

Da ich in letzter Zeit wieder in den Besitz einer grösseren Menge von Betaïn gelangte, so zögerte ich nicht, dies Verhalten des Betaïns gegen Alkalien zu studiren, um die Zersetzung dieser Base kennen zu lernen.

In der Erwägung, dass die Phosphowolframsäure mit Kalisalzen Niederschläge giebt, nicht aber mit Natronsalzen, wandte ich diesmal Natronhydrat statt Kalihydrat zur Zerlegung des Betaïns an. Dadurch wurde es möglich, aus der Reactionsmasse nach deren Uebersättigung mit Salzsäure die entstandenen Basen mit Phosphowolframsäure sofort zu isoliren und leicht rein zu erhalten. Der Niederschlag mit Phosphowolframsäure wurde nach dem Auswaschen mit Wasser durch Baryumhydroxyd im Ueberschusse zerlegt, das Filtrat mit Kohlensäure vom Baryum befreit und zum Syrup eingedampft, worauf alsbald eine vollkommene Krystallisation eintrat. Die Krystalle erwiesen sich aber in allen Eigenschaften als unverändertes Betaïn und die Analyse des Goldsalzes bestätigte, dass wirklich Betaïn vorlag. Auch lieferten diese Krystalle beim Schmelzen mit Natronhydrat jetzt abermals Trimethylamin, trotzdem bei der ersten Schmelzung die Trimethylaminentwicklung völlig aufgehört hatte.

Aus diesem Ergebniss folgt, dass durch Einwirkung von Natronhydrat auf Betaïn ausser Trimethylamin keine neue Base gebildet wird, dass aber die Zersetzung des Betaïns auch bei längerer fortgesetzter Einwirkung des Alkalis und selbst bei grossem Ueberschuss desselben, keine vollständige ist. Der früher von mir eingeschlagene Weg führt jedenfalls nicht zu reinen Producten und das hatte mich leider zu dem Irrthum verleitet, dass sich bei der Einwirkung schmelzender Alkalien auf Betaïn neben Trimethylamin noch andere Basen bilden.

256. C. Scheibler und V. Mittelmeier: Trehalum, ein neues Kohlenhydrat.

(Eingegangen am 1. Juni).

Auf den Zweigen einer Distel oder Echinopsart wird von einem in Syrien und Persien vorkommenden Rüsselkäfer ein Cocon oder knoppennartiges Gebilde erzeugt, welches dort als Nahrungs- und Arzneimittel verwendet wird. Diese Cocons bilden die Trehala oder Trehalamanna. Der Erste, welcher im Jahre 1858 über die Zusammensetzung dieses Körpers berichtete, war Guibert ¹⁾. Er fand als Bestandtheile ungefähr 66 pCt Amylum, 28.8 pCt eines

¹⁾ Compt. rend. 46, 1213.

Zuckers und Bitterstoffs und $4\frac{1}{2}$ pCt. Gummi. Den Zucker hat später Berthelot eingehend untersucht und ihm den Namen Trehalose gegeben.

Später hat Apping¹⁾ die Untersuchung von Trehala wieder aufgenommen. Er fand 24 pCt. Trehalose, 25 pCt. Cellulose-artige Substanz, 18.5 pCt. Schleim, welcher zum Theil sich in Wasser löste, zum Theil unlöslich war, 6.7 pCt. Amylum, 13.3 pCt. eiweissartige Substanzen und ausser 2.8 pCt. Aschebestandtheilen noch Spuren von Fett, Chlorophyll und Gerbsäure.

Aus den Rückständen der Darstellung der Trehalose aus der Trehalamanna nach der Methode der Extraction derselben mittels starken, heissen Alkohols haben wir ein Kohlenhydrat erhalten können, das leicht zu reinigen ist und eine einheitliche, wohlcharakterisirte, krystallisirte Substanz darstellt. Dieselbe ist mit keinem der bis jetzt bekannten Kohlenhydrate identisch, weshalb wir sie mit dem Namen »Trehalum« bezeichnen wollen.

Dasselbe wird auf folgende Weise erhalten. Wird Trehala direct oder, nachdem sie vorher mittels starken heissen Alkohols von Trehalose befreit war, mit Wasser gekocht und die breiartig gewordene Masse durch Heisswassertrichter abgesaugt, so bildet sich im Filtrat nach kurzer Zeit eine Trübung, und im Verlauf von 24 Stunden hat sich ein ziemlich starker weisser Niederschlag gebildet. Derselbe wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur gewaschen und dann nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Nach dem Trocknen an der Luft oder bei der Temperatur des siedenden Wasserbades bildet derselbe eine reinweisse zusammenhängende Masse, die durch geringen Druck zu einem feinen, blendend weissen Pulver zerfällt und beim Verbrennen nur eine unwägbare Spur Asche hinterlässt. Durch eine nochmalige Umkrystallisation erhält man die Substanz in völlig reinem Zustande. Die Ausbeute ist befriedigend. Bei einer quantitativen Bestimmung gaben 57 g Trehala 9 g Trehalum, also 16 pCt. der Manna.

