Nachdruck verboten. Übersetzungsrecht vorbehalten.

# Über die Verbreitung und Lokalisation des Chitins im Tierreiche.

Von

D. H. Wester in Groningen.

Mit Tafel 11 und 1 Abbildung im Text.

Der Name Chitin stammt von Odier (31)¹) (1823); es ist eine stickstoffhaltige Verbindung. Die Angaben über seine Entstehung im Organismus sowie über seinen Platz im chemischen System und seine Struktur lauten durchaus widersprechend [vgl. Richet (38), Städeler (44), Halliburton (15), Schmidt (41), Berthelot (2), Péligot (34), Krawkow (20) u. A.]. Die neuern Arbeiten von Sundwick (45), Schmiedeberg (42), Fränkel u. Kelly (7), Offer (32) u. A. haben aber unsere Kenntnisse über den Bau des Chitinmoleküls wesentlich gefördert, und jetzt wird das Chitin vielfach als ein Acetylderivat des Glucosamins hochmolekularer Zusammensetzung betrachtet. Ein endgültiges Resultat ist aber noch nicht geliefert worden, ja die empirische Formel [nach Sundwick (45) z. B. C<sub>60</sub> H<sub>100</sub> N, O<sub>38</sub>] steht nicht einmal fest, was schon daraus hervorgeht, daß sich neben der genannten verschiedene andere Formeln in der Literatur vorfinden.

Außer durch seinen Stickstoffgehalt unterscheidet das Chitin sich von der Cellulose, mit der es oft verwechselt worden ist, u. a. durch folgende Eigenschaften.

<sup>1)</sup> Diese Zahlen beziehen sich auf die Literaturzusammenstellung am Schlusse dieser Arbeit.

1. Durch Behandlung mit Lauge wird das, in organischen Säuren unlösliche, Chitin in eine Verbindung umgesetzt (Chitosan). die z. B. sogar in sehr verdünnter Essigsäure (3%) sich mit Leichtigkeit auflöst, unter Bildung eines salzsauren Salzes. Durch Verdünnung mit Wasser scheidet sich das Chitosan wieder unverändert aus.

Das Chitosan [den ihm von Gilson (9, 10) gegebenen Namen "mycosine" habe ich aus Prioritäts- und praktischen Gründen verlassen] ist ebenfalls eine N-haltige Verbindung. Durch oben erwähnte Löslichkeit und eine prachtvolle Violettfärbung mit Iod + verd. Schwefelsäure (z. B. 1% ige) läßt das Chitosan und damit auch das Chitin sich leicht nachweisen.

Cellulose wird durch dieselbe Behandlung mit Lauge nicht geändert.

Auf die oben erwähnte Reaktion komme ich bei meinen Untersuchungsmethoden noch zurück.

- 2. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure entsteht aus dem Chitin eine krystallisierte zuckerartige Verbindung, die von Ledderhose (24, 25, 26) als das salzsaure Salz einer Amidohexose gedeutet wurde, das sogenannte salzsaure Glucosamin.
- 3. Reines Chitin wird, in Gegensatz zu der Cellulose, von I +  $\rm H_2SO_4$  (± 70%) oder + Zinkchlorid weder blau noch violett gefärbt.

Fassen wir jetzt noch die Hauptresultate vom chemischen Teil meiner Arbeit kurz zusammen. Eine ausführlichere Beschreibung dieses Teiles findet sich in: Archiv für Pharmacie, 1909, p. 282—307.

Es galt zuerst, das Chitin verschiedener Herkunft einer möglichst vielseitigen Prüfung zu unterziehen, um zu entscheiden, ob tatsächlich mehrere Chitine bestehen, wie Krawkow (20) dies angibt. Dazu wurden zumal die sub 1 und 2 angegebenen Reaktionen benutzt. Alles Material zeigte dasselbe Verhalten und lieferte dieselben Derivate, so daß vorläufig kein wesentlicher Grund zur Unterscheidung mehrerer Chitine vorliegt.

Auf die Reindarstellung des Chitins hin gerichtete Untersuchungen ergaben, daß die irrigen Angaben über das Chitin zum größten Teile der angeblichen "Reinigung" mit Lauge beizumessen sind, indem dabei gewöhnlich schon Chitosanbildung eintritt.

Darauf beruhen z. B. die angebliche Chitinreaktion Krawkow's (20) und Zander's (51) und die Angaben über das Vorkommen von

Cellulose bei den Arthropoden [Ambronn (1)] und den Pilzen [Richter (39), Mangin (27) u. a.] [vgl. auch van Wisselingh (50)].

Die Angabe Krukenberg's, daß das Chitin bei der Behandlung mit Kalilauge Indol bilden soll, konnte insofern bestätigt werden, als ein Körper aufgefunden wurde, der die Indolreaktionen gibt, also Indol ist, oder jedenfalls ein sehr nahe verwandter Körper.

Das schwer lösliche schwefelsaure Chitosan ist für diesen Körper sehr charakteristisch. Sein schwefelsaures und salzsaures Salz konnten in deutlich krystallisiertem Zustande erhalten werden, in Form von Sphaeriten.

Das Chitosan verhält sich wie ein primäres Amin, und bei der Behandlung mit HNO<sub>2</sub> entsteht ein stickstoffreier Körper, der aber bis jetzt noch nicht analysenrein darzustellen war.

Von einer eigentlichen Löslichkeit des Chitins dürfen wir tatsächlich sprechen — Krunenberg 1) behauptet das Gegenteit —, zu quantitativen Chitinbestimmungen, wie Bernhart 2) sie benutzt hat, eignet sich aber diese Eigenschaft nicht.

Nicht dem Chitin [Payen"). Städeler (44), Bütschli (4), Krawkow (20). Zander (51)]. sondern dem Chitosan kommt die Eigenschaft zu, eine verdünnte Iod-Iodkaliumlösung zu entfärben. Reines Chitin wird von verdünnter Iodlösung gar nicht oder nur schwach braun tingiert. Das Chitin erwies sich quantitativ unverdaulich in künstlichem Magen- und Pancreassaft.

Das Chitin kommt sowohl bei Pflanzen wie bei Tieren vor. Im Pflanzenreiche wurde es erst 1894—1895 entdeckt, fast zu gleicher Zeit von Gilson (9) und Winterstein (49). Die schon erwähnte Chitosanreaktion wurde von van Wissellingh zu einer mikrochemischen abgeändert und dann eine ganze Reihe von Pilzen auf Chitin untersucht. Viele irrigen Literaturangaben auf diesem phytochemischen Gebiete sind in der van Wissellingh'schen (50) Arbeit bestritten und widerlegt.

Meine eignen Resultate möchte ich an dieser Stelle nur ganz kurz zusammenfassen (vgl. für die ausführlichere Beschreibung in: Arch. f. Pharmacie 1909, p. 298). Bei den Mycelia sterilia kommt stets, bei den 13 untersuchten Myxomyceten kam nur in einem Falle (Plasmodiophora) Chitin vor.

- 1) 1886, in: Ztschr. Biol., Vol. 22, p. 480.
- 2) 1906, in: Ztschr. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm., p. 321.
- 3) 1846, in: Mém. prés. Acad. Sc. France, Vol. 9, p. 21.

Die Angaben von Mangin (27), die Mucoraceen enthielten Cellulose, und die von Hegler (16) und Kohl (18), die Cyanophyceen enthielten Chitin, konnten an den daraufhin untersuchten Objekten nicht bestätigt werden. Wurde doch im Gegenteil bei den erstern Chitin, bei den letztern weder Chitin noch Cellulose aufgefunden.

Bei den Bacterien und Cryptogamen außerhalb der Fungi konnte nirgends Chitin nachgewiesen werden.

In allen Fällen — auch da, wo gegenteilige Auffassungen vertreten werden — fand ich die van Wisselingh'schen Angaben bestätigt.

# Uber die Verbreitung und Lokalisation des Chitins im Tierreiche.

#### Historische Übersicht.

Der Begriff Chitin stammt aus dem Jahre 1823, wie wir schon sahen, und wurde damals der resistenten Substanz der Hautskelete von Insecten und Crustaceen zugeteilt.

