie eine spätere Mittheilung<sup>2)</sup> Brand's lehrte, aus dem Condensate der Röst-Dämpfe von Malzkaffeeabriken gewonnen werden, so dass jetzt die Ermittlung ihrer Zusammensetzung ( $C_6H_6O_3$ ) und eine genauere Feststellung ihrer Eigenschaften ermöglicht ward. Letztere sprachen für das Vorliegen eines Phenols und gaben Veranlassung, die Substanz »Maltol« zu taufen, während die Formel  $C_6H_6O_3$  im Zusammenhange mit der Bildung des Körpers aus zuckerreichem Malze zu der Vermuthung berechtigte, dass man das Maltol als Anhydrid einer Aldo-Hexose zu betrachten habe, welchem vielleicht die Constitution



zukommen dürfte.

Da eine derartige Combination von Furfuran- und Benzol-Derivat mit Rücksicht auf andere Probleme für uns besonderes Interesse besass, haben wir im Einverständniss mit Dr. Brand die Fortsetzung

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 16, 303.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 806.