

Über den Austausch der Wasserstoffatome zwischen Pyrrol, Indol sowie ihren Methylderivaten und Wasser. III. Austausch der Wasserstoffatome zwischen N-Methylpyrrol und Wasser.⁽¹⁾

Von Masao KOIZUMI und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 31. Januar 1938.)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der H-Atome zwischen N-Methylpyrrol $C_4H_4NCH_3$ und Wasser wurde unter Benutzung verdünnten schweren Wassers bei verschiedenen H-Ionenkonzentrationen untersucht. Dabei wurde gefunden, dass das N-Methylpyrrol, das keine ionisierbare (direkt austauschbare) H-Atome enthält, bei 30°C. und innerhalb zehn Stunden keine merkbare Austauschreaktion ausführt, solange die H-Ionenkonzentration im damit geschüttelten Wasser unterhalb 0.001 N ($pH = 3$) bleibt. Aber sobald die H-Ionenkonzentration im Wasser den letzteren Wert überschreitet, tritt ziemlich plötzlich eine neue Art der Austauschreaktion auf. Bei dieser neuen Reaktion werden alle vier H-Atome im Pyrrolkern des N-Methylpyrrols, ähnlich wie bei der „zweiten“ Austauschreaktion des unsubstituierten Pyrrols, gegen die des Wasser ausgetauscht, und die Reaktionsgeschwindigkeit wächst stark mit der H-Ionenkonzentration im Wasser. Diese neue Art der Austauschreaktion des N-Methylpyrrols kann man unter derselben Annahme wie bei der „zweiten“ Austauschreaktion des unsubstituierten Pyrrols, d.h. mit der Salzbildung des N-Methylpyrrols und der darauffolgenden tautomerischen Umwandlung des Pyrrolkerns, erklären.

Einleitung. Wir haben bei unserem früheren Versuche gefunden, dass das Pyrrol sein an N gebundenes H-Atom schnell gegen die des damit

(1) I. Mittl., dies Bulletin, **13** (1938), 85; II. Mittl., *ibid.*, **13** (1938), 95.

geschüttelten Wassers austauscht aber keine weiteren H-Atome, solange die H-Ionenkonzentration im letzteren unterhalb 0.01 N ($pH = 2$) bleibt („erste“ Austauschreaktion). Dagegen wenn die H-Ionenkonzentration im Wasser diesen letzteren Wert überschreitet, tritt plötzlich eine neue Art von Austauschreaktion („zweite“ Austauschreaktion) auf. Bei dieser neuen „zweiten“ Austauschreaktion werden aber alle fünf H-Atome des Pyrrolmoleküls gegen die des Wassers austauschbar und die Reaktionsgeschwindigkeit wächst sehr stark mit der H-Ionenkonzentration im Wasser bis schliesslich die erstere sich fast unmessbar gross erweist. Diese neu gefundene „zweite“ Austauschreaktion des Pyrrols haben wir unter der Annahme der Salzbildung des Pyrrols und der tautomerischen Umwandlung des dadurch gebildeten „labilisierten“ Pyrrolmoleküls zu deuten versucht. Um nun diese Annahme weiter zu prüfen, haben wir in der vorliegenden Arbeit ähnliche Versuche mit *N*-Methylpyrrol ausgeführt. Diese Verbindung interessiert uns insofern als sie keine leicht ionisierbaren sogenannte „aktive“ H-Atome in ihrem Molekül enthält.

Darstellung des Präparates. Das zu diesem Versuch benutzte *N*-Methylpyrrol wurde von Herrn Goto in unserem Laboratorium durch die Einwirkung von Methyljodid auf Pyrrolkalium in ätherischer Lösung dargestellt:



Das Rohprodukt, das zwischen 103 und 120°C. destillierte, wurde wiederholt fraktioniert destilliert und das Destillat, das zwischen 113 und 117°C. abdestillierte, wurde direkt zum Versuch verwendet. Das damit zu reagierende saure schwere Wasser wurde auf dieselbe Weise wie bei den früheren Versuchen durch die Mischung des verdünnten schweren Wassers mit der HCl-Lösung in gewöhnlichem Wasser bereitet.

