

Nachdem im Bereich des Isovaleraldehyds das dem Glykol-ester entsprechende Glykol schon von Rosinger erhalten worden war, haben wir uns hier mit der Durchführung der Wasser-Entziehung begnügt.

Behandelt man den Ester (1 Mol.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung in der auf S. 1705 beschriebenen Weise mit  $\text{PCl}_3$  ( $\frac{1}{3}$  Mol.), so erhält man beim Destillieren des Reaktionsproduktes einen großen Teil bei 135–150° (12 mm) als schwach gelbe Flüssigkeit, dann erstarrt der Rückstand zu einer blasigen Masse, die bei weiterem Erhitzen unter Hinterlassung eines bräunlichen Rückstandes ( $\text{PO}_3\text{H}_3$ ) sich unter Abgabe einer weiteren Menge eines flüssigen Destillats spaltet. Das Übergegangene, das schwach chlor-haltig ist, wird alkalisch verseift und liefert neben Önanthensäure ein Öl, von dem der größte Teil, einen kleinen, aus Glykol bestehenden Rückstand hinterlassend, unter 12 mm bei 80–90°, beim nochmaligen Rektifizieren im wesentlichen bei 80–85°, übergeht und sich als der erwartete  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -isobutyl-allylalkohol,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2].\text{CH}_2.\text{OH}$ , erweist.

0.1344 g Sbst.: 0.3800 g  $\text{CO}_2$ , 0.1548 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ . Ber. C 76.93, H 12.82. Gef. C 77.12, H 12.89.

$d_4^{20} = 0.8375$ ,  $n_D = 1.4485$ ; Mol.-Ref. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}'$   $\bar{\nu}$  49.44, gef. 49.90.

Die Ausbeute beträgt etwas über 50% d. Th. Der Geruch des neuen Citronellol-Isomeren ist in großer Verdünnung sehr angenehm; in konzentrierter reizt er, etwa wie Amylalkohol, stark zum Husten.

Das Verhalten des Isovaleraldehyds gegen Metalle haben wir nur oberflächlich in der Kälte geprüft und qualitativ eine Übereinstimmung mit dem Butyraldehyd festgestellt. Dasselbe betrifft auch den Acetaldehyd, über den wir an dieser Stelle anhangsweise nur bemerken wollen, daß er sich in Berührung mit Cu-Pulver blau, mit Co-Pulver tief grün färbt. Arbeitet man nach längerem Stehen auf, so gelingt es, in der Fraktion 100–105° Crotonaldehyd zu fassen. Ob ein kleiner, noch höher siedender Teil das einfachste Glied der Glykol-ester-Reihe  $[\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3]$  darstellt, müssen weitere Versuche ergeben, die auch die ganzen, hier mitgeteilten Beobachtungen nach der quantitativen Seite hin zu vervollständigen haben werden.

### 338. Paul Schorigin und E. Hait: Über die Nitrierung von Chitin.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Wissenschaftl. Instituts für Kunstseide, Moskau.]

(Eingegangen am 12. September 1934).

Da die Ester und Äther des Chitins bis jetzt fast vollkommen ununtersucht geblieben sind, haben wir eine Reihe von Versuchen in diesem Gebiete angestellt; in vorliegender Abhandlung berichten wir über die Nitrate des Chitins. In der Literatur sind wir nur sehr dürftigen Angaben über die Salpetersäure-Ester des Chitins begegnet; vor 27 Jahren haben O. v. Fürth und E. Scholl<sup>1)</sup> das Chitin mit Hilfe von rauchender Salpetersäure nitriert und dabei 2 Produkte erhalten, von denen das eine (Nitro-

<sup>1)</sup> C. 1907, II 910; das Original (Beitr. chem. Physiol. Pathol. 10, 188) war uns leider unzugänglich.

chitin) in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich war, während das andere (offenbar ein oxydatives Abbauprodukt des Chitins) in zahlreichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Essigsäure, Essigester, leicht löslich war. Ganz vor kurzem beobachtete W. J. Schmidt<sup>2)</sup> die Änderung der Doppelbrechung des Chitins bei der Behandlung besonders präparierter Chitin-Sehnen (aus den Beinen der Dreiecks-Krabbe) mit starker Salpetersäure; die dabei erfolgende Nitrierung des Chitins verstärkt dessen negative Eigen-Doppelbrechung, die die positive Form-Doppelbrechung überkompensiert; infolgedessen wird das Präparat sofort oder nach wenigen Minuten negativ doppelbrechend.

Als Rohmaterial für unsere Versuche haben wir die Panzer von Krabben (aus dem Stillen Ozean) verwendet und das Chitin daraus nach der Methode von Knecht und Hibbert<sup>3)</sup> dargestellt; der N-Gehalt betrug 6.18%, ber. für  $C_8H_{13}O_5N$  6.89% N.

