

Bedeutung, da Verbindungen wie Äther und Schwefelkohlenstoff, die sonst explosible Gemische geben, auf diese Weise (unabhängig von der Kupferfüllung) glatt und ohne Störung analysiert werden können. Aber auch in solchen Fällen wird der Rohrfüllung im Verlauf der Analyse der entzogene Sauerstoff wieder durch ein entsprechendes Luft-Quantum zugeführt.

Die Kupfer-Füllung muß wegen dieser Luft-Zufuhr nach einer Reihe von Analysen neuerlich reduziert werden. Zum Unterschied von Niederl und Whitman, die eben die Verbrennung im Stickstoffstrom als wesentliches Merkmal ihrer Neuerung hervorheben, entfällt jedoch die mit manchen Fehlerquellen verbundene Mischung der Substanz mit Kupferoxyd; die Wägung wird wie gewöhnlich im Schiffchen vorgenommen, und es bleibt damit die Möglichkeit der Rückstands-Bestimmung und der Kontrolle vollständiger Verbrennung erhalten.

Die Kupfer-Füllung befindet sich wie bei der Makro-einrichtung am Ende der Rohrfüllung, aber so, daß das zur Reduktion bestimmte Kupferoxyd nicht bis zum äußersten Ende reduziert oder auf eine kurze Strecke wieder durch Sauerstoff-Zufuhr von der anderen Seite oxydiert wird.

Halogene werden vom Kupfer wie von Silber aufgenommen, so daß eine Silberschicht an dieser Stelle zwecklos wäre. Dagegen kann bei sehr halogen-reichen Körpern eine Schicht von Silber an dem der Substanz zugewendeten Ende der Füllung natürlich zweckmäßig sein.

Die Rohrfüllung dieser Art hat sich bei der Verbrennung verschiedener Stickstoff, Schwefel und Halogen enthaltender Verbindungen praktisch bewährt und einwandfrei exakte Bestimmungen, insbesondere auch des Wasserstoffes, ermöglicht.

Innsbruck, Oktober 1932.

337. L. Zechmeister, W. Grassmann, G. Tóth und R. Bender: Über die Verknüpfungsart der Glucosamin-Reste im Chitin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs (Ungarn) u. d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 30. August 1932.)

Die strukturelle Ähnlichkeit der pflanzlichen Gerüstsubstanz Cellulose und des tierischen Gerüststoffes Chitin erstreckt sich vor allem auf die allgemeine Form des Moleküls, nämlich auf die Anwesenheit von C_6 -Bausteinen, die durch Vermittlung von Hauptvalenzen lange Ketten bilden. Für diese Auffassung wurde kürzlich durch Isolierung des Chitobiose-octaacetats, $C_{28}H_{40}O_{17}N_2$, und des Chitotriose-undecaacetates, $C_{40}H_{57}O_{24}N_3$, aus dem partiellen Salzsäure-Hydrolysat ein präparatives Argument geliefert¹⁾. Dabei blieb die Frage unbeantwortet, ob sich die Analogie mit der Cellulose auch auf die β -glucosidische Bindungsart der Bausteine erstreckt oder nicht.

¹⁾ B. 64, 2028 [1931], 65, 161 [1932]. — M. Bergmann, L. Zervas u. E. Silberkweit, Naturwiss. 19, 20 [1931]; vergl. auch Anm. 3.

K. H. Meyer und H. Mark²⁾ bemerken, daß die Gleichheit der röntgenographisch ermittelten Faserperioden von Chitin und Cellulose für 1.4- und zwar β -Bindungen auch der stickstoff-haltigen Polyose spricht. M. Bergmann, L. Zervas und E. Silberkweit³⁾ haben die 1.4-Struktur der Chitobiose experimentell bewiesen und dabei betont, daß die Frage, ob ein α - oder ein β -Saccharid vorliegt, noch offen steht.

Bei dem partiellen Abbau von Chitin mit Hilfe von kalter, überkonzentrierter Salzsäure wurde ein gerade noch wasser-lösliches, amorphes Chitodextrin-Präparat erhalten, das sich vom unversehrten Chitin im wesentlichen nur durch die verminderte Kettenlänge unterscheidet, aber weder Entacetylierung noch Desamidierung erfahren hat. Wir finden, daß solche Präparate von Emulsin kräftig gespalten werden, nämlich mindestens in dem Maße wie entsprechende Produkte aus Cellulose.

Die rasch fortschreitende Wirkung des Enzyms läßt sich auch hier durch Ermittlung der Jodzahlen verfolgen. Der Einwand, daß das Anwachsen des Jodverbrauchs durch eine unter den Bedingungen des enzymatischen Spaltungsversuches erfolgende Entacetylierung eingeleitet oder mitbedingt werden könnte, wird widerlegt durch den Befund, daß reines *N*-Acetylglucosamin durch das angewandte Enzympräparat selbst bei 24-stdg. Einwirkung nicht einmal spurenweise angegriffen wird. Auch beobachtet man bei der Einwirkung des Enzyms auf Chitodextrin mittels der alkalimetrischen Titrationsmethode nach R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz⁴⁾ keinen Aciditäts-Zuwachs, wie dies bei einer etwaigen Aufspaltung von —CO—NH— -Bindungen der Fall sein müßte.

Wir halten es für ganz unwahrscheinlich, daß — ähnlich wie im Falle der Stärke-Spaltung durch Emulsin-Präparate⁵⁾ — der beobachtete beträchtliche Effekt durch ein den Emulsin-Präparaten beigemengtes, nicht auf β -glucosidische Bindungen eingestelltes Enzym verursacht sein könnte. Vielmehr wird die beobachtete enzymatische Spaltung der Chitodextrine als ein weiteres wesentliches Argument für die β -glucosidische Natur des Chitins zu bewerten sein. Die Analogie mit dem Bau der Cellulose tritt damit noch plastischer als bisher hervor.

