

Zur Berechnung der theoretischen Mol-Refraktionen und -Dispersionen des Peroxyds wurden die aus dem Methyl-hydroperoxyd²¹⁾ errechneten Äquivalente der Peroxyd-Gruppe verwendet:

Für O ₂	M _α = 3.914,	M _D = 3.915,	M _β - M _α = 0.046
Ber. für C ₁₀ H ₁₂ (OO) $\frac{1}{3}$	46.21,	46.49,	0.98
Gef.	<u>46.78,</u>	<u>47.20,</u>	<u>1.13</u>
EM	+ 0.57	+ 0.71	+ 0.15
E _Σ	+ 0.35	+ 0.43	+ 0.15 % .

Bringt man an den vorstehenden Werten die erforderliche Temperatur-Korrektur an — für E_{Σ_α} und E_{Σ_D} etwa —0.15 bis —0.20 —, so stimmen die Zahlen völlig mit den spez. Exaltationen des Tetralins²²⁾: E_{Σ_α} = + c.23, E_{Σ_D} = + 0.25, E(Σ_β - Σ_α) überein. Dies stimmt im Einklang mit der für das Peroxyd aufgestellten Formel.

13. Max Ulmann und Kurt Hess: Über den Einfluß der Temperatur auf den Lösungs-Zustand methylierter Kohlenhydrate.

Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Blu.-Dahlem.
(Eingegangen am 10. Dezember 1932.)

Aus einer vorangehenden Mitteilung¹⁾ geht hervor, daß ein großer Einfluß von Substanz-Konzentration und Wasserstoff-ionen-Konzentration auf den Lösungs-Zustand der methylierten Cellotriose (Hendekamethyl-cellotriose²⁾) besteht.

Nur bis zu einer Konzentration von etwa 0.3 % (p_H = 4.0) entspricht der osmotische Druck einer wäßrigen Lösung dieses Zuckers dem van't Hoff'schen Gesetz (P/c = K), während bei höheren Konzentrationen der Druck langsamer als von der Theorie verlangt wird, zunimmt. Aber auch unterhalb dieser Konzentration bleibt der Lösungs-Zustand der Hendekamethyl-cellotriose nicht konstant, sondern die gelöste Verbindung, für die sich bei 0.3 % ein Mol.-Gew. von 661.4 aus dem beobachteten osmotischen Druck errechnet (theoret. 658.4), zerfällt stufenweise nach Unterschreitung charakteristischer Schwellenwerte der Konzentration: (C₆)₃ → (C₆)₂ + (C₆)₁ → (C₆)₁ + (C₆)₁ + (C₆)₁. Für die Monose-Stufe ist eine Konzentration von etwa 0.15 % (p_H = 4.0) charakteristisch. pH-Änderung nach der alkalischen Seite hin verschiebt die für die einzelnen Lösungs-Zustände charakteristischen Konzentrationen im Sinne kleinerer Substanz-Konzentration. Alle Vorgänge sind reversibel.

Die beobachteten Assoziations-Erscheinungen legten es nahe, zum Vergleich bekannte Methyl-zucker heranzuziehen. Wir berichten im folgenden über das Verhalten von α-Methyl-glucosid. In Tabelle I sind die an wäßrigen Lösungen dieses Zuckers mit Hilfe der Methode der isothermen Destillation³⁾ bestimmten osmotischen Drucke wiedergegeben. Die einzelnen Konzentrationen sind durch fortgesetztes Verdünnen einer Ausgangslösung hergestellt. Temperatur 20°; p_H 4.0—4.5.

²¹⁾ A. Rieche, Alkylperoxyde u. Ozonide, [1931], S. 99—100.

²²⁾ v. Auwers, B. **46**, 2990 [1913].

¹⁾ K. Hess u. M. Ulmann, A. **498**, 77 [1932].

²⁾ K. Freudenberg, B. **63**, 1965 [1930]; A. **494**, 41 [1932]; W. N. Haworth, E. L. Hirst u. H. A. Thomas, Journ. chem. Soc. London **1931**, 824; W. N. Haworth, B. **65**, A 59 [1932]. ³⁾ M. Ulmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 419 [1931].

Tabelle I.

α -Methyl-glucosid: Abhängigkeit des osmotischen Druckes P bzw. des Mol.-Gew. (theoret. 194.1) von der Konzentration c.

