

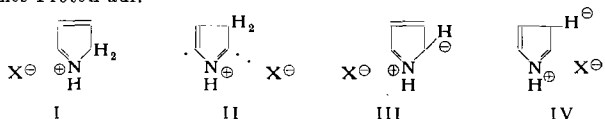
am 14. Mai 1957

A. TREIBS, München: Die Reaktionsweisen der Pyrrole.

Der Mechanismus der Pyrrol-Reaktionen war bisher ungeklärt. Die durch Ciamician aufgezeigte Salzbildung von Pyrrolen mit Säuren blieb unbeachtet. Basizität und Salzbildung sind aber für die Reaktionen von entscheidender Bedeutung. Ihre Rolle bei den Pyrrol-Austausch-Reaktionen, Anlagerung und Abspaltung von Pyrrolen an mehrkernigen Verbindungen wurde kürzlich klargestellt¹⁾. Salze mit Alkalien waren nur von wenigen Derivaten beschrieben.

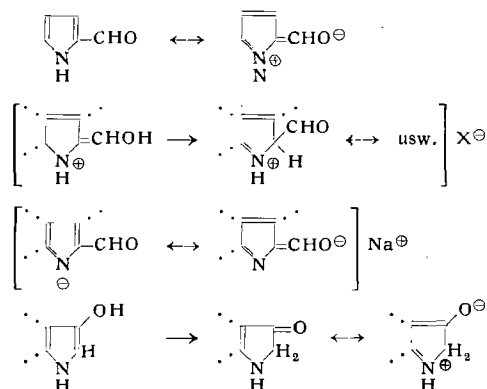
Die Untersuchung des Salzbildungsvermögens zahlreicher Pyrrole mit Säuren und Alkoholat in Abhängigkeit von den Substituenten erbrachte zahlreiche neue Kation- und Anion-salze und ergab klare Gesetzmäßigkeiten. So bilden z. B. viele Pyrrolaldehyde Salze mit Säuren und Alkalien. Vergleichende Kupplung zu Azofarbstoffen führt zu einer sehr fein abgestuften Reaktivitätsreihe, die auch mit den Erfahrungen bei anderen Umsetzungen in Übereinstimmung steht und klare Beziehungen zur weitgehend abgestuften Basizität der verschiedenen Derivate zeigt. Das Reaktionsverhalten wird durch einen Pyrrolkern-Effekt und Substituenten-Effekt geprägt. Die auf Grund dieser theoretischen Vorstellung abgeleiteten Reaktionsfähigkeiten sind in bester Übereinstimmung mit den Befunden.

Die Salze der Pyrrole mit Säuren I und II sind eigentlich Pyrrolen-Salze und weisen in α - oder β -Stellung (wenn beide α -Stellungen besetzt sind) als aktive Methylen-Verbindungen ein bewegliches Proton auf.



Die mesomeren polaren Grenzformen des Pyrrol-Kerns werden infolge der substituenten-abhängigen Tendenz den basischen Pyrrolen-Kern auszubilden durch die Salzbildung dominierend. Die eigentlichen Reaktionsformen III und IV sind die Salze von Azacyclopentadienyl-Anionen, die elektrophil reagieren. Die überwiegende Zahl der vielen Pyrrol-Reaktionen bedarf der sauren Katalyse. Auch die Abspaltung von Substituenten aus dem Pyrrol-Kern bzw. die Spaltung mehrkerniger Pyrrol-Derivate bei vielen Umsetzungen ist so erklärbar. Im extremen Fall kann sogar eine Methyl-Gruppe unter sehr milden Bedingungen aus dem Pyrrol-Kern eliminiert werden. Das ist z. B. bei der Kupplung des Tetramethylpyrrols der Fall²⁾. Dieses ganz ungewöhnliche Verhalten war Anlaß nach ungewöhnlichen Erklärungen zu suchen. Die Annahme einer Ausbildung von Pyrrolen-Strukturen mit basischem Stickstoff als Grenzform bei mehrkernigen Pyrrol-Derivaten führt zum Verständnis vieler bisher ungedeuteter Probleme.

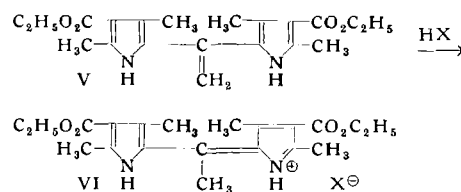
Auch bei Pyrrol-aldehyden, sowie Ketonen und anderen Derivaten, ebenso bei Oxypyrrolen führt die Annahme von Tautomerie und Kern-Substituenten-Mesomerie zum Verständnis vieler Reaktionen.



Bei den kürzlich gefundenen 1,1-Dipyrrol-äthylenen V liegt ein weiteres Problem vor. Die Verbindungsklasse der Dipyrrol-methene, eine Kombination von Pyrrol- und Pyrrolen-Kern, wird bei schwach basischem Pyrrol veranlaßt sich zu tautomerisieren.

