

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 umkrystallisiert. 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.

Dieses Biosan-acetat, das unter günstigen Bedingungen makrokrystallin erhalten werden kann⁶⁾ und das in Eisessig die Molekülgröße eines Octaacetyl-biose-anhydrids zeigt, liefert ein Röntgen-Diagramm, das mit dem der hochmolekularen Acetyl-cellulosen übereinstimmt. Deshalb sah Hess dieses Biosan-acetat als eine Art Muttersubstanz der Acetyl-cellulosen an. Das durch Verseifung aus ihm gewonnene „Biosan“, das in der nächsten Arbeit behandelt wird, sollte den Grundbaustein der Cellulose darstellen. Diese Hypothese war aber wenig wahrscheinlich; es war vielmehr zu vermuten, daß auch das Biosan-acetat ein Gemisch von abgebauten Poly-triacetyl-celloglucan-diacetaten ist.

Bereits früher hatte K. Freudenberg⁷⁾ die Zuverlässigkeit der kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmung in Eisessig in Zweifel gezogen; außerdem hatte er aus dem den theoretischen Wert um 1% übersteigenden Acetylgehalt des Biosan-acetats und aus dem Kupfer-Reduktionsvermögen des zugehörigen Polysaccharids bei diesem Körper auf eine 10—16-gliedrige Glykose-Kette geschlossen. Das gleiche Ergebnis hatten die jodometrischen Versuche von M. Bergmann und H. Machemer⁸⁾. Die Viscositäts-Untersuchungen an Lösungen des Biosan-acetats liefern nun weiteres Beweismaterial, welches diese Ergebnisse stützt.

Aus der Viscosität der *m*-Kresol-Lösungen bei 20°, und zwar aus dem aus den Konzentrationen 0.01, 0.025, 0.05 und 0.075 gd.-mol. ermittelten η_{sp}/c -Wert von 4.20, errechnet sich für das Präparat ein Molekulargewicht von 3800.

Die titrimetrische Bestimmung lieferte die Jodzahlen 5.27 und 5.15, aus denen Molekulargewichte von 3800 und 3880 berechnet werden.

Die kryoskopische Bestimmung in Dioxan, die mit einem 2 Monate lang im Hochvakuum getrockneten Präparat ausgeführt wurde, lieferte folgende Werte:

Einwaage	Lösungsmittel g	Depression	Mol.-Gew.
0.4016	20.66	0.029 ⁰	3320
0.4018	20.66	0.029 ⁰	3320

Berechnet man nun aus den Molekulargewichten, die einmal durch kryoskopische Messungen, sodann durch Endgruppen-Bestimmung gefunden wurden, die K_m -Konstanten, so gelangt man zu folgenden Werten, die mit denen der fraktionierten Acetate übereinstimmen:

Art der Molekulargewichts-Bestimmung	Mol.-Gew. Mittel	η_{sp}/c bei 20°	K_m
Kryoskopisch	3320	4.20	12.6×10^{-4}
Titrimetrisch	3840	4.20	10.9×10^{-4}

Aus der genügend genauen Übereinstimmung der aus den kryoskopischen und titrimetrischen Molekulargewichten berechneten K_m -Konstanten erkennt man, daß die in Dioxan dispergierten Teilchen mit den Molekülen identisch sind, und daß außerdem deren Molekülgröße richtig bestimmt ist. Letzteres bestätigt vor allem die Übereinstimmung der K_m -Konstanten mit den bei den fraktionierten abgebauten Cellulose-acetaten gefundenen K_m -Werten. So fügt sich das „Biosan-acetat“ zwanglos in die Reihe der hemikolloiden Glieder der Poly-triacetyl-celloglucan-diacetate ein. Dabei ist auf Grund seiner Bildungs-Bedingungen und der durchgeführten Fraktionierungen⁹⁾ anzunehmen, daß in ihm ein Gemisch von ziemlich gleichgliedrigen Polymer-homologen vorliegt.“

⁶⁾ vergl. K. Freudenberg u. W. Dirscherl, Ztschr. physiol. Chem. **202**, 196 [1931].