Eine ausführlichere Untersuchung über die Verbreitung des Chitins stellte erst viel später Lassaigne (23) und zumal Schmidt (41) an. Die Reaktion auf Chitin, deren sie sich bedienten, bestand eigentlich nur aus einer Behandlung mit Kalilauge. Blieb dabei ein Teil des untersuchten Körpers zurück, so wurde dieser als chitinhaltig bezeichnet. Es bedarf wohl keiner weitern Erörterung, daß dieser Nachweis nicht als sicher gelten darf. Daß die Resultate aber dennoch meistens stimmen, mag seinen Grund darin finden, daß es im tierischen Organismus nur selten Substanzen gibt, die dieser Behandlung mit Lauge ebenfalls widerstehen. Von genannten Autoren wurde auf diese Weise auch z. B. bei den Spinnen Chitin nachgewiesen und von Schmidt (41) nicht nur im Hautskelet, sondern auch in Teilen der Respirations- und Darmsysteme einiger Arthropoden.

Lange Zeit blieben da die Kenntnisse über die Chitinverbreitung stehen. Wohl findet man Angaben über das Chitin, z. B. der Muschelschalen, aber diese sind alle rein morphologische Andeutungen ohne chemische Begründung. Offenbar wurde zuerst im Jahre 1872 von Froriep (8) bei den Mollusken Chitin nachgewiesen, nämlich in der Sepia-Schulpe.

Zwar sind seine Beweisgründe nicht ganz einwandfrei, wurden aber später bestätigt. Deutlich geht hier hervor, wie gering wohl das Interesse an dieser Chitinfrage gewesen sein muß, da erst im Jahre 1885 die Angaben Frorier's (8) von Krukenberg (22) bestätigt wurden, als er aus Sepia-Schulpen salzsaures Glucosamin darstellte. Auch van Wisselingh (50) fand mittels der Chitosanreaktion in der Sepia-Schulpe Chitin auf.

Im selben Jahre wollte Halliburton (13) in dem sogenannten Sepia-Knorpel ["cartilage"; vgl. auch Krukenberg (22)] Chitin nachgewiesen haben. Es sei gleich darauf hingewiesen, daß ich dies nicht bestätigen konnte. Zu verwundern ist es, daß mit den erwähnten Angaben vor Augen die Mollusken dann nicht systematisch untersucht wurden.

Von den Brachiopoden sagt Hilger') sehr entschieden, daß sie kein Chitin enthalten. Schmiedeberg (42) und Krukenberg (22) aber behaupten, in den Lingula-Schalen komme es vor.

Auch über die Bryozoen finden sich in der Literatur widersprechende Angaben. Während Zander (51) u. A. durch Überführung in salzsaures Glucosamin Chitin nachwies, sagt Krukenberg (22) sehr entschieden, er habe es bei den Bryozoen nicht auffinden können.

Kräpelin<sup>2</sup>) will auch in der Gallerthülle von *Pectinella magnifica* eine Art Chitin nachgewiesen haben.

Krawkow (20) und Zander (51) fanden mittels I und Chlorzink auch in den Borsten der Würmer Chitin. Weil aber, wie ich anderswo schon hervorhob, diese Reaktion nicht dem Chitin zukommt, können wir uns leider auf diese sonst schönen Untersuchungen nicht mit Sicherheit verlassen.

Ambronn (1) will in beinahe allen den Fällen, wo Chitin von frühern Untersuchern aufgefunden wurde, Cellulose nachgewiesen haben. Es wird auf diese wie auf andere Untersuchungen später noch ausführlicher zurückzukommen sein.

<sup>1)</sup> in: Journ. prakt. Chemie, 1867, Vol. 102, p. 418-424.

<sup>2)</sup> in: Abh. naturw. Ver. Hamburg, 1887, p. 168 (nach Referat in: Zool. Jahresber. 1887).

536

Aus dem Gesagten geht hervor, daß von einer systematischen Untersuchung nach Chitin, gestützt auf unzweidentige Reaktionen, nie die Rede war, und dies muß uns um so mehr verwundern, als die van Wisselangh'schen Resultate doch darauf hinwiesen, daß nach seiner Methode auch in zoologischer Richtung sich interessante Resultate erwarten ließen.

#### Eigne Untersuchungen.

## Untersuchungsmethoden.

Der mikrochemische Chitinnachweis van Wisselingh's (50) war die hauptsächlich von mir angewandte Reaktion auf Chitin. Diese "Chitosan-Reaktion" ist eine spezielle Anwendung von seinen als Erhitzungsmethoden (Moll, 29) angegebenen Verfahren. Moll (28) gibt in seinem "Handbuch der botanischen Micrographie", sowie in seiner "Übersicht über die Fortschritte der Mikroskopie seit 1870" (29) eine klare Beschreibung dieser Erhitzungsmethoden. Und obschon auch van Wisselingh in seiner Arbeit über die Pilzzellwände eine kurze Beschreibung seines Chitinnachweises gibt, scheint es mir dennoch zweckmäßig, diese Methode hier ausführlicher zu besprechen.

Für die Ausführung der Chitosanreaktion werden kleine Präparate — am besten Schnitte — in an beiden Seiten zugeschmolzenen Glasröhrchen von  $\pm$  7 mm Durchmesser und  $\pm$  10 cm Länge mit konzentrierter Kalilauge im Ölbade erhitzt. Es wurde von mir dazu der in Fig. A abgebildete Apparat benutzt: G ein kupfernes Gefäß mit einem Deckel (D), worin in einem Kreise angeordnet acht runde Öffnungen von 12—15 mm Durchmesser für die Röhrchen und noch eine in der Mitte von  $\pm$  12 mm Durchmesser, um ein Thermometer einzusetzen. Die zugeschmolzenen Glasröhrchen (R) werden mit einem aus Kupferdrahtnetz zusammengerollten Mantel (B) umgeben und während des Erhitzens mittels eines gebogenen Kupferdrahtes (K) an dem Deckel des beschriebenen Ölbades aufgehängt.

Die Konzentration der Kalilauge soll man eigentlich, je nach der Beschaffenheit der Objekte, etwas variieren. In beinahe allen Fällen ist aber eine 60% ige Lösung am zweckmäßigsten.

Man soll das Bad langsam und gleichmäßig¹) auf ungefähr 160° C erhitzen. Das Chitin in den Pflanzenobjekten ist dadurch gewöhnlich vollständig in Chitosan umgesetzt. Die tierischen Objekte müssen aber oft noch 10—20 Minuten bei dieser

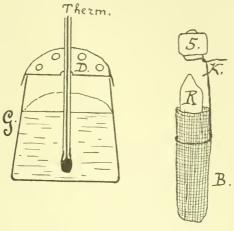


Fig. A.

Temperatur erhitzt werden, um vollständige Umsetzung hervorzurufen. Dies wird wohl seinen Grund darin haben, daß die tierischen Membranen erstens oft bedeutend dicker (z. B. die Haut der Scorpione) und zweitens viel dichter und homogener sind, so daß die Kalilauge viel langsamer einwirkt.

Nachdem die Röhrchen abgekühlt sind, werden sie knapp über dem Flüssigkeitsniveau abgeschnitten. Den obern Teil kann man oft wieder benutzen. Die Präparate werden in ein Uhrglas ausgeleert, am einfachsten, indem man die Flüssigkeit ausfließen läßt. Die Präparate werden mit Alkohol ausgewaschen, bis die Lauge zum größten Teile entfernt ist. Alsdann kann man den Alkohol mit Wasser verdünnen und schließlich die Präparate mit reinem Wasser so lange auswaschen, bis die alkalische Reaktion ganz verschwunden ist. Ganz kleine Präparate habe ich stets in kleinen Reagenzröhrchen ausgewaschen, wobei schließlich vom Bodensatze untersucht wurde. In

<sup>1)</sup> Man darf nicht zu rasch auf 160° erhitzen, weil sonst die Präparate oft auseinanderfallen, wahrscheinlich durch die plötzliche, kräftige Einwirkung der Lauge.

einem einzelnen Falle habe ich damit eine Zentrifugation verknüpft. Dieses Auswaschen dauert zwar ziemlich lange, ist aber unbedingt notwendig und soll langsam, d. h. nicht schneller als in einigen Stunden, geschehen. Bringt man die Präparate direkt in Wasser, so zerfließen sie oft ganz, wie van Wisselingh (50) konstatierte. Dies erklärt er durch die Lebhaftigkeit, womit das Wasser von der konzentrierten Lauge aufgenommen wird.

Auch die Wärmeentwicklung, die bei der Verdünnung so starker Lauge stattfindet, wird dabei, meiner Meinung nach, eine wichtige Rolle spielen. Dadurch werden in den Poren der Wände und im Zellinhalt plötzlich starke Spannungen auftreten, was sozusagen ein Auseinanderplatzen der Objekte zur Folge haben würde.

