

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.

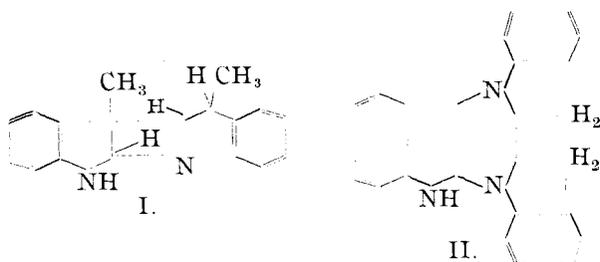
Der Befund 1) spricht für die Annahme, daß in den polymeren Indolen das Gerüst der Indolringe noch unverändert enthalten ist. Die unter 2) und 3) angeführten Ergebnisse berechtigen zu dem Schluß, daß in dimeren und trimeren Indolen nur eine einzige intakte NH-Gruppe vorhanden ist. Dies

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.

kommt in den aufgestellten Formeln für Di-skatol I (Oddo³) und Tri-indol II (Tschelinzew⁴) zum Ausdruck⁵):



Besitzen dimere Indole die von Oddo angegebene Konstitution I, so darf die Zerewitinoff-Bestimmung nur ein einziges aktives H-Atom ergeben. Wir fanden jedoch bei der Untersuchung von Di-indol, Di-skatol und Di-[7-methyl-indol]⁶) je 2 aktive H-Atome, während sich für die zum Vergleich herangezogenen monomeren Indole erwartungsgemäß je 1 aktives H-Atom ergab, wie aus der Tabelle auf S. 74/75 zu ersehen ist. Daraufhin wurde auch Tri-indol untersucht, und wir konnten im Gegensatz zu Tschelinzew einwandfrei 3 aktive H-Atome ermitteln. Mit diesem Ergebnis stehen die bisher vorgeschlagenen Konstitutionsformeln für Di-indol, Di-skatol und Tri-indol im Widerspruch. Eine Depolymerisation unter der Einwirkung des Methyl-magnesiumjodides während der Bestimmung würde unseren Befund ohne weiteres erklären. Dies kommt jedoch nicht in Frage, da sich in allen Fällen die unveränderten Polymeren aus dem Reaktionsgemisch fast quantitativ zurückgewinnen lassen. Es bleibt somit die Tatsache bestehen, daß bei polymeren Indolen die Zahl der aktiven H-Atome gleich dem Polymerisationsgrad ist. Da anzunehmen ist, daß die aktiven H-Atome von NH-Gruppen geliefert werden, liegt die Annahme einer einfachen Aneinanderlagerung der Monomeren unter Bildung eines Cyclobutan-Ringes bei Di-indolen bzw. eines Cyclohexan-Ringes beim Tri-indol am nächsten. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, daß sich die im Molekül enthaltenen NH-Gruppen gegenüber Säure-chloriden und Säure-anhydriden nicht gleichartig verhalten. In analoger Weise ist bei den untersuchten polymeren Indolen nur je eine NH-Gruppe mit Phenylisocyanat unter Bildung eines entsprechenden Harnstoff-Derivates in Reaktion zu bringen (Näheres s. im Versuchsteil). Auf eine Entwicklung der nunmehr noch möglichen Formeln verzichten wir vorläufig, da Versuche zur Konstitutions-Ermittlung beim Di- und Tri-indol zur Zeit im Gange, aber noch nicht abgeschlossen sind.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft für Teerverwertung Duisburg-Meiderich sind wir für die gewährte Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

³) Gazz. chim. Ital. **57**, 480; vergl. auch C. **1924**, I 2364.

⁴) l. c.

⁵) Eine von Oddo für Tri-indol vorgeschlagene Formel mit 2 NH-Gruppen wird den oben angeführten Experimental-befunden nicht gerecht (C. **1924**, I 2364).

⁶) Über Darstellung und Eigenschaften des Di-[7-methyl-indols] wird demnächst berichtet.

Beschreibung der Versuche.

