

Dieses Präparat wurde nochmals 10 Min. mit Phenyl-hydrazin auf 130° erhitzt und wieder, wie eben beschrieben, abgeschieden. Der Stickstoff-Gehalt war kaum geändert.

20.255 mg Sbst.: 0.420 ccm N (20°, 750 mm). — Gef. N 2.38.

Als dieses Präparat mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid bei 130° acetyliert wurde, sank der Stickstoff-Gehalt auf 1.25. Das völlig acetylierte Präparat war wiederum deutlich hellgelb. Offenbar ist der Stickstoff in Form des Phenyl-Hydrazin-Restes an das Molekül des Kohlenhydrats gebunden.

Acetyl-cellulosen geben bei gleicher Behandlung faserige Massen oder Fäden (N 0.3—0.6%), die sich in Phenyl-hydrazin zu einem viscosen Öl lösen.

Acetolyse der Cellulose nach Hess und Friese.

Die aus 120 g Watte nach diesem Verfahren erhaltenen acetylierten Kohlenhydrate wurden 2 Tage mit absol. Methylalkohol im Soxhlet-Apparat ausgezogen und wogen dann 122 g. Sie wurden nochmals 3 Tage extrahiert und lieferten hiernach beim Auflösen in Essigester und allmählichen Fällen mit Äther 4 Fraktionen, von denen schon weiter oben die Rede war. Sie wurden dort durch ihre Jodzahlen als höhere Polysaccharide gekennzeichnet^{16a)} Das Verfahren von Hess und Friese ist also ein bequemer Weg, um rasch höhere Polysaccharide der Glucose in großen Mengen zu gewinnen.

Wir haben die vier, eben erwähnten Fraktionen auch kryoskopisch in Eisessig-Lösung untersucht, verzichteten aber darauf, die gefundenen Werte, die immer zu niedrig ausfielen, mitzuteilen. Wiederholt¹⁷⁾ haben wir den Verdacht ausgesprochen, daß die kryoskopischen Bestimmungen der Molekulargröße acetylierter höherer Kohlenhydrate durch prinzipielle Störungen unbekannter Art gefälscht werden, und haben darum nach anderen Methoden zur Beurteilung der Molekulargröße gesucht. In dieser Richtung glauben wir durch das vorstehend mitgeteilte Verfahren, das auch auf andere höhere Aldo-Kohlenhydrate anwendbar sein dürfte, einen Schritt vorwärts getan zu haben.

38. O. Schmitz-Dumont und B. Nicolojannis: Über die Polymerisation des Indols. I.: Die Darstellung des Diindols.

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

(Eingegangen am 9. Dezember 1929.)

Indol besitzt keine Neigung zur spontanen Polymerisation. Diese erfolgt, wie bereits lange bekannt ist, durch die Einwirkung von Säuren. Als wohl definiertes Polymerisationsprodukt konnte auf diese Weise Triindol von verschiedenen Forschern isoliert werden. Keller¹⁾ erzielte die Polymerisation zu Triindol mittels Phosphorsäure, während Scholtz²⁾ zeigte, daß sie durch die Einwirkung von alkohol. Chlorwasserstoff erfolgt, wobei das Hydrochlorid des Triindols von der Formel (I) (C₈H₇N)₃, HCl resultiert, aus dem durch Alkalien Triindol in Freiheit gesetzt werden kann.

^{16a)} Bromwasserstoff-Eisessig spaltet zu Acetyl-sacchariden A und tieferen Abbauprodukten auf.

¹⁷⁾ M. Bergmann und E. Knehe, A. 452, 144 [1927]; dieselben und E. von Lippmann, A. 458, 93 [1927].

¹⁾ B. 46, 726 [1913].

²⁾ B. 46, 1084 [1903].

Wird mit wasser-freiem Chlorwasserstoff in benzolischer Lösung gearbeitet, so entsteht, wie Keller¹⁾ fand, ein Hydrochlorid von der Formel (II) $(C_8H_7N)_2 \cdot HCl$. Diese Zusammensetzung würde dem Salz eines dimolekularen Indols entsprechen. Oddo³⁾ erhielt Diindol-Hydrochlorid auch durch Einwirkung von wäßrigem Chlorwasserstoff auf Indol.

Nach M. Scholtz²⁾ resultiert das Hydrobromid des Diindols, wenn eine alkohol. Lösung des Indols mit 25-proz. Bromwasserstoffsäure zur Reaktion gebracht wird, während alkohol. Chlorwasserstoffsäure merkwürdigerweise die Bildung von Triindol-Hydrochlorid bewirkt.