Experiment. Die Experimentalmethode war im grossen und ganzen dieselbe wie beim früheren Versuch mit Pyrrol.⁽¹⁾ Aber weil die Menge des zur Verfügung gestellten *N*-Methylpyrrols beschränkt war, arbeiteten wir immer mit einem Drittel des Materials weniger als bei den früheren Versuchen. Es wurden nämlich 1 bis 2 g. von *N*-Methylpyrrol zusammen mit ca. 0.4 g. von neutralem bzw. saurem verdünntem schwerem Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr bei 30°C. verschiedener Zeitlänge geschüttelt. Dann wurde die Abnahme der Dichte des schweren Wassers schwebemetrisch bestimmt, nachdem es vom *N*-Methylpyrrol abgetrennt und richtig gereinigt worden war, und aus den so erhaltenen Experimentaldaten wurde schliesslich das Austauschäquivalent nk des *N*-Methylpyrrols auf die schon früher angegebene Weise berechnet. Die nachfolgende Tabelle gibt das so gefundene Austauschäquivalent des *N*-Methylpyrrols bei verschiedenen H-Ionenkonzentrationen im damit geschüttelten schweren Wasser wieder.

Tabelle. Austauschäquivalent des *N*-Methylpyrrols bei verschiedenen H-Ionenkonzentrationen.

Versuchs- nr.	Benutzte Lösung	pH	Schüttelungs- dauer in Stdn.	Austausch- äquivalent <i>nk</i>	Bemerkung
1	neutral	7.00	5	(0.35)	keine merkliche Änderung während des Versuchs.
2	0.00011 N HCl	3.96	5	0.12	
3	0.00105 N HCl	2.98	10	0.18	
4	0.002 N HCl	2.70	45 ± 3	1.41	
5	0.01 N HCl	2.00	1.2	1.03	
6	0.01 N HCl	2.00	12.7	2.92	
7	0.03 N HCl	1.52	5	2.78	
8	0.8 N HCl	0.10	5	2.84	Die Lösung wurde gelb gefärbt.

Dieselben Ergebnisse sind auch zusammen mit denen des unsubstituierten Pyrrols, die wir beim früheren Versuch erhielten, in der nebenstehenden Abb. graphisch dargestellt, wo das gefundene Austauschäquivalent *nk* der beiden Substanzen gegen den pH des damit geschüttelten schweren Wassers aufgetragen ist. Die Nummer bei jedem kleinen Kreis zeigt die Schüttelungsdauer in Stdn. Aus dieser Abb. ersieht man ohne weiteres, dass das *N*-Methylpyrrol ebenso wie das unsubstituierte Pyrrol eine stufenweise Austauschreaktion ausführt, wenn die H-Ionenkonzentration im damit geschüttelten Wasser allmählich zunimmt. Solange die H-Ionenkonzentration im Wasser sehr klein und unterhalb 0.001 N ($pH = 3.0$) bleibt, bleibt auch das Austauschäquivalent *nk* des *N*-Methylpyrrols sehr klein und $nk = 0.12$ bis 0.18 (durchschnittlich 0.15). Daraus kann man wohl schliessen, dass das *N*-Methylpyrrol, das keine ionisierbare (direkt austauschbare) H-Atome in seinem Molekül enthält, unterhalb der eben genannten H-Ionenkonzentration überhaupt keine nennenswerte Austauschreaktion ausführt. Dagegen wenn die H-Ionenkonzentration im Wasser den oben genannten Wert 0.001 N ($pH = 3.0$) überschreitet, tritt ziemlich plötzlich, ähnlich wie bei der „zweiten“ Austauschreaktion des unsubstituierten Pyrrols, eine neue Art von Austauschreaktion auf und das Austauschäquivalent des *N*-Methylpyrrols nimmt schliesslich bis auf 2.78 bis 2.92 (durchschnittlich 2.85) zu. Aber weil dieses Verhalten des *N*-Methylpyrrols sehr ähnlich wie das unsubstituierte Pyrrol bei seiner „zweiten“ Austauschreaktion ist, liegt die Annahme sehr nahe, dass bei dieser neuen Austauschreaktion des *N*-Methylpyrrols alle vier H-Atome im Pyrrolkern aktive Rollen spielen, d.h. es sich hier um die „zweite“

Austauschreaktion des *N*-Methylpyrrols handelt, obwohl bei seiner „ersten“ Austauschreaktion, wie oben gefunden, keine wirkliche Austauschreaktion stattfindet. Unter dieser Annahme können wir den mittleren Verteilungsquotient k der D-Atome zwischen der CH-Gruppe im

