

**155. O. Schmitz-Dumont und K. H. Geller:
Über die Polymerisation alkylierter Indole.**

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Institutes d. Universität Bonn.]
(Eingegangen am 1. April 1933.)

Indol polymerisiert sich unter der Einwirkung von Säuren oder gewissen Metallhalogeniden. Je nach den Versuchs-Bedingungen und der Natur des angewandten Katalysators entstehen entweder Di- und Tri-indol für sich oder aber Gemische der beiden Polymeren¹⁾. Außer der Abhängigkeit des Polymerisations-Verlaufes von dem Katalysator interessierte uns auch der Einfluß von Substituenten auf die Fähigkeit, dimere und trimere Indolderivate zu bilden. Wir haben zunächst einige Alkyl-indole auf ihre Polymerisations-Fähigkeit hin untersucht auch in der Erwartung, aus ihrem Verhalten Schlüsse auf die Konstitution der Polymeren ziehen zu können.

Es gelang uns, vom 7-Methyl- und *N*-Methyl-indol je eine vollständige Polymerisations-Reihe bis zum Trimeren darzustellen in Analogie zur Polymerisations-Reihe des Indols. Wir gehen im folgenden kurz auf die Darstellung und Eigenschaften der neu gewonnenen Polymeren ein. Anschließend besprechen wir den Einfluß der Alkylsubstitution auf den Polymerisations-Verlauf und erörtern die sich ergebenden Perspektiven bezüglich der Konstitution polymerer Indole.

Das Dimere des 7-Methyl-indols läßt sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Monomere sowohl in nicht-wäßrigem Medium als auch in wäßrig-alkohol. Lösung bei Anwendung höchster HCl-Konzentration gewinnen. Es entsteht hierbei das Hydrochlorid des Di-[7-methyl-indols] (C_9H_9N)₂, HCl, aus dem durch alkohol. Kaliumhydroxyd das Dimere in Freiheit gesetzt wird.

Das Trimere des 7-Methyl-indols konnte nicht nach den für die Darstellung von Tri-indol gangbaren Methoden mittels wäßrigen oder alkohol.-wäßrigen Chlorwasserstoffs bestimmter Konzentration²⁾ erhalten werden. Verd. Salzsäure (0.25-*n*. HCl) bleibt bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, vielleicht infolge zu geringer Löslichkeit des 7-Methyl-indols. Durch wäßrig-alkohol. Chlorwasserstoff wird es polymerisiert; aus dem Reaktionsprodukt konnten wir jedoch kein Trimeres isolieren. Die Anwendung eines anderen Katalysators führte aber zum Ziel. Vor längerer Zeit haben wir bereits festgestellt, daß Indol durch Zinn(IV)-bromid in nicht-wäßrigem Medium zum größten Teil zu Tri-indol polymerisiert wird; Di-indol entsteht hierbei nicht³⁾. Dieser Befund ermunterte uns, den analogen Versuch beim 7-Methyl-indol anzustellen. In der Tat wurden 60% des angewandten Monomeren innerhalb 12 Tagen in Tri-[7-methyl-indol] umgewandelt, ohne daß sich die Bildung des Dimeren nachweisen ließ. Wir sehen hier, wie durch Verwendung verschiedener Katalysatoren der Polymerisations-Verlauf in verschiedenartige Bahnen gelenkt werden kann.

Die Polymerisation des *N*-Methyl-indols läßt sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoff in nicht-wäßrigem und alkohol.-wäßrigem Medium erreichen. Das Dimere konnte nur aus dem mittels wäßrig-alkohol. Chlor-

¹⁾ O. Schmitz-Dumont u. Mitarbeiter, B. **63**, 323 [1930]; Journ. prakt. Chem. [2] **131**, 146 [1931], **132**, 39 [1931]. ²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **131**, 154 [1931].

³⁾ Noch unveröffentlicht, s. B. Nicolajannis, Dissertat., Bonn 1930.

wasserstoffs gewonnenen Hydrochlorid in geringer Ausbeute erhalten werden, neben gleichzeitig gebildetem Trimerem, das auch in sehr geringer Menge beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung entsteht. In der Hauptsache bilden sich stets andersartige Produkte, deren Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Die neu dargestellten polymeren Alkyl-indole sind farblose, kristallisierende Stoffe, die sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren lassen. Während die Schmelzpunkte des Indols, Di- und Tri-indols (s. Tabelle 1) geradlinig ansteigen, besteht diese Regelmäßigkeit in der Polymerisations-Reihe des 7- und *N*-Methyl-indols nicht⁴⁾. Bemerkenswert ist besonders der niedrige Schmelzpunkt des Di-[7-methyl-indols].