Es gelang nun in keinem Fall, das noch unbekannte Diindol aus seinen Salzen in reinem Zustand zu isolieren. Oddo⁴⁾ macht sogar die Angabe, daß durch Einwirkung von wäßrigen oder alkohol. Alkalien auf Diindol-Hydrochlorid Triindol statt Diindol erhalten wird. Um diesen Widerspruch zu beseitigen, spricht er die Vermutung aus, daß wohl zunächst Diindol in Freiheit gesetzt, jedoch infolge der Gegenwart des Alkalis sogleich zu Triindol weiter polymerisiert wird. Diese Annahme ist sehr unwahrscheinlich; wäre doch bei einer weiteren Polymerisation des Diindols Tetraindol, aber nicht Triindol zu erwarten⁵⁾. Außerdem muß die angeblich polymerisierende Wirkung des Alkalis in diesem Falle angezweifelt werden.

Im Hinblick auf das Interesse, das in neuerer Zeit Polymerisations-Vorgängen entgegengebracht wird, erschien es uns wünschenswert, die Polymerisation des Indols eingehend zu untersuchen. Die nächstliegende Aufgabe mußte in der Darstellung von Diindol bestehen, worüber wir im folgenden berichten.

Den Angaben von Keller entsprechend, konnten wir das mutmaßliche Hydrochlorid des Diindols durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Indol in absolut-benzolischer Lösung gewinnen. Das Hydrochlorid, dessen Analyse genau auf Diindol-Hydrochlorid stimmte, behandelten wir in der Kälte mit wäßrigem Ammoniak und erhielten so eine weiße, anscheinend amorphe Masse, die nach dem Trocknen bereits bei 35° erweichte, überraschenderweise bei etwa 60° wieder vollkommen erhärtete, um bei 80° erneut zu erweichen und bei 100° durchzuschmelzen⁶⁾. Wird die Zersetzung des Hydrochlorids in der Hitze vorgenommen, so tritt diese Erscheinung nicht auf; das Reaktionsprodukt schmilzt vielmehr unscharf bei etwa 102°. Durch Umlösen aus Ligroin konnte ein mikro-krystallines Pulver erhalten werden, das nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 70° einen Schmp. von 108° besaß. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ergaben einwandfrei,

¹⁾ C. 1918, I 2037; Gazz. chim. Ital. 48, 343 [1924].

²⁾ Gazz. chim. Ital. 48, 343 [1924].

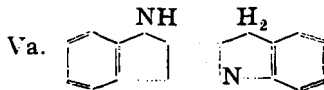
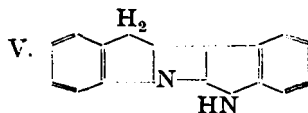
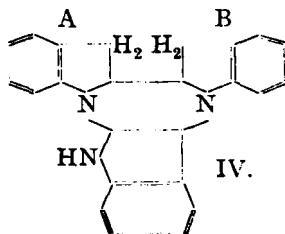
³⁾ Man könnte evtl. eine sofortige Disproportionierung des in Freiheit gesetzten Diindols in Erwägung ziehen, wobei aus drei Molekülen Diindol zwei Moleküle Triindol entstehen würden.

⁴⁾ Ähnliche Verhältnisse finden sich auch beim Triindol wieder. Sowohl das aus seinen Salzen durch Alkali in der Kälte abgeschiedene, als auch das aus seiner benzolischen Lösung mit Ligroin gefällte Triindol erweicht gegen 70°, um bei höherem Erhitzen wieder zu erhärten. Vielleicht handelt es sich hierbei um eine Umwandlung der amorphen Base in die krystalline Modifikation. Das gefällte, amorphe Triindol ist zum Unterschied von der krystallinen Form bedeutend leichter löslich in Benzol, aus dessen nicht zu verdünnter Lösung es aber bald in krystallisiertem Zustand wieder herauskommt.

daß wir es tatsächlich mit Diindol zu tun hatten. Es tritt also bei der Zersetzung von Diindol-Hydrochlorid durch wäßriges Alkali keine Umwandlung des Diindols zu Triindol ein, wie es nach Oddo der Fall sein soll. Auch aus den Salzen des Diindols, die durch Einwirkung wäßriger Halogenwasserstoffe bestimmter Konzentration auf Indol entstehen, konnten wir niemals Triindol gewinnen, auf welche Weise wir auch die Alkali-Spaltung der Salze vornahmen.

