

Über den Austausch der Wasserstoffatome zwischen Pyrrol, Indol sowie ihren Methylderivaten und Wasser. I. Austausch der Wasserstoffatome zwischen Pyrrol und Wasser.⁽¹⁾

Von Masao KOIZUMI* und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 20. Dezember 1937.)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der H-Atome zwischen Pyrrol und Wasser wurde unter Verwendung des verdünnten schweren Wassers von verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen untersucht. Die dabei gefundenen Tatsachen kann man kurz wie folgt zusammenfassen.

(1) Solange die H-Ionenkonzentration im verwendeten Wasser von $pH = 14$ bis 2 bleibt, wird nur ein einziges und höchstwahrscheinlich an N gebundene H-Atom des Pyrrolmoleküls gegen die des Wassers sehr schnell ausgetauscht (die „erste“ Austauschreaktion), aber selbst im Verlauf von zehn Stunden bei 30°C . treten keine weiteren H-Atome gegen die des Wassers auf, auch wenn 0.01 N saures schweres Wasser verwendet wird.

(2) Wenn dagegen die H-Ionenkonzentration in schwerem Wasser bis zu $pH = 2$ bis 1 erhöht wird, setzt ziemlich plötzlich eine neue Art der Austauschreaktion (die „zweite“ Austauschreaktion) ein, bei der mehr als ein H-Atom des Pyrrolmoleküls gegen die H-Atome des Wassers ausgetauscht werden. Diese neue „zweite“ Austauschreaktion verläuft innerhalb der oben angegebenen pH-Grenzen mit gut messbarer Geschwindigkeit.

(3) Wenn wir aber die H-Ionenkonzentration in schwerem Wasser noch weiter erhöhen und dessen pH unterhalb 1 sinkt, wird die Austauschgeschwindigkeit so gross, dass sie sich fast unmessbar erweist.

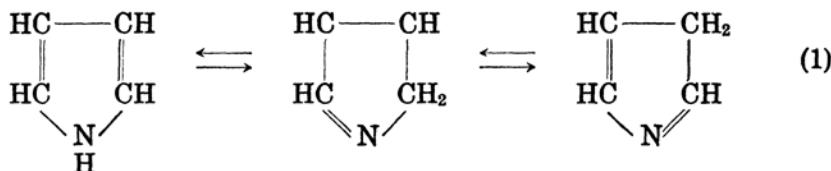
(4) Bei Benutzung von fast reinem schwerem Wasser fanden wir, dass in dieser neuen „zweiten“ Austauschreaktion die sämtlichen fünf H-Atome des Pyrrolmoleküls gegen die des Wassers austauschbar sind. Daraus folgt, dass der durchschnittliche Verteilungsquotient der D-Atome zwischen dem CH-Radikal des Pyrrolmoleküls und Wasser $k(\text{CH}/\text{H}_2\text{O}) = 0.70$ sein muss, wenn man den V.Q. zwischen dem NH-Radikal des Pyrrols und Wasser $k(\text{NH}/\text{H}_2\text{O}) = 0.88$ setzt.

Das Auftreten der neuen „zweiten“ Austauschreaktion kann man mit der Salzbildung des Pyrrolmoleküls und der daran folgenden tautomerischen Umwandlung desselben erklären.

* Früher Masao HARADA.

(1) Vorläufig mitgeteilt in diesem Bulletin, 12 (1937), 107.

Einleitung. Hauptsächlich auf Grund der chemischen Eigenschaften des Pyrrols nimmt man gewöhnlich von dieser Verbindung eine tautomerische Umwandlung an, wie das Schema (1) zeigt:⁽²⁾



Sollte eine solche Umwandlung wirklich stattfinden, dann liegt die Möglichkeit nahe, dass die sämtlichen H-Atome des Pyrrolmoleküls gegen die des Wassers ausgetauscht werden können, wenn man die beiden Substanzen zusammenschüttelt, obwohl die direkt an C gebundene H-Atome gewöhnlich nicht direkt austauschbar sind. Gegen diese Erwartung fanden wir aber in unserem früheren Versuch,⁽³⁾ wo wir Pyrrol zusammen mit neutralem schwerem Wasser schüttelten, dass nur ein einziges und höchstwahrscheinlich an N gebundenes H-Atom des Pyrrolmoleküls gegen D-Atome des schweren 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 nun einen ähnlichen Versuch nicht aber mit neutralem sondern alkalischem sowie saurem schwerem Wasser aus. Dabei fanden wir, dass die erwartete Austauschreaktion der sämtlichen H-Atome des Pyrrolmoleküls gegen die des Wassers oberhalb einer bestimmten H-Ionenkonzentration im verwendeten Wasser wirklich stattfand.