Das so erhaltene Trehalum ist geschmack- und geruchlos. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint es aus sehr kleinen prismenförmigen Krystallen bestehend, welche zum Theil isolirt sind, zum Theil in Gruppen zusammenhängen. Grössere, womöglich messbare Krystalle zu erhalten, ist nicht gelungen.

Zur Analyse wurde die Substanz, welche völlig stickstofffrei gefunden wurde, bei 105° C. getrocknet bis keine Gewichtsabnahme mehr eintrat.

Analyse Ber. für $C_{24}H_{42}O_{21}$.

Procen-	C 43.24,	H 6.32.
Gef.	» » 42.92, 43.09,	» 6.45, 6.63.

¹⁾ Dissertation Dorpat, 1885.

Allerdings kann nicht mit Sicherheit angenommen werden, dass obige Formel allein dem Analysenergebniss entspricht, denn durch Berechnung der Procentmengen an Kohlenstoff und Wasserstoff für noch höhere Kohlenhydrate ergeben sich Zahlen, die den obigen ebenfalls sehr nahe kommen.

Das Trehalum ist äusserst hygroskopisch. Dies bestätigt folgender Versuch. 0.9930 g der lufttrockenen Substanz verloren, bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, 15.21 pCt. Wasser. Das wasserfreie Trehalum (0.8419 g) zog während 24 Stunden 9.53 pCt Feuchtigkeit aus der Luft an; diese Menge vermehrte sich im Exsiccator über Wasser in den nächsten 24 Stunden auf 24.50 pCt., wodurch die Beweglichkeit des Pulvers sehr wenig abnahm. An der Luft sank der Wassergehalt im Verlaufe der nächsten zehn Tage langsam wieder auf 16.67 pCt herab.

In Wasser von gewöhnlicher Temperatur ist Trehalum sehr wenig löslich. Eine Lösung, dargestellt durch zwanzigstündiges Digeriren von Trehalum mit Wasser bei 16—18° C., enthielt in 100 g Lösung 0.0591 g Trehalum. Wasser von 100° löst bedeutend mehr. 100 ccm bei dieser Temp. dargestellte Lösung enthielt 1.8 g. Beim Abkühlen auf Lufttemperatur fällt der grösste Theil der gelösten Substanz aus, doch ist die restirende Flüssigkeit als übersättigte Lösung zu betrachten, denn sie enthält auch noch nach mehreren Tagen 3—6 mal so viel Trehalum als eine bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Lösung. Solche übersättigten Lösungen wurden zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens benutzt. Es ergaben sich dabei folgende Resultate: Eine 0.261 proc. Lösung gab am Soleil-Scheibler'schen Apparat bei 18° C. im 2 dcm-Rohr eine mittlere Ablenkung von $\alpha = +2.7^\circ$, entsprechend einer specifischen Drehung von $(\alpha)_D = +178.2^\circ$. An demselben Apparate und bei derselben Temperatur gab eine 0.3653 proc. Lösung im 1 dcm-Rohr $\alpha = +1.9^\circ$, entsprechend $(\alpha)_D = +179.7^\circ$. Im Mittel kann also die spec. Drehung des Trehalums zu $+179^\circ$ angenommen werden.

Das Trehalum reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Dementsprechend bildet es mit Phenylhydrazin keine Verbindung und ist in dieser Base völlig unlöslich. Wird es dagegen kurze Zeit mit einer Mineralsäure erhitzt, dann reducirt die neutralisirte Flüssigkeit Fehling'sche Lösung sehr stark.

Um die Producte der Hydrolyse kennen zu lernen, wurden 9 g mehrmals umkrystallisirten Trehalums mit 90 ccm 5 proc. Schwefelsäure acht Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich die Lösung etwas gelb gefärbt und war durch Spuren eines flockigen Körpers getrübt, der seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt von der Schwefelsäure befreit und das Filtrat

zum Syrup eingedampft. Derselbe erstarrte bis zum letzten Tropfen zu einer Krystallmasse, die durch Umkrystallisation gereinigt wurde. Nach dem Drehungsvermögen, dem Schmelzpunkt, den Eigenschaften des Osazons, und dem Gährungsvermögen erwies er sich als Traubenzucker. Eine andere Zuckerart konnte nicht nachgewiesen werden. Trehalum giebt also dasselbe Inversionsproduct wie Trehalose, nämlich *d*-Glucose.