Diindol wird durch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr gut als dimolekulares Indol charakterisiert. Sein Schmelzpunkt liegt fast genau in der Mitte zwischen dem des Indols und dem des Triindols. Auch Staudinger⁷⁾ fand, daß die Schmelzpunkte polymerer Verbindungen ein und derselben Polymerisationsreihe mit dem Polymerisationsgrad linear ansteigen. In bezug auf die Löslichkeiten steht Diindol ebenfalls zwischen Indol und Triindol; es ist in allen Medien schwerer löslich als Indol, jedoch bedeutend leichter löslich als Triindol. Gleich dem Triindol verhält es sich wie eine einsäurige Base trotz der beiden N-Atome, die wahrscheinlich in Form eines sekundären und eines tertiären N-Atomes vorhanden sind, wie auch nach Tschelinzew⁸⁾ die N-Atome des Triindols in dem gleichen Sinne verschiedenartig sind. Dementsprechend wurde mit Zinn(IV)-bromid eine Additionsverbindung erhalten (III): $\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_2$, in der Diindol nur eine Koordinationsstelle einnimmt⁹⁾. Pikrinsäure und Diindol verbinden sich im Molekularverhältnis 1:1. Aus Benzol krystallisiert das Pikrat mit $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol und besitzt eine intensiv gelbe Farbe zum Unterschied vom Triindol-Pikrat, das orangerot gefärbt ist¹⁰⁾. Hierdurch können Diindol und Triindol sehr bequem auch nebeneinander erkannt werden.

Bei der Aufstellung einer Konstitutionsformel für Diindol ist zunächst zu berücksichtigen, daß es beim höheren Erhitzen im Vakuum quantitativ zu Indol aufgespalten wird. Demnach ist Diindol ein echtes Polymerisationsprodukt des Indols, dessen Bildung ohne wesentliche Veränderung des Indol-Ringes erfolgt. In Anbetracht der Ungleichartigkeit der beiden N-Atome können wir in Anlehnung an die für Triindol aufgestellte Formel (IV), die wir zum Vergleich wiedergeben, die beiden Formeln (V) und (Va) als gleich wahrscheinlich zur Diskussion stellen. Beide Formelbilder lassen sich vom



Triindol durch Abspaltung eines Indol-Ringes ableiten. Wird der Indol-Ring „B“ entfernt, so entsteht (V), wird Indol Ring „A“ herausgelöst, so kommt Va zustande.

⁷⁾ A. 447, 102 [1926].

⁸⁾ C. 1916, I 1247.

⁹⁾ vergl. die Additionsverbindungen des Triindols, B. 62, 467 [1929].

¹⁰⁾ Werden Triindol und Pikrinsäure in benzolischer Lösung vereinigt, so entsteht zunächst ein gelber Niederschlag, der sich allmählich in eine orangerote Modifikation verwandelt.

Keller (l. c.) hat nun durch Erhitzen von Benzoyl-triindol unter Abspaltung von Indol eine Verbindung erhalten, welche die Zusammensetzung des Benzoyl-diindols besitzt. Diese Reaktion würde tatsächlich dem Übergang von Triindol in Diindol in dem soeben besprochenen Sinn entsprechen. Wir haben das freie Diindol unter milden Bedingungen benzoiliert und ein Produkt erhalten, dessen Analyse mit der Formel des Benzoyl-diindols sehr gut im Einklang steht. Seine Eigenschaften weichen jedoch von den Angaben Kellers über Benzoyl-diindol ab. Ob es sich hier um eine Isomerie, wie sie durch die Formeln (V) und (Va) zum Ausdruck kommt, handelt, muß die weitere Untersuchung zeigen¹¹⁾.

Diese Untersuchung wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, wofür ihr auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Indol in benzolischer Lösung.

In eine Lösung von 10 g Indol in 200 ccm Benzol wurde 2 Stdn. Chlorwasserstoff eingeleitet. Es entstand ein erst weißer, dann sich schwach rötlich färbender, voluminöser Niederschlag, der abfiltriert und mit Benzol gewaschen wurde. Er wurde auf Ton gepreßt und über Ätzkali und Paraffin im Vakuum getrocknet. Ausbeute 10.7 g (92.5 % d. Th.).

Zur Analyse wird das Hydrochlorid in wenig heißem Alkohol gelöst, mit Soda-lösung versetzt und mit etwa 200 ccm Wasser verdünnt. Um den Alkohol zu vertreiben, wird etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, worauf nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Polymerisationsprodukt abfiltriert wird. Im Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor wie üblich gefällt. Das ausgewaschene, mit organischer Substanz durchsetzte Chlorsilber wird in wäßrigem Kaliumcyanid gelöst und das Silber bei 3.5—4 Volt schnell-elektrolytisch abgeschieden; aus seiner Menge läßt sich das Halogen berechnen.