Nur als Salz liegt die gefärbte Methen-Form VI vor. Bei den stärker basischen Alkylpyrrolen findet diese Tautomerisierung nicht statt, auch die Basen sind Methene. Die Dipyrrol-äthylene zeigen interessante Reaktionen, die wir zum Teil auch auf Vinyl-

pyrrole übertragen konnten. Sie sind in ihrem Verhalten den Bis-(dimethylaminophenyl)-äthylenen ähnlich, übertreffen sie jedoch noch an Reaktionsfähigkeit der Methylen-Gruppe.



Einige Substitutionsreaktionen von Pyrrolen gelingen auch in alkalischer Lösung. Pyrrolkalium und entspr. Kalium- und Natriumsalze anderer Pyrrole eignen sich zur Gewinnung von N-Derivaten. Wie wir fanden, geben die Pyrrol-lithiumsalze jedoch ebenso wie die Magnesium-Verbindungen C-Derivate, womit Konstitutionsunterschiede aufgezeigt sind. In der Kupplung und der Tiemann-Reimerschen Aldehyd-Synthese liegen ebenfalls Reaktionen vor, die zur C-Substitution führen.

Die neuen Erkenntnisse haben bereits zur Auffindung neuer Pyrrol-Reaktionen geführt und bringen auch wesentliche Fortschritte zum Problem der Biosynthese der Porphyrine. Auf die Reaktionen des Indols, sowie anderer Heterocyklen, wie Furan, lassen sie sich vielfach anwenden. So, wie früher häufig Ähnlichkeiten im Reaktionsverhalten von Pyrrolen mit dem des Phenols festgestellt worden sind, können umgekehrt die am Pyrrol neugewonnenen Vorstellungen auch zur Erklärung der Mechanismen von Reaktionen des Phenols herangezogen werden, wobei sich vor allem bei der Bildung von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten interessante Deutungsmöglichkeiten ergeben. [VB 934]

GDCh-Ortsverband Köln

am 24. Mai 1957

K. SOLLNER, Bethesda, Maryland (USA): Über einige Fortschritte in der physikalischen Chemie der Membranen.

Die Ionendurchlässigkeit von Membranen wird durch ihre elektrochemische Natur bestimmt; Membranen sauren Charakters sind vorzugsweise kationen-durchlässig, basische Membranen vorzugsweise anionen-durchlässig. Ionenaustauscher-Membranen von hoher Leitfähigkeit und hoher Ionenselektivität („permselektive“ Membranen) werden vorzugsweise hergestellt durch Imprägnieren von Kolloidum- und ähnlichen Membranen mit Polyelektrolyten, z. B. Polystyrol-sulfonsäure oder Poly-2-vinyl-N-methylpyridinium-bromid.

Die Potentiale, die mit solchen Membranen in Konzentrationsketten der Art Kalomel-Elektrode/Salzbrücke/KCl 0,1 N/Membran/KCl 0,01 N/Salzbrücke/Kalomel-Elektrode erhalten werden, zeigen, daß sich diese Membranen in weiten Konzentrationsgebieten innerhalb der Meßfehler elektromotorisch wie spezifische Elektroden für die bewegliche Ionen-Art verhalten. Studien über die relativen Geschwindigkeiten des Selbstausgleichs von Anionen und Kationen zeigen Selektivitätsgrade von der Größe 1000:1 in 0,1 N Lösungen ein-ein-wertiger Elektrolyte und Werte von 20000:1 in 0,02 N Lösung.

Kationen-durchlässige permselektive Membranen können rasch, bequem und mit großer Zuverlässigkeit als Membran-Elektroden für die elektrometrische Bestimmung der Aktivitäten der Ionen der Alkalimetalle und des Ammonium-Ions benutzt werden, die anionen-durchlässigen Membranen in gleicher Weise für die Messung der Aktivität von zahlreichen Anionen, z. B. Cl⁻, Br⁻, J⁻, CNS⁻, Acetat⁻, Propionat⁻, ClO₄⁻, ClO₃⁻, BrO₃⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ usw., d. h. also auch für eine Reihe von Anionen, für die konventionelle spezifische Elektroden nicht bekannt sind. Unter anderem erlaubt es diese Methode, die Bindung von Ionen an Eiweiße und andere Kolloide in zahlreichen, früher nicht ausführbaren Fällen zu bestimmen.

Die permselektiven Membranen eignen sich auch zum Studium von Donnan-Membran-Gleichgewichten in Systemen, in denen die nicht-permeierenden Ionen gewöhnliche anorganische Ionen sind. So ist es auch möglich, Aktivitäts-Koeffizienten in Lösungen starker Elektrolyte zu ermitteln. Demgemäß können solche Membranen auch als Membran-Elektroden in Mischungen von Elektrolyten verwandt werden.

Die Ionenspezifität der permselektiven Membranen, ihr ausgesprochenes Vermögen zwischen Ionen gleichen Ladungssinnes zu unterscheiden, wurde kurz gestreift.

Permselektive Membranen sind geeignet zur elektrodialytischen Entsalzung von Lösungen. Vortr. berichtet über großtechnische Versuche in Ländern mit Süßwasser-Mangel. [VB 924]

¹⁾ A. Treibs, E. Hermann, E. Meissner u. A. Kuhn, Liebigs Ann. Chem. 602, 153 [1957].

²⁾ A. Treibs u. H. Derra-Scherer, Liebigs Ann. Chem. 589, 196 [1954].