Austausch der H-Atome zwischen Pyrrol und Wasser bei verschiedenen H-Ionenkonzentrationen im letzteren. Eine genau bestimmte Menge (ca. 5 g.) von Pyrrol wurde zusammen mit einer bestimmten Menge (ca. 2 g.) von alkalischem bzw. saurem verdünntem schwerem Wasser in ein Glasrohr eingeschmolzen und bei bestimmter Temperatur (30°C.) aber verschiedener Länge geschüttelt. Das dazu benutzte alkalische bzw. saure schwere Wasser von bekanntem D-Gehalt sowie bestimmter H-Ionenkonzentration wurde dadurch bereitet, dass wir eine bestimmte Menge von ca. 3-prozentigem schwerem Wasser, dessen Gehalt an D genau bekannt war, mit einer bestimmten Menge von HCl- bzw. KOH-Lösung in gewöhnlichem Wasser versetzten. Nach gründlicher Zusammenschüttelung wurde das Wasser durch Abhebung vom Pyrrol abgetrennt und nach folgender Methode gereinigt. Bei der alkalischen Lösung wurde

(2) Vgl. H. Fisher und H. Orth, „Chemie des Pyrrols,“ Bd. I, Leipzig (1934).

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

das Wasser durch Destillation direkt vom zugesetzten Alkali befreit. Aber bei der sauren Lösung wurde sie zuerst unter Zusatz von kleinen Mengen von CaO neutralisiert und dann abfiltriert. Dabei fanden wir, als wir 1 N HCl-Lösung verwendeten, dass das Pyrrol während der Schüttelung gelb bis orange gefärbt wurde und bei der Neutralisation der damit geschüttelten wässrigen Lösung mit CaO eine weisse Trübung auftrat. Dieselbe Trübung trat auch in Erscheinung, aber in geringerem Masse, bei der Neutralisation von 0.1 N HCl-Lösung, nachdem es mit Pyrrol geschüttelt wurde. In den anderen Fällen blieb aber das Pyrrol während der Schüttelung vollkommen klar und farblos, und bei der Neutralisation der Lösung entstand keine Trübung. Das dadurch von Säure bzw. Alkali befreite Wasser wurde dann von dem darin ein wenig gelösten Pyrrol befreit, indem wir das Wasser zusammen mit gut getrocknetem Äther schüttelten. Der dabei wieder ins Wasser ein wenig gelöste Äther wurde durch die Behandlung des Wassers mittels Pumpenöls vollständig beseitigt.⁽³⁾ Das so behandelte Wasser wurde dann auf übliche Weise gereinigt, indem wir es zunächst in Dampfform über Rotglut erhitztem CuO leiteten, dann unter Zusatz von Na₂O₂ und KMnO₄ in einem geschlossenen Rohr über Nacht erhitzten und zum Schluss im Vakuum zweimal destillierten. Die Dichte des so gereinigten Wassers bestimmten wir nach der Schwebemethode mittels eines kleinen Quarzschwimmers, um daraus die D-Konzentration in demselben kennen zu lernen. Die Reinheit des vom Wasser abgetrennten Pyrrols wurde in einem Fall, wo wir das Pyrrol mit 0.1 N HCl-Lösung schüttelten, durch die Bestimmung seines Siedepunktes geprüft. Dabei erwies er sich genau als derselbe (129–131°C.) wie vor dem Versuch.