Tabelle 1.

	Monomeres	Dimeres	Trimeres
Indol	52 ⁰	110 ⁰	169 ⁰
7-Methyl-indol	79 ⁰	88 ⁰	187 ⁰
<i>N</i> -Methyl-indol	bei —20 ⁰ flüss.	135 ⁰	178 ⁰

Die polymeren Alkyl-indole sind insofern echte Polymerisationsprodukte der Monomeren, als sie durch höheres Erhitzen glatt depolymerisiert werden. Di- und Tri-[7-methyl-indol] besitzen wie die analogen Indol-Polymeren 2 bzw. 3 aktive H-Atome entsprechend 2 bzw. 3 intakten NH-Gruppen. Nur je eine NH-Gruppe reagiert mit Phenylisocyanat und läßt sich acylieren. Wir haben eine größere Zahl von Acylverbindungen sowohl mittels Säure-chloriden als auch mittels Säure-anhydriden dargestellt (Näheres s. im Versuchs-Teil). Es konnte stets nur ein einziger Acylrest eingeführt werden. Man kommt auch hier zu dem schon früher gezogenen Schluß⁵⁾, daß die NH-Gruppen in einem polymeren Indol untereinander nicht gleichartig sind. Die Polymeren des *N*-Methyl-indols lassen sich naturgemäß nicht acylieren.

Die Einführung von Alkyl in einen polymerisationsfähigen Stoff verringert im allgemeinen die Neigung zur Polymerisation, wenn sie nicht sogar ganz zum Verschwinden gebracht wird. Auch beim Indol ist dies der Fall. Die Wirkung einer Methylgruppe hängt durchaus von ihrer Stellung ab. Der Einfluß ist am größten, wenn sie sich im Pyrrolring des Indols befindet, d. h. an dem Bindungs-System, das sich unmittelbar an der Polymerisation beteiligt. α -Methyl-indol besitzt, wie bereits bekannt, keine Neigung zur Polymerisation. Skatol vermag sich zu dimerisieren⁶⁾, jedoch unseren Versuchen entsprechend bedeutend schwieriger als Indol. Während sich letzteres mit verdünnter wäßriger oder wäßrig-alkohol. Chlorwasserstoffsäure polymerisieren läßt, bleibt unter gleichen Bedingungen Skatol unverändert. Nur durch Einwirkung von konzentriertem alkohol-wäßrigem Chlorwasserstoff konnten wir eine teilweise und mittels Chlorwasserstoffs in nicht-wäßriger Lösung eine vollständige Polymerisation erzielen. Zinn (IV)-

⁴⁾ Nach H. Staudinger, A. 447, 102 [1926], besteht in der Polymerisations-Reihe des Cyclopentadiens ebenfalls ein annähernd geradliniger Anstieg der Schmelzpunkte.

⁵⁾ O. Schmitz-Dumont u. K. Hamann, B. 66, 72 [1933].

⁶⁾ Oddo, Gazz. chim. Ital. 57, 480; C. 1924, I 2364.

chlorid, das auf Indol polymerisierend wirkt⁷⁾, läßt Skatol unverändert. Als weitere Besonderheit des Skatols ist hervorzuheben, daß es unter keinen Umständen in ein Trimeres verwandelt werden kann. *N*-Methyl-indol polymerisiert sich ebenfalls schwerer als Indol und wird, wie bereits erwähnt,

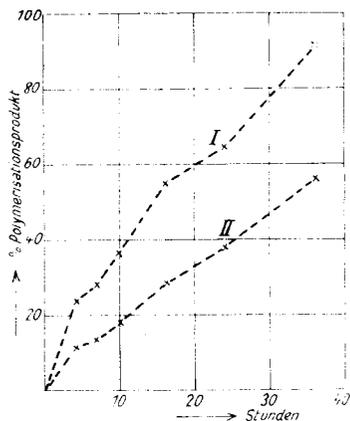


Fig. 1.

