

Hierdurch würde die Seide überleiten zur Struktur von Kollagen und anderen Eiweißstoffen, deren Micellen vermutlich aus komplizierteren und wohl auch ungleichen Hauptvalenzketten aufgebaut sind und daher keine röntgenoptisch feststellbare Ordnung mehr besitzen.

### 301. Kurt H. Meyer und H. Mark: Über den Aufbau des Chitins.

[Aus d. Hauptlaboratorium d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 1. August 1928.)

Das Chitin zeigt, wie R. O. Herzog zuerst mitgeteilt<sup>1)</sup> und H. Gonell genauer untersucht hat<sup>2)</sup>, ein deutliches Faserdiagramm, das sowohl im allgemeinen Typus wie besonders in der Länge der Faserperiode, die 10.4 Å beträgt, dem der Cellulose verwandt ist. Da das Chitin als Baustein das einer Hexose nahestehende *N*-Acetyl-glucosamin oder richtiger einen Rest desselben enthält, da es ferner ähnliche biologische Funktionen wie Cellulose, nämlich die einer pflanzlichen und tierischen Gerüstsubstanz erfüllt, lag es nahe, nach einem ähnlichen Aufbau zu suchen. Wir haben dies schon in unserer Arbeit über Cellulose vorskizziert.

Wenn wir zunächst das vorliegende chemische Material sichten, so verzeichnen wir als erstes die Entdeckung des Glucosamins durch Ledderhose<sup>3)</sup>. Hr. B. Lepsius stellt uns hierüber liebenswürdigerweise folgende Zeilen zur Verfügung:

„Vor mehr als 50 Jahren war Georg Ledderhose mein Nachbar im Göttinger Laboratorium; es war im Jahre 1875. Sein Großvater, der alte Wöhler, hatte gut zu Mittag gegessen und brachte dem Medizin-Studenten im 2. Semester ein Paar große Hummerscheeren mit dem Auftrage, einmal zu untersuchen, was darin sei. Die Untersuchung nahm einen raschen Verlauf, denn als mein Freund die Substanz mit heißer, konz. Salzsäure extrahiert hatte, krystallisierte beim Erkalten ein prachtvoller Körper heraus, dessen Untersuchung nach wenigen Tagen beendet war und zur Freude des alten Herrn eine neue Körperklasse kennen lehrte. Ledderhose, dessen Vater in Straßburg unter Manteuffel Unterstaatssekretär war, ist dort ein bedeutender Arzt gewesen und ist vor etwa 2 Jahren in München gestorben.“

Wir erwähnen weiter die Feststellung von Brach<sup>4)</sup>, daß im Chitin auf einen Glucosamin-Rest eine Acetylgruppe kommt. Von Fränkel und Kelly<sup>5)</sup> ist ferner gezeigt worden, daß man auch *N*-Acetyl-glucosamin als Spaltstück erhalten kann, womit der Nachweis erbracht ist, daß die Acetylgruppen an den Aminogruppen stehen. Daß mehrere Acetyl-glucosamin-Reste miteinander chemisch verknüpft sind, wird allgemein angenommen und durch die Unlöslichkeit und die mechanischen Eigenschaften des Chitins sichergestellt. Wir glauben, daß wohl mindestens 20 Acetyl-glucosamine miteinander verknüpft sein müssen, um durch ihre Assoziationskräfte die mechanischen Eigenschaften zu Stande zu bringen. Die naheliegende Annahme, daß die ringförmig als Amylenoxyde zu denkenden Reste miteinander

<sup>1)</sup> Naturwiss. **12**, 958 [1924].