Aus den wie oben ausgeführten Experimenten kann man die Zahl der austauschbaren H-Atome in einem Pyrrolmolekül durch Gl. (2) ausrechnen:

$$nk = 2 \frac{M_w}{M_p} \frac{D_a - D_e}{D_e} \quad (2),$$

wo n Zahl der austauschbaren H-Atome in einem Pyrrolmolekül, k Verteilungsquotient (V.Q.) der D-Atome zwischen Pyrrol und Wasser, M_w Molzahl des verwendeten schweren Wassers, M_p Molzahl des verwendeten Pyrrols, und D_a und D_e D-Konzentration im verwendeten schweren Wasser vor und nach dem Experiment ausdrücken. Aber weil die einzelnen H-Atome in einem Molekül streng genommen verschiedene Grösse von V.Q. k besitzen müssen, drückt das aus Gl. (2) ausgerechnete Produkt nk nichts anderes als die Summe derselben der einzelnen Arten von austauschbaren H-Atomen in einem gegebenen Molekül aus, wie Gl. (3) zeigt,

$$nk = \sum n_i k_i . \quad (3)$$

Aus diesem Grund wollen wir das aus Gl. (2) errechnete Produkt nk weiter unten „Austauschäquivalent“ eines gegebenen Moleküls nennen.

Das „Austauschäquivalent“ nk des Pyrrolmoleküls, das wir unter Verwendung von verschiedenen alkalischen bzw. saurem schwerem Wasser gefunden haben, geben wir in Tabelle 1 wieder.

Tabelle 1.

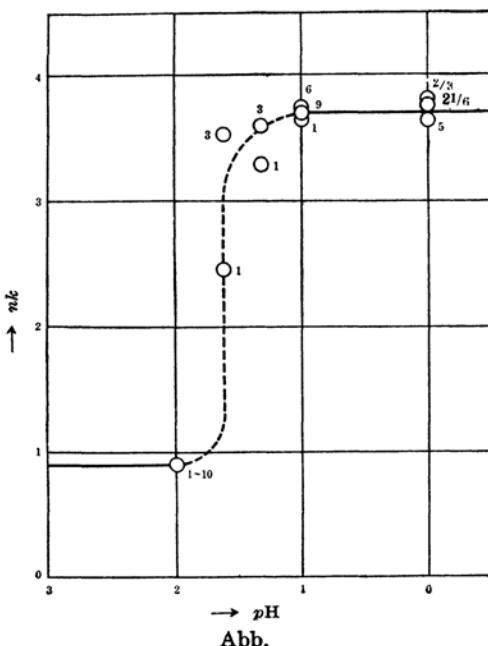
Austauschäquivalent nk des Pyrrols bei verschiedenen
Wasserstoffionenkonzentrationen.

Ver- suchsnr.	Normalität des benutzten Wassers	pH	Schüttelungs- dauer in Stdn.	nk	Bemerkung
1	1 N KOH	14	1	0.92	
2	“ ”	”	5	0.92	
3	neutral	7.00	5-50	0.88 ⁽³⁾	
4	0.01 N HCl	2.00	1	0.90	
5	“ ”	”	5	0.88	
6	“ ”	”	10	0.90	
7	0.024 N HCl	1.62	1	2.25	
8	“ ”	”	3	3.53	
9	0.048 N HCl	1.32	1	3.29	
10	“ ”	”	3	3.60	
11	0.1 N HCl	1.00	1	3.64	
12	“ ”	”	5	3.74	Pyrrol blieb farblos, aber bei der Neutralisa- tion der Lösung geringe Trübung?
13	“ ”	”	9	3.70	wie oben.
14	1 N HCl	0.00	2/3	3.81	Pyrrol wurde gelb ge- färbt und bei der Neutra- lisierung der Lösung trat weisse Trübung auf.
15	“ ”	”	2 ^{1/6}	3.76	wie oben.
16	“ ”	”	5	3.64	Pyrrol wurde orange gefärbt, sonst wie oben.

Die Versuchsergebnisse in Tabelle 1 sind auch in der nebenstehenden Abbildung graphisch dargestellt, wo das gefundene nk gegen den pH des verwendeten schweren Wassers aufgetragen ist. Die Nummer bei jedem kleinen Kreis zeigt die Schüttelungsdauer in Stunden. Wie man aus dieser graphischen Darstellung sofort ersieht, hängt die Grösse des „Austauschäquivalents“ nk des Pyrrolmoleküls stark von der H-Ionenkon-

zentration des damit geschüttelten Wassers ab. Bleibt nämlich die H-Ionenkonzentration im Wasser kleiner als 0.01 N ($\text{pH} = 2$), so bleibt auch der Wert von nk durchaus konstant und beträgt durchschnittlich 0.88.⁽⁴⁾ Wenn dagegen die H-Ionenkonzentration im verwendeten Wasser 0.01 N ($\text{pH} = 2$) überschreitet, setzt plötzlich eine neue Art von Austauschreaktion ein und das Austauschäquivalent nk nimmt sprungweise bis auf 3.7 zu. Dieser letzte Wert bleibt aber wieder konstant bis zur höchsten H-Ionenkonzentration, die wir verwendeten.

