

Durch Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel auf primäre Amine scheint ebenfalls eine einfache Ersetzung des Wasserstoffs durch Schwefel stattzufinden. Bei einem Versuch setzten sich 3 Mol. Aethylamin mit 1 Mol.  $S_2Cl_2$  in ätherischer Lösung glatt um, indem beim Verdunsten des ätherischen Filtrats eine dicke, röthlich-gelbe Flüssigkeit von durchdringendem Geruch hinterblieb, die sich auch beim Erhitzen im luftverdünnten Raum unter Gasentwicklung und Abscheidung von Schwefel zersetzte, mit Wasserdämpfen dagegen, wenn auch langsam, flüchtig war. In derselben liegt vielleicht ein Repräsentant der geschwefelten Nitroverbindungen  $C_2H_5NS_2$  vor.

Mit der näheren Untersuchung des skizzirten Gebietes sind wir beschäftigt.

Rostock, den 30. Januar 1895.

---

#### 44. E. Winterstein: Ueber die Spaltungsproducte der Pilzcellulose.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Wie vor Kurzem in diesen Berichten<sup>1)</sup> von mir mitgetheilt ist, liefern die aus *Boletus edulis*, *Agaricus campestris* und *Morchella esculenta* nach den Methoden von Fr. Schulze und W. Hoffmeister dargestellten Pilzcellulosepräparate beim Erhitzen mit Salzsäure salzsaures Glucosamin. Die beiden erst genannten Pilze gehören zu den Agaricinen, der letzte zu den Helvellaceen. Es erschien nun angezeigt, Repräsentanten einiger anderen Pilzgruppen in der gleichen Richtung zu prüfen; ich wählte dazu die zu den Pezizaceen gehörende Conidienform *Botrytis cinerea* und den Lärchenschwamm (*Polyporus officinalis*). Die daraus nach der Methode von Hoffmeister dargestellten Pilzcellulosepräparate gaben beim Erhitzen mit Salzsäure gleichfalls salzsaures Glucosamin. Dasselbe wurde identificirt durch seine Reactionen, sowie durch die Chlorbestimmungen.

Um aus den Membranen der Pilze salzsaures Glucosamin zu gewinnen, kann man übrigens statt der nach den oben genannten Methoden dargestellten Pilzcellulosepräparate auch die Rückstände verwenden, die beim Kochen der entfetteten Pilze mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge übrig bleiben. So lieferten z. B. die in solcher Weise aus *Agaricus campestris* und *Boletus edulis*

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3113.

erhaltenen Rückstände reichliche Quantitäten salzsauren Glucosamins; die Ausbeute an letzterem betrug circa 20 pCt.

Dass unter den beim Kochen der Pilzcellulose mit Schwefelsäure entstehenden Producten Essigsäure sich findet<sup>1)</sup>, habe ich früher schon nachgewiesen. Jetzt habe ich noch constatirt, dass auch beim Erhitzen der Pilzcellulose mit Salzsäure neben salzsaurem Glucosamin Essigsäure entsteht. Salzsaures Glucosamin und Essigsäure entstehen bekanntlich aber auch nebeneinander beim Erhitzen des Chitins mit Salzsäure.

Die Frage, ob derjenige Bestandtheil der Membranen der Pilze, welcher gleichfalls diese Spaltungsproducte liefert, mit Chitin identisch ist, habe ich in meiner ersten Mittheilung für eine offene erklären müssen, hauptsächlich in Rücksicht auf den Umstand, dass die Pilzcellulose in meinen Versuchen beim Schmelzen mit Kalihydrat nicht völlig zerstört wurde, während dies nach Ledderhose<sup>2)</sup> beim Chitin der Fall ist.

Nach den vor Kurzem in diesen Berichten von F. Hoppe-Seyler gemachten Angaben<sup>3)</sup>, mit denen auch das Resultat eines inzwischen von mir ausgeführten Versuches übereinstimmt, bleibt das Chitin jedoch beim Schmelzen mit Kalihydrat in seiner Structur erhalten, wenn man die Temperatur nicht über circa 180° steigert, wird aber dabei in einen in höchst verdünnten Säuren löslichen Körper, das Chitosan, und in Essigsäure gespalten. Ein übereinstimmendes Verhalten zeigen aber auch die Membranen der Pilze<sup>4)</sup>.