Nachdem die Objekte nun auf ein mit wenig Wasser betupftes Objektglas gebracht und ein Deckglas darauf gelegt ist, läßt man verdünnte Iodlösung und verdünnte Schwefelsäure zufließen. War ursprünglich Chitin vorhanden, so ist, wie wir in dem chemischen Teile gesehen haben, dieses in Chitosan umgesetzt und färbt sich auf diese Weise prachtvoll violett. Es wurden benutzt: Iodlösung ½ % oig, Schwefelsäure 1% ig. Diese verdünnten Lösungen sind konzentriertern vorzuziehen, weil sonst die Färbung oft zu intensiv ist oder Nebenreaktionen auftreten können.

Enthalten die Präparate so viel Farbstoffe, daß die Violettfärbung nicht zu unterscheiden ist, so kann man diese nach van Wisselingh oft mit verdünnter Chromsäure  $(\pm 1^{0}/_{0}ig)$  entfernen. Diese Methode wirkt meistens vorzüglich. Auch eine Behandlung mit warmer verdünnter  $(\pm 5^{0}/_{0}iger)$  Lauge oder zumal eine Einwirkung von Chlorwasser  $(\pm 0.3^{0}/_{0}ig)$  leisteten mir oft gute Dienste.

Man soll sich weiter unterm Deckglas überzeugen ob die Präparate in den verdünnten Säuren, die früher schon erwähnt wurden (z. B.  $2^{1}/_{2}$ % iger Essigsäure), löslich sind, und diese Verbindung aus der Lösung wieder präzipitieren durch Zusatz von I+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Im allgemeinen ist dort, wo ich von Chitosanreaktion spreche, der ganze Komplex der vorher beschriebenen Eigenschaften gemeint.

<sup>1)</sup> Dies soll aber am zweckmäßigsten vor der Umsetzung in Chitosan geschehen.

In vielen Fällen habe ich mich weiter noch überzeugt, ob das zu untersuchende Material

- 1. resistent gegen konzentrierte HCl und löslich in 50% iger HNO $_3$  ist und sich aus dieser Lösung bei Verdünnung oder Neutralisation wieder präzipitieren läßt;
- 2. nach der Behandlung mit Kalilauge auch die starke N-Reaktion gibt und aus Essigsäure-Lösung mit 1% iger  $H_2SO_4$  sich ein Niederschlag bildet;
- 3. durch Kochen mit konzentrierter HCl salzsaures Glucosamin bildet.

#### Untersuchungen.

Von fast allen wichtigern Tiergruppen wurden Repräsentanten untersucht. Dennoch darf die Reihe der untersuchten Tiere lückenhaft genannt werden, weil ich nicht stets die Arten habe bekommen können, die ich gerne mit zur Untersuchung herangezogen hätte.

Anfangs hoffte ich, daß die Untersuchung möglicherweise auch Strukturbesonderheiten ans Licht bringen würde, da ich mir dachte, daß die Objekte gereinigt und nachher so schön violett gefärbt wohl viele Einzelheiten deutlicher hervortreten lassen würden. Das war aber nicht der Fall, und nur in vereinzelten Fällen kam eine deutlichere Streifen- oder Leistenstruktur zum Vorschein. Im allgemeinen werden die Präparate bei der Behandlung mit Lauge sogar undeutlicher infolge Schrumpfens. Bald habe ich daher auf die histologischen Studien verzichtet und die Struktur nur in einzelnen Fällen besprochen. Eine ausführliche Erörterung der Präparate konnte hier zweckmäßig unterbleiben, weil man diese in histologischen und anatomischen Lehrbüchern finden kann.

Daß ich sogar von dem Darmkanal z.B. die Abteilungen oft einzeln untersuchte, war eine Notwendigkeit, weil sich erwies, daß sonst die Präparate oft auseinandergerissen waren und also nicht immer mehr mit Sicherheit deren Ursprung sich feststellen ließ. Wenn auch sehr zeitraubend, so ist eine genaue Präparation der zu untersuchenden Tiere doch eine unbedingte Notwendigkeit, und man soll erst möglichst kleine Unterteile, in reinem Zustande, zur Untersuchung benutzen.

Untersucht wurden:

#### Arachnoidea.

Arthrogastres: Scorpio europeus; Buthus-Art (Indische).

Sphaerogastres: Epeira diadema; Mygale aricularia (Tegenaria domestica C. Koch; Lycosa campestris de Geer; Epeira cornuta Clerck; Gonatum rubens Blackii; Phalangium opilio L.).

Acarinen: (Oribata ovalis).

#### Myriapoda.

Chilopoda: Lithobius fortificatus; Scolopendra-Art (Indische) (Cryptops hortensis; Geophilus electricus L.).

Chilognatha: (Julus albipes C. Koch; Julus pusillus Leach; Glomeris limbata Latr.).

#### Insecta.

Coleoptera: Dytiscus marginalis; Melolontha vulgaris. Orthoptera: Periplaneta orientalis (Gryllotalpa vulgaris).

Hymenoptera: (Bombus terrestris). Lepidoptera: (Pieris brassicae). Diptera: (Musca domestica) u. a.

#### Crustacea.

Decapoden: Astacus fluviatilis (Crangon vulgaris; Hippolyte cranchi Leach).

Cirripedien: Lepas anatifera und ferner (Caprella linearis L.; Asellus aquaticus L.; Oniscus murarius Cuv.; Lernacaopoda gallii; Daphnia pulex; Cyclops vulgaris; Gammarus fluviatilis; Porcellio scaber).

#### Mollusca.

Lamellibranchiata: Anodonta cygnea; Mya arenaria; Petricola pholadiformis; Tapes pullaster; Pecten islandicus; Mytilus edulis. Gasteropoda: Arion rufus; Buccinum undatum; Tergipes claviger. Cephalopoda: Loligo forbesii (Sepia officinalis, Loligo-Art).

#### Echinodermata.

Asteroidea: Asterias ruber und noch eine nicht determinierte Art.

Crinoidea: Antedon rosacea. Echinoidea: Echinus miliaris. Holothuria: Große indische Art.

#### Vermes.

Plathelminthen:

(Turbellarien), Dendrocoelum lacteum Örst.

(Trematoden). Distomum hepaticum.

(Cestoden), nicht determinierte Cestode aus dem Darm von Python reticulatus. Glieder von Tuenia solium.

Rotatorien: Nicht determinierte Süßwasserarten.

Nemathelminthen: Ascaris lumbricoides.

Anneliden:

(Polychaetae), Aphrodite aculcata L.; Lepidonotus squamatus L.; Arenicola piscatorum Lmk.; Pectinaria auricoma.

(Oligochaetae). Lumbricus terrestris; Lumbricus rupestris.

(Gephyreen). Echiurus pallasii.

(Hirudineen), Hirudo medicinalis.

#### Brachiopoda.

Ecardines: Lingula anatina.

Testicardines: Nicht determinierte Art.

#### Bryozoa.

Bugula turbinata; Zoobotryon pellucidum; Flustra carbacea; Flustra foliacea; Thermu tubulata; Pedicellina; Phoronis psammophila.

#### Tunicata.

Phallusia mamillata.

### Coelenterata.

Porifera: Gewöhnlicher Bachschwamm und 2 andere Arten Süßwasser-Spongilla.

Hydrozoa: Hydra viridis: Tubularia coronata Abildo.; Sertularia-Art; Hydrallmania fulcata L.; Antennularia antennina L.

Scyphozoa: Cyanea lamarcki und nicht determinierte Art.

Anthozoa: Aleyonium digitatum L.; Actinoloba dianthus Ellis.

Ctenophora: Pleurobrachia pileus Flem.

#### Protozoa.

Einige nicht determinierte Süßwasserarten.

#### Vertebrata.

Cyclostomen: Nicht determiniertes großes Exemplar.

Pisces: Esox lucius L.; Gasterosteus aculeatus L.

Amphibien: Rana temporaria. Reptilien: Lacerta viripara;

weiter Haare, Nägel, Schuppen vom Schuppentier, Vogelmagen usw.

Für das Studium der Arachnoiden leisteten mir zumal die schönen Untersuchungen von Ray Lankester und seinen Schülern (35, 36, 37) gute Dienste. Bei allen untersuchten Arachnoidea bestand das äußere Skelet aus Chitin. Schnitte durch das Skelet von Buthus zeigten, daß oft auch nach Behandlung mit Lauge sich scharf eine äußere gelbe und innere helle, viel dickere Schicht unterscheiden lassen (Fig. 1). Die äußere gibt erst nach gründlicher Entfärbung die Chitosanreaktion. Die laterale Wand gibt ebenfalls starke Chitosanreaktion. Genau so verhält sich die Haut der andern Arten mit sämtlichen Anhängen.