Auf diese Weise können wir die Austauschreaktion der H-Atome zwischen Pyrrol und Wasser vorläufig in zwei Arten einteilen. Bei der gewöhnlichen „ersten“ Art von Austauschreaktion, die bei kleinen H-Ionenkonzentrationen ($\text{pH} \geq 2$) im Wasser stattfindet, wird nur ein einziges und höchstwahrscheinlich an N gebundenes H-Atom gegen die des Wassers sehr schnell ausgetauscht. Wenn dagegen die H-Ionenkonzentration im Wasser bis $\text{pH} < 2$ erhöht wird, setzt plötzlich eine neue „zweite“ Art von Austauschreaktion ein, bei der mehr als ein H-Atom des Pyrrolmoleküls gegen die H-Atome des Wassers ausgetauscht werden. Diese „zweite“ Austauschreaktion verläuft zwischen $\text{pH} = 2$ bis 1 mit gut messbarer Geschwindigkeit. Wenn aber der pH des Wassers unterhalb 1 sinkt, dann wird die Geschwindigkeit dieser „zweiten“ Austauschreaktion fast unmessbar gross. Aber bei solchen enormen H-Ionenkonzentrationen im verwendeten Wasser fanden wir zugleich, wie schon oben in Tabelle 1 erwähnt, durch die Färbung des Pyrrols sowie die Trübung der damit geschüttelten Lösung bei der Neutralisation, ein deutliches Anzeichen für das Auftreten der Polymerisation des Pyrrolmoleküls.



Abhängigkeit des Austauschäquivalents nk des Pyrrols auf dem pH des damit geschüttelten Wassers und der Schüttelungsdauer.

(4) Rechnet man bloss aus den vorliegenden Versuchsergebnissen den Mittelwert von nk , dann ergibt er sich als 0.90 statt 0.88. Da aber dieser letztere Wert beim früheren Versuch (Fussnote (3)) nicht nur aus der Abnahme der D-Konzentration im schweren Wasser, sondern auch aus der Zunahme derselben im damit geschüttelten Pyrrol zugleich gerechnet wurde, muss er genauer als der erstere angesehen werden.

Bestimmung der Zahl der austauschbaren H-Atome bei der „zweiten“ Austauschreaktion. Aus den oben angegebenen Versuchen fanden wir, dass das Austauschäquivalent des Pyrrolmoleküls bei der gewöhnlichen „ersten“ Austauschreaktion $(nk)_1 = 0.88$, während es bei der neuen „zweiten“ Austauschreaktion $(nk)_2 = 3.70$ beträgt. Aus diesem ersten Wert $(nk)_1$ darf man wohl schliessen, dass es sich bei der „ersten“ Austauschreaktion um ein einziges und höchstwahrscheinlich an N gebundenes H-Atom handelt. Dagegen aus dem zweiten Wert $(nk)_2$ kann man nicht sofort über die Zahl der dabei austauschbaren H-Atome Schlüsse ziehen. Deshalb führten wir, um diese Zahl direkt zu bestimmen, einen besonderen Versuch aus. Bei diesem Versuch liessen wir nämlich eine kleine Menge von Pyrrol gegen eine überschüssige Menge des mit HCl angesäuerten fast reinen schweren Wassers bis zum Austauschgleichgewicht reagieren.⁽⁵⁾ Bezeichnet man dabei die Molzahl des Pyrrols mit M_P und die des schweren Wassers mit M_w , ferner den mittleren V.Q. der H-Atome zwischen diesen beiden Substanzen mit α , dann besteht zwischen den beiden H-Konzentrationen H_a und H_e im schweren Wasser vor und nach dem Versuch die Beziehung (4) :

