

Chitin nach Schmelzung mit Aetzkali (180—190°) Mycosin liefert, gleich wie die Gerüstsubstanz der Pilze.

Nun hat Hoppe-Seyler¹⁾ in den Berichten vom 14. Januar 1895 unter dem Namen Chitosan dasjenige Product beschrieben, welches man nach Schmelzung von Chitin mit Aetzkali (180—190°) erhält, und welches ich also schon früher mit dem Namen Mycosin bezeichnet hatte.

Hoppe-Seyler beschäftigte sich bereits mit den Unterschieden zwischen Cellulose und Chitin in der Sitzung vom 3. Februar 1893 des naturwissenschaftlich-medicinischen Vereins in Strassburg. Der Bericht über diese Sitzung in der Deutschen medicinischen Wochenschrift (1. Juni 1893) enthält jedoch nur folgende Anzeige: »Er (Hoppe-Seyler) spricht schliesslich über Unterschiede der Cellulose und des Chitins im Verhalten gegen Reagentien.«

Meine vorhergehenden Untersuchungen über die Membranen der Pilzzellen richteten sich nur auf zwei Arten: *Agaricus campestris* und *Claviceps purpurea*. Seitdem habe ich auch folgende Arten untersucht: *Amanita muscaria*, *Cantharellus cibarius*, *Polyporus officinalis*, *Polyporus fumosus*, *Hyptoloma fasciculare*, *Russula*, *Boletus*, *Tricholoma*, *Bovista*.

In keinem Falle habe ich das Vorkommen von Cellulose feststellen können; dagegen erhielt ich stets Glucosamin und Mycosin, welche charakteristische Umwandlungsproducte des Chitins sind.

Ich bemerke zuletzt, dass die Membranen aller dieser Pilzarten stets neben Chitin oder dem diesem analogen Körper Kohlenhydrate in grösserer oder kleinerer Menge enthalten. Diese sind besonders in zahlreicher Menge vorhanden in den harten Pilzen, wie *Polyporus*.

Gent, Pharmaceut. Laboratorium der Universität, 5. April 1895.

174. S. Ruhemann und A. P. Sedzwick: Weiteres über den Dicarboxyglutaconsäureester.

(Eingegangen am 13. April.)

Aus einer früheren Mittheilung²⁾ geht hervor, dass die Einwirkung von Anilin auf den Dicarboxyglutaconsäureester derjenigen des Ammoniaks auf den Ester analog ist; derselbe wird unter Bildung von Aethylmalonat und Anilinoäthylendicarbonsäureester gespalten. Die Zersetzung des Dicarboxyglutaconsäureesters vollzieht sich in diesem Sinne allgemein unter dem Einflusse primärer Amine der aromatischen

¹⁾ Hoppe-Seyler, diese Berichte 27, 3329.

²⁾ Ruhemann und Morrell, diese Berichte 27, 2743.

sowohl, wie der Fettreihe. Sie wurde in der letzteren besonders an dem Methylamin geprüft.

Methylaminoäthylendicarbonensäureester.

Bringt man den Dicarboxylglutaconsäureester mit einem Ueberschuss von Methylamin in wässriger Lösung zusammen, so löst er sich unter Erwärmung. Die Einwirkung ist nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur beendet und die Flüssigkeit enthält nunmehr das Methylamid der Malonsäure und Methylaminoäthylendicarbonensäureester, deren Trennung durch Aether erfolgt, welcher die letztere Verbindung leicht aufnimmt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels verbleibt ein Oel, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und in Wasser und schmilzt bei 34°. Ihre Zusammensetzung: $\text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_4$.

Procente: N 6.96.

Gef. » » 7.12.

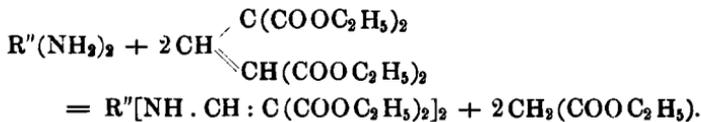
Die von der ätherischen Lösung des Esters getrennte wässrige Schicht hinterlässt beim Abdampfen einen festen Rückstand, welcher aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Durch den Schmelzpunkt (136°) und eine Stickstoffbestimmung wurde die Substanz mit dem Methylamid der Malonsäure identificirt.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2(\text{CONH} \cdot \text{CH}_3)_2$.

Procente: N 21.53.

Gef. » » 21.42.

Wie Ammoniak und primäre Monamine, so wirken auch Diamine zersetzend auf den Dicarboxylglutaconsäureester und es erfolgt Spaltung zweier Moleküle des Esters durch ein Molekül des Diamins im Sinne der Gleichung:



Als Repräsentanten der Diamine wählten wir das Aethylendiamin und das *m*-Phenylendiamin.

Aethylendiamino-diäthylentetracarbonensäureester.

Der Dicarboxylglutaconsäureester wird von einer wässrigen Lösung von Aethylendiamin aufgenommen, nach einigen Stunden scheiden sich farblose Krystalle ab, deren Menge nach eintägigem Stehen zunimmt. Die Verbindung löst sich wenig in kaltem, leicht jedoch in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in bei 126° schmelzenden Prismen.

Die Analyse lieferte folgende der Formel:

$(\text{H}_3\text{C}_2\text{OOC})_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$
entsprechende Werthe:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8$.

