

der Diphenyl-hydrzone sowohl der Glucose (sehr dünne, lange Prismen), wie der Mannose (viel kürzere Nadelchen). Zum näheren Vergleich haben wir die beiden letzteren Diphenyl-hydrzone nach Stahel¹⁴⁾ dargestellt und ihre physikalischen Konstanten bestimmt; in der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften von allen drei Diphenyl-hydrzonen zusammengestellt:

	Schmp.	$[\alpha]_D$ in CH_4O
Präparat aus desaminiert. Glucosamin I	144—145 ^o	+28.8 ^o
„ „ „ „ II	144—145 ^o	+28.3 ^o
<i>d</i> -Glucose-Diphenyl-hydrzon	156 ^o	+13.6 ^o
<i>d</i> -Mannose-Diphenyl-hydrzon	150 ^o	+11.6 ^o

Die Mischproben von unserem Diphenyl-hydrzon mit den Diphenyl-hydrzonen sowohl der *d*-Glucose, als auch der *d*-Mannose zeigten eine ganz deutliche Depression des Schmelzpunktes (Schmp. 136—142^o). Die Kontrollversuche mit freiem Glucosamin und dessen Chlorhydrat ließen erkennen, daß in beiden Fällen bei der Einwirkung von Diphenyl-hydrazin kein krystallinisches Produkt entsteht.

Unsere Versuche zeigen also, daß beim Desaminieren von Glucosamin weder die Glucose, noch die Mannose, sondern ein anderes Monosaccharid, wahrscheinlich die Chitose von E. Fischer, entsteht. Es ist uns gelungen, deren erstes krystallinisches Derivat — das Diphenyl-hydrzon — darzustellen. Die Untersuchung des Desaminierungsproduktes wird von uns fortgesetzt.

191. Paul Schorigin und N. N. Makarowa-Semljanskaja: Über die Methyläther des Chitins (Vorläufig. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 8. April 1935.)

Die Methyläther des Chitins sind bis jetzt noch von niemand beschrieben, sie bieten indes ein gewisses Interesse im Hinblick auf die mögliche Aufklärung der Struktur des Chitins durch Hydrolyse seines Dimethyläthers. Darum haben wir die Versuche über die Methylierung des Chitins mit Hilfe von Dimethylsulfat in Gegenwart von NaOH angestellt. Hierbei zeigte sich, daß Chitin unvergleichlich schwieriger als Cellulose methyliert wird; nach 45-mal wiederholter Methylierung haben wir ein Produkt mit 9.34% Methylgruppen erhalten (der theoretische Gehalt eines Monomethylchitins an (OCH_3) -Gruppen beträgt 14.28). Unsere Präparate hatten die Struktur des Chitins behalten, und auch ihr Gehalt an gebundener Essigsäure war nahezu unverändert geblieben (gef. 26.3%, ber. für Monomethylchitin 27.65%).

Die schwierige Methylierung des Chitins wird wahrscheinlich durch dessen Unfähigkeit, in Alkalien aufzuquellen, bedingt. Die Reaktion wird

¹⁴⁾ A. 258, 242.

beschleunigt durch Anwendung von konzentrierter NaOH-Lösung, mechanisches Rühren und Vorquellung des Chitins in konzentrierter Salzsäure. Im letzteren Falle bekommt man aber schleimige, schwer filtrierbare, wahrscheinlich stark abgebaute Produkte, die sich beim Trocknen in eine hornartige, im Mörser pulverisierbare Masse verwandeln. Schon nach 15 Methylierungen wurde dabei ein mehr als eine Methoxylgruppe enthaltendes (16.07%) Produkt gewonnen; die Operationen sind mit großem Substanzverlust verbunden, da die Methylierungsprodukte im Reaktionsgemisch teilweise löslich sind; so haben wir z. B. aus 50 g Chitin nach 15 Methylierungen nur etwa 5 g Monomethyl-chitin erhalten.

Man kann also mit Hilfe von Dimethylsulfat und NaOH nur ein Monomethyl-chitin darstellen; die Methylierung der zweiten (OH)-Gruppe bietet große Schwierigkeiten, die bei Anwendung dieser Methode nicht überwunden werden können. Wir hoffen aber, das angestrebte Ziel bei weiteren Versuchen auf anderem Wege zu erreichen.