0.3230 g Sbst.: 0.1274 g Ag.

(C₈H₇N)₂, HCl. Ber. Cl 13.10. Gef. Cl 12.97.

Das so erhaltene Diindol-Hydrochlorid beginnt bei etwa 130° bräunlich zu werden, erweicht bei 145—150° und schmilzt allmählich unter Zersetzung (rotbraune Schmelze). Es ist in kaltem Alkohol wenig, in der Wärme dagegen ziemlich leicht löslich, mit tiefbrauner Farbe. Aus dieser Lösung fällt das Hydrochlorid nicht wieder aus. Unlöslich in den indifferenten organischen Medien, spielend löslich in Pyridin, schwer löslich in Aceton und in kaltem Nitro-benzol, worin es sich in der Wärme ziemlich leicht mit braunroter Farbe löst (wird die Nitro-benzol-Lösung mit Toluol versetzt, so fällt das Hydrochlorid mit hellrosa Farbe wieder aus).

Darstellung von Diindol.

9.5 g Diindol-Hydrochlorid wurden mit wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbade 1/2 Stde. erwärmt. Hierbei trat Zersetzung unter Abscheidung

¹¹⁾ Eine Isomerie kann auch dadurch zustande kommen, daß in dem einen Fall während der Benzoilierung Acyl-Wanderung vom Imido-Stickstoff zum benachbarten C-Atom eintritt, wie es nach Oddo (C. 1927, II 1697) bei der Acylierung des Diskatols der Fall sein soll.

von Diindol ein, das als Öl auf der Flüssigkeit schwamm und nach dem Erkalten erstarrte. Ausbeute 8 g (97.3 % d. Th.). Löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform und Pyridin. In heißem Ligroin gelöst, fällt es nach dem Erkalten beim Reiben mit einem Glasstab in schön weißen, mikrokristallinen Aggregaten aus. Es wurde mehrmals aus Ligroin umgelöst, zuerst im Vakuum-Exsiccator und dann im Hochvakuum bei 70° getrocknet. Schmp. 108°. Aus der alkohol. Lösung scheidet sich Diindol beim Verdunsten in mikroskopisch kleinen, farblosen Blättchen ab. Beim Reiben wird es elektrisch. Diindol (wie auch Triindol) ist im Gegensatz zum Indol mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

0.1320 g Sbst.: 13.53 ccm N (16°, 750 mm).

(C₈H₇N)₂. Ber. N 11.96. Gef. N 11.95.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (27.82 g): 0.1368 g Sbst.: Depr. 0.113°. — 0.2834 g Sbst.: Depr. 0.225°.

Ber. Mol.-Gew. 234.2. Gef. Mol.-Gew. 222.8, 231.8.

Mit Trinitro-benzol in alkohol. Lösung gibt Diindol eine schön kristallisierte, braune Molekülverbindung. Mit Pikrinsäure im Benzol bildet sich ein kristallisiertes, gelbes Pikrat.

Depolymerisation des Diindols: 0.5 g Diindol wurden im Hochvakuum (2 mm) in einem Paraffinbad auf 200—220° erhitzt. Hierbei destillierten 0.4 g reines Indol (Schmp. 52°) über.

Diindol-Pikrat: Eine Lösung von 1 g Diindol (1 Mol.) in 20 ccm Benzol wurde mit einer Lösung von 1.96 g Pikrinsäure (2 Mol.) in 30 ccm Benzol versetzt. Es fiel erst wenig eines gelben, flockigen Niederschlages aus, der sich nach einiger Zeit vermehrte und kristallin wurde. Er wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 2.05 g.

0.0900 g Sbst.: 10.80 ccm N (19°, 753 mm). — 0.0984 g Sbst.: 11.65 ccm N (17°, 757 mm). — 0.1106 g Sbst.: 0.2428 g CO₂, 0.0412 g H₂O.

C₂₂H₁₇O₇N₆, 1/2 C₆H₆. Ber. N 13.94, C 59.73, H 4.02.

Gef. „ 13.90, 13.88, „ 59.87, „ 4.17.

Das Pikrat besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Löslich in warmem Benzol, woraus es beim Erkalten auskristallisiert. Ebenfalls löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Nitro-benzol, Pyridin, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Es wurde versucht, das Pikrat in alkohol. Lösung darzustellen, das entstandene Produkt war aber nicht einheitlich.

Regeneration von Diindol: Das Pikrat wurde mit Ammoniak in der Wärme (Wasserbad) zersetzt. Es entstand ein zähes Produkt, das beim Abpressen auf Ton fest wurde und nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 106° schmolz. Misch-Schmp. mit Diindol 106—107°.

