

### 89. K. Keller: Über polymere Indole.

[Mitteilung aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Ges. f. Teerverwertung  
m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 11. Februar 1913.)

Bei der Gewinnung des Indols aus den Schwerölen des Steinkohlenteers<sup>1)</sup> wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, daß die Destillation größerer Mengen nahezu reinen Indols insofern mit kleinen Verlusten verknüpft war, als ein geringer Anteil in Form eines hochsiedenden Rückstandes in dem Destillationsgefäß verblieb. Dies war um so auffallender, als die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials die Anwesenheit hochsiedender Fraktionen von vornherein ausschloß, so daß es sich hier nur um eine Neubildung im Verlauf der Operationen handeln konnte. Obwohl die Menge des Hochsiedenden kaum mehr als Bruchteile eines Prozentes der gesamten Indolmenge ausmachte, gelang es doch durch Ansammlung der Rückstände mehrerer Destillationen genügend Material zu erhalten, um dieses einer eingehenden Untersuchung unterwerfen zu können, welche ich auf Veranlassung von Hrn. Dr. Weißgerber angestellt habe. Es ergab sich, daß es sich in diesem Falle nicht um einen dem Indol beigemischten Fremdkörper handelt, sondern daß der erwähnte Destillationsrückstand in der Hauptsache aus einem Polymeren des Indols und zwar aus Triindol besteht.

Man gewinnt dieses Polymerisationsprodukt aus dem Rückstand durch Behandlung mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Alkohol oder Benzol, in welchem das noch beigemengte Indol spielend leicht löslich ist, während das Triindol daraus in wenig ausgeprägten, weißen Krystallen vom Schmp. 167° erhalten wird.

Die Auffindung dieses Polymeren legte nahe, das Triindol künstlich herzustellen. Wider Erwarten ließ sich aus dem durch Einwirken von verdünnter Salzsäure auf Indol leicht erhältlichen Harz<sup>2)</sup>, in dem nach Analogie zum Pyrrol<sup>3)</sup> ein Triindol zu vermuten war, keine charakterisierte Verbindung gewinnen. Auch die Anwendung verschiedenartigster Kondensationsmittel, wie verdünnte und konzentrierte Mineralsäuren, Essigsäure, Alkalien, alkoholischen Alkalien, sowie Erhitzen im Rohr, führten nicht zum Ziel.

Schließlich wurde in der Phosphorsäure, die schon mit gutem Erfolg bei der Polymerisation des Indens zum Diinden<sup>4)</sup> benutzt

<sup>1)</sup> D. R.-P. 223304: C. 1910, II, 349; B. 43, 3524 [1910].

<sup>2)</sup> B. 22, 1977 [1889]; 32, 2615 [1899].

<sup>3)</sup> B. 21, 1478, 3429 [1888]; 20, 857 [1887]; 27, 476 [1894]; D. R.-P. 125489; C. 1901, II, 1135.

<sup>4)</sup> B. 44, 1440 [1911].

worden war, ein geeignetes Polymerisationsmittel zur Darstellung des Triindols gefunden. Hier führte die Behandlung des Indols mit einer ziemlich konzentrierten wäßrigen Phosphorsäurelösung in der Wärme zum trimolekularen Körper.

Das Triindol zeigt ein in mancher Hinsicht interessantes Verhalten. Bei der Destillation im Vakuum zerfällt es quantitativ in Indol. Mit Essigsäureanhydrid bildet es unter Selbsterwärmung Monoacetyl-triindol; dieselbe Verbindung entsteht auch beim Acetylieren des Triindols nach Schotten-Baumann. Auch die etwas schwieriger zu gewinnende Benzoylverbindung muß als Monobenzoyl-triindol angesprochen werden. Es gelang nicht, unter Anwendung der üblichen Acetylierungsmethoden, allerdings ohne Benutzung des Bombenrohres, Derivate des Triindols mit mehr als einem Säureradikal herzustellen.