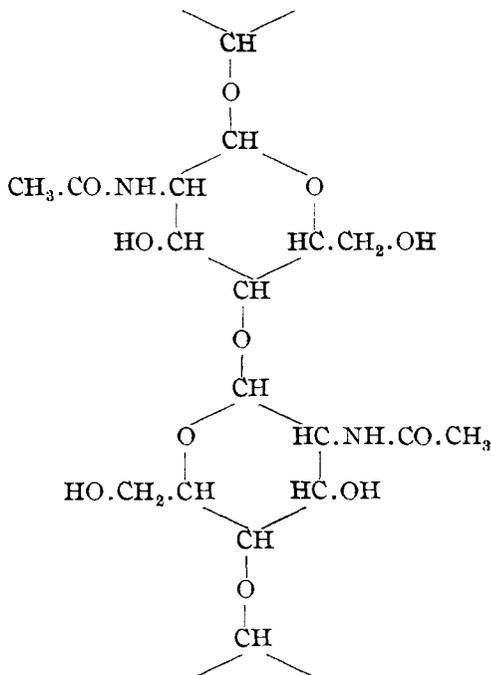
<sup>2)</sup> H. W. Gonell, Ztschr. physiol. Chem. **152**, 18 [1926].

<sup>3)</sup> Ledderhose, B. **9**, 1200 [1876].

<sup>4)</sup> H. Brach, Biochem. Ztschr. **38**, 468 [1911].

<sup>5)</sup> Fränkel und Kelly, Monatsh. Chem. **23**, 123 [1902].

glucosidisch verknüpft sind, ist von Fürth und Russo<sup>6)</sup>, sowie von Brach (l. c.) geäußert worden; dagegen bevorzugen Offer<sup>7)</sup>, sowie Karrer und Smirnof<sup>8)</sup> eine Bindung unter Vermittlung der Aminogruppen. Die letztere Annahme ist aber mit dem Befund, daß Acetyl-glucosamin als Hauptspaltprodukt zu erhalten ist, schlecht vereinbar. Die Stütze der Auffassung von Karrer bildet die Entstehung von Chitopyrrol in geringer Ausbeute bei der Zinkstaub-Destillation, eine Reaktion, die so tief eingreifend ist, daß wir ihr in Übereinstimmung mit Kurt Hess<sup>9)</sup> keine Bedeutung für die Frage der Konstitutions-Aufklärung beilegen können. Wir schließen uns hiermit der ersten Auffassung an, und wir erweitern sie noch dahin, daß wir es als sehr wahrscheinlich hinstellen müssen, daß die 1.5-Ringe durch 1.4-Sauerstoff-Brücken miteinander verbunden und abwechselnd um 180° gedreht eine Schraubenachse bilden (vergl. nebenstehende Abbildung), und daß ferner die so entstehenden geraden Hauptvalenzketten miteinander zu Micellen vereinigt sind.



Die von Gonell<sup>10)</sup> im Herzogischen Institut durchgeführte Auswertung von Chitin-Diagrammen einer Balkenlage aus der Flügeldecke des Goliath-Käfers hat zu folgendem Ergebnis geführt:

Eine rhombische, quadratische Form mit den Achsen:

$$\begin{array}{l}
 a = 19.42 \\
 b = 10.4 \text{ (Faserachse)} \\
 c = 11.58
 \end{array}$$

gestattet es, sämtliche gefundenen Interferenzen innerhalb der Fehlergrenze zu indizieren. Man erhält hierbei unter Zugrundelegung einer Dichte von 1.4 die Zahl 9.9 Acetyl-glucosamin-anhydride im Elementarkörper. Eine andere mögliche Interpretation der beobachteten Interferenzen ergibt sich bei Verwendung einer hexagonalen, quadratischen Form, die zu 18 Acetyl-glucosamin-anhydriden im Elementarkörper führt.

Gonell entscheidet sich für die hexagonale Form aus zwei Gründen: 1. fehlen im Falle rhombischer Indizierung auffällig viele Interferenzen, die theoretisch eigentlich vorhanden sein müßten, 2. läßt die gefundene Zahl 9.9 keine mit dem rhombischen System gut verträgliche Anzahl gleichwertiger Moleküle zu, während im hexagonalen Falle 18 Moleküle im gewöhnlich hexagonalen Elementarbereich enthalten sein können.

<sup>6)</sup> O. v. Fürth und M. Russo, Beitr. chem. Physiol. Pathol. 8, 161 [1906].

<sup>7)</sup> Th. O. Offer, Biochem. Ztschr. 7, 117 [1907].

