

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

Von Masao KOIZUMI und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 20. Dezember 1937.)

Inhaltsübersicht. Thiophen und Furan tauschen nicht ihre H-Atome unter denselben Versuchsbedingungen wie beim Pyrrol, d.h. bei Zimmertemperatur und unter Verwendung sauren Wassers, gegen die des Wassers aus. Die H-Atome dieser beiden Verbindungen können erst dann, wenn man diese Substanzen zusammen mit saurem Wasser unter Zusatz von Platinschwarz als Katalysator bei erhöhter Temperatur schüttelt, langsam gegen die des Wassers ausgetauscht werden. Dabei scheinen alle H-Atome der Verbindungen gegen die des Wassers ausgetauscht werden zu können. Aus diesen Versuchsergebnissen schliessen wir, dass bei der „zweiten“ Austauschreaktion des Pyrrols, wo alle H-Atome desselben schnell gegen die des sauren Wassers ausgetauscht werden, nicht nur die Elektronenkonfiguration des Pyrrolmoleküls, sondern auch die chemischen Eigenschaften der NH-Gruppe bzw. des N-Atoms in demselben eine massgebende Rolle spielen.

Einleitung. Es wurde in unserem letzten Versuche,⁽¹⁾ als wir das Pyrrol zusammen mit saurem schwerem Wasser bei Zimmertemperatur schüttelten, gefunden, dass die an C gebundenen H-Atome des Pyrrolmoleküls bei einer bestimmten H-Ionenkonzentration im schweren Wasser ziemlich plötzlich austauschbar und schnell gegen D-Atome des letzteren ausgetauscht werden. Diese „zweite“ Austauschreaktion des Pyrrols führten wir auf den chemischen Charakter der NH-Gruppe bzw. des N-Atoms des Pyrrolmoleküls sowie der dadurch bedingten tautomerischen Umwandlung desselben zurück. Aus diesem Grunde untersuchten wir nun die Austauschbarkeit der H-Atome von Thiophen und Furan gegen die des sauren Wassers, weil diese beiden Verbindungen wie bekanntlich mit Pyrrol isoelektronisch sind und ähnliche Elektronenkonfiguration wie dies besitzen.

Versuche mit Thiophen. Das Thiophen wurde chemisch rein von Kahlbaum bezogen und nach einmaliger Destillation direkt zum Versuch

(1) I. Mitteilung, dies Bulletin, 13 (1938), 85.

verwendet. Die sonstige Arbeitsmethode war im grossen und ganzen dieselbe wie im letzten Versuch mit Pyrrol.⁽¹⁾ Aber weil die H-Atome des Thiophens im Vergleich mit denen des Pyrrols sich schwerer austauschbar erwiesen, benutzten wir eine viel stärkere saure Lösung als beim Pyrrol. Jedoch konnten wir unter diesen milden Versuchsbedingungen überhaupt keine Austauschreaktion der H-Atome des Thiophens gegen die des Wassers erzielen, wie aus den Versuchen 1 und 2 in Tabelle 1 ersichtlich ist. Das dabei gefundene negative Austauschäquivalent nk ist selbstverständlich auf den Versuchsfehler zurückzuführen.

Tabelle 1. Versuche mit Thiophen.

Versuchsnr.	Benutzte Lösung	Temp. (°C.)	Schüttelungs- dauer in Stdn.	Austausch- äquivalent nk
1	1 N HCl	30	5	-0.08
2	3 N HCl	40	5	-0.04
3	1 N HCl + Platinschwarz	100	5	0.33
4	„ + „	150	5	2.11
5	„ + „	150	14	2.22
6	„ + „	150	30	2.80

Da auf diese Weise die unter den ähnlichen Verhältnissen wie beim Pyrrol ausgeführten Versuche 1 und 2 sich ganz negativ erwiesen, führten wir die übrigen Versuche 3 bis 6 unter verhältnismässig stärkeren Graden aus. Bei diesen Experimenten fügten wir nämlich der Lösung eine Menge von Platinschwarz als Katalysator hinzu und erhöhten die Temperatur bis auf 150°C. Die Schüttelung des Thiophens mit dieser Lösung dauerte in einem Fall sogar 30 Stdn. (Versuch 6). Bei dieser verhältnismässig heftigen Behandlung fanden wir erst die H-Atome des Thiophens langsam gegen D-Atome des schweren Wassers sich austauschen, wie aus der Schüttelungsdauer und dem dabei gefundenen Austauschäquivalent des Thiophens in Tabelle 1 ersichtlich ist. Dabei schienen alle H-Atome des Thiophens, nach der Grösse des gefundenen Austauschäquivalents nk zu urteilen, schliesslich ganz gegen D-Atome des schweren Wassers ausgetauscht werden zu können. Aber in diesen Fällen fanden wir schon immer den Beginn einer ziemlich merklichen Zersetzung des Thiophens, wie wir dies aus der Entwicklung des Schwefelwasserstoffs wahrnahmen.