Die Bestimmung aktiver H-Atome nach der Methode von Tschugaeff und Zerewitinoff ist in letzter Zeit vielfach kritisch auf ihre allgemeine Anwendbarkeit hin bearbeitet worden⁷⁾. Bei Verbindungen, die Gruppen enthalten, welche mit dem Grignard-Reagens leicht reagieren, versagt die Methode zuweilen⁸⁾, während Verbindungen, bei denen außer dem aktiven Wasserstoff keine Stelle im Molekül mit Methyl-magnesiumjodid reagiert, durchweg gute Resultate liefern, wie es auch bei den polymeren Indolen der Fall ist. Was die bisherige Arbeitsweise bei der Zerewitinoff-Bestimmung anlangt, so ist diese insofern unbefriedigend, als die Zeit, nach der die Ablesung des resultierenden Methan-Volumens vorgenommen wird, einer gewissen Willkür unterliegt⁹⁾. Wir versuchten, wie es auch bei anderen gasvolumetrischen Methoden üblich ist, eine absolute Konstanz des Gasvolumens zu erzielen, was uns in befriedigender Weise gelungen ist, sofern die Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel ausgeschlossen wird. Beim Einhalten der gleich zu beschreibenden Versuchs-Bedingungen ist es möglich, eine Konstanz des entwickelten Gasvolumens über mehrere Stunden zu erzielen. Unsere Arbeitsweise wird vor allem dann besonders zu empfehlen sein, wenn die zu untersuchende Substanz langsam mit dem Methyl-magnesiumjodid reagiert und ein Erhitzen zur Beschleunigung der Reaktion nicht statthaft ist, infolge einer hierdurch bedingten, unter Gasentwicklung verlaufenden Sekundär-Reaktion (vergl. Kohler⁸⁾).

Als Lösungsmittel benutzten wir Amyläther, Xylol und Gemische aus Diphenyläther und Xylol. Letztere besitzen für eine große Anzahl von Stoffen, die sich in Amyläther und Xylol nicht lösen, ein gutes Lösungsvermögen. Das Methyl-magnesiumjodid wurde wie üblich in Amyläther bereitet¹⁰⁾; jedoch destillierten wir aus dem Reagens zur Entfernung jeder Spur von Methyljodid einen Teil (etwa 10 %) des Amyläthers im Vakuum in Wasserstoff-Atmosphäre ab.

Amyläther und Xylol reinigten wir wie üblich. Zur Reinigung von Diphenyläther versetzten wir mit etwa $\frac{1}{3}$ seines Volumens an Xylol, schüttelten das Gemisch 3-mal mit Natronlauge, trockneten nacheinander mit Kaliumhydroxyd und Natrium und fraktionierten schließlich im Vakuum. Die aus reinem Diphenyläther bestehende Fraktion wurde nach Zusatz von $\frac{1}{5}$ ihres Volumens an Xylol über Natrium aufbewahrt.

Die Figur auf S. 74 zeigt das von uns verwandte Reaktionsgefäß, mit dessen Hilfe es keine Schwierigkeiten bereitet, den ganzen Versuch in absol. Stickstoff auszuführen¹¹⁾.

⁷⁾ H. Roth, Ztschr. Mikrochem. **11**, 140 [1932], daselbst weitere Literatur.

⁸⁾ Ungeeignet sind nach Gilman (Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2815 [1927]) Nitroso- und Nitroverbindungen, nach H. Rheinboldt (Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 2 [1928]) Azoverbindungen, nach Kohler (Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 3181 [1927]) manche Stoffe, die durch das Grignard-Reagens reduziert werden. Bei Ketonen muß, soweit es die Konstitution ermöglicht, auch mit einer Enolisierung durch das Reagens gerechnet werden. In diesen Fällen tritt eine erhöhte Methan-Entwicklung auf (Bredt-Savelsberg, Journ. prakt. Chem. [2] **107**, 65; Bhagwat, Journ. chem. Soc. London **123**, 1803; Grignard u. Sararde, C. **1925**, I 954, **1927**, I 2997).