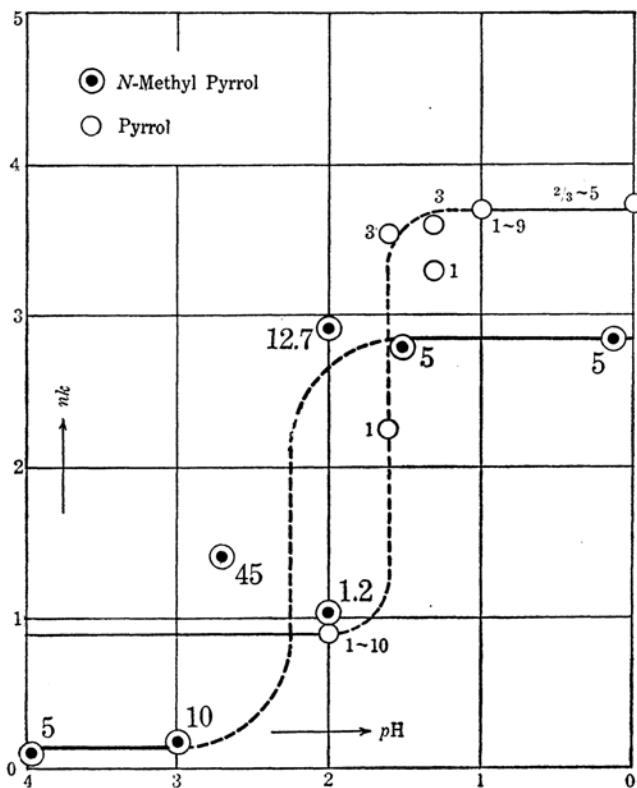


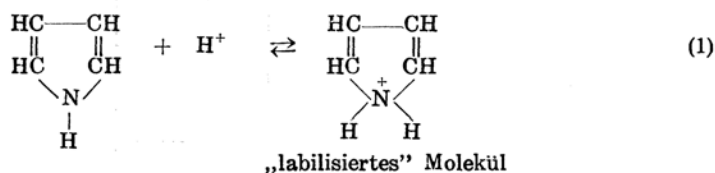
Abb. Abhängigkeit des Austauschäquivalents nk des *N*-Methylpyrrols und Pyrrols auf dem pH des damit geschüttelten Wassers und der Schüttelungsdauer.

Pyrrolkern des *N*-Methylpyrrols und Wassers wie folgend ausrechnen. Dabei haben wir den kleinen Bruchteil ($nk = 0.15$) des Austauschäquivalents, der bei den kleinen H-Ionenkonzentrationen gefunden wurde, in Rechnung getragen.

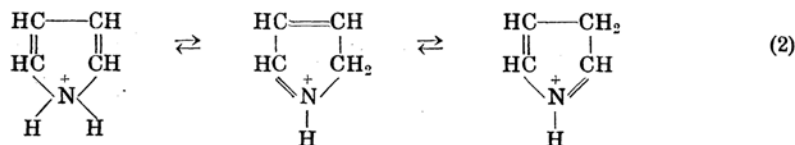
$$\begin{aligned}
 k(\text{CH}/\text{H}_2\text{O}) &= \frac{\text{Austauschäquivalent}}{\text{Zahl der austauschbaren H-Atome}} \\
 &= \frac{2.85 - 0.15}{4} = 0.68.
 \end{aligned}$$

Dieser Wert stimmt aber mit dem früher von Pyrrol bei seiner „zweiten“ Austauschreaktion gefundenen Wert ($k = 0.70$) sehr gut überein. Dadurch erscheint die oben angegebene Annahme, dass bei der „zweiten“ Austauschreaktion des *N*-Methylpyrrols ebenso wie beim unsubstituierten Pyrrol alle vier H-Atome im Pyrrolkern teilnehmen, weiter gesichert zu werden. Wir fanden ferner, wie aus der oben angegebenen Abb. ohne weiteres ersichtlich ist, dass die „zweite“ Austauschreaktion des *N*-Methylpyrrols viel leichter d.h. bei kleinerer H-Ionenkonzentration als beim unsubstituierten Pyrrol aufzutreten vermag. Die „zweite“ Austauschreaktion der letzteren Verbindung tritt nämlich erst bei 0.01 N ($pH = 2.0$), dagegen die der ersteren schon bei der zehnmal so kleineren Konzentration d.h. bei 0.001 N ($pH = 3.0$) deutlich auf. Von diesem Unterschied der Grenzwerte der H-Ionenkonzentration für die beiden Verbindungen wollen wir weiter unten sprechen.