Das Benzoyl-triindol erleidet beim Erhitzen im Vakuum einen merkwürdigen Zerfall in Indol und Benzoyl-diindol. Auffällig ist das Verhalten der neuen Acyl-indole gegen Verseifungsmittel; sie lassen sich weder durch saure noch alkalische Mittel spalten. Obgleich eine derartige Beständigkeit von *N*-Acylderivaten nur sehr selten beobachtet wurde<sup>1)</sup>, so dürften die polymeren Acylindole doch als *N*-Acyle aufzufassen sein, wofür vor allem ihre im Gegensatz zu den *C*-Acylderivaten des Indols<sup>2)</sup> und Pyrrols<sup>3)</sup> leichte Bildungsweise spricht. Demgegenüber entstehen die genauer untersuchten *C*-Acetyl-indole und Pyrrole mit ketonartigem Charakter nur bei höherer Temperatur aus dem Säureanhydrid und den betreffenden Basen.

Um die immerhin auffallend große Widerstandsfähigkeit der Acylverbindungen der polymeren Indole gegen Verseifungsmittel zu erklären, wäre vielleicht auch mit der Annahme zu rechnen, daß, ähnlich wie das bei dem Pyrrol<sup>4)</sup> (und Indol) beobachtet ist, schon bei mäßigem Erhitzen eine Umlagerung der *N*-Acyle in *C*-Acyle erfolgt sei. Allein man würde hierdurch zu sehr gezwungenen Formelbildern für die polymeren Verbindungen gelangen; wofür von vornherein nichts spricht. Unter Zugrundelegung der für die polymeren Verbindungen von Cyclopentadien<sup>5)</sup> (I), Inden<sup>6)</sup> (II) und Pyrrol<sup>7)</sup> (III) angenommenen Formeln:

<sup>1)</sup> H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen [1909], 759

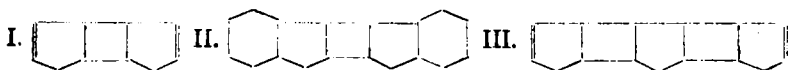
<sup>2)</sup> B. 12, 1314 [1879]; 22, 662, 1976 [1889].

<sup>3)</sup> B. 16, 2348 [1883]; 18, 881, 1828 [1885].

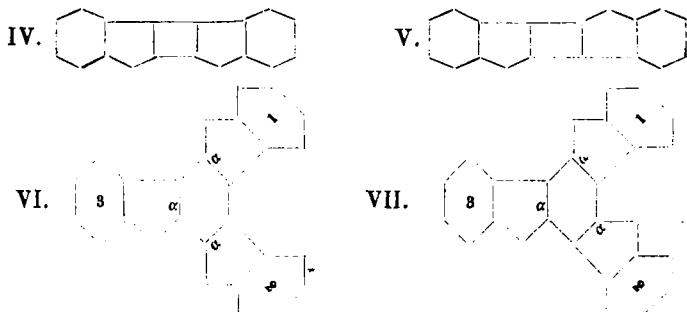
<sup>4)</sup> B. 18, 1828 [1885]; 37, 4239 [1905].

<sup>5)</sup> B. 29, 558 [1896]. <sup>6)</sup> B. 44, 1439 [1911].

<sup>7)</sup> B. 27, 479 [1894]; 21, 3429 [1888].



kämen für das Diindol (IV, V) und Triindol (VI, VII) die Formeln in Frage:

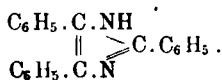


Von diesen Formeln würde VI manche Eigentümlichkeiten erklären. Unter der Voraussetzung, daß die Acylgruppen am N-Atom des Moleküls 1 gebunden sind und daß wie beim Pyrrol<sup>1)</sup> die  $\alpha$ -Stellung den Angriffspunkt für Reaktionen bietet, z. B. Zerfall des Benzoyl-triindols in Indol und Benzoyl-diindol, könnte Molekül 3 leichter als eines der anderen Moleküle abgespalten werden, da es in  $\alpha$ -Stellung der benachbarten Moleküle gebunden ist. Dem entstehenden Benzoyl-diindol bzw. Diindol käme dann Formelbild IV zu, wie es auch für Dicyclopentadien und Diinden in Erwägung gezogen wurde.