⁹⁾ vergl. H. Fischer u. P. Rothemund, B. **61**, 1269 [1928].

¹⁰⁾ siehe bei H. Roth, l. c.

¹¹⁾ In der Figur ist der Einfachheit halber der Teil c d des Apparates in eine Ebene mit den Röhren b und e gezeichnet, während in Wirklichkeit d c senkrecht zur Papier-Ebene steht.

Nr.	Stbst.	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Einwaage	Druck mm	Temp. °
1	Indol	C_8H_7N	117	0.1542	746	15.5
2	Skatol	C_9H_9N	131	0.232 0.0736	759 759	15.5 16.0
3	7-Methyl-indol ..	C_9H_9N	131	0.1311	757	15.5
4	Di-indol	$C_{16}H_{14}N_2$	234	0.0478	754	17.5
5	Di-skatol.....	$C_{18}H_{18}N_2$	262	0.1032	751	16.0 15.5
6	Di-[7-methyl-indol]	$C_{18}H_{18}N_2$	262	0.1056	760	16.0
7	Tri-indol	$C_{24}H_{21}N_3$	351	0.0944	758	15.5 15.5

Bei den Versuchen 1 und 2 wurde ein Gemisch von Diphenyläther und Xylol, bei den übrigen Versuchen nur Xylol als Lösungsmittel benutzt.

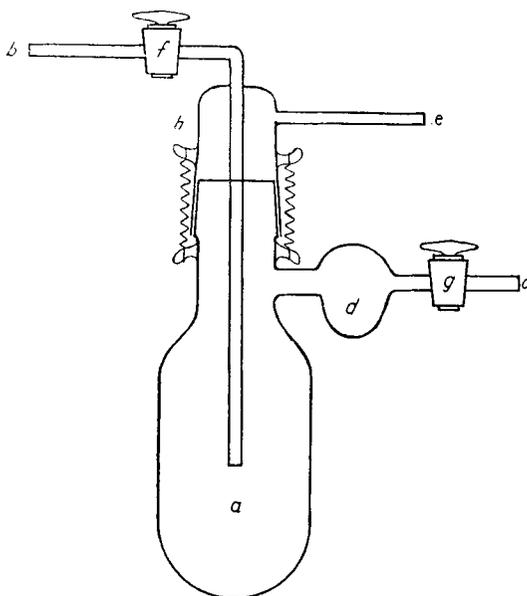


Fig. 1 ($\frac{3}{8}$ natürl. Größe).

um dann nach etwa 30 Min. konstant zu bleiben. Darauf wurde noch 10 Min. auf 90° erwärmt, wieder temperiert und diese Manipulation ebenfalls bis zur Volumen-Konstanz wiederholt. Kälte- und Hitzewert differierten stets nur um sehr geringe Beträge. Die Versuchs-Daten sind aus der Tabelle zu ersehen. Bei unserer Arbeitsweise ist die Konzentration des Reagenses weitgehend ohne Einfluß auf das Resultat¹²⁾.

¹²⁾ vergl. dagegen Haurowitz u. Zinn, B. 62, 163 [1929].

Nach Einbringen der Substanz in a und Auflösen in einer abgemessenen Menge Lösungsmittel (etwa 15 g) wird bei b und c Stickstoff eingeleitet. Nachdem die Luft verdrängt ist, nimmt man die aufgeschliffene Verschluss-Kappe h ab und läßt etwa 2 ccm Reagens mittels eines gebogenen Trichters in die Erweiterung d fließen. Darauf verbindet man den wieder zusammengesetzten Apparat bei e mit der Gasburette und leitet abermals bei c und zuletzt bei b Stickstoff ein. Reaktionsgefäß und Bürette werden ständig mit fließendem Leitungswasser temperiert. Nachdem die Hähne f und d geschlossen sind, wird in üblicher Weise verfahren; jedoch setzten wir das Schütteln in der Kälte so lange in Abständen von 10—20 Min. fort, bis keine Änderung des Volumens mehr eintrat. Das Volumen nahm regelmäßig zunächst langsam zu,