nur zum geringen Teil in Di- und Tri-[*N*-methyl-indol] übergeführt. 7-Methyl-indol, bei dem sich die Methylgruppe im Benzolring befindet, ähnelt naturgemäß dem Indol am meisten. Der Einfluß der Methylgruppe macht sich aber deutlich und zwar in zweierlei Hinsicht bemerkbar. Zunächst ist die Polymerisations-Geschwindigkeit geringer als beim Indol, wie aus Fig. 1 hervorgeht. Man erkennt, daß innerhalb der ersten 16 Std. die Polymerisation des Indols (Kurve I) etwa doppelt so schnell wie die des 7-Methyl-indols (Kurve II) verläuft. Außer diesem Effekt bewirkt die Methylgruppe einen unter gewissen Bedingungen auftretenden andersartigen Polymerisations-Verlauf. Während Indol durch wäßrig-alkohol. Chlorwasserstoff

geringer Konzentration in Tri-indol verwandelt wird, polymerisiert sich 7-Methyl-indol wenigstens größten Teiles zu andersartigen Produkten. Di- und Tri-[7-methyl-indol] ließen sich aus dem Reaktionsgemisch nicht isolieren. Aus dem bei der Einwirkung von wäßrig-alkohol. Salzsäure auf 7-Methyl-indol resultierenden Produkt konnte kein einheitlicher Stoff isoliert werden. Jedoch wurde bei der Behandlung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid eine definierte Verbindung erhalten vom Schmp. 262–263°. Sie besitzt die Bruttoformel $C_{31}H_{23}O_3N_3$, die einem Di-acetyl-tri-[7-methyl-indol] mit 1 Mol. Wasser entspricht. Es ist wahrscheinlich, daß bei der Polymerisation das anwesende Wasser an der Reaktion unter Hydrat-Bildung teilnimmt. Bei der Behandlung mit Acetanhydrid wird nicht nur eine NH-Gruppe acetyliert, sondern auch die eingetretene OH-Gruppe verestert. So erklärt sich die Aufnahme zweier Acetylreste⁸⁾.

Eine Vergrößerung der Alkylgruppe wirkt sich ungünstig auf die Fähigkeit zur Polymerisation aus. So läßt sich β -Äthyl-indol, im Gegensatz zum β -Methyl-indol, nicht polymerisieren.

Aus der Unmöglichkeit, α -Methyl-indol im Gegensatz zum β -Methyl-indol in ein Polymeres überzuführen, darf man schließen, daß die α -Stellung des Indols bei dem Polymerisations-Prozeß eine ganz besondere Rolle spielt. Der Gedanke liegt nahe, daß für die Polymerisation das α -ständige H-Atom notwendig ist, weil die zuerst erfolgende Dimerisation unter Wanderung dieses H-Atomes verläuft, wie dies z. B. bei der Umwandlung des Indens in Di-inden der Fall ist⁹⁾.

⁷⁾ Nach einer Arbeit von O. Schmitz-Dumont u. E. Motzkus, B. **62**, 466 [1929], entsteht bei der Einwirkung von Zinn(IV)-chlorid auf Indol ein Addukt $SnCl_4 \cdot 2C_8H_7N$. Eine genaue Nachprüfung ergab, daß sich das Reaktionsprodukt aus dieser Verbindung und dem $SnCl_4$ -Addukt des Tri-indols zusammensetzt, daß also Indol durch $SnCl_4$ teilweise polymerisiert wird.

⁸⁾ Die gewöhnlichen trimeren, am Stickstoff nicht-substituierten Indole liefern nur Monoacetylderivate. ⁹⁾ Bergmann u. Taubadel, B. **65**, 463 [1932].

Die Tatsache, daß sich *N*-Methyl-indol analog dem Indol in ein Dimeres und Trimeres verwandeln läßt, berechtigt zu einem wichtigen Schluß in bezug auf die Konstitution des Di- und Tri-indols. In diesen beiden Polymeren müssen noch sämtliche NH-Gruppen des Monomeren vorhanden sein. Andernfalls wäre nicht zu erwarten, daß sich *N*-Methyl-indol in analoger Weise polymerisieren würde. Im Einklang damit steht das Ergebnis einer früheren Arbeit mit K. Hamann¹⁰⁾, wonach Di- und Tri-indol 2 bzw. 3 aktive H-Atome besitzen, entspr. 2 bzw. 3 intakten NH-Gruppen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Di-[7-methyl-indol]-Hydrochlorid.

1) Darstellung in nicht-wäßrigem Medium: In eine Lösung von 5 g 7-Methyl-indol in 250 ccm Benzol wurde Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Hydrochlorid des Di-[7-methyl-indols] schied sich als weißer gallert-artiger Niederschlag ab. Ausbeute 5.5 g.

0.2998 g Sbst.: 0.1072 g Ag¹¹⁾.

[C₉H₉N]₂, HCl. Ber. Cl 11.87. Gef. Cl 11.75.