Noch zwingender spricht für Formel VI die Tatsache, daß auf gewöhnlichem Wege nur eine Acylgruppe in das Molekül einzuführen ist. Dies erfordert geradezu den unsymmetrischen Bau des letzteren, da nicht einzusehen ist, warum von den völlig gleichwertigen NH-Gruppen der Formel VII nur eine einzige der Acylierung zugänglich sein soll.

Auch die schwierige Spaltung läßt sich kaum anders als sterisch erklären.

Fälle von nicht acylierbaren primären und sekundären Amingruppen sind nicht selten bekannt geworden<sup>2)</sup>. Zu ihrer Erklärung wurde sterische Hinderung unter dem Einfluß benachbarter Carbonyl- oder Nitrogruppen<sup>3)</sup> angenommen. Aber auch das negativierende Phenyl kann die Acetylierbarkeit herabsetzen oder völlig aufheben, wie z. B. im Triphenyl-glyoxalin<sup>4)</sup>:



Die leichte Bildung des Benzoyl-triindols aus Benzoylchlorid und Triindol in Benzollösung bei Gegenwart von Soda gab Anlaß, zu versuchen, durch Benzoylieren des Indols auf die gleiche Weise zu dem

<sup>1)</sup> B. 37, 4253 [1905].

<sup>2)</sup> H. Meyer, a. a. O. — B. 32, 1251 [1899]; 40, 4805 [1907].

<sup>3)</sup> H. Meyer, a. a. O. — B. 35, 3473 [1902].

<sup>4)</sup> H. Meyer, a. a. O. — B. 40, 4800 [1907].

in mancher Hinsicht interessanten, auf anderem Wege erhaltenen *N*-Benzoyl-indol (Indol-benzoat)<sup>1)</sup> zu gelangen. Als das Reaktionsgemisch am Rückflußkühler mit Quecksilberverschluß erhitzt wurde, um eine bei der Darstellung des Indol-benzoats und Acetyl-pyrrols stets beobachtete Rotfärbung, die der Einwirkung der Luft zugeschrieben werden konnte, zu vermeiden, entstand unter schwacher, vorübergehender Rotfärbung das schon beschriebene Monobenzoyl-triindol in einer Menge bis 70 % vom angewandten Indol. Die Vermutung lag nahe, daß die freiwerdende Salzsäure, die durch das Quecksilber am Entweichen verhindert war, polymerisierend wirke. Bei einer Wiederholung des Versuchs ohne Luftabschluß konnten tatsächlich nur 10 % vom angewandten Indol als Benzoyl-triindol gewonnen werden. Wurde endlich durch das kochende Reaktionsgemisch ein langsamer Salzsäurestrom geleitet, so stieg die Ausbeute an Benzoyl-triindol bis 90 % vom Gewicht des Indols.

Diese Beobachtung führte dazu, die Einwirkung der Salzsäure auf das Indol in Benzollösung zu untersuchen. Beim Pyrrol<sup>2)</sup> entsteht unter ähnlichen Verhältnissen das salzsaure Salz  $(C_4H_5N)_3 \cdot HCl$ , aus dem die freie Base  $(C_4H_5N)_3$  isoliert wurde. Infolge der leichten Bildung des Benzoyl-triindols unter der Einwirkung der Salzsäure auf das Gemisch von Indol und Benzoylchlorid und der Analogie des Indols mit dem Pyrrol durfte man erwarten, auf diese Weise zum Triindol zu gelangen. Das erhaltene salzsaure Salz des Indols hatte jedoch die Zusammensetzung  $(C_8H_7N)_3 \cdot HCl$ . In dieser Hinsicht gleicht das Indol dem Diisopropylpyrrol<sup>3)</sup>, das ein salzsaures Salz der Formel  $(C_7H_{11}N)_3 \cdot HCl$  bildet. Die dem Salze zugrunde liegende Base, welche vermutlich das freie Diindol darstellt, ließ sich indessen nicht aus diesem Hydrochlorid in reinem Zustande darstellen. Da eine Fortsetzung der Versuche nicht beabsichtigt ist, überlasse ich die Weiterbearbeitung des Gebietes gerne den Fachgenossen.