Gasvol. abgelesen ccm	Blind- wert (korr.) ccm	Gasvol. (korr.) abzüglich Blindwert	Aktiver Wasserstoff %		Aktive Wasserstoffatome		Bemerkungen
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
34.0	1.9	29.7	0.86	0.87	1	1.01	Zimmer-Temp. 90°
34.8	1.9	30.4		0.89		1.04	
43.4	0.9	40.1	0.76	0.78	1	1.03	Zimmer-Temp. 90°
14.3	0.9	12.6		0.77		1.01	
14.9	1.0	13.1	0.76	0.80	1	1.05	Zimmer-Temp. 90°
24.9	0.9	22.6		0.77		1.01	
25.2	1.0	22.7	0.86	0.78	2	1.03	Zimmer-Temp. 90°
10.3	0.3	9.3		0.88		2.04	
10.4	0.4	9.3	0.76	0.88	2	2.04	Zimmer-Temp. 90°
20.1	0.9	17.9		0.78		2.05	
19.7	1.0	17.4	0.76	0.76	2	2.00	Zimmer-Temp. 90°
19.6	1.1	17.4		0.74		1.95	
19.1	1.1	16.9	0.86	0.72	3	1.90	Zimmer-Temp. 90°
20.3	0.9	18.3		0.87		3.04	
20.8	1.0	18.6		0.89		3.10	

Regeneration der polymeren Indole.

Nach Erreichen des konstanten Kältewertes wurde in Stickstoff-Atmosphäre mit etwa 5 ccm gekühltem Alkohol und darauf mit Eiswasser versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wurde bei den Versuchen mit dimeren Indolen in einen Scheidetrichter gebracht und die wäßrige Schicht abgelassen. Die verbleibende Lösung des dimeren Indols trockneten wir mit geglühtem Kaliumcarbonat und versetzten mit überschüssigem Acetanhydrid¹³⁾. Nach 2 Stdn. wurde zur Entfernung von unverbrauchtem Acetanhydrid mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt und die Lösung der Wasserdampf-Destillation unterworfen, wobei die Acetylverbindungen der Di-indole zurückblieben, welche sich besser handhaben lassen als die freien Dimeren.

Bei dem Versuch mit Tri-indol wurde auf die Acetylierung verzichtet und das mit Alkohol und Wasser versetzte Reaktionsgemisch nach Abtrennung der wäßrigen Schicht sofort der Wasserdampf-Destillation unterworfen.

1. Regeneration von Di-indol: 0.2327 g Di-indol in 15 ccm Xylol mit 8 ccm Reagens umgesetzt: 0.251 g Acetyl-diindol (Schmp. 152—154°) = 91 % d. Th.; aus Xylol umkryst. 0.191 g vom Schmp. 156—157°, Misch-Schmp. mit Acetyl-diindol 157° (Schmp. von reinstem Acetyl-diindol 157—158°).

2. Regeneration von Di-skatol: 0.2204 g Di-skatol in 21 ccm Xylol mit 7.5 ccm Reagens umgesetzt: 0.23 g Acetyl-diskatol (Schmp. 175—177°) = 89 % d. Th., Misch-Schmp. mit Acetyl-diskatol 175—177°. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 177—178° (Schmp. von reinstem Acetyl-diskatol 178°).

3. Regeneration von Tri-indol: 0.2425 g Tri-indol in 25 g Xylol mit 8 ccm Reagens umgesetzt: 0.2249 g Tri-indol (Schmp. 161—164°) = 92.5 % d. Th.; aus Alkohol umkrystallisiert 0.158 g vom Schmp. 166.5—168° (Schmp. von reinstem Tri-indol 168°).

¹³⁾ In einem besonderen Versuch überzeugten wir uns davon, daß unter diesen Versuchs-Bedingungen Acetanhydrid auf Indole nicht polymerisierend wirkt.

