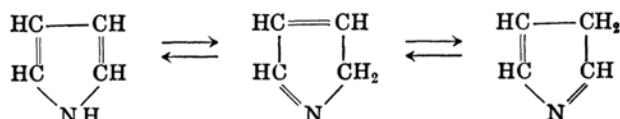


## Austausch der Wasserstoffatome zwischen Pyrrol und Wasser. (Vorläufige Mitteilung.)

Von Masao KOIZUMI\* und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 3. Februar 1937.)

Auf Grund der chemischen Eigenschaften des Pyrrols besitzt diese Verbindung die Möglichkeit der desmotropischen Umwandlung, wie das folgende Schema zeigt:<sup>(1)</sup>



Sollte eine solche Umwandlung wirklich stattfinden, so liegt weiter die Möglichkeit nahe, dass nicht nur das an N gebundene H-Atom des Pyrrolmoleküls, sondern unter Umständen auch solche H-Atome, die an C gebunden sind, gegen die des Wassers ausgetauscht werden. In unserem früheren Versuch,<sup>(2)</sup> wo wir Pyrrol zusammen mit neutralem verdünntem schwerem Wasser schüttelten, fanden wir aber, dass nur ein einziges und höchstwahrscheinlich an N gebundenes H-Atom des Pyrrolmoleküls gegen die H-Atome des Wassers ausgetauscht wurde, es aber selbst nach fünfzig Stunden bei 50°C. zu keinem Austausch weiterer H-Atome des Pyrrolmoleküls gegen die des Wassers kam. Im Anschluss an diesen Versuch führten wir einen ähnlichen unter Verwendung von HCl-sauerem sowie KOH-alkalischem verdünntem schwerem Wasser aus, dessen Ergebnisse wir vorläufig mitteilen wollen. Die bei diesem Versuch gefundenen Tatsachen sind kurz zusammengefasst wie folgt:

(1) Solange die Wasserstoffionenkonzentration im verwendeten schweren Wasser von  $pH = 14$  bis 2 blieb, wurde nur ein einziges H-Atom des Pyrrolmoleküls gegen die des Wassers sehr schnell ausgetauscht, aber selbst im Verlaufe von zehn Stunden bei 30°C. keine weiteren H-Atome gegen die des Wassers, auch wenn 0.01 normales saueres schweres Wasser verwendet wurde.

---

\* Früher Masao HARADA.

(1) Vgl. H. Fischer und H. Orth, „Die Chemie des Pyrrols“, Bd. I, Leipzig (1934).

(2) M. Harada und T. Titani, dies Bulletin, **11** (1936), 465.

(2) Als dagegen die Wasserstoffionenkonzentration im schweren Wasser bis zu  $pH = 2$  bis 1 erhöht wurde, setzte ziemlich plötzlich eine neue Art der Austauschreaktion ein, bei der mehr als ein H-Atom des Pyrrolmoleküls gegen die H-Atome des Wassers ausgetauscht wurden. Diese neue Austauschreaktion verlief innerhalb der obenangegebenen  $pH$ -Grenzen mit gut messbarer Geschwindigkeit.

(3) Als wir aber die Wasserstoffionenkonzentration im schweren Wasser noch weiter erhöhten und dessen  $pH$  unterhalb 1 sank, wurde die Austauschgeschwindigkeit so gross, dass sie sich fast als unmessbar erwies.

(4) Bei Benutzung von fast reinem schwerem Wasser fanden wir, dass in dieser neuen Austauschreaktion die sämtlichen fünf H-Atome des Pyrrolmoleküls gegen die des Wassers austauschbar waren. Daraus folgte, dass der Verteilungsquotient<sup>(2)</sup> der D-Atome zwischen dem CH-Radikal des Pyrrolmoleküls und dem Wasser  $k(CH/H_2O) = 0.70$  sein muss, wenn man den V.Q. zwischen dem NH-Radikal des Pyrrols und dem Wasser  $k(NH/H_2O) = 0.88$  setzt.<sup>(2)</sup>

Alle obenangegebenen Experimente wurden bei  $30^\circ C.$  ausgeführt, und es handelt sich bei den sich dabei abspielenden Vorgängen höchstwahrscheinlich um die desmotropische Umwandlung des Pyrrolmoleküls, besonders da die neue Austauschreaktion ziemlich plötzlich bei einer bestimmten  $pH$ -Grenze einsetzte. Die ausführliche Mitteilung soll später in diesem Bulletin erscheinen.

Zum Schlusse sagen wir warmen Dank der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Gesellschaft zur Förderung der japanischen Wissenschaft) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für die finanzielle Unterstützung bei Ausführung dieser Untersuchung.

*Schiomi-Institut für physikalische  
und chemische Forschung*

*und*

*Physikalisch-chemisches Laboratorium  
der Kaiserlichen Universität zu Osaka.*

---