### Experimentelles.

#### Triindol, $(C_8H_7N)_3$ .

I. Das bei der Gewinnung des Indols aus Steinkohlenteer aufgefundene Triindol bildete, aus Benzol umkrystallisiert, in rohem Zustand lockere, braune Krystallkrusten, die unter Abgabe von Krystallbenzol auf dem Wasserbade schmolzen und dann zu einem spröden Harz erstarrten. Dieses Harz wurde nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol als weißes Pulver erhalten, das wechselnde

<sup>1)</sup> B. 43, 3523 [1910].

<sup>2)</sup> B. 21, 1478, 3429 [1888]; 27, 476 [1894].

<sup>3)</sup> B. 21, 3429 [1888].

Mengen, bis zu 6%, Krystallbenzol enthält. Durch Schmelzen dieses Pulvers auf dem Wasserbade und nachfolgendes Umkrystallisieren aus Alkohol konnten rein weiße, zu derben Krusten vereinigte Kryställchen vom Schmp. 167° gewonnen werden.

0.1276 g Sbst.: 0.3842 g CO<sub>2</sub>, 0.0706 g H<sub>2</sub>O. — 0.2209 g Sbst.: 18.65 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.4926 g Sbst.: 41.20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N)x. Ber. C 82.0, H 6.0, N 12.0.

Gef. » 82.1, » 6.2, » 11.8, 11.7.

Molekulargewicht: 0.3282 g Sbst.: 28.93 g Eisessig, Depression 0.120°. — 0.5275 g Sbst.: 28.93 g Eisessig, Depression 0.200°.

(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>3</sub>. Mol.-Gew. Ber. 351. Gef. 369, 355.

Triindol ist löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäther, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und nicht löslich in Benzin, schmilzt unzersetzt, zerfällt jedoch beim Erhitzen auf 240° quantitativ in Indol.

II. Polymerisation des Indols durch Phosphorsäure. 15 g Indol wurden mit 15 g glasiger Phosphorsäure in 45 ccm Wasser 8–10 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die schwach braun gefärbte Krystallmasse mit Wasser gewaschen und zur Entfernung von viel unverändertem Indol einigemal mit Benzin ausgekocht. Das zurückbleibende, dicke, braune Öl (5 g) wurde hierauf in etwa der 10-fachen Menge kaltem, 95-proz. Alkohol gelöst, worauf sich nach 1–2-tägigem Stehen 2–3 g Triindol ausschieden. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol zeigte dieses den Schmp. 167°. Es erwies sich in allem identisch mit dem zuerst beobachteten Produkt.

#### Monocetyl-triindol.

1. 1 g Triindol wurde mit 3 g Essigsäureanhydrid übergossen. Das Gemisch erwärmte sich sofort und wurde durch gelindes Erwärmen über der Flamme klar gelöst. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert (0.9 g). Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurden rein weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 202° erhalten.

0.3026 g Sbst.: 23.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1924 g Sbst.: 14.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub> (393). Ber. N 10.7. Gef. N 10.9, 10.8.

0.4978 g Sbst.: 34.85 g Eisessig, Depression 0.143°.

C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>. Mol.-Gew. Ber. 393. Gef. 391.

Acetyltriindol ist leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, nicht löslich in Benzin und Benzin. Versuche, die Acetylverbindung zu verseifen durch Kochen mit Sodalösung, Natronlauge, 10-proz. Salzsäure, alkoholischem Kali und Natron waren ohne Erfolg.

2. 1 g Triindol wurde nach Schotten-Baumann mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Die erhaltene Acetylverbindung vom Schmp. 202° war mit der oben erhaltenen identisch.