2) Darstellung in wäßrig-alkoholischem Medium: In eine auf -10° gekühlte Lösung von 5 g 7-Methyl-indol in 10 ccm Alkohol wurden 60 ccm ebenfalls tief gekühlte rauchende Salzsäure in raschem Strom einfließen gelassen. Beim Umrühren fiel nach einigen Minuten das rein weiße Hydrochlorid des Di-[7-methyl-indols] aus, das mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Ausbeute 5.5 g. Auch die für die Darstellung von Di-indol-Hydrochlorid früher beschriebene Arbeitsweise¹²⁾ lieferte gute Resultate.

Di-[7-methyl-indol].

5 g des Hydrochlorids wurden mit einer Mischung von 9 Tln. Alkohol und 1 Tl. konz. Kalilauge behandelt. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in etwa 500 ccm Wasser schied sich das freie Polymere in Form einer milchigen Trübung ab. Einleiten von Kohlendioxyd beschleunigte das Zusammenballen. Ausbeute 4.4 g. Das Rohprodukt wurde mit Ligroin vom Sdp. 90—130° erschöpfend ausgekocht. Beim Erkalten der Lösung entstand eine Trübung, die sich als festhaftender Lack an der Gefäßwandung absetzte¹³⁾. Nach dem vollständigen Klarwerden wurde abgegossen; beim Kratzen der Gefäßwandung fiel das Dimere in mikro-krystalliner Form aus. Beim ruhigen Stehen der Lösung krystallisierte es in kleinen Wäzchen. Ausbeute an reinem Di-[7-methyl-indol] 2.9 g; Schmp. 88°; leichtlöslich in Alkohol, Aceton, Acetonitril, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Ligroin.

4.700 mg Sbst.: 14.180 mg CO₂, 2.910 mg H₂O. — 3.286 mg Sbst.: 0.305 ccm N (20°, 758 mm). — 0.2308 g Sbst. in 15.27 g Benzol: Δ = 0.296°.

[C₉H₉N]₂. Ber. C 82.39, H 6.92, N 10.69, Mol.-Gew. 262.2.

Gef. „ 82.28, „ 6.93, „ 10.79, „ 260.4.

¹⁰⁾ l. c.

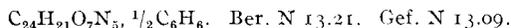
¹¹⁾ Bezügl. der Analysen-Methode vergl. B. **63**, 326 [1930].

¹²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **132**, 50 [1931].

¹³⁾ Aus dem Lack können durch Extrahieren mit Ligroin vom Sdp. 75—90° noch weitere Mengen des Dimeren erhalten werden.

Depolymerisation: 0.1 g Sbst., im Vakuum auf 225—240° erhitzt, lieferten ein Destillat von 0.07 g reinem 7-Methyl-indol.

Pikrat: 0.2 g Di-[7-methyl-indol], in wenig Benzol gelöst, wurden mit einer konz. benzolischen Lösung von 0.4 g Pikrinsäure versetzt. Aus der intensiv orange gefärbten Lösung begann nach etwa 5 Min. die Abscheidung des Pikrates in Form gelber, mikrokristalliner Nadelchen, die $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-Benzol enthalten; vergl. das Pikrat des Di-indols¹⁴⁾. Ausbeute 0.5 g. Das Pikrat besitzt keinen definierten Schmp., sondern zersetzt sich oberhalb 130°; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin.



Umsetzung mit Phenylisocyanat: 0.3 g Di-[7-methyl-indol] wurden mit 0.3 g Phenylisocyanat verrieben und etwa 12 Stdn. in gut verschlossenem Gefäß stehen gelassen. Das feste, gelb gefärbte Reaktionsgemisch wurde mit Ligroin verrieben und das sich absetzende kristalline Harnstoff-Derivat so lange gewaschen, bis der Geruch von überschüssigem Phenylisocyanat verschwunden war. Ausbeute fast quantitativ. Aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 234°; sehr schwer löslich in Alkohol (100 Tle. lösen etwa 0.1 g), praktisch unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas leichter in Acetonitril und Pyridin.



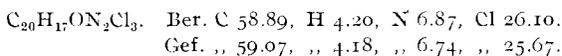
Acetyl-di-[7-methyl-indol]: 0.5 g Dimeres wurden in 4 g Acetanhydrid bei gelinder Wärme gelöst. Nach etwa einer Stde. wurde in Kaliumcarbonat-Lösung gegossen. Beim kräftigen Umrühren schied sich die Acetylverbindung als zusammengebackene Masse ab. Ausbeute 0.5 g. Farblose Kryställchen aus Benzol, Schmp. 186°.