Von den innern Teilen, wie Drüsen, Muskeln, Darmkanal, Atmungsorganen usw., bestanden nur die Respirationsorgane in allen Fällen aus Chitin; d. h. also sowohl die sogenannten Buchlungen der Scorpioniden und einiger Spinnen wie die Tracheenwände mit ihren Spiralbändern. Auch Apodemen und Muskelsehnen, wenn anwesend, enthielten stets Chitin.

Im Darmkanal der untersuchten Arthrogastren vermochte ich kein Chitin nachzuweisen; der Darm der 2 daraufhin untersuchten Sphaerogastren (Vogel- und Kreuzspinne) war, von der Mundöffnung bis in den Magen, mit einer Chitinschicht ausgekleidet. Bei Mygale ließ sich nachweisen, daß nur die obere Seite des Ösophagus und des Magens mit Chitin bekleidet ist. Der Teil im Magen zeigt eine schöne zellenartige Zeichnung.

Bei einem weiblichen Buthus ließ sich in einigen der wurstförmigen Anhänge der Generationsorgane ebenfalls starke Chitosanreaktion erzeugen. Die anfangs befremdliche Tatsache findet wohl
darin ihre Erklärung, daß, wie Korschelt u. Heider (19) erwähnen
.... der Embryo während eines großen Teiles seiner Embryonalentwicklung im Follikel . . . . (p. 536) verweilt.

Im sogenannten Entochondrit von Ray Lankester habe ich kein Chitin nachweisen können. Es wurden einige Exemplare daraufhin untersucht. Es sei schließlich noch darauf hingewiesen,

daß z.B. die Pectines der Scorpione, die Platten der Buchlungen, die Haut vieler Spinnen usw. oft sehr schön gezeichnet waren.

Bei den Myriapoden zeigten auch wieder alle Hautteile mit Anhängen Chitinreaktion, und darunter sind dann auch zu rechnen die Borsten vieler Stigmata.

Der schichtenweise Bau der Haut (vgl. Fig. 1) kommt in den Chitosanpräparaten hier oft deutlicher zum Vorschein. Es wurden wieder alle innern Teile einzeln untersucht.

Nur Atmungsorgane (Fig. 2) und Sehnen gaben immer Reaktion. Die Tracheen geben die überraschendsten Chitosanpräparate, die ich je bekam, und es sei nochmals ganz besonders hervorgehoben, daß sowohl die eigentliche Wand als auch das Spiralband diese Verbindung enthalten.

Bei Scolopendra ist der ganze Darmkanal mit einer Chitinschicht ausgekleidet; aber bei einem zweiten Exemplar ließ sich diese Verbindung gar nicht nachweisen, weil sich alles löste. Ich weiß nicht, ob dies vielleicht mit der Häutung in Zusammenhang stehen kann oder daher rührt, daß dieses Exemplar nicht gut konserviert war. Es wurde nur von Scolopendra der Darmkanal untersucht.

Zum Studium der Insecten wurden zumal die Arbeiten von Oudemans (33) und Hennegur (6) benutzt. Von Dytiscus, Periplaneta und Melolontha wurden ausführlich alle innern Organe untersucht. Die Haut bestand auch hier wieder stets aus Chitin, und es sind dazu z. B. auch zu rechnen die sogenannten Hörorgane auf den Antennen der Maikäfer und die Schuppen der Schmetterlingsflügel, die beide sehr interessante Präparate liefern. Die Haut zeigt wieder schichtenweisen Bau.

Auch die sogenannte Linse der Augen besteht aus Chitin, und die Flächenansichten der Facettenaugen liefern bei scharfer Einstellung eine sehr merkwürdige Ansicht, da dann die Abgrenzungen der Facetten farblos erscheinen.

Von den innern Organen waren Darm-, Atmungsorgane und Sehnen stets chitinhaltig. Bei *Periplaneta* und *Melolontha* sind alle einzelnen Teile des Darmes mit Chitin ausgekleidet und blieb auch der ganze Kanal bei vorsichtiger Behandlung intakt. Bei *Dytiscus* aber erwies sich bei einigen wiederholten Versuchen, daß der Ventriculus kein Chitin enthält, alle andern Teile aber wohl, so daß hier

die Chitinauskleidung im Ventriculus unterbrochen wird. Die Chitinschicht des Darmkanals zeigt oft sehr schöne und sehr verschiedene Falten, so z. B. im ersten trichterförmigen Teile des Ösophagus von *Dytiscus* breite, ein wenig weiter hinten viel schmälere wellenförmige Falten. Auch der Penis von *Dytiscus* besitzt eine starke Chitinhaut, während auch die dazu gehörigen Platten aus Chitin bestehen.

Von den Crustaceen wurden bei Astacus fluviatilis alle äußern und innern Teile untersucht. Die schöne Arbeit Bronn's 1) leistete bei dem Studium dieser Klasse wichtige Dienste. Im allgemeinen war auch hier wieder das Hautskelet mit sämtlichen Anhängen chitinhaltig. auch z. B. die Sinnesorgane, wie Riech- und Tastbürsten.

Apodemen und Sehnen enthielten ebenfalls wieder stets diese Verbindung. Die Kiemen bestehen aus Chitinplättchen. Der Darm ist über seine ganze Länge mit einer Chitinintima ausgekleidet, und auch die sogenannten Krebsaugen sind stark chitinhaltig. Nach der Entkalkung (die man in dieser Klasse oft vorzunehmen hat, um deutliche Reaktionen zu bekommen) erweist sich, daß letztere aus gewöhnlich 2—3 konzentrischen Schalen organischer Substanz bestehen, die zum größten Teile aus Chitin besteht. Von Lepas sind die Kalkplatten der Schale durch Chitinhäute verbunden. Der stark entwickelte Penis dieser Hermaphroditen hat eine sehr starke, zum Teil dichtbehaarte Chitinhaut. Auch der Stiel wird von einer kräftigen Chitinhaut bekleidet, wie auch die Rankenfüße. Alle andern innern Teile der Crustaceen (wie die grünen Drüsen, Generationsorgane, Leber, Muskeln, Nervensystem usw. von Astacus) enthalten kein Chitin.

Es sei noch betont, daß viele Teile der Skelete, zumal der kleinern Arten, oft sehr schöne Chitosanpräparate liefern.

Im Stamme der Mollusken ist früher nur in den Schalen von Sepia und Loligo Chitin nachgewiesen worden. Krukenberg (24) sagt: "Bei Lamellibranchiaten sind bislang ebensowenig als bei den Gasteropoden entschiedene Tatsachen aufgedeckt worden, welche das Vermögen der Chitinproduktion auch Vertreter dieser Molluskenklasse sichern. . . ." — Am besten behandeln wir die 3 Klassen ge-

<sup>1)</sup> Klassen u. Ordnungen d. Tierreichs.

sondert. Von den verschiedenen Arten der Lamellibranchiaten wurden Lippentaster. Muskeln, Darmkanal, Leber, Kiemen usw. wieder stets einzeln untersucht. Es wurde nur in folgenden Teilen Chitin gefunden: Schale, Ligament und Sipho. Beim sogenannten Kiemenskelet vermochte ich trotz zahlreicher Versuche kein Chitin nachzuweisen. Nur die Schalen von Anodonta, Mya und Pecten waren chitinhaltig; die 2 ersten enthielten nur ganz wenig, letztere ziemlich viel. Es sei auch hier wieder betont, daß zum Gelingen der Reaktion eine vorherige Entkalkung wünschenswert, oft sogar notwendig ist.

Die Schale von *Anodonta* zeigt, nach Entkalkung, eine dicke, braune, äußere Schicht und viele zarte, innere, farblose. Nur die innern enthalten sehr wenig Chitin, die äußere gar nichts.

Nur das Ligament von Anodonta und Petricola enthielten etwas Chitin. Von den Siphonen waren die von Petricola ganz chitinfrei, die von Tapes zum Teile mit einer zarten Chitinhaut bekleidet (Fig. 3), die von Mya aber hatten eine ungeheuer entwickelte, derbe Chitinhaut, die sich zum Teile über den Mantel und längs der Schale fortsetzt. Diese Haut ist mit starken, unregelmäßigen Falten versehen. Das Vorkommen des Chitins ist hier also scheinbar ohne Regelmäßigkeit.