Umsetzungen mit Phenylisocyanat.

1 Mol. des gepulverten polymeren Indols wird mit 2.5 Mol. Phenylisocyanat verrieben. Nach einigen Minuten macht sich der Eintritt der Reaktion durch eine Verfestigung der ganzen Masse bemerkbar. Das Reaktionsprodukt wird nach 12 Stdn. unter Ligroin zerdrückt und mehrmals damit gewaschen. Ausbeute über 90% d. Th. Das Rohprodukt wird aus Alkohol unkrystallisiert. Die in farblosen Kryställchen erhaltenen Reaktionsprodukte sind in den gebräuchlichen organischen Medien schwer löslich, ausgenommen in Pyridin, worin sie sich spielend lösen; unlöslich sind sie in Ligroin.

1) Umsatz mit Di-indol, Schmp. 179—180°.

4.935 mg Sbst.: 14.110 mg CO₂, 2.390 mg H₂O. — 3.382 mg Sbst.: 0.353 ccm N (24°, 747 mm). — 3.118 mg Sbst.: 0.320 ccm N (23.5°, 759 mm). — 28.8 mg Sbst. in 376.0 mg Campher: Depr. 9.0°.

C₂₃H₁₉N₃O. Ber. C 78.18, H 5.38, N 11.90, Mol.-Gew. 353.
Gef. „ 77.98, „ 5.42, „ 11.79, 11.80, „ 341.

2) Umsatz mit Di-skato¹⁴⁾, Schmp. 219°.

3.121 mg Sbst.: 0.293 ccm N (22°, 760 mm). — 30.4 mg Sbst. in 330 mg Campher: Depr. 9.5°.

C₂₅H₂₃ON₃. Ber. N 11.02, Mol.-Gew. 381. Gef. N 10.86, Mol.-Gew. 388.

3) Umsatz mit Tri-indol, Schmp. 217°.

3.014 mg Sbst.: 0.319 ccm N (22.5°, 747 mm). — 15.5 mg Sbst. in 232.0 mg Campher: Depr. 5.5°.

C₃₁H₂₆N₄O. Ber. N 11.92, Mol.-Gew. 470. Gef. N 12.02, Mol.-Gew. 486.

15. H. Staudinger und H. Freudenberger: Über hochpolymere Verbindungen, 75. Mittel.¹⁾: Über das Biosan-acetat von K. Hess und H. Friese.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 12. Dezember 1932.)

In einer eben erschienenen Mitteilung sagen K. Hess und B. Rabinowitsch²⁾ folgendes: „Das besonders gut definierte³⁾ Grenzextrin-acetat 2 (Biosan-acetat) aber, dem im Rahmen der Staudingerschen Auffassung auch eine Hauptvalenzkette von irgendwelcher Kettengliederzahl zukommen soll⁴⁾, verhält sich wesentlich anders.“ Da das von den Autoren zitierte Buch nicht allen Lesern der „Berichte“ zugänglich ist, sei folgender Absatz aus demselben zitiert⁵⁾:

„Mit dem Biosan-acetat von K. Hess und H. Friese, dem die Autoren Bedeutung für die Konstitutions-Aufklärung der Cellulose zuschreiben, wurden die gleichen Untersuchungen wie an den abgebauten Poly-triacetyl-celloglucan-diacetaten vorgenommen.

¹⁴⁾ Diese Reaktion wurde von Hrn. cand. chem. Geller ausgeführt.

¹⁾ 74. Mittel. erscheint gleichzeitig in den Helv. chim. Acta. 73. Mittel.: A. 499, 158 [1932]. ²⁾ B. 65, 1856 [1932], erster Absatz, Mitte.

³⁾ Anmerk. im Zitat: K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. 491, 52 [1931].

⁴⁾ Anmerk. im Zitat: H. Staudinger, Hochmolekulare Verbindungen, Kautschuk und Cellulose, S. 460.

⁵⁾ l. c., S. 460.