Carbäthoxy-di-[7-methyl-indol]: Eine Lösung von 0.4 g Di-[7-methyl-indol] in 8 ccm Benzol wurde mit 1.5 g pulverisierter, wasser-freier Soda und darauf mit 0.2 g Chlorkohlensäure-äthylester versetzt. Es trat sofort Reaktion ein; das Gemisch erstarrte zu einem Brei, wurde später aber wieder dünnflüssiger. Nach 24-stdg. Stehen unter öfterem Schütteln filtrierten wir vom Ungelösten ab und ließen die benzolische Lösung verdunsten. Der Filter-Rückstand wurde nach dem Trocknen mit Wasser ausgelaugt; hierbei blieb die Hauptmenge der Carbäthoxyverbindung ungelöst zurück und wurde mit dem Verdunstungsrückstand zusammen aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 195—196°, Ausbeute 0.26 g. Beim Erhitzen mit alkohol-wäßrigem Kaliumhydroxyd tritt allmählich eine Umwandlung ein, die jedoch nicht zu Di-[7-methyl-indol] führt.



[Trichlor-acetyl]-di-[7-methyl-indol]: 0.52 g Di-[7-methyl-indol] wurden mit 0.36 g Trichlor-acetylchlorid unter Zusatz von 1.5 g wasser-freier Soda in benzolischer Lösung zur Reaktion gebracht. Nach 24 Stdn. wurde filtriert und das benzolische Filtrat im Vakuum abgedampft. Aus der Lösung des blasigen Rückstandes in sehr wenig Alkohol krystallisierte beim Reiben die Trichlor-acetylverbindung als weißes, grobkristallines Produkt aus. Schmp. 158—159° (bei 160° Zersetzung).



Benzoyl-di-[7-methyl-indol]: Die Darstellung geschah analog der Gewinnung des Carbäthoxyderivates aus 0.5 g Di-[7-methyl-indol] und 0.3 g Benzoylchlorid. Nach 24 Stdn. wurde die filtrierte benzolische Lösung im Vakuum abgedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Ein anderer Teil der Benzoylverbindung wird aus der abfiltrierten Soda durch Auslaugen mit Wasser gewonnen. Ausbeute 0.55 g. Aus Alkohol umkrystallisiert, farblose verfilzte Nadelchen, Schmp. 265—267°; schwer löslich in Alkohol, Acetonitril, leichter löslich in Pyridin; in den übrigen gebräuchlichen Medien

¹⁴⁾ B. 63, 327 [1930].

kaum löslich. Dieselbe Verbindung entstand, als 0.3 g Dimeres mit 0.7 g Benzoesäure-anhydrid auf 160° erhitzt wurden.

$C_{23}H_{22}ON_2$. Ber. C 81.94, H 6.06, N 7.65. Gef. C 81.83, H 6.11, N 7.65.

Einwirkung von verdünnter wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf 7-Methyl-indol.

3 g 7-Methyl-indol wurden in 150 ccm alkoholisch-wäßriger Salzsäure (50% Alkohol enthaltend) gelöst und in einer CO_2 -Atmosphäre bei 30° im Thermostaten 4 Tage geschüttelt. Darauf wurde die klare Lösung in verd. Kalilauge gegossen, wobei sich das Polymerisationsprodukt abschied. Nach vollkommenem Trocknen behandelte man zur Entfernung von unverändertem 7-Methyl-indol mit kaltem Ligroin. Das verbleibende gelbliche Pulver wurde erschöpfend mit heißem Ligroin extrahiert, wobei bis auf eine geringe Menge dunkler Harze alles in Lösung ging. Beim Erkalten der Ligroin-Auszüge schied sich ein gelbliches Pulver ab, das sehr unscharf bei etwa 73° schmolz. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform; schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin.

Da alle Reinigungsversuche negativ verliefen, wurde das Reaktionsprodukt acetyliert, wobei ein einheitliches Acetylderivat erhalten wurde. 0.5 g des aus Ligroin ausgefallenen Produktes wurden in 4 g Acetanhydrid eingetragen, worin es sich mit rotbrauner Farbe löste. Nach 15 Min. behandelte man das Gemisch mit Kaliumcarbonat-Lösung unter Erwärmen. Es schied sich ein braunes Produkt ab, das sich nach dem Erkalten pulverisieren ließ. Ausbeute 0.5 g. In wenig heißem Benzol gelöst, schied sich zunächst ein brauner, nicht einheitlicher Stoff ab, von dem abgegossen wurde. Beim Stehen der Lösung im Kühlschrank krystallisierte nach einigen Stunden die Acetylverbindung völlig ungefärbt aus. Ausbeute 0.35 g. Schmp. 262–263°. Nochmals aus Benzol umkrystallisiert, Schmp. 263°.

