

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].

Tschirch²⁾, unter Anwendung von HClO_4 , erwies sich hier als vollkommen unanwendbar — die Reaktion geht in diesem Falle überhaupt nicht vor sich. Bessere Resultate haben wir in Gegenwart von HClO_4 und ZnCl_2 erhalten: das Chitin wird dabei stark aufgequollen, und die Menge der eingeführten Essigsäure beträgt 16.5% (Gesamtgehalt 41.7%). Einen etwas höheren Acetylierungsgrad ergibt ein Gemisch von konz. Salzsäure und Essigsäureanhydrid: das Produkt enthält dann 25.7% eingeführter Essigsäure (Gesamtgehalt 50.7%).

Die vollkommene Acetylierung ist uns gelungen durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid unter Durchleiten von trockenem HCl -Gas: das Produkt enthält hiernach 42.04% eingeführter Essigsäure (Gesamtgehalt 62.44%, die 2.99 Acetylgruppen entsprechen). Bei Durchführung dieser Reaktion quillt das Chitin im Laufe der Zeit immer stärker auf; setzt man nach 12 Stdn. 1—3 Tropfen Wasser zu, so verwandelt sich das Reaktionsgemisch in ein dunkelbraunes, durchsichtiges Gel, das bei weiterem Wasser-Zusatz trübe wird. Man erhält das Acetat in Form einer schwer abfiltrierbaren, amorphen Masse. Die Jodzahl-Bestimmung nach Bergmann und Macherer ergab ziemlich hohe Werte (vergl. die Tabelle im experimentellen Teil); um die Anwendbarkeit dieser Methode an $(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ -Gruppen enthaltendem Chitin zu prüfen, haben wir die Jodzahl des Acetylglucosamins nach der Methode von Willstätter und Schudel ermittelt und dabei auf die Theorie stimmende Resultate erhalten (Jodzahl ber. 90.5, gef. 92.1). Man darf also vermuten, daß die von uns ermittelten Jodzahl-Werte angenähert richtig sind, und daß ihre Größe von der bedeutenden Zertrümmerung des Moleküls während der Darstellung nach der von uns angewandten Methode von Knecht und Hibbert³⁾ und bei seiner Acetylierung bedingt ist.

Wir haben auch die von K. Hess⁴⁾ für die Acetylierung der Cellulose vorgeschlagene Methode mit $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ angewandt und dabei ein Acetat mit 36.7% eingeführter Essigsäure (Gesamtgehalt 56.1%) erhalten.

Die Acetylierungsprodukte sind in Ameisensäure und in 50-proz. Resorcinlösung löslich, und zwar desto besser, je höher der Acetylierungsgrad ist; durch Wasser-Zusatz wird das Acetylchitin aus diesen Lösungen ausgefällt. In anderen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich; von konz. anorganischen Säuren (H_2SO_4 , HCl) wird es langsam aufgelöst, aber aus den erhaltenen Lösungen, wohl infolge weitgehender Destruktion, nicht ausgefällt. In konz. HNO_3 ($d = 1.50$) lösen sich die Acetate momentan auf, die dabei entstehenden Lösungen scheiden beim Verdünnen mit Wasser einen krümeligen Niederschlag von Nitroacetat des Chitins aus; so wurde z. B. aus einem 49.88% gebundener Essigsäure (2.39 Acetylgruppen) enthaltenden Acetat ein Nitroacetat mit 2.14% Nitratstickstoff (0.45 NO_2 -Gruppen) gewonnen.

Beschreibung der Versuche.

Acetylierung des Chitins.

Durch das Gemisch von 3 g ausgefälltem Chitin mit 15 ccm Essigsäureanhydrid wurde in einem mit mechanischem Rührer (Quecksilber-Verschluß) versehenen Glasgefäß ein Strom von trockenem HCl -Gas geleitet. Nach

²⁾ B. 64, 1877 [1931].

³⁾ Journ. Soc. Dyers Colourists 42, 343 [1926].

⁴⁾ K. Hess, Die Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, S. 413.

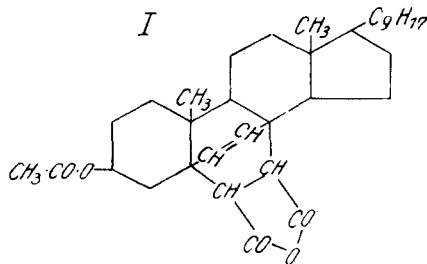
Beendigung der Einwirkung wurde die Reaktionsmasse in Wasser ausgegossen, abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Nr. des Vers.	Dauer in Stdn.	t°	Gehalt an eingeführter Essigsäure in %	Gesamtgehalt an gebundener Essigsäure in %	Gehalt an Acetylgruppen in der Struktur-Einheit	Jodzahl	Löslichkeit in Ameisensäure
1	3	23°	5.50	—	0.99	6.32	schwer löslich
2	6	23°	18.99	38.72	1.86	7.58	schwer löslich
3	12	23°	25.78	42.72	2.05	7.94	unvollkommen löslich
4	24	23°	31.07	50.42	2.41	6.45	„
5	48	23°	35.11	56.43	2.70	6.78	leicht löslich
6	72	23°	35.11	57.15	2.73	—	leicht löslich
7	96	23°	41.48	58.50	2.80	5.95	sehr leicht lösl.
8	120	23°	42.04	62.44	2.99	—	sehr leicht lösl.
9	3	40°	19.11	40.38	1.76	6.75	unvollkommen löslich
10	12	40°	24.89	45.97	2.20	6.20	leicht löslich
11	24	40°	27.58	47.10	2.25	8.27	leicht löslich
Chitin nach Knecht und Hibbert (vor der Umfällung)						4.38	
Chitin nach Knecht und Hibbert (umgefälltes)						6.37	

193. H. H. Inhoffen: Über einige Umwandlungsprodukte des Ergosterylacetat-Maleinsäure-anhydrids.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat., Göttingen.]
(Eingegangen am 18. März 1935.)

Im Verlaufe der Untersuchung des Ergosterin-Maleinsäure-anhydrids¹⁾ wurden noch einige Reaktionen durchgeführt, die im folgenden beschrieben werden sollen. Wird das Ergosterylacetat-Maleinsäure-anhydrid, C₃₄H₄₈O₅, das sehr wahrscheinlich die Konstitution I²⁾ besitzt,



unter bestimmten Bedingungen mit Methyl-magnesiumjodid umgesetzt und das Reaktionsprodukt anschließend mit Essigsäure-anhydrid behandelt, so erhält man in glatter Reaktion einen gut krystallisierenden Stoff

¹⁾ H. H. Inhoffen, A. 508, 81 [1933]; A. Windaus u. H. H. Inhoffen, A. 510, 260 [1934]. ²⁾ vergl. auch M. Müller, Ztschr. physiol. Chem. 231, 75 [1935].