Über die nähere Untersuchung des enzymatischen Abbau-Vorganges soll später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Die durch Spaltung mit überkonzentrierter Salzsäure und Fraktionierung mit Alkohol gewonnene und früher beschriebene⁶⁾ schwerstlösliche Fraktion I (18 g) wurde gut gepulvert und mit 200 ccm lauwarmem Wasser extrahiert. Die filtrierte Lösung wurde auf etwa 40 ccm im Vakuum eingeeengt, mit der 3-fachen Menge Alkohol gefällt, gewaschen und über P_2O_5 getrocknet.

0.1933 g Subst. (bei 90° im Vakuum konst.): 11.80 ccm N (24.5°, 763, kor. 747 mm). — Gef. N 6.88; ber. für Chitin N 6.89%, z. B. für ein Dekasaccharid N 6.84%.

²⁾ Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (Leipzig 1930), S. 171.

³⁾ B. 64, 2436 [1931].

⁴⁾ B. 54, 2988 [1921].

⁵⁾ R. Kuhn, B. 57, 1965 [1924]; A. 443, 1 [1925]; Ztschr. physiol. Chem. 135, 12 [1927]. — K. Josephson, B. 58, 2726 [1925], 59, 821 [1926]. — Über den enzymatischen Abbau des Chitins mit Hilfe eines tierischen Enzyms vergl. P. Karrer u. A. Hofmann, Helv. chim. Acta 12, 616 [1929].

⁶⁾ B. 64, 2028 [1931].

Spaltungsversuche: Der Versuchs-Ansatz enthielt in einem Volumen von 20 ccm 342 mg Chitodextrin, 4 ccm $m/5$ -Acetat-Puffer $p_H = 4.4$ und 30 mg Emulsin (Merck). Die Spaltung wurde durch Entnahme von 4-ccm-Proben und jodometrische Bestimmung nach der Methode von R. Willstätter und G. Schudel mittels $n/50$ -Jodlösung verfolgt⁷⁾. In einem Vergleichsversuch bestimmten wir die Spaltung eines entsprechenden Dextrin-Präparates aus Baumwolle unter den gleichen Bedingungen. Die Zunahme des Jodverbrauches entsprach z. B.:

	nach 2	7	24 Stdn.
Chitodextrin.....	0.48	1.24	2.88 ccm $n/50$ -Jodlsg.
Cellodextrin	0.13	0.24	1.00 „ „ „

Da das freie Glucosamin bei der Bestimmung nach Willstätter und Schudel weit mehr Jod verbraucht als die am Stickstoff acetylierte Verbindung, könnte eine Zunahme des Jodbindungsvermögens unter Umständen auch durch eine Entacetylierung des Substrates bedingt sein. Um diese Möglichkeit zu prüfen, haben wir 0.5-ccm-Proben des obigen Versuchs-Ansatzes nach der Methode von Willstätter und Waldschmidt-Leitz in alkohol. Lösung mit $n/50$ -KOH titriert. Nach 2 und 24 Stdn. ergab sich kein sicher meßbarer Aciditäts-Zuwachs (0.02 bzw. 0.04 ccm $n/50$ -KOH).

Eine Einwirkung des Enzym-Präparates auf *N*-Acetyl-glucosamin war nicht festzustellen. Der Versuchs-Ansatz von 20 ccm enthielt 44.2 mg *N*-Acetyl-glucosamin, zur Titration gelangten Proben von je 4 ccm; die übrigen Bedingungen waren die der vorausgehenden Versuche. Nach 2 und 24 Stdn. war weder nach der jodometrischen, noch nach der acidimetrischen Methode eine Veränderung festzustellen. — Die Einwirkung auf lösliche Stärke war sehr gering.

338. Gust. Komppa: Synthetische Arbeiten in der Santen-Reihe (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Finnlands, Helsinki.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1932.)

Bereits vor 20 Jahren hatte ich eine Arbeit begonnen, die zum Ziele hatte, eine Säure (VI) zu synthetisieren, deren Konstitution Semmler der Santensäure zuschreibt. Ich habe diese Synthese auf verschiedenen Wegen versucht. Über den einen, bis zur Säure (V) durchgeführten, wurde schon ganz kurz in den Mitteilungen der skandinavischen Naturforscher-Versammlung in Gothenburg 1923¹⁾ berichtet.

Ich hatte die Absicht, wie dies in den zitierten Mitteilungen und an anderer Stelle²⁾ ausgesprochen ist, die zur Konstitution der Santensäure gehörigen Arbeiten in einer größeren, zusammenhängenden Veröffentlichung erscheinen zu lassen. Gerade als ich mich mit diesen Arbeiten beschäftige, erfahre ich jedoch, daß auch im hiesigen Universitäts-Laboratorium dieselbe

⁷⁾ Ist auch diese Titrationsmethode in der stickstoff-haltigen Saccharid-Reihe weniger scharf, so werden die Ergebnisse von dieser Fehlerquelle doch nicht wesentlich beeinflußt.

¹⁾ G. Komppa, Studier inom santengrupper, Förhandlingar och föredrag. Det sjuttonde skandinaviska naturforskare mötet i Göteborg den 9—14 juli 1923 [1925].

²⁾ s. G. Komppa u. T. Hasselström, A. 496, 166 [1932].