

**35. L. Zechmeister und G. Tóth:
Zur Kenntnis der Hydrolyse von Chitin mit Salzsäure (II. Mitteil.).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1931.)

Wie jüngst gezeigt wurde¹⁾, verwandelt kalte, hochkonzentrierte Salzsäure das Chitin in ein Hydrolysat, das bei geeigneter Reaktionsdauer alle Abbaustufen umfaßt, von wasser-unlöslichen Polyosen bis hinunter zum *N*-Acetyl-glucosamin. Nachdem wir den letzteren Körper abgeschieden und durch milde Acetylierung geeigneter Fraktionen das von M. Bergmann²⁾ entdeckte und eingehend untersuchte Chitobiase-octaacetat isoliert hatten, gelang es nun auf dem gleichen Wege, das Acetat der Chitotriose, $C_{18}H_{24}O_{13}N_3(CO.CH_3)_{11}$, zu fassen. Die Undecaacetylverbindung bildet farblose Nadeln bis zu 1–2 mm Länge; sie schmilzt bei 315° (korrig.), dreht 33° nach rechts und enthält je 1 N-Atom pro Hexose-Rest. Ihre Existenz dürfte als ein präparatives Argument für die Ketten-Struktur des Chitins gelten, dessen mittlere Abbaustufen den Oligo-sacchariden aus Cellulose analog sind³⁾.

Die Voraussetzung für die Diagnose des unten beschriebenen Präparates war eine zuverlässige Ermittlung der Molekulargröße, was aber, in Hinblick auf das recht hohe Molekulargewicht (963) und auf die beschränkte Löslichkeit in den verschiedensten Solvenzien, selbst in geschmolzenem Campher, zunächst mißlang. Schließlich wurde die Ebullioskopie in Eisessig als geeignet gefunden. Das Chitotriose-acetat läßt sich daraus chemisch und optisch unverändert regenerieren, und auf Grund von Kontrollversuchen mit Glucosamin-pentaacetat, Chitobiase-octaacetat, Glucose-pentaacetat, Cellobiose-octaacetat und Cellobiotetraose-tetradecaacetat erstreckt sich die Anwendbarkeit des Verfahrens auch auf manche andere peracetylierte Zucker.

Bei der polarimetrischen Verfolgung der Chitin-Hydrolyse mit Salzsäure (1.21) wird beobachtet, daß die frische Lösung im Gegensatz zu Cellulose nach links dreht (z. B. $[\alpha]_D = -30^\circ$, $\frac{3}{4}$ Stdn. nachdem die Substanz mit der Säure in Berührung kam). Der Drehungswinkel geht bei Raum-Temperatur allmählich zurück, etwa nach 8 Stdn. ist Inaktivität erreicht, wonach sich wachsende Rechtsdrehung zeigt. Verdünnt man die noch stark linksdrehende Lösung mit Eis, unter Vermeidung einer Abscheidung, so sinkt $[\alpha]_D$ sofort, z. B. auf die Hälfte. Das Wesen dieser Erscheinungen ist unbekannt. Zeitliche, reversible Änderungen der optischen Aktivität in konz. Salzsäure sind an einfachen Zuckerarten früher beobachtet worden⁴⁾.

Beschreibung der Versuche.

Die Hydrolyse wurde in der angegebenen Weise mit 150 g Chitin vorgenommen und das auf 1.21 eingeengte Filtrat des Chlorsilber-Schlammes wie folgt von höheren Fraktionen befreit: 4.3 l 90-proz. Alkohol fällten 23 g aus; die weitgehend konzentrierte, in 250 ccm warmem Wasser aufgenommene und mit 600 ccm Alkohol versetzte Mutterlauge lieferte weitere 7 g und das Filtrat auf Zusatz von 2.5 l absol. Alkohol noch 30 g. Wir saugten ab, dampften die Lösung im Vakuum bis zur Sirupdicke ein, fügten in der Hitze 500 ccm

¹⁾ B. 64, 2028 [1931].

²⁾ M. Bergmann, L. Zervas u. E. Silberkweit, Naturwiss. 19, 20 (1931); B. 64, 2436 [1931]. ³⁾ vergl. B. 64, 854 [1931].