Bei den Gasteropoden wurde von allen äußern und innern Teilen nur in der Radula und dem Kiefer regelmäßig Chitin gefunden. Die Schale war in keinem der untersuchten Fälle chitinhaltig. Die verschiedenartig gebauten Radulae liefern, mit ihren zierlichen Zähnchen, als violett gefärbte Chitosanpräparate einen sehr interessanten Anblick (Fig. 4). Auch die Kiefer, die z. B. bei Arion vorkommen, bestehen zum Teile aus Chitin, und in diesem Falle ist der Darmkanal von den Kiefern bis zur Radula mit einer zarten Chitinhaut ausgekleidet (Fig. 5). Bei den andern Arten war stets ein kleiner Teil der Darmintima, um die Radula herum, chitinhaltig. Diese Darmcuticula ist z. B. bei Arion sehr schön zellenartig gezeichnet (Fig. 5). Bei Buccinum erwies sich auch das Operculum als chitinhaltig.

Am mächtigsten ist aber die Chitinproduktion bei der höchsten Klasse der Mollusken, bei den Cephalopoden. Von Loligo forbesii wurden alle äußern und innern Teile untersucht, von den andern beiden Repräsentanten nur teilweise. Nur in den Kiefern, der Radula, dem Darmkanal und der Schale wurde stets Chitin aufgefunden. Die Schale von Loligo besteht fast nur aus Chitin, die von Sepia enthält.

außerdem sehr viele anorganische Salze. Beide sind von geschichtetem Ban. Die Kiefer sind stets mächtige Chitinorgane und ebenfalls die Radula. Die Zähne der letztern sind schichtenweise aus Chitinplatten aufgebaut. Auch sind bei Loligo forbesii der lange Ösophagus und der Magen mit einer stark entwickelten Chitinintima bekleidet (Fig. 6). Es sei noch speziell hervorgehoben, daß ich in den sogenannten Knorpeln, wie z. B. in denen der Mantelschließknöpfe und des Kopfes, ebensowenig wie in der oft als "hornig" bezeichneten Bekleidung der Saugnäpfe, Chitin nachweisen konnte. Die Spermatophoren von Sepia enthielten kein Chitin, also auch nicht ihre äußere Hülle.

Bei keiner der 4 untersuchten Klassen der Echinodermen konnte in einem der stets wieder einzeln und ausführlich untersuchten innern und äußern Organe Chitin nachgewiesen werden.

Anch von den erwähnten Vermes wurden die äußern und innern Teile untersucht. Bei den Klassen der Plathelminthen, Rotatorien und Nemathelminthen konnte ich kein Chitin nachweisen, weder in der Haut noch in innern Teilen. Von Taenia solium wurden nur einige Proglottiden untersucht. der Klasse der Anneliden wurden beträchtliche Mengen Chitin aufgefunden. Nur bei der hierher gehörigen Ordnung der Hirudineen kommt diese Substanz (wenigstens bei dem untersuchten Repräsentanten) nicht vor, auch nicht in den Kiefern. Bei den 3 andern Ordnungen, Polychäten, Oligochäten und Gephyreen, bestehen die Borsten oder Setae stets aus Chitin, während auch die bei einer Art (Pectinaria) untersuchten Tentakel sich als chitinhaltig erwiesen (Fig. 8). Beide Objekte zeigen bei der Chitosanreaktion eine deutlichere Struktur, indem längs und quer mehr oder weniger deutliche Streifungen auftreten, die den Präparaten bisweilen einen gegliederten Charakter verleihen (Fig. 8). Die "hornartige" organische Substanz der Röhren von Pectinaria enthielt kein Chitin.

Von allen übrigen innern und äußern Teilen fand ich diese Substanz merkwürdigerweise nur in zwei Fällen im Darmkanal. Bei Aphrodite bildet sie nämlich einige Streifchen im Pharynx, bei Lumbricus terrestris im vordern Darmteile einen schlauchförmigen Ring (Fig. 7). Die Cuticula fand sich nicht chitinhaltig.

Von der Klasse der Brachiopoden wurde, in der Gruppe der Ecardines, *Lingula anatina* ausführlich untersucht, in der Gruppe der Testicardines nur die Schalen einer nicht determinierten Art. Lingula enthält in der Schale sehr viel Chitin, und ihr Stiel ist mit einer kräftigen Chitinhaut überzogen. Erstere besteht aus vielen dünnen Chitinschichten. Von den andern Teilen geben nur noch die Borsten schöne Chitosanreaktionen (Fig. 9). Die Objekte haben viel Übereinstimmung in der Struktun mit denen der Anneliden, nur sind sie oft viel mehr gegliedert (Fig. 9). Die Schale der Testicardinen-Art, die auffallend mehr anorganische Substanzen enthält, erweist sich eigentümlicherweise als völlig chitinfrei. Sobald ich Material bekommen kann. werde ich untersuchen, wie sich hier die andern Teile verhalten.

Bei den Bryozoen sei vorher darauf aufmerksam gemacht, daß bekanntlich bei ihnen zwei Hauptteile zu unterscheiden sind, nämlich 1. das eigentliche Tier, das sogenannte Polypid, und 2. das "Häuschen", das sogenannte Cystid. Bei den ersten 6 erwähnten Arten enthält die Cuticula der Cystide viel Chitin: Pedicellina aber ist nur zum Teile mit einem chitinösen Cystid überzogen. Die Chitosanpräparate der Cystiden mit ihren vielen Poren und Vorwölbungen liefern sehr schöne Präparate. In keinem Falle erwies sich aber das Polypid der untersuchten Bryozoen als chitinhaltig. Interessant ist noch, daß Phoronis, eine Übergangsart zu den Vermes, gar kein Chitin enthält.

Der Mantel einer Tunicaten-Art wurde auf Chitin untersucht, um zu kontrollieren, ob sich hier vielleicht diese Verbindung neben Cellulose vorfinde. Die Ergebnisse waren aber negativ.

Vom Stamme der Coelenteraten wurden die erwähnten Repräsentanten von 5 verschiedenen Klassen untersucht. Die untersuchten Arten der Scyphozoen, Anthozoen und Ctenophoren enthalten kein Chitin. Es sei noch auf die besondere Widerstandsfähigkeit der Rippen von *Pleurobrachia* gegen konzentrierte Lauge aufmerksam gemacht. Bei den Poriferen aber fand ich etwas, wenn auch sehr wenig, Chitin, nämlich erstens blieben bei dem gewöhnlichen Badeschwamm sehr kleine Reste übrig, die Chitosanreaktion gaben, weiter waren aber bei der untersuchten *Spongilla* viele kugelförmige Objekte vorhanden, die sich violett färbten und die ich schließlich als Gemmulae deuten mußte.

Bei der Klasse der Hydrozoen ist im Gegenteil das Vermögen zool, Jahrb, XXVIII. Abt. f. Syst. 37 der Chitinproduktion stark entwickelt. Über die chemische Zusammensetzung dieser Tiere habe ich in der Literatur gar keine Angaben finden können. Bei den untersuchten Repräsentanten wurde nie Chitin im eigentlichen Tiere gefunden, stets aber im sog-Periderm (Fig. 10); und diese Ergebnisse stehen in Einklang mit der Tatsache, daß sich bei *Hydra viridis* kein Chitin nachweisen ließ, diese Art aber auch kein Periderm besitzt.

Einige nicht weiter determinierte Protozoen wurden mit Lauge im Wasserbade erhitzt. Weil sie bei dieser Einwirkung ganz verschwunden waren, darf man daraus wohl schließen, daß sie kein Chitin enthielten.

Vom Stamme der Vertebraten wurden die in der Übersicht erwähnten Arten ausführlich untersucht und weiter einige "chitinähnliche" Objekte, wie Schuppen der Fische usw.

In keinem der äußern oder innern Teile wurde aber Chitin nachgewiesen, und obschon einige Objekte ziemlich widerstandsfähig sind, konnten sie doch gewöhnlich die Chitosanprobe nicht bestehen. Auch die innere hornartige Haut des Vogelmagens enthält kein Chitin.

#### Über die Eierschalen der Invertebraten.

Neumeister (30) sagt in seinem Lehrbuche der physiologischen Chemie: "Bei den Wirbellosen bestehen die Eierschalen vorwiegend aus Chitin". Auch Hallburton (15) sagt etwas Ähnliches, und Jäger (17) nennt sie als Beispiele von schönen Chitinpräparaten. Dies sind nur einige Beispiele, zitiert, um die Ansichten über die chemische Zusammensetzung dieser Schalen anzugeben. Nach Krukenberg sollen aber die Eierschalen von Murex-Arten aus Conchiolin bestehen, nach Tichomiroff (46) auch die von Bombyx mori aus einer andern Substanz als Chitin.