<sup>8)</sup> P. Karrer und A. P. Smirnof, Helv. chim. Acta 5, 837 [1922].

<sup>9)</sup> Die Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, S. 102.

<sup>10)</sup> H. W. Gonell, Ztschr. physiol. Chem. 152, 18 [1926].

Wir glauben, daß beide Gründe für die Bevorzugung des hexagonalen Systems nicht allzu schwerwiegend sind, denn sowohl bei der Cellulose als auch bei der Seide und beim Kautschuk ist es bekannt und auffällig, daß relativ wenig von den zu erwartenden Interferenzen wirklich beobachtet werden, ein Umstand, der sicher diese Gitter als einen besonderen Typ zusammenfaßt und der bei ihrer weiteren Aufklärung als Wegweiser wird dienen müssen.

Die Tatsache, daß 18 gleichwertige Moleküle im gewöhnlich hexagonalen Elementarkörper vorkommen, würde auf rhomboedrische Translationsgruppe hinweisen. Diese Translationsgruppe fordert aber ganz bestimmte Auslöschungen, die in den Rhomboederbedingungen zusammengefaßt sind und die in Wirklichkeit nicht beobachtet werden konnten; die Reflexionen (610), (101), (002), (302), (632), (403), (503), (004) sind mit dem Vorhandensein rhomboedrischer Translationsgruppe und daher auch mit der Möglichkeit 18 gleichwertiger Moleküle im Elementarkörper im Widerspruch. Man muß also auch bei hexagonaler Indizierung auf eine scharfe, ganze Zahl gleichwertiger Molekeln im Elementarkörper verzichten. Wahrscheinlich hat dies seinen Grund in dem Wert für die Dichte des Chitins, der, wie auch Gonell hervorhebt, nur ungenau bekannt ist.

Aus diesen Gründen möchten wir den von Gonell angegebenen rhombischen Elementarkörper bevorzugen und vermuten, daß in ihm 8 Acetylglucosamin-anhydride enthalten sind<sup>11)</sup>. Aus dem Fehlen von (001) in ungeraden Ordnungen kann man auch hier wieder auf das Vorhandensein diagonaler Schraubenachsen parallel der Faserachse schließen, so daß im Gesamtbild der Aufbau des Chitins von dem der Cellulose nur durch seine anderen Kantenlängen bei a und c und durch seinen anderen Kantenwinkel abweicht. Schreibt man beim Chitin wiederum den intensivsten Diagrammpunkt — nach Gonell (400) — derjenigen Ebene zu, in der die Ringebenen der Glucosamin-Reste ganz oder fast ganz darin liegen, so entspricht die a-Achse des Chitins der c-Achse der Cellulose.

Über die Größe der Micellen im Chitin ist nichts Quantitatives bekannt; aus dem allgemeinen Typus der Diagramme gewinnt man jedoch den Eindruck, als ob sie von derselben Größenordnung wäre wie in der Cellulose oder in der Seide.

Hiernach möchten wir uns das Chitin ebenso wie Cellulose aus Micellen aufgebaut denken, die aus gestreckten, miteinander durch Nebervalenzen verbundenen Hauptvalenzketten bestehen. Man muß dann beim Chitin auch den für die Cellulose so überaus charakteristischen Reaktionstyp erwarten, den Typ der permutoiden Reaktion. Untersucht ist das Chitin in dieser Hinsicht noch sehr wenig, doch möchten wir mit großer Wahrscheinlichkeit das durch Einwirkung von Alkali entstehende sogenannte Chitosan hierher rechnen; es entsteht durch Abspaltung von Acetylgruppen aus dem Chitin, wobei keineswegs klar ist, ob ein genau stöchiometrischer Anteil der Acetylgruppen abgespalten wird. Es ist sogar wahrscheinlich, daß das Alkali zunächst die an der Oberfläche der Micellen befindlichen Acetylgruppen herausnimmt, während die im Innern befindlichen Ketten relativ unbeschädigt bleiben. Das durch Alkali erhaltene Chitosan wird als eine unlösliche, dem Chitin noch sehr nahestehende, hochpolymere Substanz beschrieben, was in Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht. Dagegen