⁷⁾ K. Freudenberg, B. **62**, 383, 1554 [1929]; K. Freudenberg, E. Bruch u. H. Rau, B. **62**, 3078 [1929]; K. Freudenberg u. E. Bruch, B. **63**, 535 [1930].

⁸⁾ B. **63**, 316 [1930].

⁹⁾ M. Bergmann u. H. Machemer, B. **63**, 316 [1930]; H.-J. Rocha, Kolloidchem. Beilhefte **30**, 230 [1930]; K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. **491**, 52 [1931].

Nach unseren Untersuchungen handelt es sich also bei dem Biosan-acetat um ein Poly-triacetyl-celloglucan-diacetat¹⁰⁾ vom Durchschnitts-Polymerisationsgrad 12—13, der sowohl kryoskopisch wie auch durch Endgruppen-Bestimmung nach der Methode von Bergmann-Machemer und endlich nach der viscosimetrischen Methode übereinstimmend gefunden wurde. Es ist also unverständlich, warum die Autoren hier von einer „Hauptvalenzkette von irgendwelcher Kettengliederzahl“ sprechen, und wie sie unsere Beweisführung durch eine einzelne Viscositätsmessung, die von unseren Beobachtungen abweichen soll, widerlegen wollen. Dabei ist die von den Autoren angeführte Messung unrichtig: in *m*-Kresol-Lösung verhält sich das Biosan-acetat wie die höheren Acetate, und die Temperatur-Abhängigkeit ist dieselbe, also $\eta_{sp} 60^{\circ} / \eta_{sp} 20^{\circ} = 0.75^{11)}$. Ebenso ist nach Versuchen von H. Scholz die Temperatur-Abhängigkeit des Biosan-acetates in Aceton von der gleichen Größenordnung, wie in *m*-Kresol, und übereinstimmend mit der der höheren Acetate:

η_{sp} einer 1-proz. Aceton-Lösung von Biosan-acetat:

Temperatur	η_{sp}
0°	0.148
20°	0.132
50°	0.115

Darnach ist $\eta_{sp} 50^{\circ} / \eta_{sp} 0^{\circ} = 0.78$ und nicht 0.31 resp. 0.39, wie K. Hess und B. Rabinowitsch angeben. Das Biosan-acetat nimmt also keine Ausnahme-Stellung vor den anderen Cellulose-acetaten ein.

Zu dieser Richtigstellung sehen wir uns gezwungen, obwohl wir vorziehen würden, auf eine Polemik zu verzichten, deren Bedeutung wir nicht einsehen¹²⁾. Denn durch das Herausgreifen untergeordneter Punkte kann unsere Beweisführung über die Konstitution und das Molekulargewicht der Cellulose nicht widerlegt werden¹³⁾. Diese stützt sich einmal auf die Modellversuche an den Poly-oxymethylenen, durch die eine große Reihe unklarer Fragen über den Bau der Cellulose eine Klärung fand. Als beweisend für unsere Auffassung sehen wir weiter an, daß die bei der Cellulose und Cellulose-Derivaten experimentell gefundene K_{in} -Konstante mit der aus Viscositäts-Gesetzen berech-

¹⁰⁾ Über die Nomenklatur vergl. B. 63, 2316 [1930].

¹¹⁾ In konzentrierter Lösung ist die Temperatur-Abhängigkeit hier wie in anderen Fällen größer, vergl. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose [Verlag Springer, 1932], S. 59, 87, 174, 347, 358, 407, 409, 471, 481, 509.

¹²⁾ In der gleichen Weise sind die kritischen Bemerkungen von K. Hess in der Besprechung meines Buches „Die hochmolekularen organischen Verbindungen“ in der Ztschr. Elektrochem. 38, 974 [1932] zu bewerten. (Staudinger).