Beim Erhitzen auf Platinblech bläht sich Trehalum auf, schmilzt unter Zersetzung und Entwicklung des Geruches nach verbranntem Zucker, brennt mit lebhafter Flamme und hinterlässt glänzende, spröde, schwer aber ohne Rückstand verbrennliche Kohle. Im Schmelzröhrchen zeigt es bis 240° keine Schmelzung. Dagegen findet durch Erhitzen des Kohlenhydrats eine Zersetzung statt, welche Aehnlichkeit besitzt mit derjenigen, welche die Stärke beim Erhitzen erleidet. Es wurden ungefähr 2 g, welche bei 105° C. vollkommen getrocknet waren, im Kähler'schen Trockenschrank zunächst zwei Stunden auf 155° C. erhitzt. Die Substanz verlor dadurch 0.58 pCt. ihres Gewichtes, zeigte aber noch ziemlich ihre ursprünglichen Eigenschaften. Durch weiteres zweistündiges Erhitzen auf 180—183° stieg der Gewichtsverlust auf 1.64 pCt., und das Trehalum hatte einen Stich ins Gelbe angenommen.

Das so erhaltene Product ist von dem ursprünglichen Körper völlig verschieden. Es löst sich in Wasser, besonders beim schwachen Erwärmen leicht und fast vollständig auf. Die filtrirte Lösung giebt mit absolutem Alkohol starken weissen Niederschlag. Beim Abdampfen des alkoholischen Filtrats hinterbleibt in geringer Menge ein Rückstand, der Fehling'sche Lösung stark reducirt, also wohl Glucose und die nächst niederen Spaltungsproducte enthält. Der mit Alkohol erhaltene Niederschlag, der Fehling'sche Lösung nur schwach reducirt, löst sich wieder leicht in Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Lässt man diese Lösung 24—48 Stunden stehen, so scheidet sich allmählich ein Niederschlag in bedeutender Menge ab, welcher unter dem Mikroskop krystallinisches Aussehen zeigt, das aber nicht an Trehalum erinnert. Beim Filtriren geht er anfänglich durchs Filter und nur durch wiederholtes Aufgiessen des trüben Filtrates auf dasselbe Filter erhält man schliesslich den gebildeten Niederschlag vollständig auf demselben und andererseits ein klares Filtrat. Das letztere giebt durch Fällen mit Alkohol wieder einen rein weissen Niederschlag. Abfiltrirt und getrocknet, zeigt er dieselbe bemerkenswerthe Eigenschaft, welche wir an den Dextrinen der Stärke beobachteten ¹⁾, er löst sich in Phenylhydrazin, eine Reaction, welche auf die Aldehydnatur dieser Zwischenproducte hinweist. Der Niederschlag, der sich aus der filtrirten Lösung des erhitzten Trehalums

¹⁾ Diese Berichte 23, 3060.

abgesetzt hatte, ist unlöslich in Phenylhydrazin. Analoges Verhalten zeigt die Stärke. Wird diese auf circa 180° eine Stunde lang erhitzt, das Product mit wenig Wasser digerirt und filtrirt, so setzt das Filtrat allmählich einen Niederschlag ab, der ebenfalls unlöslich in Phenylhydrazin ist. Das Filtrat von diesem Niederschlag giebt mit Alkohol Fällung von in Phenylhydrazin löslichen Dextrinen. Wegen dieser Aehnlichkeit im Verhalten des Amylums und des hier beschriebenen Kohlenhydrats der Trehala haben wir für dieses den Namen Trehalum gewählt, während wir für die dextrinartigen Zwischenproducte die Bezeichnung »Trehaline« vorschlagen.

Mit Jod giebt Trehalum und die Trehaline Farbenreactionen. Wird Trehalum mit etwas Wasser übergossen und dazu einige Tropfen einer alkoholischen Jodlösung zugesetzt, so färbt sich das ungelöste Trehalum während einiger Sekunden violet, während die darüber stehende Flüssigkeit, welche eine sehr schwache Trehalumlösung darstellt, weinroth gefärbt wird. Durch Erhitzen im Wasserbad tritt Entfärbung ein, zugleich löst sich das Trehalum auf und beim Abkühlen färbt sich nun die Flüssigkeit prächtig intensiv violet. Die Trehaline werden in wässriger Lösung röthlich violet gefärbt.