Leider sind Eier von sicherer Herkunft nicht so leicht zu bekommen, so daß ich vorläufig sie nicht von allen Klassen habe untersuchen können. Nichtsdestoweniger konnten noch Schalen 15 verschiedener Arten von Wirbellosen untersucht werden, die aber meistenteils zu den Insecten gehörten. Es wurden Eier von folgenden Tieren untersucht: Scolopendra-Art, Epeira diadema, Anodonta cygnea, Süßwasser-Gastropoden-Art, Sepia officinalis, Gastropacha, Malacosoma

neustria, Harpyia vinula, Antheraea pernyi, Platysamia cecropia, Bombus terrestris, Smerinthus ocellata, Philosamia cynthia.

In keinem Falle wurde Chitin nachgewiesen.

## Über die sogenannte "pupine" von Griffitus.

Griffiths (12) behauptet 1892, "la substance principale dans la peau des pupes de quelques lépidoptères" sei "pupine". Er untersuchte unter anderm einige Pieris-Arten. Leider ist die Untersuchungsmethode zu unvollständig erwähnt, um die Resultate kontrollieren zu können. Griffiths reinigte die Puppenhäute, löste sie in konzentrierter Salzsäure und schied die gelöste Substanz durch Verdünnung wieder ab. So resultierte ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{20}N_2O_5$ . Bei der Spaltung mit Salzsäure will Griffiths Leucin bekommen haben.

A priori ist es befremdlich, daß die Puppenhäute aus einer andern Substanz bestehen sollen als die Haut der Raupen. Daher wurde diese Sache näher untersucht und wurden folgende Puppenhäute der Chitosanreaktion unterworfen: Pieris brassicae Late, Deilephila euphorbiae L., Phalera bucephala L., Smerinthus ocellata L., Harpyia vinula L.. Vanessa antiopa, Hyloicus pinastri, Gastropacha quercus.

Alle geben deutliche und schöne Reaktionen. Zumal die Stigmata, die anhaftenden Tracheen und Flächenteile liefern bisweilen sehr merkwürdige und schöne Präparate. Bei allen wurde auch mittels der S. 539 sub 1 u. 2 erwähnten Reaktionen ausführlicher nachgewiesen, daß Chitin vorlag, während mir von Smerinthus ocellata genügend Material zur Verfügung stand, um auch eine Spaltung mit konzentrierter HCl ausführen zu können, wobei sich reichliche Mengen salzsauren Glucosamins gebildet haben.

## Über das Vorkommen der Cellulose bei den Arthropoden.

Ambronn (1) behauptet in einer ausführlichen Arbeit. daß er bei beinahe allen Gruppen der Arthropoden und bei einigen der Mollusken Cellulose nachgewiesen habe. — Schulz (43) hat aber bewiesen, daß es sich bei der Sepia-Schulpe nicht um Cellulose handelte, sondern um einen eiweißartigen Körper, der einige Übereinstimmungen mit Cellulose zeigt. — Ambronn schließt seine Arbeit mit dem Satze: "Das Vorkommen dieses Körpers (Cellulose) ist

jetzt außer bei den Tunicaten auch für die große Gruppe der Arthropoden sowie für einige Mollusken sicher nachgewiesen." Weil ich in allen den Fällen Chitin aufgefunden habe, schien es mir interessant nachzuprüfen, ob vielleicht hier diese beiden wichtigen Gerüstsubstanzen nebeneinander vorkommen. Leider werden auch von Ambronn die Arbeitsmethoden nicht genügend beschrieben, um seine Arbeit kontrollieren zu können.

Von den Crustaceen wurden Garneelen und Krebsenteile, weiter einige Myriapoden, Insecten und Spinnen auf die Weise gereinigt, wie dies zur Darstellung von reinem Chitin erwähnt worden ist.  $^1)$  Mit Chlorzink-Iod gaben bisweilen einige Teile, z. B. der Garneelen, schwach braune bis rote Färbung. Eine Cellulosereaktion mit Iod +Schwefelsäure (blaue Färbung) trat aber nie ein. Größere Mengen pulverisiertes Material mit gut wirksamem Kupferoxydammoniak während einiger Tage behandelt geben an dieses Lösungsmittel nichts ab. Auch auf 300° C in Glycerin erhitzte dünne Schnitte geben keine Cellulosereaktion; ebensowenig ist bei in Chitosan umgesetzten Präparaten Cellulosereaktion hervorzurufen. Diese beiden Reaktionen lassen sich nach van Wisselingh (50) ja sehr gut kombinieren [indem man bei den mit Iod behandelten Objekten erst  $1^0/_0$ ige, dann  $\pm~70^0/_0$ ige  $\rm H_2SO_4$  zufließen läßt], was ich stets bestätigt fand.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß in den darauf geprüften Arten keine Cellulose neben Chitin vorkommt.

Wie hat nun aber Ambronn überall Cellulose nachweisen können? Wahrscheinlich: 1. weil es bei vielen Arthropoden Substanzen gibt, die sich mit Chlorzink-Iod (gewöhnlich aber auch mit Iod allein [Glykogen?]) rot bis violett färben, die sich aber leicht mit verdünnter Lauge entfernen lassen; 2. ist, wenn er sein Material gereinigt hat, eine Verwechslung mit Chitosan nicht unwahrscheinlich, weil Ambronn sagt, daß oft die Reaktion erst eintrat, "... indem man die Objekte vorher in alkoholischer Kalilauge kocht ..." Es sei hier betont, daß in allen diesen Fällen, wo Chitin oder Cellulose vorkommen können, I+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dem Chlorzinkiod vorzuziehen ist, weil nur bei ersterm die Reaktionen scharf zu unterscheiden sind. So färbt sich z. B. die ungereinigte Sepia-Schale mit Iod (mit oder

<sup>1)</sup> in: Arch. f. Pharmacie, 1909, p. 286.

ohne ZnCl<sub>2</sub>) tatsächlich rotviolett. Von einer blauen Cellulosereaktion mit I+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist aber nicht im entferntesten die Rede.

Auch in den Radulae einiger Mollusken konnte keine Cellulose aufgefunden werden, wo Ambronn glaubt, diese Verbindung nachgewiesen zu haben.

Bemerkenswert ist noch, daß Krawkow (20) und Zander (51) mittels genau derselben Reaktion, die Ambronn benutzte, Chitin nachwiesen.

## Über einige tierische Secrete.

Hinsichtlich der Untersuchung auf Chitin sind von den tierischen Secreten zumal die Seide und der sogenannte Byssus der Mollusken von Interesse. Erstere wurde von Krukenberg mit Conchiolin und andern Substanzen unter dem Namen Skeletine zusammengefaßt; letztere sollen nach Leuckart Chitin enthalten, wofür aber keine Beweise geliefert wurden.

Weder in der Seide noch in Byssusfäden von Mytilus edulis gelang es mir, Chitin nachzuweisen.

#### Zusammenfassung und Rückblick.

Bei allen Arthropoden erwies sich das Hautskelet mit sämtlichen Anhängen, nebst den Respirationsorganen, stets chitinhaltig. — Unter den Arachnoiden kommt im Darmkanal nur bei einigen Spinnen Chitin vor, nicht aber in dem der Scorpione. Die Angabe von Ray Lankester (37) — Schäfer führte die Versuche auf seine Veranlassung aus —, das Endoskelet (Entochondrit) der Scorpione solle aus Chitin bestehen, hat sich bei einigen wiederholten Versuchen nicht bewährt. — Der Darm der Myriapoden ist ganz oder zum Teil mit Chitin ausgekleidet. Die Ansicht von Vogt u. Yung (48), die Tracheen der Myriapoden lösten sich in konzentrierter Lauge bei 24stündiger Behandlung auf 60°, hat sich als unrichtig erwiesen.

Bei den Insecten war der Darmkanal bei einigen untersuchten Arten ganz mit einer Chitinintima ausgekleidet (*Periplaneta*, *Melolontha*); bei einer Art war sie im Ventriculus unterbrochen (*Dytiscus*). Auch der Penis von *Dytiscus* hat eine starke Chitinhaut. — Bei der

einen untersuchten Crustaceen-Art (Astacus) war der Darm wieder ganz mit Chitin ausgekleidet. Auch die Schale und der Penis von Lepas erwiesen sich stark chitinhaltig. Aus dem Erwähnten geht hervor. daß die Lokalisation des Chitins bei den Arthropoden — sogar bei nahe verwandten Arten — sehr verschieden ist. Besonders hervorzuheben ist, daß auch im Mitteldarme oft Chitin gefunden wurde, folglich die Hypothese, wenigstens dieser Teil enthalte nie Chitin und daher finde eben da Resorption statt, nicht ganz richtig sein kann.