Höhe der getragenen. Hg-Säule in mm bei 0°	Ver- suchs- Dauer in Stdn.	Steighöhe in mm	Destillat.- Geschwindigkeit in mm/Stdn.	
29.0	3	0.94	0.313	c = 0.5000 %, extrapoliertes osmot. Druck P = 138.5 mm
94.3	14	1.72	0.123	Hg = 0.1822 Atm.
48.8	10	2.56	0.256	Mol.-Gew. = 660.0
68.4	13	2.60	0.200	
37.7	6	1.30	0.217	c = 0.3888 %, P = 122.0 mm
84.2	4	0.36	0.090	Hg = 0.1605 Atm.
77.7	13	0.145	0.112	Mol.-Gew. = 582.6
51.8	21	2.76	0.131	c = 0.2722 %, P = 102.0 mm
26.5	7	1.34	0.191	Hg = 0.1342 Atm.
58.0	4	0.46	0.115	Mol.-Gew. = 487.9
30.8	6	2.14	0.357	c = 0.1633 %, P = 79.0 mm
51.9	14	2.88	0.206	Hg = 0.1039 Atm.
62.0	10	1.26	0.126	Mol.-Gew. = 377.9
41.3	6	0.98	0.163	c = 0.0980 %, P = 65.0 mm
60.0	13	0.46	0.035	Hg = 0.0855 Atm.
23.1	2	0.60	0.300	Mol.-Gew. = 275.6
25.2	6	1.26	0.210	c = 0.0618 %, P = 56.0 mm
45.7	13	0.90	0.069	Hg = 0.0737 Atm.
				Mol.-Gew. = 201.7
20.0	6	0.82	0.137	c = 0.0402 %, P = 39.0 mm
34.9	13	0.40	0.031	Hg = 0.0513 Atm.
27.1	8	0.72	0.090	Mol.-Gew. = 188.4
16.5	6	0.98	0.163	

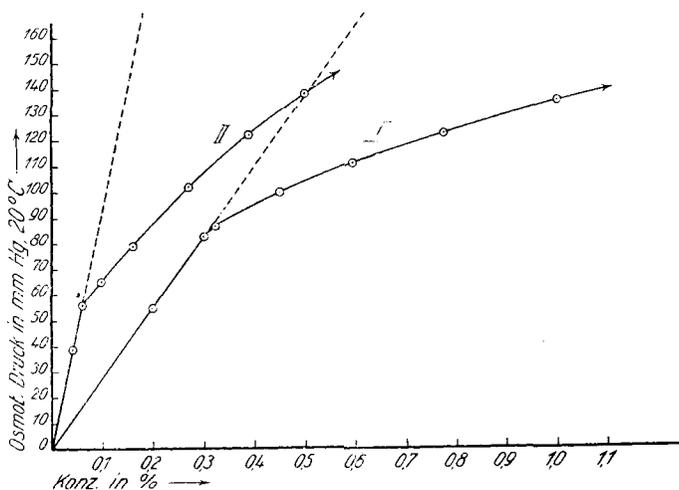


Fig. I. Osmotischer Druck wässriger Lösungen von Hendekamethyl-cellotriöse (I) und α -Methyl-glucosid (II) in Abhängigkeit von der Konzentration.

Wie ohne weiteres aus Kurve II in Fig. 1 hervorgeht, hört bei dem α -Methyl-glucosid das van't Hoff'sche Gebiet schon bei etwa 0.06% auf. Eine Assoziation setzt also schon bei erheblich geringerer Konzentration als bei der Hendekamethyl-cellobiose (Kurve I) ein.

Im Zusammenhang mit kryoskopischen Bestimmungen ist die Frage von Interesse, ob die bei osmometrischen Bestimmungen für Raum-Temperatur geltenden Assoziations-Erscheinungen auch bei 0° auftreten. Die Prüfung dieser Frage ist bisher noch nicht mit der osmometrischen Methode durchgeführt worden, sondern nur kryoskopisch mit Hilfe der Beckmann-Apparatur. Da das dabei gewonnene Ergebnis größeres Interesse besitzt, soll es bereits vor Abschluß unserer osmometrischen Messungen mitgeteilt werden.

Wie aus Tabelle 2 und 3 hervorgeht, ist die bei 20° für α -Methyl-glucosid bereits oberhalb 0.06% und für Hendekamethyl-cellobiose oberhalb 0.3% auf osmometrischem Wege einwandfrei erwiesene Assoziation nicht zu erkennen. Man muß daher annehmen, daß die aufgefundene Assoziations-Erscheinung einen Temperatur-Koeffizienten in dem Sinne besitzt, daß die Assoziation mit steigender Temperatur zunimmt.

Tabelle 2.

 α -Methyl-glucosid (Mol.-Gew.: 194.1)

g Stbst.	g Wasser	Konzentrat. in %	Depress.	Mol.- Gew.
0.2976	15.0	1.984	0.220 ⁰	166.8
0.1488	15.0	0.992	0.105 ⁰	174.8
0.0744	15.0	0.496	0.050 ⁰	183.5

Tabelle 3.