Weitere Eigenschaften des Trehalums sind: Diastase verändert es nicht. Ebenso unwirksam ist Hefe und Invertin. Speichellösung dagegen, eine Stunde mit Trehalum unter öfterem Umschütteln digerirt, wirkt schwach invertirend ein, denn die Lösung reducirt nach dieser Zeit in geringem Grade alkalische Kupferlösung. Auch die ungefähre eine Stunde bei $105-110^{\circ}$ im Trockenschrank oder einige Stunden mit Wasser im Wasserbad erhitzt gewesene Substanz zeigt geringes Reductionsvermögen, ein Zeichen, dass Trehalum leicht der hydrolytischen Spaltung, wenigstens in den ersten Phasen, unterliegt. In heissem 30procentigem Alkohol löst es sich in ziemlicher Menge auf und fällt beim Erkalten wieder aus. In 50procentigem Alkohol löst es sich auch bei Kochtemperatur nur in sehr geringer Menge. Die wässrige Lösung wird durch Barytwasser gefällt; ebenso durch ein Gemenge von Ammoniak und essigsaurem Bleioxyd. In Wasser suspendirtes Trehalum schwillt bei Zusatz von Kalilauge etwas auf und löst sich beim Umschütteln allmählich, starker Alkohol fällt aus dieser Lösung eine Verbindung von Trehalum mit Kali. In Kupferoxydammoniak ist das Kohlenhydrat unlöslich.

Durch zweistündiges Erhitzen des Trehalums mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem essigsaurem Natrium im Verhältniss 1:3:2 im siedenden Wasserbade entsteht eine Acetylverbindung, die durch Eingiessen der Reactionsmasse in viel Wasser sich abscheidet und sich leicht in Chloroform oder Benzol löst. Aus diesen Lösungen kann es durch Zusatz von Alkohol ausgefällt werden. Es ist ein

weisses amorphes Pulver mit wenig charakteristischen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt über 240°. Jodlösung färbt es nicht.

Ueber den Ursprung des Trehalums lässt sich nichts mit Sicherheit sagen. Der Rüsselkäfer oder dessen Larve, von Guibert *Larinus nidificans* bezeichnet, erzeugen nicht, wie Apping durch mikroskopische Untersuchung nachgewiesen hat, die Cocons durch Stiche in die Zweige, auf welchen die Trehala gefunden wird. Ferner ist es nicht sicher bekannt, ob das Insekt das Material zu den Cocons von der Pflanzenart bezieht, an welcher es seinen Bau befestigt, oder von andern Arten. Jedenfalls aber dürfen wir mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das Trehalum über kurz oder lang direct in Pflanzen gefunden werden wird.

257. Aug. Bischler und P. Fireman: Zur Kenntniss einiger α - β -Diphenylindole.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Durch die von dem einen von uns und H. Brion¹⁾ ausgeführte Untersuchung »Ueber die Entstehungsverhältnisse einiger Indole«, ist der Verlauf der Condensation von Phenacylbromid mit Anilin zu α -Phenylindol richtig erkannt worden. Die Reaction verläuft danach in drei Phasen, indem aus den Componenten zunächst unter Bromwasserstoffabspaltung Phenacylanilid entsteht, welches beim Kochen mit Anilin unter Abgabe eines Moleküls Wasser intermediär einen Anilinrest aufnimmt, um dann wieder unter Ringschliessung ein Molekül Anilin abzuspalten und zwar soll der Anilinrest, der im Phenacylanilid vorhanden, mit einem Wasserstoffatom vom zuletzt eingetretenen Anilinmolekül austreten, so dass der Indolkern nur von dem zuletzt eintretenden Aminmolekül, also von dem zum Kochen des Anilids angewandten Amin, abhängig ist.

Wir haben das Verhalten eines andern α -Halogenketons, des Desylbromids, zu aromatischen Aminen studirt. Die zuerst sich bildenden Zwischenproducte, die Desylanilide, konnten leicht isolirt werden, und beim Kochen derselben mit verschiedenen aromatischen Aminen bekamen wir stets die Indolverbindung, die dem zum Kochen angewandten Amin entsprach. Die Condensation verläuft also auch hier in dem oben ausgesprochenen Sinne.

Desylanilide.

Die Desylanilide, die als Zwischenproducte bei der Gewinnung der α - β -Diphenylindole auftreten, wurden erhalten durch Einwirkung

¹⁾ Diese Berichte 25, 2860.