4.209 mg Sbst.: 11.640 mg CO_2 , 2.540 mg H_2O . — 3.824 mg Sbst.: 0.291 ccm N (23°, 748 mm). — 0.0076 g Sbst. in 0.152 g Campher: $\Delta = 4.5^\circ$.

$C_{33}H_{33}O_3N_3$. Ber. C 75.11, H 6.72, N 8.49, Mol.-Gew. 495.3.
Gef. „ 75.42, „ 6.75, „ 8.64, „ 443.7.

Polymerisations-Geschwindigkeit von Indol und 7-Methyl-indol.

Um einen Überblick über die relativen Polymerisations-Geschwindigkeiten zu gewinnen, wurden zwei parallele Versuchs-Reihen mit Indol und 7-Methyl-indol unter Verwendung alkoholisch-wäßriger Salzsäure durchgeführt. Je 1.5 g Indol bzw. 7-Methyl-indol wurden in 75 ccm Alkohol gelöst und mit dem gleichen Volumen 0.25-n. HCl versetzt. Das Gemisch wurde in CO_2 -Atmosphäre bei +30° in einer braunen Glasstöpsel-Flasche die vorgesehene Zeit im Thermostaten geschüttelt. Nach Ablauf derselben machte man das Reaktionsgemisch gegenüber Phenol-phthalein mit Kalilauge schwach alkalisch und trieb den nicht polymerisierten Indol-Körper mitsamt dem Alkohol mit Wasserdampf ab¹⁵⁾. Der Destillations-Rückstand wurde in einem Filter-Tiegel gesammelt, getrocknet und gewogen. Das

¹⁵⁾ Die polymeren Indol-Körper sind nicht mit Wasserdampf flüchtig. Wichtig ist, daß während der Wasserdampf-Destillation die Flüssigkeit niemals sauer reagiert, da sonst Spaltung der Polymeren erfolgt.

Ergebnis der beiden Versuchs-Reihen von je 6 Versuchen ist aus Tabelle 2 zu ersehen.

Tabelle 2.

Reaktions-Dauer	Ausbeute an Polymerisat.-Prod. aus	
	Indol	7-Methyl-indol
4 Stdn.	0.36 g	0.17 g
7 „	0.42 g	0.20 g
10 „	0.55 g	0.27 g
16 „	0.83 g	0.43 g
24 „	0.97 g	0.57 g
36 „	1.37 g	0.84 g

Tri-[7-methyl-indol].

5 g (6 Mol.) 7-Methyl-indol, in möglichst wenig Xylol gelöst, wurden bei Eiskühlung unter Feuchtigkeits-Ausschluß in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre allmählich mit einer Lösung von 3.3 g Zinn(IV)-bromid (1 Mol.) in 30 ccm Xylol versetzt¹⁶⁾. Die ockergelb gefärbte Lösung trübte sich bald, und es fiel im Laufe mehrerer Tage die Zinn(IV)-bromid-Verbindung des Polymerisationsproduktes aus. Die ersten Anteile waren blaugrün, die folgende Hauptmenge ockergelb gefärbt. Nach 12 Tagen wurde das Reaktionsgemisch mit wäßrigem Ammoniak und Kalilauge behandelt, wobei aus der SnBr₄-Verbindung das Polymere in Freiheit gesetzt wurde und in das Xylol übergang. Die Xylol-Lösung trennte man von der klaren wäßrigen Schicht ab und unterwarf sie der Wasserdampf-Destillation. Xylol und überschüssiges 7-Methyl-indol gingen als Destillat über, während das Polymerisationsprodukt als hellbrauner Rückstand verblieb. Ausbeute 3.5 g. Zur Reinigung wurde 2-mal aus Alkohol umkristallisiert¹⁷⁾. Schnp. 186–187°; leicht löslich in Acetonitril, löslich in Alkohol, Benzol, Xylol, sehr schwer löslich in Ligroin.

4.820 mg Sbst.: 14.53 mg CO₂, 2.99 mg H₂O. — 3.073 mg Sbst.: 0.288 ccm N (23°, 766 mm). — 0.0243 g Sbst. in 0.2799 g Campher: Δ = 8.9°.

[C₉H₉N]₃. Ber. C 82.39, H 6.92, N 10.69, Mol.-Gew. 393.3.
Gef. „ 82.22, „ 6.94, „ 10.89, „ 390.2.

Bestimmung der aktiven H-Atome (bei +90°)¹⁸⁾. 0.0594 g Sbst.: 10.80 ccm CH₄ abgeles. Vol. (8.0°, 769 mm), 0.80 ccm Blindwert; 9.8 ccm korrr. Gasvol. abzügl. Blindwert. Ber. für 3 aktive H-Atome H 0.76, gef. H 0.74.