$$\frac{2M_w H_a + nM_p}{2M_w + nM_p \alpha} = H_e \quad (4).$$

In dieser Beziehung (4) drückt n die Zahl der austauschbaren H-Atome in einem Pyrrolmolekül aus. Falls man aber, wie oben erwähnt, eine überschüssige Menge von fast reinem schwerem Wasser gegen eine kleine Menge von Pyrrol reagieren liess, dann sind die H-Konzentrationen H_a und H_e im ersten beide sehr klein, und deshalb kann man die obige Gl. (4) wie folgt vereinfachen:

$$n = \frac{H_e - H_a}{(1 - \alpha H_e)} \cdot \frac{2M_w}{M_p} \doteq \left(H_e - H_a \right) \frac{2M_w}{M_p} \quad (5).$$

Mittels dieser Gl. (5) konnten wir die Zahl n der austauschbaren H-Atome in einem Pyrrolmolekül bei der „zweiten“ Austauschreaktion experimentell bestimmen. Dazu benutzten wir 99.4%iges schweres Wasser, das mit HCl auf ähnliche Weise wie schon oben erwähnt zu 0.1 bis 1 N angesäuert war. Etwa 1 g. von diesem sauren schweren Wasser wurde zusammen mit ca. 0.03 bis 0.05 g. Pyrrol in einem Glasrohr unter Luft-

(5) Vgl. darüber G. Okamoto und S. Abe, *J. Chem. Soc. Japan*, **57** (1937), 1157 (japanisch); G. Okamoto, *J. Faculty Sci., Hokkaido Imp. Univ.*, Ser. III, **2** (1936), 81.

abschluss bei 30°C. etwa zwei Stunden lang geschüttelt, bis das Austauschgleichgewicht zustandekam. Dann wurde das schwere Wasser, auf ähnliche Weise wie schon oben erwähnt, vom Pyrrol geschieden, und die Dichte des so abgetrennten Wassers genau bestimmt, nachdem es neutralisiert und richtig gereinigt worden war. Die Bestimmung der Dichte des schweren Wassers führten wir ebenfalls nach der Schwebemethode mittels eines zu diesem Zweck besonders konstruierten Glasschwimmers aus. Da aber bei dem Blindversuch gefunden wurde, dass die Dichte des benutzten schweren Wassers während des Versuchs durch die Absorption der Feuchtigkeit aus atmosphärischer Luft durchschnittlich um 0.00033 \pm 0.00001 vermindert wurde, und zwar diese Abnahme der Dichte des schweren Wassers der Zunahme des n -Wertes um etwa 0.5 entsprach, addierten wir der direkt gefundenen Dichte des schweren Wassers nach dem Versuch immer den oben angegebenen Wert und erst aus dieser korrigierten Dichte berechneten wir nach Gl. (5) die Zahl n der austauschbaren H-Atome. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate geben wir in Tabelle 2 wieder, wo die Abnahme der Dichte des D₂O nach dem Experiment in der vierten Vertikalreihe schon auf die oben erwähnte Weise korrigiert ist.

Tabelle 2. Zahl n der austauschbaren H-Atome in einem Pyrrolmolekül bei der „zweiten“ Austauschreaktion.

Versuchsnr.	Molzahl des Pyrrols M_P	Molzahl des D ₂ O M_w	Abnahme der Dichte des D ₂ O nach dem Exp.	n
1	0.000442	0.102	0.00135	4.9
2	0.000747	0.0712	0.00329	5.2
3	0.00118	0.0825	0.00454	4.8
4	0.000790	0.0682	0.00392	5.1

Aus diesem Versuch ersieht man sofort, dass bei der „zweiten“ Austauschreaktion fünf, nämlich sämtliche, H-Atome des Pyrrolmoleküls gegen die des Wassers austauschbar sind.