Procente: C 54.00, H 7.00, N 7.00.

Gef. » » 54.14, 53.91, » 7.22, 7.11, » 7.19.

Ausser diesem Ester entsteht bei der Einwirkung von Aethylen-diamin auf das Glutaconsäure-Derivat Aethylenmalonamid, welches in dem wässrigen Filtrate der bei 126° schmelzenden Verbindung enthalten ist und auf Zusatz von Alkohol zu der eingeeengten Lösung als weisses, bei ca. 280° unter Zersetzung schmelzendes Pulver gefällt wird.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CONH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CONH} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$.

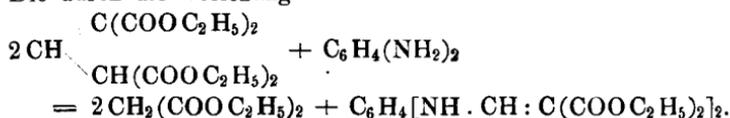
Procente: N 21.87,

Gef. » » 21.37, 21.70.

Zum Vergleich wurde überdies diese bereits vor längerer Zeit von M. Freund¹⁾ beschriebene Verbindung aus Malonsäureester mit Aethyldiamin dargestellt.

m-Phenylendiamino-diäthylentetracarbonsäureester.

Die durch die Gleichung:



ausgedrückte Reaction erfolgt beim Erhitzen einer Mischung von *m*-Phenylendiamin und Dicarboxyglutaconsäureester auf dem Wasserbade. Das Product wird nach einstündiger Digestion mit Wasserdampf destillirt; mit diesem geht ein Oel über, welches aus dem Destillate mit Aether extrahirt und durch den Siedepunkt mit dem Malonsäureester identificirt wurde.

Durch Ansäuern des in dem Destillirkolben verbleibenden Rückstandes wird der *m*-Phenylendiaminodiäthylentetracarbonsäureester gefällt, welcher in Aether und in Alkohol löslich ist und aus letzterem in bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8$.

Procente: C 58.92, H 6.25, N 6.25.

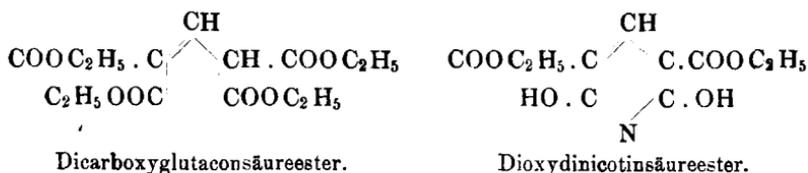
Gef. » » 58.69, » 6.32, » 6.36.

Einwirkung von Formamid auf den Dicarboxyglutaconsäureester.

Dieser Versuch wurde unternommen, um zu prüfen, ob Amide den Ester in analoger Weise spalten, wie Amine. Es hat sich dabei herausgestellt, dass das Formamid als Ammoniak-Quelle wirkt und den Dicarboxyglutaconsäureester in das Ammoniumsalz des Dioxy-

¹⁾ M. Freund, diese Berichte 17, 137.

dinicotinsäureesters überführt. Diese Transformation wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



Das Ammoniumsalz des Pyridinderivates bildet sich beim Erhitzen des Dicarboxyglutaconsäureesters mit einem Ueberschuss von Formamid auf dem Wasserbade. Nach einiger Zeit scheiden sich farblose Nadeln ab, deren Menge nach mehrstündiger Digestion zunimmt. Die Krystalle werden durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, welche bei weiterem Erwärmen mit Formamid mehr von jener Verbindung liefert. Aus 5 g Dicarboxyglutaconsäureester erhält man ungefähr 1.5 g des Pyridinderivates.

Dasselbe ist nur wenig löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol; für die Analyse wurde es mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_6, \text{NH}_3$.

Procente: C 48.52, H 5.88, N 10.29.
 Gef. » » 48.34, 48.68, » 5.86, 5.70, » 10.03, 10.56.

Der Körper wird von kalter concentrirter Salzsäure aufgenommen unter Bildung von Ammoniumchlorid und Dioxypyridindicarbonsäureester, welcher letzterer aus der salzsauren Lösung durch Zusatz von Wasser in feinen, farblosen, bei 201° schmelzenden Nadeln gefällt wird.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_6$.

Procente: C 51.76, H 5.10, N 5.49.
 Gef. » » 51.82, » 5.15, » 5.61.

Der Ester ist sehr spärlich löslich in Wasser und die Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Auf Zusatz von Brom zu der Lösung des Esters in concentrirter Salzsäure wird ein gelbgefärbtes Additionsproduct gefällt, welches nur wenig beständig ist und bereits in vacuo, schneller bei 100° das Halogen verliert; das zurückbleibende weisse Pulver ist bromfrei, es wurde durch seinen Schmelzpunkt und eine Stickstoffbestimmung (welche 5.68 pCt. Stickstoff ergab) mit dem Dioxydinicotinsäureester identificirt. Diesem Ester entspricht das in geringer Menge bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Dicarboxyglutaconsäureester entstehende Amid der Dioxydinicotinsäure, über welches vor längerer Zeit¹⁾ berichtet wurde.

Cambridge, Gonville and Caius College.

¹⁾ Ruhemann und Morrell, Journ. chem. Soc. 1891, 745.