Depolymerisation von Tri-[7-methyl-indol]. 0.05 g Sbst., im Vakuum auf etwa 240° erhitzt, lieferten als Destillat 0.03 g reines 7-Methyl-indol.

Acetyl-tri-[7-methyl-indol]: Wie die Acetylverbindung des Dimeren dargestellt; aus Alkohol umkristallisiert, Schnp. 250–251°.

C₂₉H₂₉ON₃. Ber. C 79.95, H 6.72, N 9.66. Gef. C 80.02, H 6.76, N 9.81.

¹⁶⁾ Die Ausbeuten an Trimerem sind am besten, wenn auf 1 Mol. SnBr₄ 6 Mol. des Indol-Körpers angewendet werden.

¹⁷⁾ Infolge harziger Verunreinigungen verläuft beim ersten Mal die Krystallisation sehr langsam.

¹⁸⁾ Diese Bestimmung wurde von Hrn. Dr. Hamann in der bereits früher beschriebenen Weise ausgeführt; s. B. 66, 72 [1933].

Polymerisation des *N*-Methyl-indols.

1) Polymerisation in nicht-wäßrigem Medium: Gewinnung von Tri-*[N*-methyl-indol]. In eine Lösung von 4 g *N*-Methyl-indol in 60 ccm Benzol wurde Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Hierbei färbte sich die Lösung rot unter Abscheidung öligler Tröpfchen, die sich als rotes Harz am Boden des Gefäßes ansetzten. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. goß man die Flüssigkeit vom Bodensatz ab und evakuierte sofort das Gefäß, um das Reaktionsprodukt von anhaftendem Benzol zu befreien. Dabei verfestigte es sich und konnte schließlich als pulverisierbare Masse herausgekratzt werden. Das so erhaltene Hydrochlorid wurde mit etwa 75 ccm wäßrig-alkohol. Kalilauge (50% Alkohol) erwärmt, wobei eine ölige, in der Kälte erstarrende Masse (3.5 g) ungelöst blieb. Beim Eingießen der Lösung in Wasser schieden sich noch 0.4 g des gleichen Produktes ab. Der nicht einheitliche Stoff wurde öfters mit kleinen Mengen Alkohols ausgekocht. Aus der Lösung schieden sich Produkte ab, die bei 150–155° (erster Auszug) und 169–171° (zweiter Auszug) schmolzen. Schmp. des Rückstandes 176°. Beim Behandeln der aus den Lösungen erhaltenen Krystallisate mit heißem Alkohol verblieb der gleiche Rückstand vom Schmp. 176°. Aus den hierbei resultierenden Lösungen fiel ein Produkt aus, das sehr unscharf zwischen 80° und 105° schmolz. Die vereinigten Rückstände, aus Benzol unkrystallisiert, lieferten reines Tri-*[N*-methyl-indol] vom Schmp. 178–179°. Ausbeute 11% des angewandten *N*-Methyl-indols. Auch bei Ausführung der Polymerisation in CO₂-Atmosphäre zur Vermeidung etwaiger Luft-Oxydation erzielten wir keine besseren Resultate.

4.768 mg Sbst.: 14.395 mg CO₂, 2.980 mg H₂O. — 3.272 mg Sbst.: 0.299 ccm N (24°, 762 mm). — 0.0217 g Sbst. in 0.3406 g Campher: $\Delta = 6.68^\circ$.

[C₉H₉N]₃. Ber. C 82.39, H 6.92, N 10.69, Mol.-Gew. 393.3.
Gef. „ 82.34, „ 6.99, „ 10.53, „ 381.5.

2) Polymerisation mit wäßrigem Chlorwasserstoff: Gewinnung von Di-*[N*-methyl-indol]. Zu einer Lösung von 5 g *N*-Methyl-indol in wenig Alkohol wurden bei –10° 100 ccm rauchende, ebenfalls auf –10° gekühlte Salzsäure gegeben. Hierbei fiel ein weißes Hydrochlorid (6.5 g) aus¹⁹⁾, das, mit wäßrig-alkohol. Kaliumhydroxyd behandelt, bei darauf folgendem Fällern mit Wasser 3.5 g Polymerisationsprodukt lieferte. Dieses wurde mit möglichst wenig siedendem Alkohol in Lösung gebracht. Beim Erkalten schied sich die Hauptmenge in Form eines bräunlichen Pulvers (Produkt I) nach kurzer Zeit ab. Aus der hiervon abgetrennten und eingeengten Lösung krystallisierte bei –10° das Dimere in kleinen Wäzchen aus, die an der Oberfläche bräunlich gefärbt waren²⁰⁾. Ausbeute 0.65 g. Beim Auskochen von Produkt I mit wenig Alkohol resultierte eine Lösung, aus der sich noch 0.4 g des Dimeren gewinnen ließen. Aus wenig

¹⁹⁾ Bei zu niedriger HCl-Konzentration unterbleibt die Abscheidung des Hydrochlorids. In diesem Falle sättigt man das Reaktionsgemisch unter guter Kühlung mit HCl-Gas.