Bei den Mollusken ist die Verbreitung des Chitins noch unregelmäßiger. Am stärksten ist das Vermögen der Chitinproduktion bei den Cephalopoden entwickelt, wo Schale. Kiefer und Radula mächtige Chitinablagerungen darstellen. Auch der Darm ist hier zum Teile mit einer starken Chitinhaut ausgekleidet (*Loligo*).

In den Kiefern und den Radulae kommt auch bei den andern Klassen dieses Stammes Chitin vor. Die Schalen enthalten es aber nur ausnahmsweise (Pecten. Mya. Anodonta) und in kleinen Quantitäten. Merkwürdig ist auch, daß von den untersuchten Lamellibranchiaten einmal der Sipho mit einer starken Chitinhaut bekleidet war (Mya), während er bei andern Arten nur ganz wenig (Tapes) oder (Petricola) gar kein Chitin enthält. Im Kiemenskelet (Anodonta), das nach Vogt u. Yung (47) aus Chitin bestehen soll, konnte diese Verbindung nicht nachgewiesen worden. Da auch im Deckel (Operculum) von Buccinum Chitin aufgefunden wurde, kann ich die Ansicht in Bronn's (3) Handbuch, daß es sich hier bloß um physikalische Ähnlichkeiten mit Chitin handle, nicht teilen. Daß die äußere Haut der Sepia-Spermatophoren und das innere Skelet ["cartilage"; Kopfknorpel nach Krukenberg (22)] von Sepia und Loligo (Halliburton (13, 14) Chitin enthalte, konnte ich nicht nachweisen. vorstehenden Untersuchungen auf Chitin bei den Mollusken und einigen weitern angestellten Versuchen glaube ich berechtigt zu sein, die Einheitlichkeit des Conchiolins bezweifeln zu dürfen. Eher glaube ich, daß im Conchiolin statt eines chemischen Individuums ein Gemisch verschiedener Körper eiweißartiger und chitinartiger Natur vorliegt. Etwas Ähnliches läßt sich von dem Spongin behaupten. Es kann aber hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Bei den Echinodermen scheint das Chitin vollständig zu fehlen.

Von den Vermes kommt offenbar nur der Klasse der Anneliden

das Vermögen der Chitinproduktion zu. Hier sind die Borsten wie die Tentakel stets chitinhaltig, und weiter findet sich diese Verbindung merkwürdigerweise im Darm von Lumbricus und Aphrodite vor; in der Haut konnte sie aber nie nachgewiesen werden. Demnach sind die zahlreichen Angaben, die Haut der Würmer sei "chitinartig" oder bestehe sogar aus Chitin, nicht im chemischen Sinne aufzufassen. Somit dürfen wir auch die Angabe von Eulers (5) über Priapulus (eine Gephyreen-Art): "der ganze Körper wird fast ausschließlich... von zwei Geweben gebildet, Chitin und Muskelfasern" (p. 218), wohl als unrichtig betrachten, zumal da Eulers selbst erwähnt, daß die Haut in Kalilauge sich ganz auflöst.

Bei den Brachiopoden wurde in Schale, Stiel und Borsten von *Lingula* Chitin aufgefunden; die Schale einer testicardinen Brachiopoden-Art erwies sich aber merkwürdigerweise als völlig chitinfrei.

Bei den Bryozoen besteht die Cuticula der Cystide stets aus Chitin: nur bei einer Übergangsart zu den Vermes (*Phoronis*) fehlte es.

Von den 5 untersuchten Klassen der Coelenteraten wurde nur bei den Poriferen (sehr wenig) und bei den Hydrozoen (viel) Chitin aufgefunden. Bei der erstern Klasse erwiesen sich zumal die Gemmulae einer *Spongilla-*Art, bei der letztern das Periderm chitinhaltig.

Bei sämtlichen untersuchten Protozoen und Vertebraten fehlte das Chitin. Die Hypothese Ambronn's (1), die innere Schicht des Vogelmagens bestehe vielleicht aus Chitin, bestätigte sich somit nicht. Die Puppenhäute der Schmetterlinge bestehen nicht, wie Griffiths behauptete, aus "pupine", sondern aus Chitin. 1) Die untersuchten Eierschalen der Invertebraten, die Seide und der Byssus der Mollusken erwiesen sich als völlig chitinfrei, so daß die zahlreichen Angaben über das Vorkommen des Chitins in Eierschalen mit großem Mißtrauen betrachtet werden müssen.

In Widerspruch mit den Behauptungen Ambronn's (1) habe ich bei keinem der untersuchten Arthropoden und Mollusken Cellulose nachweisen können.

Vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1907—1908 gemacht. Der anatomische Teil wurde im Zoologischen Institut der Universität

<sup>1)</sup> v. FÜRTH und RUSSO sind inzwischen zu demselben Resultate gekommen.

Groningen ausgeführt. Zu besonderm Danke bin ich dem dortigen Direktor, Herrn Prof. Dr. J. F. van Bemmelen, verpflichtet für das reichlich zu meiner Verfügung gestellte Material und für seine wertvollen Ratschläge.

Pharmaz. Labor, Groningen (Holland).

#### Nachschrift.

Nach Fertigstellung vorliegender Abhandlung kam mir eine Arbeit von Sollas zu Gesicht, über die ich noch sprechen will. Sollas 1) weist mit Hilfe physikalischer Methoden das Chitin nach und fand es in den Borsten einiger Würmer, in einigen Puppenhäuten, in der Radula einiger Mollusken und in der Sepia-Schale. Diese Resultate stehen also mit den meinigen in vollem Einklang.

Herr Professor van Wisselingh bittet mich hier folgendes einzuschalten:

In meiner in dieser Arbeit zitierten Abhandlung (50) sind betreffs des Vorkommens des Chitins bei den Tieren einige Unrichtigkeiten enthalten, auf welche Herr Wester mich aufmerksam gemacht hat. Ich benutze diese Gelegenheit, dieselben zu berichtigen. p. 682 meiner Abhandlung habe ich gesagt, daß ich bei den Tracheen von Musca domestica keine Chitinreaktion (S. 538) erhielt. Werden aber die Präparate mit verdünnter Chromsäure behandelt, bevor I und  $\rm H_2SO_4$  hinzugesetzt werden, so wird auch hier die Violettfärbung deutlich sichtbar.

Bei einer wiederholten Untersuchung des Schließmuskels der Schere von Crangon vulgaris blieb bei der Erhitzung mit Kalilauge kein Rückstand, der Chitosanreaktion gab. Er enthält überhaupt kein Chitin.

p. 683, Zeile 5 von oben steht irrtümlicherweise Mantel statt Decke. Es ist hier die äußere Schicht der Sepia-Schulpe gemeint.

C. VAN WISSELINGH.

<sup>1)</sup> in: Proc. Roy. Soc. London, Vol. 79, 1907, p. 474.

#### Literaturverzeichnis.

- Ambronn, H., 1890, Cellulose-Reaktion bei Arthropoden und Mollusken, in: Mitth. zool. Stat. Neapel, p. 475—478.
- 2. Berthelot, 1859, Sur la transformation en sucre de la chitine et de la tunicine, in: Ann. Chim. Phys., Vol. 56, p. 150.
- 3. Bronn, 1907, Klassen und Ordnungen des Tierreiches, Vol. 3, Abt. 2.
- BÜTSCHLI, 1874, Einiges über das Chitin, in: Arch. Anat. Physiol., p. 362 (nach Krukenberg).
- 5. EHLERS, 1862, Ueber die Gattung Priapulus, in: Z. wiss. Zool., Vol. 11, p. 218.
- 6. FÉLIX-HENNEGUY, L., 1904, Les Insectes.
- FRÄNKEL, S. u. A. KELLY, 1901, Beitrag zur Konstitution des Chitins, in: SB. Akad. Wiss. Wien, Abt. 2, p. 110.
- 8. FRORIEP, 1872, Bindesubstanz bei wirbellosen Tieren, in: Arch. ges. Physiol., Vol. 5, p. 320.
- 9. Gilson, E., 1894, Recherches chimiques sur la membrane cellulosique des Champignons, in: Cellule, Vol. 11, p. 7.
- 10. —, 1895, De la présence de la chitine, dans la membrane cellulosique des Champignous, in: CR. Acad. Sc. Paris, Mai.
- 11. —, 1895, Das Chitin und die Membranen der Pilzzellen, in: Ber. chem. Ges., Vol. 28, p. 821.
- 12. GRIFFITHS, 1892, La Pupine, nouvelle substance animale, in: CR. Acad. Sc. Paris, Vol. 115, p. 320; Bull. Acad. Sc. Belg. (3), Vol. 24, p. 592.
- HALLIBURTON, W. D., 1885a, On the chemical composition of the cartilage occurring in certain invertebrate animals, in: Proc. Roy. Soc. London, Vol. 38, p. 75.