¹³⁾ Die Viscositäts-Anomalien brauchen hier nicht erneut erörtert zu werden nach der ausführlichen Behandlung derselben im Buch, vergl. l. c. S. 83, 92, 188, 193, 357, 400, 409, 470, 481, 508. K. Hess geht auch in seinen letzten Ausführungen nicht mehr darauf ein, ob er seine frühere Annahme, die Viscositäts-Anomalien beruhten bei Cellulose-Lösungen auf der Anwesenheit einer Fremdhautsubstanz, aufrecht erhält (vergl. B. 64, 427 [1931]).

neten übereinstimmt¹⁴⁾. Wir halten es endlich für wesentlich, daß die polymer-homologen Cellulose-acetate zu polymer-homologen Cellulosen verseift werden können, die sich wieder in polymer-homologe Cellulose-nitrate überführen lassen, ohne daß sich die Kettenlänge der betreffenden Produkte dabei ändert¹⁵⁾. Dadurch ist der Nachweis geführt, daß die Teilchen der Cellulose und Cellulose-Derivate sich bei Reaktionen wie diejenigen niedermolekularer Stoffe verhalten, daß also in beiden Fällen Moleküle vorliegen.

16. Hermann Leuchs und Helmut Schulte Overberg: Weitere Versuche über die Bromcyan-Spaltung des Brucins und erste über die des Dihydro-brucins (Über Strychnos-Alkaloide, LXIX. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1932.)

Übereinstimmend mit G. Mossler¹⁾ haben wir zeigen können²⁾, daß Brucin und Bromcyan auch in heißem Benzol ein quartäres Salz $C_{47}H_{52}O_8N_5Br$ (16 %) liefern, während die Bildung von „Allo-brucin“-Hydrobromid aus den Nebenprodukten mit Alkohol nicht zu bestätigen war. Diese waren bei Mossler harzig, bei uns krystallisierten mit Methanol oder Aceton 26 % eines neutralen Körpers von der erwarteten Formel $C_{23}H_{26}O_4N_2$, CNBr und der Drehung $+75^\circ$. Er ist wohl ein bromiertes Cyanamid: denn die Anlagerung an die C:C-Bindung müßte eine Base liefern, und das Vorliegen der Gruppe :N-Br(CN) ist ungewöhnlich, zumal in diesem Falle nach dem Auftreten des quartären Salzes Spaltung tatsächlich erfolgt. Immerhin ist uns die Festlegung des Alkylbromid-Restes durch Reduktion oder durch Umsetzung mit Silberbenzoat in Aceton nicht gelungen. Mit Silbersalz bildete sich vielmehr ziemlich glatt Brucin zurück, wie wir annehmen, unter Ringschluß und Abscheidung von Silberbromid und -cyanat.

Die erwähnte C:C-Gruppe reduzierte Permanganat in Aceton: es entstanden neutrale und saure Produkte, die meist harzig blieben bis auf einige Prozent einer gut krystallisierten, in *n*-KHCO₃ löslichen Säure, deren Formel $C_{24}H_{26}O_7N_3Br$ der Aufnahme von 3 O-Atomen entspricht. Es ist also wohl der Rest $\text{O.CH}_2.\text{CH}:\text{C.CH}_2.\text{Br}$ (NCN< zu dem der Ketosäure: $-\text{O.CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \mid \text{OC.CH}_2.\text{Br} \mid (\text{NC})\text{N}<$ oxydiert worden, während sich beim Brucin selbst $\text{CH}:\text{C.CH}_2.\text{N}<$ in $\text{CO}_2\text{H}.\text{CO.CO.N}<$ verwandelt. Das Ausbleiben des Überganges $\text{CH}_2.\text{N}<$ in $\text{CO.N}<$ wird am besten durch obiges Schema erklärt, weniger gut durch Ablösung eines anderen Alkyls, kaum durch salz-artige Bindung nach H. Wieland von Bromcyan an das b-N-Atom, da diese Form kaum gegen Aceton mit Alkali oder *n*-KHCO₃ bestehen könnte.

¹⁴⁾ l. c., S. 73 u. 468.

¹⁵⁾ l. c., S. 491 u. 506; vergl. die Verseifung des Biosan-acetates zu Biosan unter Erhaltung der Kettenlänge, l. c. S. 486.

¹⁾ Monatsh. Chem. **31**, 1 [1910].

²⁾ B. **65**, 962 [1932].