Das Monomethyl-chitin ist in Ameisensäure löslich, quillt stark und löst sich teilweise in Eisessig, in allen übrigen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

Beschreibung der Versuche.

(Mitarbeitet von V. Anurjew.)

Methylierung von Chitin.

Bei der Methylierung nach der üblichen Methode von Denham und Woodhouse wurden folgende Resultate erhalten:

Nr. der Methylierung	Reaktions-Bedingungen	(OCH ₃)-Gehalt in %	Eigenschaften des Produktes
1	10 g Chitin wurden 24 Stdn. in 15-proz. Natronlauge getaucht, dann 18 g Dimethylsulfat zugesetzt usw.	2.13	dem Aussehen nach unverändert
2	Ebensolche Behandlung	3.71	„
3	„	5.6	„
4	„	6.5	„
5	„	7.0	„
6	„	7.14	„
7—9	Das Produkt der vorigen Methylierung wurde mit 40-proz. Natronlauge behandelt usw.	9.55	„
10—11	„	10.7	„

In einer anderen Versuchsreihe wurde nach 45 Methylierungen ein Produkt mit nur 9.32% (OCH₃) erhalten. Die Versuche mit aus der Lösung in konz. Salzsäure durch Zusatz von Wasser ausgefälltem, mit Wasser gut ausgewaschenem, stark aufgequollenem Chitin ergaben folgende Resultate:

Nr. der Methylierung	Reaktions-Bedingungen	(OCH ₃)-Gehalt in %	Eigenschaften des Produktes
1	290 g abgepreßtes (entspr. 50 g trockenem) Chitin wurden mit 250 g 50-proz. Natronlauge verührt und allmählich 250 g Dimethylsulfat zugesetzt; schließlich wurde 1 Stde. auf 60° erwärmt	7.29	stark schleimig, schwer abfiltrierbar
2	Zu dem abgepreßten Produkt (1) wurden 100 ccm 40-proz. Natronlauge und 100 g Dimethylsulfat zugesetzt	8.85	„
3	Gleiche Behandlung	„	„
4	„	12.39	„
5	„	13.89	„
6—12	Die Produkte 6—11 wurden aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert	15.17	„
13—15	Gleiche Behandlung	16.07	weniger schleimig, körnig, leichter abfiltrierbar

192. P. Schorigin und E. Hait: Über die Acetylierung des Chitins (Vorläufig. Mitteil.).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Wissenschaftl. Instituts für Kunstseide, Moskau.]
(Eingegangen am 8. April 1935.)

In Fortsetzung unserer Untersuchung über die Ester des Chitins¹⁾ haben wir seine bis jetzt unbekanntenen Acetate dargestellt. Bei der Analyse der erhaltenen Produkte zeigte es sich, daß bei quantitativer Bestimmung der Acetylgruppen nach der für Cellulose-acetate üblichen Methode von Ost, nur die an O-Atome gebundenen Acetylgruppen abgespalten werden, die am N-Atom haftenden Essigsäure-Reste dagegen inaktiv bleiben; für die Erfassung des Gesamtgehaltes an Essigsäure haben wir die Ostsche Methode soweit modifiziert, daß die Behandlung mit 50-proz. Schwefelsäure nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur (während 24 Stdn.), sondern schließlich auch durch Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade (während 1 Stde.) ausgeführt wird. Der theoretische Gehalt des Diacetates des Chitins, welches insgesamt 3 Acetylgruppen — eine am N-Atom haftende, dem natürlichen Chitin eigentümliche, und 2 in Hydroxylgruppen eingetretene — enthält, an gebundener Essigsäure beträgt 62.7%.

Die für Cellulose übliche Acetylierungsmethode mit Hilfe von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Essigsäure und Schwefelsäure erwies sich in unserem Falle als ungeeignet, da das Chitin in solchem Gemisch nicht aufgequollen wird und die Reaktion darum nur in geringem Maße vor sich geht; das erhaltene Produkt enthält nur 12.7% eingeführter Essigsäure (der Gesamtgehalt 37.7%). Die Methode der Cellulose-Acetylierung von Krüger und

¹⁾ vergl. unsere Mitteilung über die Nitrierung von Chitin, B. **67**, 1712 [1934].