

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.)

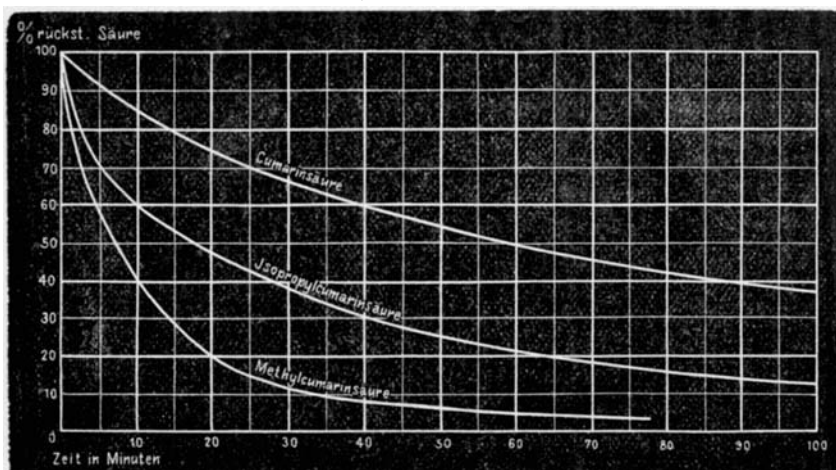
Von den früher von mir auf ihre Bildungsgeschwindigkeit untersuchten Lactonen unterscheiden sich die Cumarine dadurch, dass sie δ -Lactone sind, dass der Anhydridsauerstoff am Benzolkern gebunden ist und dadurch, dass in den entsprechenden Oxyssäuren die Cis-Lage durch die doppelte Bindung fixirt ist.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

propylcumarin krystallisirt aus Alkohol in langen, platten, monoklinen Nadeln, die sich sehr schwer in Wasser lösen und bei 54° schmelzen.

Die Versuchslösungen wurden wie bei den früheren Bestimmungen bereitet und enthielten $\frac{1}{100}$ Mol. Cumarinsäure in Liter. Die rückständige unveränderte Säure wurde mit $\frac{1}{50}$ norm. Natronlauge titirt. 25 ccm der Cumarinsäurelösung entsprachen somit bei Anfang der Reaction 12.5 ccm Natronlauge. Die Titirung konnte nicht ganz scharf ausgeführt werden, obgleich sie bei möglichst niedriger Temperatur stattfand. Bei 25° ging die Reaction so rasch, dass sie nicht gut zu verfolgen war. Ich habe deswegen die Bestimmungen bei + 3° gemacht. Die Versuchszahlen habe ich an anderer Stelle veröffentlicht. Folgende graphische Zusammenstellung giebt ein Bild des zeitlichen Verlaufs der Reaction¹⁾.



Die Wasserabspaltung findet also hier ausserordentlich leicht statt. Die Reaction geht bei den Cumarinsäuren viel rascher als bei den früher von mir in dieser Hinsicht untersuchten lactongebenden Säuren. Dies ist umso mehr bemerkenswerth, als diese Säuren δ -Oxysäuren sind und die Hydroxylgruppe am Benzolkern gebunden enthalten. Nach den Untersuchungen von Hochstetter²⁾ zeigt die der Cumarinsäure entsprechende gesättigte Melilotsäure keine Neigung zur Lactonbildung bei gewöhnlicher Temperatur in Wasserlösung. Die Ursache der auffallenden Leichtigkeit, womit die Cumarinbildung stattfindet, liegt offenbar darin, dass die für die Wasserabspaltung günstige Cis-

¹⁾ Aus der Methylcumarinsäurelösung schied sich während der Reaction etwas Methylcumarin aus.

²⁾ Dissertation, Strassburg 1884, S. 10; vergl. Fittig und Hochstetter, Ann. d. Chem. 226, 357.

Lage durch die doppelte Bindung fixirt ist. Auch die Maleinsäure verliert ja beim Erhitzen viel leichter Wasser als die Bernsteinsäure.

Aus obiger Zusammenstellung der Reactionscurven ist weiter ersichtlich, dass die substituierenden Alkyle auch hier die Reaction begünstigen. Zum Beispiel 50 pCt. der Säuren werden in folgenden Zeiten (bei + 3°) in Cumarine übergeführt:

Cumarinsäure	in ungefähr	60	Minuten.
Methylcumarinsäure	»	7	»
Isopropylcumarinsäure	»	19	»

Methyl erhöht die Geschwindigkeit hier ganz in demselben Maasse wie in den früher untersuchten Fällen. Auch Isopropyl wirkt erhöhend, aber auffallend wenig, während es bei den gesättigten Lactonen und Lactonsäuren einen enormen Einfluss ausübt. Dieses Verhalten scheint mir darauf zu deuten, dass die Wirkung dieses Radicals in der Art stattfindet, dass es — wie auch Bischoff anzunehmen scheint — durch seine Configuration das Eintreten der Cis-Lage begünstigt, eine Einwirkung, die bei den Cumarinsäuren, wo diese Lage schon vorhanden ist, wegfallen muss. Dass die Alkyle zugleich in anderer Richtung eine Annäherung der auf einander reagirenden Gruppen beeinflussen, geht aus den angeführten Versuchen hervor.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

612. O. Best: Oxyterpenylsäure, ein Oxydationsproduct des Carvols (Carvons) mit Permanganat. (Erwiderung).

(Eingeg. am 5. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In einem der letzten Hefte¹⁾ dieser Zeitschrift veröffentlichte Hr. Prof. Dr. J. Wislicenus kurz die Resultate meiner, unter seiner Leitung im dortigen I. chemischen Laboratorium ausgeführten Arbeit.

In einem späteren Hefte²⁾ erschien dann eine Erwiderung von Wallach, in welcher er mich der Verletzung des Prioritätsrechtes, sowie einiger Ungenauigkeiten zeigt.

Folgende Daten werden Hrn. Wallach über den ersten Punkt leicht Aufschluss geben. Die Untersuchungen über die Oxydation des Carvols wurden, soviel ich mich erinnere, im Winter 1891/92 begonnen, im Januar 1893 beendet und der dortigen philosophischen Facultät zur Promotion eingereicht³⁾. Die einschlägigen Arbeiten Wallach's⁴⁾ erschienen erst einige Monate später. Es war mir also

¹⁾ Diese Berichte 27, 1218.

²⁾ Diese Berichte 27, 1495.

³⁾ Inaug.-Diss., Leipzig 1893.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 275, 145; diese Berichte 26, Ref. 530.