### Monobenzoyl-triindol.

I. Beim Versuch, das Triindol nach Schotten-Baumann zu benzoylieren, verharzte die Substanz.

II. 1.5 g Triindol wurden in 60 ccm Benzol gelöst, mit 5 g calcinierter Soda und 3.0 g Benzoylchlorid 1 Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde heiß abgesaugt; im Filtrat schieden sich feine, weiße Kryställchen (0.5 g) vom Schmp. 204° aus. Die Soda wurde nach dem Trocknen mit viel kaltem Wasser zerrieben; von dem hierbei ungelösten weißen Krystallpulver (0.8 g) wurde abgesaugt. Die Krystalle schmolzen bei 203°, sie besaßen, ebenso wie die aus der Benzollösung ausgeschiedenen Krystalle, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 207°.

0.2722 g Sbst.: 18.35 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{ON}_3$  (455). Ber. N 9.2, Gef. N 9.4.

III. Am einfachsten läßt sich das Benzoyl-triindol erhalten durch benzoylieren des Indols: 5 g Indol wurden in 50 ccm Benzol gelöst und mit 10 g calcinierter Soda und 5.5 g Benzoylchlorid unter Durchleiten eines ganz schwachen Salzsäurestroms am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, das Nutschgut nach dem Trocknen mit warmem Wasser behandelt und das hierbei ungelöst gebliebene Krystallpulver getrennt. Das rohe Benzoyl-triindol (4.5 g) schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 207°.

0.1792 g Sbst.: 0.5365 g  $\text{CO}_2$ , 0.0930 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2900 g Sbst.: 19.11 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.2480 g Sbst.: 16.26 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{ON}_3$  (455). Ber. C 81.8, H 5.5, N 9.2.

Gef. » 81.6, » 5.8, » 9.2, 9.2.

Benzoyl-triindol ist leicht löslich in Essigäther, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Benzin und Äther.

### Monobenzoyl-diindol.

5.0 g Benzoyl-triindol wurden im Vakuum erhitzt. Bei 140—145° destillierte fast rein weißes Indol (1.35 g) über, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzin scharf bei 52° schmolz. Sobald das Destillat gelb zu werden begann und das Thermometer stieg, wurde die Destillation beendet. Rückstand 3.65 g.

Der braune glasige Rückstand wurde durch wiederholtes Aufkochen mit Alkohol gelöst. Das aus dieser Lösung sich ausscheidende Krystallpulver (2 g) löste sich nur schwer wieder in kochendem Alkohol; es krystallisierte schließlich in kleinen, flachen Nadelchen vom Schmp. 198°.

Die theoretischen Ausbeuten bei dem Zerfall des Benzoyl-triindols im Indol und Benzoyl-diindol wären: Destillat 1.3 g. Rückstand 3.7 g.

0.1586 g Sbst.: 0.4740 g  $\text{CO}_2$ , 0.0768 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1986 g Sbst.: 11.96 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.2604 g Sbst.: 15.67 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ON}_2$  (338). Ber. C 81.7, H 5.3, N 8.3.

Gef. » 81.5, » 5.4, » 8.4, 8.4.

Benzoyl-diindol ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigäther, sehr schwer in Benzol, nicht löslich in Benzin und Äther.

Das Benzoyl-diindol ließ sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht acetylieren. Die Benzoylgruppe konnte weder durch Kochen mit verdünnten Säuren noch mit Alkalien abgespalten werden. Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure fand ein weitergehender, nicht näher untersuchter Zerfall statt.

Salzsaures Salz des Indols,  $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_2\text{HCl}$ .

In eine Lösung von 10 g Indol in 200 ccm Benzol wurde unter Luftabschluß Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Das salzsaure Salz schied sich als dicke, weiße, mitunter schwach rosarot gefärbte, breiige Masse ab, die abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Natronkalk und Paraffin getrocknet wurde.

Das getrocknete, rein weiße Pulver ist an der Luft sehr beständig.

Die Bestimmung des Salzsäuregehaltes wurde in der Weise ausgeführt, daß eine bestimmte Menge der Substanz mit reiner Sodaauslösung einige Zeit gekocht wurde. Nach dem Erkalten wurde von dem erstarrten Harz abfiltriert und das Chlor-Ion entweder im gesamten Filtrat gewichtsanalytisch oder in einem Teil desselben durch Maßanalyse bestimmt.