- 14. Halliburton, W. D., 1885b, On the occurrence of chitin as a constituens of the cartilage of Limulus and Sepia, in: Quart. Journ. microsc. Sc. (N. S.), Vol. 25, p. 173.
- 15. —, 1891, Text-book of chemical physiology and pathology.
- 16. Hegler, 1901, Untersuchungen über die Organisation der Phycochromaceenzellen, in: Jahrb. wiss. Botan., Vol. 36, p. 292.
- 17. JÄGER, 1883, in: Encyklopädie der Naturwissenschaften, Vol. 7.
- Kohl, 1903, Ueber die Organisation und Physiologie der Cyanophyceenzelle usw., Jena.
- 19. Korschelt und Heider, 1893, Lehrbuch der vergleichenden Entwicklungsgeschichte der wirbellosen Tiere. Spezieller Teil.
- 20. Krawkow, N. P., 1892, Ueber verschiedene Chitine, in: Ztschr. Biol., Vol. 29, p. 177.
- 21. Krukenberg, 1884, Die chemischen Bestandtheile des Knorpels, in: Ztschr. Biol., Vol. 20, p. 307.
- 22. —, 1885, Ueber das Vorkommen des Chitins, in: Zool. Anz., Jg. 8, p. 412.
- 23. Lassaigne, 1843, Ueber die Hautgewebe der Insekten verschiedener Ordnungen, in: Journ. prakt. Chem., Vol. 29, p. 323. Sur le tissu tégumentaire des insectes de différents ordres, in: CR. Acad. Sc. Paris, Vol. 16, p. 1087.
- 24. LEDDERHOSE, 1876, Ueber salzsaures Glucosamin, in: Ber. chem. Ges., Vol. 9, p. 1200.
- —, 1878—1879, Ueber Chitin und seine Spaltungsprodukte, in: Ztsehr. physiol. Chem., Vol. 2, p. 213.
- 26. —, 1880, Ueber Glykosamin, ibid., Vol. 4, p. 139.
- 27. Mangin, 1899, Observations sur la membrane des Mucorinées, in: Journ. Botan., Vol. 13, p. 209 etc.
- 28. Moll, J. W., 1907, Handboek der botanische micrographie, Groningen.
- 29. —, 1908, Die Fortschritte der mikroskopischen Technik seit 1870, in: Progr. Rei botan., Vol. 2, p. 281.
- 30. NEUMEISTER, 1895, Lehrbuch der physiologischen Chemie.
- 31. Odier, A., 1823, Mémoire sur la composition chimique des parties cornées des Insectes, in: Mém. Soc. Hist. nat. Paris, Vol. 1, p. 35.
- 32. Offer, Th. R., 1907, Über Chitin, in: Biochem. Ztschr., Vol. 7, p. 117.
- 33. OUDEMANS, 1900, De Nederlandsche Insekten.
- 34. PÉLIGOT, 1858, Sur la composition de la peau des vers à soic, in: CR. Acad. Sc. Paris, Vol. 47, p. 1034.
- 35. RAY LANKESTER, 1882, in: Proc. Roy. Soc. London, Vol. 34.

- 36. RAY LANKESTER, 1884, On the skeleto-trophic tissues and coxalglands of Limulus, Scorpio and Mygale, in: Quart. Journ. microsc. Sc. (N. S.).
- 37. —, 1885, On the muscular and endoskeletal systems of Limulus and Scorpio etc., in: Trans. zool. Soc. London, Vol. 11, p. 311.
- 38. RICHET, 1898, Dictionnaire de physiologie.
- 39. RICHTER, 1881, Beiträge zur genaueren Kenntniss der chemischen Beschaffenheit der Zellmembranen bei den Pilzen, in: SB. Akad. Wiss. Wien, Vol. 83, p. 494, Abt. 2.
- 40. SCHLOSSBERGER und DÖPPING, 1844, Beiträge zur Kenntniss der Schwämme, in: Ann. Chem., Vol. 52, p. 116.
- SCHMIDT, C., 1844, Zur vergleichenden Physiologie der Wirbellosen, ibid., Vol. 54, p. 298.
- 42. SCHMIEDEBERG, O., 1891, Ueber die Zusammensetzung des Knorpels, in: Arch. exper. Pathol. Pharmakol., Vol. 28, p. 355.
- 43. SCHULZ, F. N., 1900, Kommt in der Sepia-Schulpe Cellulose vor?, in: Ztschr. physiol. Chem., Vol. 29, p. 124.
- 44. STÄDELER, 1859, Untersuchungen über das Fibroin, Spongin und Chitin, in: Ann. Chem., Vol. 111, p. 21.
- 45. SUNDWICK, E., 1881, Zur Konstitution des Chitins, in: Ztschr. physiol. Chem., Vol. 5, p. 385.
- TICHOMIROFF, 1885, Chemische Studien über die Entwicklung der Insekteneier, in: Ztschr. physiol. Chem., Vol. 9, p. 518 u. 566.
- 47. Vogt und Yung, 1888, Lehrbuch der praktischen vergleichenden Anatomie, Vol. 1.
- 48. —, 1894, Lehrbuch der praktischen vergleichenden Anatomie, Vol. 2.
- 49. WINTERSTEIN, 1893, Zur Kenntniss der Pilzcellulose, in: Ber. botan. Ges., Vol. 11, p. 441.
- 50. VAN WISSELINGH, C., 1898, Microchemische Untersuchungen über die Zellwände der Fungi, in: Z. wiss. Zool., Vol. 31, p. 619.
- 51. Zander. 1897, Vergleichende und kritische Untersuchungen zum Verständniss der Jodreaktion des Chitins, in: Arch. ges. Physiol., Vol. 66, p. 545.



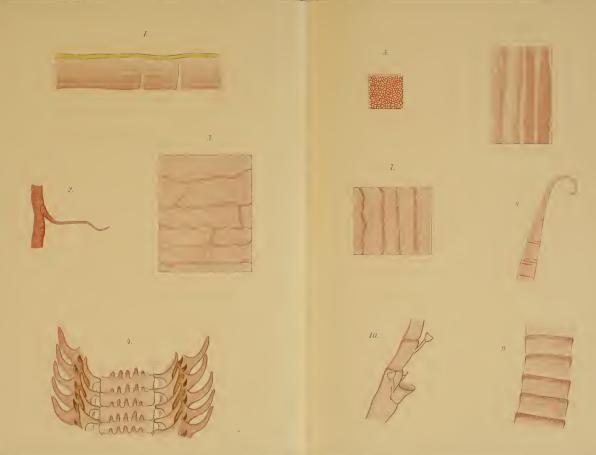
D. H. Wester, Verbreitung und Lokalisation des Chitins im Tierreiche.

#### Erklärung der Abbildungen.

#### Tafel 33.

Sämtliche Figuren stellen Chitosanpräparate dar, die mit Iod + Schwefelsäure behandelt sind (vgl. S. 538). Der Farbenton ist absichtlich heller gehalten als der natürliche, um Einzelheiten deutlicher hervortreten zu lassen. In Wirklichkeit sind die Präparate bisweilen sehr tief violett.

- Fig. 1. Querschnitt durch die dorsale Platte des Hautskelets vom Cephalothorax (Buthus).
  - Fig. 2. Teil einer Trachee (Scolopendra).
  - Fig. 3. Teil der Chitinhaut eines Siphos (Tapes pullaster).
  - Fig. 4. Teil einer Radula (Buccinum undatum).
  - Fig. 5. Teil einer Darmintima in der Nähe des Kiefers (Arion rufus).
  - Fig. 6. Teil der Darmintima von Loligo forbesii.
- Fig. 7. Teil der Chitinhaut im vordern Darmteil von Lumbricus terrestris.
  - Fig. 8. Spitze eines Tentakels (Pectinaria auricoma).
  - Fig. 9. Borstenteil von Lingula anatina.
  - Fig. 10. Periderm einer Hydrozoe (Antennularia antennina).



## ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Zoologische Jahrbücher. Abteilung für Systematik, Geographie und Biologie der Tiere

Jahr/Year: 1910

Band/Volume: 28

Autor(en)/Author(s): Wester D.H.

Artikel/Article: Über die Verbreitung und Lokalisation des Chitins im

Tierreiche. 531-558