

## Nachweis von Chitin in Flügelresten von Coleopteren des oberen Mitteleocäns (Fundstelle Geiseltal).

Von

Emil Abderhalden und Kurt Heyns.

(Aus dem Physiologischen Institut der Universität Halle a. d. S.)

(Eingegangen am 26. Januar 1933.)

Unter der an Formen so reichen Fauna, die Herr Prof. Weigelt in der Mittelkohle der Grube Cäcilie im Geiseltal entdeckt hat, befinden sich auch zahlreiche Vertreter der Klasse der Coleopteren. In der Kohle eingebettet, finden sich wundervoll erhaltene, in prachtvollen Farben schillernde Flügel und sonstige Anteile von verschiedenartigen Käferarten. Es war von Interesse, zu prüfen, ob die auf ein Alter von etwa 25 Millionen Jahren geschätzten Skeletanteile der aufgefundenen Coleopteren den gleichen Aufbau aufweisen wie das zu den gleichen Zwecken verwendete Material der heute lebenden Arthropoden. Das uns von Herrn Prof. Weigelt überlassene Material bestand aus Splittern von Flügeln, die in Braunkohlenstücken eingebettet waren. Sie wurden mechanisch von der anhaftenden Kohle befreit und dann auf dem Wasserbad getrocknet. Der Rückstand wurde dann fein zerrieben und hierauf durch zehnstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde durch Filtration von noch vorhandenen Braunkohlenstückchen befreit. Eine Probe des leicht gelb gefärbten, salzsauren Filtrates ergab eine positive Reduktionsprobe mit Alkali und Kupfersulfat. Die Hauptmenge des Hydrolysates wurde unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Das Abdampfen wurde unter Wasserzusatz wiederholt, um möglichst alle überschüssige Salzsäure zu entfernen. Aus der konzentrierten, wässrigen Lösung schieden sich nach einigem Stehen im Eisschrank Kristalle ab, die in Alkohol unlöslich waren. Wir fällten die Lösung mit Alkohol und filtrierten vom entstandenen Niederschlag ab. Erhalten wurden insgesamt 60 mg Substanz. Das ganze Verhalten des auf dem genannten Wege erhaltenen Produktes wies auf *salzsaures Chitosamin* hin. Die Substanz war jedoch noch etwas aschehaltig. Zur endgültigen Identifi-

zierung kuppelten wir das Produkt in alkalischer Lösung mit Phenylisocyanat unter Innehaltung der von *Stuedel* angegebenen Bedingungen<sup>1</sup>. Das erhaltene Kupplungsprodukt — *Phenylisocyanat-chitosamin* —, das *Fehlingsche* Lösung noch reduzierte, wurde dann in 50%iger Essigsäure gelöst und 2 Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen *Hydantoins* lag bei 210°. Chitosamin-phenylhydantoin zeigt den gleichen Schmelzpunkt. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 25 mg.

2,811; 2,815 mg gaben 5,720, 5,725 mg CO<sub>2</sub>, 1,435, 1,425 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber.: C = 55,68%, H = 5,76%;  
(280,15) gef.: C = 55,50, 55,47%, H = 5,71, 5,66%.

Drehung des isolierten Phenylhydantoins in wässriger Lösung im 1-dm-Mikrorohr:  $[\alpha]_D^{20} = + \frac{0,56 \cdot 3}{2 \cdot 0,0116} = + 72,4^\circ$ . Chitosamin-phenylhydantoin zeigt  $[\alpha]_D^{20} = + 76^\circ$ .

Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß Chitosamin vorlag, und daß die Coleopteren vor etwa 25 Millionen Jahren das gleiche Chitinskelet aufwiesen wie die heute lebenden.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 223, 1901; 34, 368, 1902.