²⁰⁾ Unter Umständen wird statt der Wäzchen wieder das bräunliche Pulver erhalten. Es muß dann nochmals filtriert und die Lösung weiter eingeengt und zur Krystallisation gestellt werden.

heißem Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 133—135⁰. Leicht löslich in Benzol und Acetonitril, schwerer in Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin.

4.757 mg Sbst.: 14.380 mg CO₂, 2.93 mg H₂O. — 3.076 mg Sbst.: 0.283 ccm N (24⁰, 762 mm). — 0.0294 g Sbst. in 0.3125 g Campher: Δ = 14.5⁰.

[C₉H₉N]₂. Ber. C 82.39, H 6.92, N 10.69, Mol.-Gew. 262.2.

Gef. „ 82.44, H 6.89, „ 10.60, „ 259.5.

Gewinnung von Tri-[N-methyl-indol]: Die bei der Gewinnung des Dimeren erhaltenen braunen Rückstände wurden mit viel Alkohol in ganz gelinder Wärme behandelt, bis sich die Farbe des Ungelösten aufhellte. Hierbei löste sich die Hauptmenge auf. Der verbleibende hellgefärbte Rückstand ließ sich aus wenig heißem Alkohol umkrystallisieren. Auf diese Weise resultierten 0.35 g des Trimeren in Form kleiner Kryställchen. Schmp. 175—176⁰; aus Benzol umgelöst, Schmp. 177—178⁰. Dieser Stoff ist mit dem in nichtwäßrigem Medium erhaltenen Tri-[N-methyl-indol] identisch.

[C₉H₉N]₃. Ber. C 82.39, H 6.92, N 10.69, Mol.-Gew. 393.3.

Gef. „ 82.31, „ 6.99, „ 10.55, „ 375.2.

156. Kurt Hess und Otto Littmann: Zur Kenntnis der Anhydrid-Bildung bei der 2.3.6-Trimethyl-glucose.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 25. März 1933.)

Im Rahmen der Untersuchungen über die Konstitution der Cellulose sind bekanntlich die Eigenschaften des Anhydrides der 2.3.6-Trimethyl-glucose von besonderem Interesse. Das Anhydrid wurde zuerst von Hess und Micheel¹⁾ aus 2.3.6-Trimethyl-glucose über die 2.3.6-Trimethyl-1-chlor-4-acetyl-glucose (1.5) im Verlauf einer der Hofmannschen Amin-Spaltung nachgebildeten Reaktion erhalten. Wir verdanken K. Freudenberg²⁾ den Nachweis, daß das entstandene Reaktionsprodukt neben dem gesuchten Anhydrid noch eine ungesättigte Verbindung gleicher Zusammensetzung enthält, für die eine freie OH-Gruppe nachgewiesen werden konnte. Die beiden Substanzen lassen sich nur außerordentlich schwer voneinander trennen³⁾, so daß es bisher nicht möglich war, auf diesem Wege die physikalischen Eigenschaften des vollkommen reinen Anhydrides kennenzulernen.

Über günstigere Ergebnisse berichten K. Freudenberg und E. Braun²⁾, nach deren Angaben das gesuchte Anhydrid aus 1-Chlor-2.3.6-trimethyl-glucose durch Einwirkung von Natriumpulver auf die ätherische Lösung in einheitlichem Zustande gewonnen werden kann. Der Chlor-zucker wird dabei durch Spaltung von Trimethyl-cellulose mit ätherischer Salzsäure erhalten.

Im Verlauf einer Untersuchung über das Molekulargewicht von methylierten Abbauprodukten aus Cellulose⁴⁾ war es erwünscht, auch das Verhalten des von Begleitstoffen irgendwelcher Art freien 2.3.6-Trimethyl-glucose-

¹⁾ F. Micheel u. K. Hess, B. **60**, 1898 [1927].

²⁾ K. Freudenberg u. E. Braun, A. **460**, 288 [1928].

³⁾ K. Hess u. F. Micheel, A. **466**, 104 [1928].

⁴⁾ K. Hess u. M. Ulmann, A. **498**, 77 [1932]; B. **66**, 68 [1933].