Versuche mit Furan. Das Furan wurde durch die Zersetzung der Brenzschleimsäure unter Erhitzung dieser Verbindung auf 250 bis 270°C. im geschlossenen Rohr hergestellt. Die sonstige Verfahrungsart war

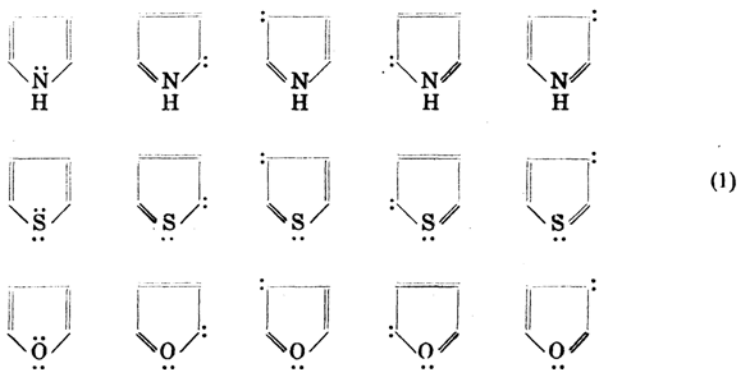
genau dieselbe wie beim Thiophen. Die Versuchsergebnisse geben wir in Tabelle 2 wieder.

Tabelle 2. Versuche mit Furan.

Versuchsnr.	Benutzte Lösung	Temp. (°C.)	Schüttelungs- dauer in Stdn.	Austausch- äquivalent <i>nk</i>
1	1 N HCl	40	5	—0.03
2	3 N HCl	40	5	0.07
3	1 N HCl + Platinschwarz	40	8	—0.02
4	„ + „	100	7	1.29
5	„ + „	100	34	2.72
6	neutrales schweres Wasser	100	20	0.07

Wie man aus Tabelle 2 ersieht, führt das Furan ebenso schwer wie Thiophen die Austauschreaktion der H-Atome aus und erst unter der katalytischen Mitwirkung des Platinschwarzes können die H-Atome des Furans gegen die des Wassers langsam ausgetauscht werden.

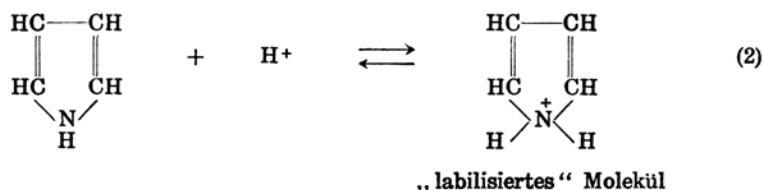
Diskussion. Pyrrol, Thiophen und Furan sind untereinander isoelektronisch und nach Pauling⁽²⁾ können sie im Normalzustand fünf Arten von Elektronenkonfiguration besitzen, wie das folgende Schema zeigt:



Schon allein aus diesem Vergleich der Elektronenkonfiguration in drei Arten der Moleküle liegt die Vermutung nahe, dass die H-Atome des Thiophens bzw. Furans ebenso leicht wie die des Pyrrols gegen die des Wassers austauschbar sein müssen. Aber in Wirklichkeit, wie in den

(2) L. Pauling, *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 607.

vorliegenden sowie in den letzten Versuchen gefunden wurde, gibt es einen enorm grossen Unterschied zwischen der Austauschbarkeit der an C gebundenen H-Atome des Pyrrols einerseits und der des Thiophens bzw. Furans andererseits. Dieser Befund weist ohne weiteres darauf hin, dass die Leichtaustauschbarkeit der an C gebundenen H-Atome des Pyrrolmoleküls nicht bloss mit der Elektronenkonfiguration in demselben im Normalzustand erklärt werden kann. Dafür muss man vielmehr den eigentlichen Charakter der NH-Gruppe bzw. des N-Atoms im Pyrrolmolekül in Betracht ziehen, wie wir schon in unserer letzten Mitteilung⁽¹⁾ darauf hingewiesen haben. Dort nahmen wir an, dass der erste massgebende Vorgang bei der „zweiten“ Austauschreaktion des Pyrrols gegen saures Wasser die Anlagerung des Protons (bzw. Deuterons) an dem N-Atom des Pyrrolmoleküls und die dadurch bedingte Fünfwertigkeit des N-Atoms ist, wie das Schema (2) zeigt:



Das durch die Reaktion (2) gebildete „labilisierte“ Pyrrolmolekül kann nun ihren an C gebundenen H-Atome gegen die des Wassers leicht austauschen. Dabei ist die Annahme nicht von der Hand zu weisen, dass das „labilisierte“ Pyrrolmolekül gemäss der Elektronenkonfigurationsänderung (1) eine tautomerische Umwandlung ausführt und dadurch die sämtlichen H-Atome in demselben eins nach dem anderen gegen die des Wassers ausgetauscht werden.

Zum Schluss sprechen wir der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (Der Gesellschaft zur Förderung der japanischen Wissenschaft) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung unseren wärmsten Dank aus.

*Schiomi-Institut für physikalische
und chemische Forschung
und*

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