

Die Achroocellulose ist nicht einheitlicher Natur: sie liefert beim Behandeln mit Säuren zwar vorwiegend Glucose, aber auch nicht unerheblich Mannose.

610. F. Hoppe-Seyler. Ueber Chitin und Cellulose.

(Eingegangen am 4. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten 27, Heft 17, S. 3113—3115 ist von E. Winterstein soeben eine Mittheilung, betitelt »Ueber ein stickstoffhaltiges Spaltungsproduct der Pilzcellulose« veröffentlicht, die mir besonders durch ihren letzten Satz Veranlassung zu folgenden Bemerkungen giebt:

Unter Benutzung einer vor mehreren Jahren beschriebenen Isolierungsmethode, welche von Winterstein auch in der citirten Mittheilung erwähnt ist, habe ich mich seit längerer Zeit mit den der Cellulose verwandten Kohlehydraten von Thieren und Pflanzen beschäftigt und einige Resultate erhalten, deren kurze vorläufige Schilderung wohl jetzt zweckmässig sein wird, während die ausführlichen Mittheilungen erst später gegeben werden können.

Das Tunicin der Tunicaten hat sich auch bei der Behandlung mit Aetzkali bis 180° als übereinstimmend mit gewöhnlicher Cellulose erwiesen, dagegen hat das Chitin der Gliedertiere (untersucht wurden Panzer von Insecten, Krebsen, Scorpionen, Spinnen) eine recht merkwürdige Abweichung gezeigt. Während bei dem Erhitzen mit Aetzkali und ein wenig Wasser im Oelbade bis 180° (als Maximum) die Formen der Chitingewebe so wenig wie die Zellengewebe der Pflanzen bis hinab zu den Algen eine wesentliche Aenderung erkennen lassen, wird das Chitingewebe nach dieser Behandlung und sorgfältigem Auswaschen des Aetzkalis mit kaltem Wasser leicht löslich in verdünnter Essigsäure zur klaren Flüssigkeit gefunden und durch Alkalilauge wird aus dieser Lösung ein reichlicher voluminöser Niederschlag gefällt. Der Stickstoffgehalt des Chitins ist bei dieser Behandlung unverändert geblieben, aber im aufgelösten Aetzkali, mit dem das Chitin erhitzt war, fand sich Essigsäure und zwar so rein, dass nach Uebersättigen mit Schwefelsäure aus dem Destillate sofort das Baryumsalz und aus diesem das Silbersalz von berechneter Zusammensetzung erhalten wurden. Das Umwandlungsproduct des Chitins, welches neben Essigsäure entsteht, sich in Essigsäure, auch in äusserst verdünnter Salzsäure sehr leicht löst, dem ich den vorläufigen Namen Chitosan gegeben habe, zeigt insofern basische Eigenschaften, als es sich mit den Säuren leicht verbindet, beim Verdunsten der wässrigen Lösung der salzsauren Verbindung diese in quadratischen Krystallen liefert, die

sich leicht in Wasser lösen, diese Lösung wird von überschüssiger Salzsäure gefällt.

Ueber dies Verhalten des Chitins im Gegensatz zur Cellulose habe ich im März 1893 in einer Sitzung des medicinisch-naturwissenschaftlichen Vereins in Strassburg kurz vorgetragen und die Leichtlöslichkeit des Chitosans von Krebspanzern in verdünnter Essigsäure und Fällung durch Alkali demonstrirt. Der hervortretende Unterschied des Chitins von der Cellulose ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse, insofern er, abgesehen von der merkwürdigen Art der Umwandlung des Chitins in sein Spaltungsproduct Chitosan und Essigsäure, ein einfaches Mittel bietet zur quantitativen Trennung 1) der Cellulose vom Chitin, 2) beider von den Eiweissstoffen und ihren nächsten Verwandten, welche alle beim Schmelzen mit Aetzkali bis 180° unter Bildung von Amidosäuren, Indolen, Ammoniak etc. zerlegt werden. Auf meine Aufforderung hat Hr. Dr. Charles Fischer aus New-York die ersten weiteren Untersuchungen über das Chitosan ausgeführt, dieselben waren in einigen Punkten noch nicht zu Ende geführt, als er mit Anfang Mai dieses Jahres Strassburg verlassen musste. Aus seiner Arbeit, welche mir seit dieser Zeit zur Publication im Manuscript vorliegt und in einigen wenigen Punkten der Vervollständigung bedarf, welche bald erreicht sein wird, kann ich Folgendes hervorheben:

Bei der Behandlung des Chitosans mit starker Salzsäure geht dasselbe wie das Chitin in Glucosamin über. Bei dem Erhitzen von Chitosan mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Glasrohr über 100° verwandelt es sich in einen Körper, der sich gegen verdünnte Säuren wie Chitin verhält, d. h. nicht gelöst und nicht erkennbar verändert wird; bei dem Schmelzen mit Aetzkali bis 180° wird Chitosan neben Essigsäure wieder erhalten. Bei der Behandlung mit Propionsäureanhydrid wird gleichfalls ein Chitin künstlich erhalten, unlöslich in verdünnten Säuren und durch Schmelzen mit Aetzkali bis 180° spaltbar in Propionsäure und Chitosan. Die Feststellung der bei dieser Umwandlung gebundenen und durch Verseifung wieder gewonnenen Säuren ist noch nicht beendet. Die Benzoësäureverbindung ist mit Benzoësäureanhydrid gleichfalls dargestellt.

Weitere Aufgaben boten sich hinsichtlich der stickstoffhaltigen Kohlehydrate in Organismen z. B. Knorpel, Mucin, Colloid und Pflanzencellulosen. Dieselben sind zum geringen Theil erst in Arbeit genommen. Vom Knorpel haben Vorversuche gute Resultate versprochen, über Colloid aus menschlichem Ovarium sind die Arbeiten noch nicht beendet, ebenso über die zähen lederartigen Pilze, von denen 2 Arten Polyporus in Untersuchung genommen sind. Auch die Bearbeitung der Cellulosé resp. Chitin der Flechten (Lichen island.) ist begonnen. Es ist mir erwünscht, wenn die Untersuchungen über das Chitosan und über die Gewebe der Flechten meinem Laboratorium

noch einige Zeit vorbehalten bleiben, dagegen mache ich natürlich keinen Anspruch auf Rücksichten bezüglich der Pilzgewebe, nachdem Gilson¹⁾ ohne Zweifel ein Chitin und ein zugehöriges Chitosan im Mutterkorn (*Claviceps purpurea*) bereits gefunden und genügend charakterisirt und Winterstein aus anderen Pilzen Glucosamin rein dargestellt hat, dessen Herkunft aus einem Chitinkörper mir nicht zweifelhaft erscheint.

Winterstein sagt am Ende seiner oben citirten Mittheilung: »Chitin wird nach Angaben von Ledderhose durch schmelzendes Kaliumhydroxyd vollständig zersetzt, während man aus oben genannten Pilzen nach der Hoppe-Seyler'schen Methode durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd stickstoffhaltige Cellulosepräparate erhält.« Dieser Gegensatz entspricht nicht dem wirklichen Verhalten beider. Cellulose wie Chitin werden beim Erhitzen mit schmelzendem Kali über 200° zersetzt, beim Erhitzen bis 184° dagegen bleibt die Cellulose im Wesentlichen intact, Chitin wird gespalten in Chitosan und Essigsäure. Ob auch Esterverbindungen der Cellulose in den Pflanzen vorkommen, ist mir nicht bekannt. Es ist wohl möglich, dass bei der Darstellung der Cellulose aus Holzarten durch Behandlung mit Aetzkali derartige Abspaltungen geschehen. Die hierbei erhaltene Cellulose ist in allen Versuchen leicht löslich in Kupferoxydammoniak, auch sonst rein gefunden.

Strassburg, den 1. December 1894.

611. Edw. Hjelt: Ueber die Geschwindigkeit der Cumarinbildung.

(Eingegangen am 3. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Von den früher von mir auf ihre Bildungsgeschwindigkeit untersuchten Lactonen unterscheiden sich die Cumarine dadurch, dass sie δ -Lactone sind, dass der Anhydridsauerstoff am Benzolkern gebunden ist und dadurch, dass in den entsprechenden Oxyssäuren die Cis-Lage durch die doppelte Bindung fixirt ist. Es schien deswegen angemessen, auch die Geschwindigkeit der Cumarinbildung zu untersuchen.

Ich habe Bestimmungen gemacht sowohl mit gewöhnlichem Cumarin als mit Methyl- und Isopropylcumarin, welche nach Perkin's Methode dargestellt wurden. Das Methylcumarin bildet in Wasser schwer lösliche, blättrige Krystalle, die bei 84° schmelzen. Das Iso-

¹⁾ E. Gilson, *Recherches chim. sur la membrane cell. des champignons*. Revue »La Cellule« T. XI 1 fasc. 1894. Juillet.