0.3104 g Sbst.: 0.1598 g  $\text{AgCl}$ . — 0.5086 g Sbst.: 19.2 ccm  $n_{10}\text{-AgNO}_3$ . — Die gleiche Substanz nach 2 Tagen: 0.6436 g: 22.9 ccm  $n_{10}\text{-AgNO}_3$ . — Neue Sbst.: 0.5088 g: 18.0 ccm  $n_{10}\text{-AgNO}_3$ . — Die gleiche Substanz nach 2 Tagen: 0.2274 g: 8.0 ccm  $n_{10}\text{-AgNO}_3$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$  (270.5). Ber. HCl 13.1. Gef. HCl 13.1, 13.8, 12.9, 12.9, 12.8.

Das salzsaure Salz löste sich leicht in Alkohol; die Lösung reagierte sauer und gab mit Wasser keine Fällung.

Wurden kleine Mengen des Salzes mit Sodaauslösung zersetzt, so erstarrte das entstandene Öl in der Kälte zu einem spröden gelben Harz, größere Mengen blieben zumeist zähflüssig. Die Harze oder Öle waren nach dem Auskochen mit Benzin sehr leicht löslich in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung konnte durch Wasser eine

weiße, flockige Fällung erhalten werden, die sich leicht in Methylalkohol, Essigsäure und Benzol löste. Aus der Lösung in Benzol fällte Benzin eine weiße, wachsartige Masse, die allmählich zu einem Pulver zerfiel. Das Pulver wurde beim Reiben stark elektrisch und schmolz unscharf bei 75–85°. (Abgabe von Krystallbenzol?) Dasselbe Pulver wurde erhalten, wenn das beim Behandeln des salzsauren Salzes mit Sodalösung entstehende Harz direkt in Benzol gelöst und mit Benzin gefällt wurde. Das so gereinigte Produkt zerfiel bei stärkerem Erhitzen unter Braunfärbung in Indol.

Aus dem beim Erhitzen des weißen Pulvers im Wasserbad entstehenden Harz konnte durch Umlösen aus Alkohol das dem salzsauren Salz vermutlich zugrundeliegende Diindol nicht erhalten werden.

#### 90. C. Harries: Über die Hydrohalogenide der künstlichen und natürlichen Kautschukarten und die daraus regenerierbaren kautschukähnlichen Stoffe.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Februar 1913.)

Bisher ist dies, wie ich zeigen werde, für die Bearbeitung sehr dankbare Gebiet recht wenig untersucht worden. Es ist nur bekannt, daß der natürliche Kautschuk in einer benzolischen Lösung mit feuchtem Chlorwasserstoff behandelt, in eine zunächst weiße, zähe, später bröcklig werdende Masse übergeht, die nach den Angaben von C. O. Weber<sup>1)</sup> bei der Analyse die Formel  $C_{10}H_{18}Cl_2$  aufweist und beim Erhitzen mit organischen Basen unter Salzsäureabspaltung in Lösung geht. Weber zeigt dann noch, daß sich beim Erhitzen des Körpers allein viel Chlorwasserstoff entwickelt, aber kein halogenfreies Produkt gewinnen läßt. Als merkwürdige Erscheinung wird hervorgehoben, daß der Kautschuk in analoger Weise mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff behandelt, keine Additionsprodukte liefert.

Schon vor einer Reihe von Jahren fand ich mit meinem damaligen Assistenten Dr. Heinrich Neresheimer, daß zwar die erste Angabe von Weber richtig<sup>1)</sup> ist, die letzte sich aber nicht bestätigen ließ. Der natürliche Kautschuk bildet wie  $C_{10}H_{18}Cl_2$  auch entsprechend  $C_{10}H_{18}Br_2$  und  $C_{10}H_{18}J_2$ . Ganz analog verhalten sich die Guttapercha und auch die künstlichen Kautschukarten, wie normaler

<sup>1)</sup> B. 33, 779 [1900].