Wenn man z. B. die Rückstände, welche beim Kochen von *Boletus edulis*, *Agaricus campestris* und *Morchella esculenta* mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge übrig bleiben, eine Stunde lang bei 180° mit Kalihydrat zusammenschmilzt und das Reactionproduct nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so hinterbleibt ein stickstoffhaltiger Rückstand, welcher gleich dem Chitosan in höchst verdünnter Säure sich auflöst und aus dieser Lösung durch concentrirte Säuren, sowie durch Alkalien gefällt werden kann. Neben diesen Körper bildet sich nach meinen Versuchen bei der Kalischmelze aber auch Essigsäure.

Hält man alle diese Thatsachen zusammen, so erscheint die Schlussfolgerung berechtigt, dass die Membranen der Pilze einen mit Chitin entweder identischen oder demselben doch sehr nahestehenden Körper einschliessen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, 521—562.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, 139.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 329.

<sup>4)</sup> Man vergl. E. Gilson: Recherches chimiques sur la membrane cellulaire des champignons. Revue »La Cellule« XXI, 1<sup>er</sup> fasc. Gilson bezeichnet das von ihm aus den Pilzen erhaltene Chitosan mit dem Namen »Mycosine«.

Die Polyporus-Arten<sup>1)</sup>, welche nach den Methoden von Fr. Schulze und W. Hoffmeister meistens nur sehr stickstoffarme Pilzcellulosepräparate liefern, verhalten sich in Bezug auf die bei der Kalischmelze entstehenden Producte von den Agaricinen insofern abweichend, als der nach Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser verbleibende Rückstand sich nur zum Theil in höchst verdünnter Salzsäure löst. Das Ungelöste liefert bei der Hydrolyse Traubenzucker und kann demnach wohl als ein Anhydrid dieser Glucose und als eine der gewöhnlichen Cellulose verwandte Substanz angesehen werden. Der in höchst verdünnter Salzsäure lösliche Theil jenes Rückstandes verhält sich wie Chitosan<sup>2)</sup>; er kann durch starke Salzsäure und Lauge ausgefällt werden.

Traubenzucker entsteht aber auch bei der Hydrolyse der aus *Boletus edulis* und *Agaricus campestris* dargestellten Pilzcellulosen, wie daraus zu schliessen ist, dass der in Weingeist lösliche Theil des bei der Hydrolyse entstehenden Zuckersyrups Zuckersäure liefert und ferner auch ein Osazon giebt, welches den Schmelzpunkt des Glucosazons besitzt. Daraus ergibt sich, dass diese Pilzcellulose nicht etwa nur aus Chitin bestanden haben kann; in Uebereinstimmung damit steht es, dass ihr Stickstoffgehalt von mir stets niedriger gefunden wurde als derjenige des Chitins. Es können diese Präparate aber nicht neben Chitin einen mit der gewöhnlichen Cellulose übereinstimmenden oder der letzteren nahestehenden Körper einschliessen, ein solcher müsste bei der Kalischmelze in der gleichen Weise zum Vorschein gekommen sein, wie es bei den Polyporen der Fall war.

Man hat anzunehmen, dass der in Traubenzucker überführbare Bestandtheil bei der Kalischmelze zerstört wird; vielleicht gehört er zu den Hemicellulosen.

Dass das salzsaure Glucosamin bei seinen Umwandlungen keinen Traubenzucker liefert, darf als bekannt vorausgesetzt werden<sup>3)</sup>.

Eine ausführliche Mittheilung über die hier in aller Kürze gemachten Versuchsergebnisse soll demnächst an anderer Stelle erfolgen.

Zürich, Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

<sup>1)</sup> Ich benutzte für diese Untersuchung: *Polyporus officinalis*, *Polyporus squamosus*, *Polyporus betulinus* und *Pachyma Cocos*.

<sup>2)</sup> Doch war die durch verdünnte Salzsäure in Lösung gehende Quantität dieses Körpers bei den verschiedenen Pilzen eine ungleiche.

<sup>3)</sup> Vergl. E. Fischer und F. Tiemann, diese Berichte 27, 138.