Wir haben oben in Gl. (3) darauf hingewiesen, dass das Austauschäquivalent nk eines gegebenen Moleküls nichts anderes als die Summe aus den $n_i k_i$ der einzelnen Arten der austauschbaren H-Atome in diesem Molekül ist. Demgemäß kann man das experimentell gefundene Austauschäquivalent nk des Pyrrolmoleküls wie folgt formulieren:

$$nk = n_N k_N + n_C k_C \quad (6),$$

wo $n_N k_N$ das Austauschäquivalent des an N gebundene H-Atoms und $n_C k_C$ das der an C gebundenen H-Atome im Pyrrolmolekül ausdrückt. Da wir aber bei der „ersten“ Austauschreaktion des Pyrrols (nk)₁ = 0.88, n_N = 1 und n_C = 0 gefunden haben, folgt aus Gl. (6) sofort, dass der V.Q. der D-Atome zwischen der NH-Gruppe des Pyrrols und Wasser $k_N = k(\text{NH}/\text{H}_2\text{O}) = 0.88$ liegt. Dagegen haben wir bei der „zweiten“ Austauschreaktion (nk)₂ = 3.7 und $n_N + n_C = 5$ gefunden. Setzt man nun diese beiden Werte sowie die schon oben gefundene Werte von n_N (= 1) und k_N (= 0.88) in Gl. (6), dann ergibt sich, dass der mittlere V.Q. der D-Atome zwischen der CH-Gruppe im Pyrrol und Wasser

$$k_C = k(\text{CH}/\text{H}_2\text{O}) = \frac{3.70 - 0.88}{5 - 1} = 0.70$$

sein muss.

Wir möchten hier bemerken, dass der so gefundene V.Q. $k(\text{CH}/\text{H}_2\text{O})$ des Pyrrolmoleküls erheblich kleiner als der des Benzolmoleküls ist, der von Koyano⁽⁶⁾ bei 100°C. gleich 0.93 gefunden wurde. Daraus ersieht man, dass der V.Q. der D-Atome zwischen der CH-Gruppe, oder im allgemeinen einer bestimmten Atomgruppe, in einem gegebenen Molekül und Wasser ziemlich stark von der Molekülstruktur des ersten beeinflusst wird.⁽⁷⁾

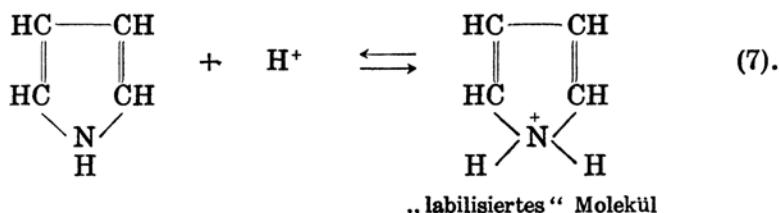
Diskussion. Eine der massgebenden Bedingungen für das Zustandekommen der „zweiten“ Austauschreaktion, bei der alle H-Atome im Pyrrolmolekül gegen die des sauren Wassers ausgetauscht werden, ist ohne Zweifel die H-Ionenkonzentration im letzteren. Je grösser die H-Ionenkonzentration im verwendeten Wasser ist, desto leichter und schneller verläuft die „zweite“ Austauschreaktion der H-Atome zwischen Pyrrol und Wasser, und bei genügend grossen H-Ionenkonzentrationen kann sie mit fast unmessbarer Geschwindigkeit verlaufen. Aber in diesem Gebiet der H-Ionenkonzentration tritt zugleich, wie schon oben erwähnt, ein deutliches Anzeichen für die Polymerisation des Pyrrolmoleküls auf. Es ist aber eine wohl bekannte Tatsache, dass das Pyrrol gegen Säuren sehr empfindlich ist. Behandelt man nämlich diese Substanz mit starken Säuren, so entsteht leicht Polymerisation und ergibt ein kompliziertes rot gefärbtes Polymerisationsprodukt (Pyrrolrot). In dem vorliegenden Versuch fanden wir auch, als wir das Pyrrol mit verhältnismässig stark saurer Lösung schüttelten, dass es gelb bis orange

(6) K. Koyano, *J. Chem. Soc. Japan*, **57** (1936), 933.