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 103, 316 [1922].

wasser-freien Alkohol hinzu und erhielten beim Abkühlen ein gutes Ausgangsmaterial (8 g) für die Acetylierung.

Das 30-g-Präparat wurde durch Lösen in 200 ccm warmem Wasser und Zusatz von 450 ccm heißem 96-proz. Weingeist von einer höheren Beimengung befreit (4.5 g). Das beim Abdampfen des Filtrates hinterbliebene weiße Pulver (25 g) haben wir mit je 60 ccm Pyridin und Acetanhydrid unter gelegentlichem Umschwenken 3 Tage stehen gelassen, abgesaugt und die ganze Behandlung 1-2-mal wiederholt. Der größere Teil blieb ungelöst zurück, die vereinigten Auszüge schieden beim Stehen eine Fraktion ab, die sich, 1-mal aus 96-proz. Alkohol umkristallisiert, in lange Nadeln verwandelte (0.5 g). Weitere 2 g derselben Krystalle konnten durch Eingießen des Filtrates in Eiswasser, wiederholte Extraktion mit Chloroform, Fällen mit Petroläther und Umkristallisieren aus Alkohol gewonnen werden; endlich lieferte die Acetylierung des oben erwähnten 8-g-Präparates noch 2.1 g Krystalle (Ausbeute 4.6 g).

Zur Erlangung des analytischen Reinheitsgrades wurde das Rohprodukt mit dem Ertrag eines Parallelversuches auf 7.5 g ergänzt und 3-mal aus fast wasser-freiem Methanol umkristallisiert (1.7 g). Nun veränderten sich die Eigenschaften nicht mehr.

Chitotriose-undecaacetat bildet schneeweisse, feine Nadeln, bis zu 1-2 mm Länge, die nicht zu Büscheln gruppiert sind, sondern gleichmäßig das Gesichtsfeld bedecken. Der Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig und liegt bei 315° (korrig., unt. Zers.; Einführung des Röhrchens in den Berl.-Block bei 300°, Temperatur-Steigerung je 6° in der Min.). Die Verbindung ist gut löslich in heißem Eisessig oder Pyridin, schwer in siedendem Methyl- und Äthylalkohol, noch viel spärlicher in siedendem Benzol oder Chloroform und besonders in Äther und Petroläther. Man kristallisiert am besten aus Methanol oder Weingeist um, obgleich die Löslichkeiten weit hinter denjenigen des entsprechenden Biose-Derivates zurückbleiben. Wie das letztere, reduziert das Acetat der Chitotriose Fehlingsche Lösung.

0.1474 g Sbst.: 0.2694 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.3004 g Sbst.: 12.20 ccm N (21°, 748, korrig. 734 mm).

C₄₀H₅₇O₂₄N₃. Ber. C 49.82, H 5.96, N 4.36. Gef. C 49.85, H 6.16, N 4.55.

Molekulargewicht (ebullioskopisch, in Eisessig bestimmt, k = 3.07).

0.2325 g Sbst. in 9.82 g Eisessig: Δ = 0.0780. — 0.2880 g Sbst. in 9.60 g Eisessig: Δ = 0.0970.

C₄₀H₅₇O₂₄N₃. Ber. M 963. Gef. M 932, 949, im Mittel 941.

Drehung in Eisessig (keine Mutarotation):

$$[\alpha]_D^{20} = + (100 \times 0.280) : (4 \times 0.2155) = + 33^{\circ}.$$

Ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmungen mit Zuckerpacetaten in Eisessig.

Acetat von:	Sbst.	Eisessig	Δ	M (ber.)	M (gef.)
	g	g			
Glucose	0.2549	9.31	0.202	390	416
Cellulose	0.5039	10.20	0.232	678	654
Cellotetraose	0.4218	9.22	0.120	1255	1170
Glucosamin	0.3632	10.08	0.281	389	394
Chitobiose	0.4177	9.82	0.201	676	650

(In Bromoform wurden kryoskopisch mit peracetylierter Cellulose bzw. Tetraose die Werte 686 bzw. 1238 ermittelt. Chitobiose-octaacetat lieferte nach der Siedemethode in Chloroform: M = 689.)