Dindol und Zinn(IV)-bromid: Eine Lösung von 0.5 g Zinn(IV)-bromid (1 Mol.) in wenig Benzol wurde mit einer ebensolchen Lösung von 0.5 g Diindol (etwa 2 Mol.) versetzt. Es fielen geringe Mengen eines gelben, flockigen Niederschlages aus. Nach 10 Min. wurde das Reaktionsgemisch mit Ligroin versetzt. Es entstand ein gelber, flockiger Niederschlag, der unter Feuchtigkeits-Ausschluß abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und über Phosphor-pentoxyd und Paraffin im Vakuum-Exsiccator bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurde, was nach etwa 6 Tagen erreicht war. Ausbeute 0.77 g.

0.1900 g Sbst.: 0.0318 g SnO₂, 0.0912 g Ag.

SnBr₄, 2(C₈H₇N)₂. Ber. Sn 13.09. Gef. Sn 13.18; Sn:Br = 1:4.006.

Regeneration von Diindol: Die Verbindung wurde mit Natronlauge und Ammoniak zersetzt. Das erhaltene halbfeste Rohprodukt erhärtete beim Abpressen auf Ton. Aus Ligroin umkrystallisiert, wurde reines Diindol vom Schmp. $107-108^{\circ}$ erhalten. Misch-Schmp. mit Diindol 108° .

Die Zinn(IV)-bromid-Verbindung des Diindols färbt sich gegen 100° hellrot, zieht sich allmählich zusammen und schmilzt bei 114° unt. Zers. (hellrote Schmelze). Die Verbindung ist unlöslich in den indifferenten organischen Medien. Löslich in Acetonitril (farblose Lösung, aus der bald ein gelblicher, krystalliner Körper ausfällt), Nitro-benzol, Nitro-methan und Aceton. Aus der Lösung in Nitro-benzol fällt Toluol die Verbindung wieder aus.

Benzoylierung des Diindols: Es wurde zunächst versucht, das Diindol in der Hitze mit Benzoylchlorid in benzolischer Lösung bei Gegenwart von wasser-freier Soda zu benzoylieren. Dabei entstanden aber braune Produkte, welche sich nicht reinigen ließen¹²⁾. Schließlich wurde folgendermaßen verfahren: 0.5 g Diindol, in 10 ccm Benzol gelöst, wurden mit 1 g wasser-freier Soda und mit einer Lösung von 0.3 g frisch destilliertem Benzoylchlorid in 5 ccm Benzol versetzt. Es entstand unter Erwärmung ein weißer Niederschlag, der beim Schütteln wieder in Lösung ging, worauf der Geruch nach Benzoylchlorid verschwand. Das Reaktionsgemisch wurde in einem gut verschlossenen Kolben über Nacht stehen gelassen, hierauf durch Filtration von der Soda getrennt und im Vakuum abgedunstet. Hierbei blieb ein farbloses Öl zurück. Aus seiner Lösung in Alkohol fielen nach kurzer Zeit feine, farblose Nadeln aus. Ausbeute 0.5 g. Schmp. unscharf bei 140° (Erweichen bei 132°). Bei 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde zwar der Schmp. auf 152° heraufgedrückt, blieb jedoch sehr unscharf (bei 139° Erweichen). Der unscharfe Schmelzpunkt berechtigt, an der Einheitlichkeit der Substanz zu zweifeln. Unter dem Mikroskop macht sie jedoch einen durchaus homogenen Eindruck. Weitere Versuche müssen die Natur des Benzoylierungsproduktes klarstellen. Die Analyse ergab Werte, die mit den für Benzoyl-diindol berechneten innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen.

4.500 mg Sbst.: 13.43 mg CO_2 , 2.180 mg H_2O . — 5.310 mg Sbst.: 0.3744 ccm N (21.5° , 758 mm). — 4.260 mg Sbst.: 0.3060 ccm N (22° , 754 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ON}_2$. Ber. C 81.60, H 5.36, N 8.29. Gef. C 81.40, H 5.42, N 8.15, 8.25.

Durch Zersetzen des Diindol-Hydrochlorides mit alkohol. Ätzkali und Ausfällen mit Wasser wird ebenfalls Diindol erhalten. Als das weiße Produkt nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert wurde, resultierte reines Diindol vom Schmp. 108° . Triindol ließ sich auch nicht spurenweise nachweisen.

¹²⁾ Auch die Benzoylierung in Pyridin führte nicht zum Ziel.