Diskussion. Die „zweite“ Austauschreaktion des unsubstituierten Pyrrols wurde von uns dadurch gedeutet, dass zuerst ein Proton (bzw. Deuteron) am N-Atom des Pyrrolmoleküls angelagert und dadurch ein Pyrrolion bzw. ein „labilisiertes“ Pyrrolmolekül gebildet wird:



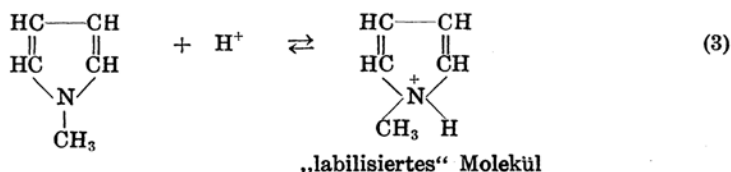
Durch diese Salzbildung wird die Löslichkeit des Pyrrols in die Wasserphase, wo die Hauptreaktion verlaufen muss, um einen gewissen Betrag vergrößert. Aber zugleich werden die H-Atome im Pyrrolkern durch die Reaktion (1) mehr oder weniger gelockert und wegen dieser Leichtbeweglichkeit der H-Atome führt das so gebildete Pyrrolion bzw. „labilisiertes“ Pyrrolmolekül eine tautomerische Umwandlung nach dem folgenden Schema aus:



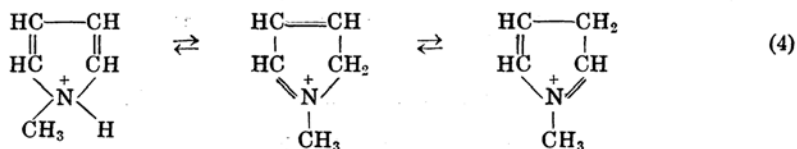
Durch diese Umwandlungsreaktion des Pyrrolkerns werden aber die H-Atome in demselben eins nach dem anderen gegen die des Wassers ausgetauscht, bis schliesslich alle H-Atome des ersteren durch die des letzteren ersetzt werden. Dabei ist auch denkbar, dass die Umwandlungsreaktion

(2) unter Mitwirkung der H-Ionen katalytisch durchgeführt wird. Auf diese Weise konnten wir das Auftreten der „zweiten“ Austauschreaktion des unsubstituierten Pyrrols sowie ihre starke Abhängigkeit auf die H-Ionenkonzentration mindestens qualitativ erklären.

Genau denselben Chemismus können wir aber auch auf die in der vorliegenden Arbeit gefundene neue „zweite“ Austauschreaktion des *N*-Methylpyrrols ohne weiteres anwenden. Der erste massgebende Vorgang ist demnach die Salzbildung des *N*-Methylpyrrols, wo die Wertigkeit seines N-Atoms von drei bis auf fünf vermehrt wird.



Das so gebildete „labilisiertes“ Molekül führt dann, höchstwahrscheinlich unter Mitwirkung der H-Ionen, eine tautomerische Umwandlung aus und dadurch werden die H-Atome im Pyrrolkern eins nach dem anderen gegen die des Wassers ausgetauscht.



Nach dem oben angegebenen Chemismus der „zweiten“ Austauschreaktion ist der massgebende Vorgang die Salzbildungsreaktion ((1) bzw. (3)) des N-Atoms im Pyrrolkern. Aber auf Grund der wohl bekannten Tatsache, dass die Basizität der Aminogruppe durch die Ersetzung ihrer H-Atome mit Alkylradikale stark vergrößert wird, liegt die Annahme sehr nahe, dass die Basizität der Imidogruppe des Pyrrols durch die Ersetzung ihres H-Atoms mit einem Alkylradikal ebenfalls verstärkt wird. Wenn dies wirklich der Fall ist, dann muss das Gleichgewicht der Salzbildung (3) des *N*-Methylpyrrols bei einer bestimmten H-Ionenkonzentration mehr als bei (1) des unsubstituierten Pyrrols nach der rechten Seite hin verschoben sein. Folglich kann die „zweite“ Austauschreaktion des *N*-Methylpyrrols leichter d.h. bei kleinerer H-Ionenkonzentration als die des unsubstituierten Pyrrols stattfinden. Diese theoretische Erwartung stimmt aber, wie schon oben gefunden, mit den Experimentalergebnissen sehr gut überein (vgl. Abb.), und dadurch erscheint der oben angegebene Chemismus der „zweiten“ Austauschreaktion eine weitere Unterstützung

gefunden zu haben, obwohl dabei auch denkbar wäre, dass die Beweglichkeit der H-Atome im Pyrrolkern durch die Ersetzung des H-Atoms in der Imidogruppe mit dem Methylradikal um einen gewissen Betrag vergrößert werden kann.

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

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