Bei den ersten Versuchen haben wir Nitrierungsgemische, wie man sie gewöhnlich für die Cellulose benutzt, gebraucht. Es erwies sich dabei aber, daß solche Säure-Gemische für das Chitin vollkommen ungeeignet sind, weil anwesende Schwefelsäure eine weitgehende Zersetzung hervorruft. Bessere Resultate erhielten wir beim Nitrieren mit konzentrierter Salpetersäure ( $d = 1.50$ ) allein — offenbar bewirkt diese Säure eine schwächere Hydrolyse des Chitins als Schwefelsäure. Das Chitin löst sich dabei in der Salpetersäure auf; nach 1–2 Stdn. wird das Nitro-chitin durch Ausgießen des Reaktionsgemisches in viel Wasser ausgefällt; man erhält leichte, faserige Flocken, die nach dem Trocknen brüchig und leicht zerreibbar werden. Die Bestimmung des Gehaltes an Nitrat-Stickstoff im Nitrometer ergab höchstens 7.5% N (für das Dinitrat,  $C_6H_7O_2(O.NO_2)_2.NH.CO.CH_3$ , ber. 9.55%), es werden also nur etwa 1.5, statt 2.0 (OH)-Gruppen, esterifiziert. Beim Anzünden verbrennt das Produkt sehr lebhaft; der Entflammungspunkt liegt bei etwa 163°. Im übrigen ist es ziemlich stabil; so wird beim Abel-Test das Jodkalium-Stärke-Papier auch bei längerem Erwärmen (3–8 Stdn.) auf 65° nicht gebläut. Bei Behandlung mit NaSH-Lösung (16°, 3 Stdn.) wird das Produkt vollkommen denitriert (die Prüfung im Nitrometer ergibt keinen Gehalt an Nitrat-Stickstoff). In Übereinstimmung mit den Angaben von Fürth und Scholl erwies sich das Nitro-chitin als unlöslich in fast allen Lösungsmitteln; wir fanden aber, daß es sich in Ameisensäure, jedoch nur unvollkommen, auflöst; aus einer solchen Lösung kann man es durch Zusatz von Wasser wieder ausfällen. Um zu entscheiden, ob diese unvollkommene Löslichkeit auf einer chemischen Inhomogenität der erhaltenen Präparate von Nitro-chitin beruhte oder nicht, haben wir die Zusammensetzung (den Gehalt an Nitrat-Stickstoff) von unlöslichen und aufgelösten Anteilen bestimmt; es erwies sich dabei, daß beide Fraktionen bezüglich des Nitrat-Stickstoff-Gehaltes praktisch identisch sind (z. B. im gesamten Präparat 6.77% N, in der unlöslichen Fraktion, die etwa eine Hälfte ausmacht, 6.91% N, in der gelösten Fraktion 6.71% N). Die ungleiche Löslichkeit beruht also offenbar nicht auf verschiedenem N-Gehalt, sondern auf kolloid-chemischer Inhomogenität, hervorgerufen durch ungleichmäßige Destruktion von Chitin-Micellen während der Nitrierung. Das nitrierte Chitin wird zwar auch von konz. Schwefelsäure und Salzsäure aufgelöst, doch geben solche

<sup>2)</sup> C. 1934, I 3242.

<sup>3)</sup> Journ. Soc. Dyers Colourists 42, 343 [1926].

Lösungen keine Fällung beim Versetzen mit Wasser. Die Quellung wird durch verschiedene organische Flüssigkeiten hervorgerufen: Benzol, Tetralin, Nitro-benzol, Anilin, Phenol, Pyridin, Furfurol; andere organische Lösungsmittel sind ohne merkliche Einwirkung auf Nitro-chitin.

### Beschreibung der Versuche.

In der Tabelle 1 sind die Resultate der Nitrierung von Chitin mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemischen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr. des Versuches	Gehalt des Gemisches			Dauer in Stdn.	t <sup>0</sup>	Ausbeute in %	Gehalt an Nitrat-Stickstoff
	an HNO <sub>3</sub>	an H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	an H <sub>2</sub> O				
1	21.3 %	65.3 %	13.4 %	1	18 <sup>0</sup>	38.0	3.51 %
2	21.3 %	65.3 %	13.4 %	2	18 <sup>0</sup>	33.5	3.42 %
3	21.3 %	65.3 %	13.4 %	3	18 <sup>0</sup>	30.0	3.14 %
4	26.7 %	65.4 %	7.9 %	1	18 <sup>0</sup>	121.0	6.55 %
5	26.7 %	65.4 %	7.9 %	2	18 <sup>0</sup>	118.0	6.45 %
6	26.7 %	65.4 %	7.9 %	3	18 <sup>0</sup>	122.0	6.75 %

Bei den Versuchen 1—3 wurde nur der ungelöst gebliebene Anteil des Reaktionsproduktes gefaßt und untersucht, da die Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch keine Fällung hervorrief. Bei den Versuchen 4—6 wurde dagegen fast alles während der Reaktion aufgelöst, und das Produkt wurde durch Fällung mit Wasser erhalten.

Tabelle 2 enthält die Resultate des Nitrierens mit Salpetersäure ( $d=1.50$ ) allein, ohne Zusatz von Schwefelsäure.

Tabelle 2.

Nr. des Versuches	Dauer in Stdn.	t <sup>0</sup>	Ausbeute in %	Gehalt an Nitrat-Stickstoff
1	1	18 <sup>0</sup>	120.4	7.51 %
2	2	18 <sup>0</sup>	116.7	7.32 %
3	4	18 <sup>0</sup>	116.7	6.95 %
4	6	18 <sup>0</sup>	116.9	6.77 %
5	24	18 <sup>0</sup>	115.7	6.74 %
6	48	18 <sup>0</sup>	115.2	6.42 %
7	2	0 <sup>0</sup>	120.0	7.28 %
8	2	—10 <sup>0</sup>	117.2	7.20 %

Das Produkt wurde bei diesen Versuchen durch Fällen mit Wasser erhalten. Über die Eigenschaften des Nitro-chitins wurde schon im theoretischen Teil berichtet.