(7) Vgl. dazu K. Wirtz, *Z. physik. Chem.*, B, **34** (1936), 121; *Z. Elektrochem.*, **43** (1937), 662.

gefärbt und die damit geschüttelte wässrige Lösung bei der Neutralisation mit Kalk weiss getrübt wurde. Alle diese Tatsachen weisen ohne weiteres darauf hin, dass das Pyrrol in diesem Gebiet der H-Ionenkonzentrationen schon merklich polymerisationsfähig geworden war. Aber gerade bei dieser H-Ionenkonzentration trat die „zweite“ Austauschreaktion am deutlichsten auf. Aus allen diesen Tatsachen spricht einwandfrei, dass es einen engen Zusammenhang zwischen der „zweiten“ Austauschreaktion und Polymerisation des Pyrrolmoleküls geben und der massgebende Vorgang in den beiden Reaktionen die durch Säure bewirkte Lockerung der an C gebundenen H-Atome des Pyrrolmoleküls sein muss.

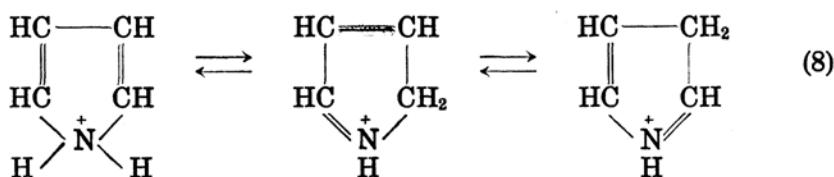
Aus diesem Grund sowie dem basischen bzw. schwach sauren Charakter der NH-Gruppe des Pyrrolmoleküls nehmen wir an, dass der erste Vorgang bei der „zweiten“ Austauschreaktion sowie bei der Polymerisation des Pyrrolmoleküls unter dem Einfluss der Säuren, nichts anderes als die Salzbildung des Pyrrols bzw. die Anlagerung des Protons (bzw. Deuterons) an dem N-Atom desselben ist, wie das Reaktionsschema (7) zeigt:



Durch diese Reaktion wird offenbar die Valenzzahl des N-Atoms von drei auf fünf vermehrt, und zugleich muss die Löslichkeit des Pyrrols im Wasser um einen gewissen Betrag vermehrt werden. Dabei muss man annehmen, dass das so gebildete positive Ion des Pyrrolmoleküls im Vergleich mit dem neutralen normalen Pyrrolmolekül viel reaktionsfähiger ist, oder mit anderen Worten die an C gebundenen H-Atome des Pyrrolmoleküls werden durch die Reaktion (7) mehr oder weniger gelockert. Infolgedessen kann das dadurch gebildete sogenannte „labilisierte“ Pyrrolmolekül mittels seiner gelockerten H-Atome die Polymerisation oder die „zweite“ Austauschreaktion der H-Atome leicht ausführen.

Was den eigentlichen Chemismus der „zweiten“ Austauschreaktion des „labilisierten“ Pyrrolmoleküls anbetrifft, so lassen sich noch keine sicheren Angaben machen. Aber allen Umständen nach, besonders infolge der leichten Beweglichkeit der H-Atome dieses Moleküls, liegt die Annahme nahe, dass es sich dabei um die tautomerische Umwandlung des Pyrrolmoleküls handelt. Obwohl die tautomerische Umwandlung des

normalen Pyrrolmoleküls nach dem Schema (1) aus dem vorliegenden Versuch sehr fraglich geworden ist, kann man solche für das bei der Reaktion (7) gebildete „labilisierte“ Pyrrolmolekül nicht ganz ausschliessen. Vielmehr besteht die Annahme, dass die tautomerische Umwandlung bzw. Prototropie des „labilisierten“ Pyrrolmoleküls nach dem Schema (8) viel leichter als beim normalen Molekül verlaufen kann.



Die Frage, ob diese Reaktion (8) oder im allgemeinen die „zweite“ Austauschreaktion selbst durch die H-Ionen katalysiert wird, lässt sich nicht ohne weiteres beantworten. Aber aus dem Versuch mit Indol, dessen Ergebnisse später in diesem Bulletin veröffentlicht werden sollen, erwies es sich als höchstwahrscheinlich, dass dies wirklich der Fall ist. Doch davon soll später die Rede sein.

Zum Schluss möchten wir der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Gesellschaft zur Förderung der japanischen Wissenschaft) sowie der Hattori-Hokkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung bei Ausführung der vorliegenden Arbeit unseren besten Dank aussprechen.

*Schiomi-Institut für physikalische
und chemische Forschung
und
Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Kaiserlichen Universität zu Osaka.*