<sup>11)</sup> Dies würde bedeuten, daß bei den angegebenen Elementarkörper-Kanten die Dichte statt mit 1.4 mit 1.15 anzunehmen wäre. Wählt man — was bei der Natur der vorliegenden Diagramme wohl möglich erscheint — die Kanten a und b um je etwa 2—3 % kleiner, so würde man auch noch mit einer größeren Dichte als 1.15 auf 8 Moleküle kommen.

sind kristallisierte Salze des Chitosans mit anorganischen Säuren beschrieben, deren Fähigkeit zu kristallisieren darauf hindeutet, daß hier eine niedriger molekulare Substanz, die ein Molekülgitter bilden kann, vorliegt. Die z. B. von H. Brunswik<sup>12)</sup> gegebenen Darstellungsvorschriften haben nun alle das gemein, daß das Chitosan durch Kochen mit Mineralsäure oder doch mindestens durch längere Einwirkung derselben gelöst wird; daß hierbei ein weitgehender hydrolytischer Abbau stattfindet und aus der Micelle dann schließlich das Salz eines niedrigen Saccharids entsteht, ist durchaus verständlich. Der Abbau des eigentlichen Chitosans zu den Salzen des kristallisierbaren, niedriger molekularen Chitosans und endlich zu Glucosamin ist wohl ganz analog der Hydrolyse der Cellulose zu Cellotriose, Cellobiose und Glucose.

### 302. Kurt H. Meyer und H. Mark: Über den Kautschuk.

[Aus d. Hauptlaboratorium d. I.-G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 13. August 1928.)

#### I. Die Struktur des gedehnten Kautschuks.

Dehnt man Kautschuk stark, so erwärmt er sich, sein spezifisches Gewicht nimmt zu, er wird trübe und doppelbrechend und zeigt, wie J. R. Katz<sup>1)</sup> gefunden hat, ein Faserdiagramm. Dieses Diagramm ist mehrfach untersucht und speziell von Hauser und Mark<sup>2)</sup> quantitativ ausgewertet worden. Es schien uns nun zweckmäßig zu sein, zunächst das bisher vorliegende experimentelle Material durch genauere Messungen sicher zu stellen und zu vervollständigen. Hierüber wird an anderer Stelle<sup>3)</sup> ausführlich berichtet werden; hier geben wir nur den Weg der Untersuchung und die Hauptresultate an, um sie zu Schlüssen über die Konstitution und den Aufbau des Kautschuks zu verwenden.

Beim Kautschuk war es bisher nur möglich gewesen, eine Identitätsperiode, nämlich die parallel der Faserachse liegende, sicher zu bestimmen, während man bei den beiden anderen auf gewisse Annahmen bei der Indizierung angewiesen war. Versuche von Hrn. Dr. v. Susich haben nun Diagramme mit vielen und sehr gut vermeßbaren Interferenzpunkten ergeben, bei denen eine weitergehende Orientierung der Micellen erreicht wurde, als sie beim normalen Faserdiagramm bekannt war. Es gelang dies durch starke Dehnung dünner Kautschuk-Filme, wobei offenbar eine folien-artige Orientierung eintritt.

Je nach der Stellung des Kautschuk-Filmes, der um die Dehnungsachse schrittweise gedreht wurde, zu dem eintretenden Röntgen-Lichtstrahl konnte man entweder die durch die Identitätsperiode von a oder die durch die Identitätsperiode von b bedingten Interferenzpunkte betonen. Dadurch ließen sich die zu a bzw. zu b gehörenden Punkte aussondern und so die Achsen a und b mit Sicherheit festlegen.

<sup>12)</sup> Brunswik, *Biochem. Ztschr.* **113**, 111 [1921].

<sup>1)</sup> J. R. Katz, *Naturwiss.* **13**, 410 [1925].

<sup>2)</sup> E. A. Hauser und H. Mark, *Kolloidchem. Beih.* **22**, 63 [1926], auch J. L. Clark, *Applied X-Rays*, S. 187 (London, 1927).

<sup>3)</sup> Erscheint demnächst in der *Kolloid.-Ztschr.*