„Hendekamethyl-cellobiose“ (Mol.-Gew.: 658.4)

	g Stbst.	g Wasser	Konzentrat. in %	Depress.	Mol.- Gew.
Präparat A ⁴⁾	0.2210	15.0	1.473	0.060 ⁰	454.3
desgl. nach 2 Stdn.	0.2210	15.0	1.473	0.060 ⁰	454.3
desgl. nach 16 Stdn.	0.2210	15.0	1.473	0.065 ⁰	419.3
Präparat A	0.1105	15.0	0.736	0.035 ⁰	389.4
desgl. nach 20 Stdn.	0.1105	15.0	0.736	0.035 ⁰	389.4
Präparat B ⁵⁾	0.2254	12.0	1.878	0.080 ⁰	434.4
desgl. nach 1 Stde.	0.2254	12.0	1.878	0.080 ⁰	434.4
desgl. nach 4 Stdn.	0.2254	12.0	1.878	0.100 ⁰	347.5
desgl. nach 22 Stdn.	0.2254	12.0	1.878	0.100 ⁰	347.5
Präparat B	0.2254	20.0	1.127	0.080 ⁰	245.3
desgl.	0.1352	15.0	0.902	0.070 ⁰	238.2

⁴⁾ Dargestellt nach den Angaben von F. Klages, A. 497, 243 [1932].

⁵⁾ Dieses Präparat wurde uns freundlicherweise von Prof. K. Freudenberg zu Vergleichs-Zwecken zur Verfügung gestellt. In Ergänzung der früheren Ausführungen (A. 498, 77 [1932]) sei mitgeteilt, daß auch dieses Präparat osmometrisch untersucht wurde, wobei sich die gleichen Erscheinungen wie bei dem Präparat nach F. Klages zeigten. Ein Unterschied besteht darin, daß das pH einer 0.3-proz. Lösung des Freudenberg'schen Präparates im Gegensatz zum Klages'schen Präparat bei 6.5 lag (pH des verwandten Wassers 5.0), und daß diese Lösung sofort Mol.-Gew. anzeigte entsprechend einem Zerfall in $(C_6)_2 + (C_6)_1$. Nach dem Verdünnen auf 0.1% entsprach der Lösungs-Zustand der Monosaccharid-Stufe.

Es ist möglich, daß diese Erscheinung dadurch bedingt ist, daß die untersuchten Verbindungen in Form von Hydraten gelöst sind, die mit steigender Temperatur zerfallen, und dadurch die nachgewiesene Assoziation bedingen. Eine qualitative Bestätigung findet diese Vermutung darin, daß die Hendekamethyl-celotriose in Eiswasser erheblich leichter löslich ist als bei Raum-Temperatur und auch bei Siedetemperatur. Das Verhalten entspricht weitgehend dem der kristallisierten Methyl-cellulose⁶⁾, die von Wasser bei 0° zu klaren Lösungen aufgenommen wird und sich beim Erwärmen daraus vollständig abscheidet.

Für die Hendekamethyl-celotriose fällt bei den Mol.-Gew.-Bestimmungen bei 0° noch besonders auf, daß selbst schon bei relativ hoher Konzentration von 1–2% der einer Triose entsprechende Lösungs-Zustand nicht erhalten ist. Bei 20° liegt nach den früheren Bestimmungen das Existenzgebiet der „Triose“-Moleküle bei etwa 0.3% ($p_H = 4.0$). Dies bestätigt eindrucksvoll die aus den osmometrischen Bestimmungen gezogene Schlußfolgerung, daß in dieser Substanz kein normales Trisaccharid vorliegt, sondern sehr wahrscheinlich eine Molekülverbindung, die aus C₆-Molekülen von bisher noch unbekannter Konstitution aufgebaut ist.

Zu der früher bereits festgestellten Abhängigkeit der Molekülgröße der „Hendekamethyl-celotriose“ von p_H und Konzentration tritt nunmehr auch der Einfluß der Temperatur.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

14. O. Schmitz-Dumont und K. Hamann: Über die aktiven Wasserstoff-Atome polymerer Indole.

[Aus d. anorgan. Abteil. d. Chem. Institutes d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 5. Dezember 1932.)

Die bisher für polymere Indole vorgeschlagenen Konstitutionsformeln stützen sich hauptsächlich auf folgende Tatsachen: 1. Polymere Indole zerfallen beim Erhitzen auf höhere Temperatur quantitativ in die monomeren Verbindungen. 2. Durch Einwirkung von Säure-chloriden und Säure-anhydriden konnten bisher nur Mono-acylverbindungen erhalten werden¹⁾. 3. Beim Tri-indol vermochte Tschelinzew²⁾ nach der Methode von Tschugaeff und Zerewitinoff nur 1 aktives Wasserstoff-Atom zu ermitteln.

Der Befund 1) spricht für die Annahme, daß in den polymeren Indolen das Gerüst der Indolringe noch unverändert enthalten ist. Die unter 2) und 3) angeführten Ergebnisse berechtigen zu dem Schluß, daß in dimeren und trimeren Indolen nur eine einzige intakte NH-Gruppe vorhanden ist. Dies

⁶⁾ K. Hess, W. Weltzien u. E. Messmer, A. **435**, 79, 83 [1923]; K. Hess u. H. Pichlmayr, A. **450**, 29 [1926].

¹⁾ Über eine genaue Untersuchung der Acylverbindungen polymerer Indole wird demnächst berichtet.

²⁾ C. **1916**, I 1246.