

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

Von Masao KOIZUMI und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 28. Februar 1938.)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der H-Atome zwischen geschmolzenem Indol und Wasser wurde unter Benutzung von verdünntem schwerem Wasser untersucht. Dabei wurde gefunden, dass das Indol drei seiner H-Atome gegen die des Wassers und zwar in drei Stufen austauscht, wenn die H-Ionenkonzentration im letzteren allmählich zunimmt (vgl. Abb.).

Solange die H-Ionenkonzentration im Wasser zwischen $pH = 7$ (neutral) und etwa $pH = 2.5$ (0.003 N) bleibt, wird das eine an N gebundene H-Atom des Indolmoleküls schnell gegen die des Wasser ausgetauscht (die „erste“ Austauschreaktion). Die darauffolgende „zweite“ Stufe der Austauschreaktion tritt bei der H-Ionenkonzentration von etwa $pH = 2.5$ (0.003 N), d.h. am Ende der „ersten“ Reaktion, ein und dauert bis auf etwa $pH = 0.5$ (0.3 N). Bei dieser „zweiten“ Austauschreaktion wird zusammen mit dem an N gebundenen H-Atom noch ein an C verbundenes und zwar in der β -Stellung des Pyrrolkerns befindliches H-Atom austauschbar. Dagegen bei der letzten „dritten“ Stufe der Austauschreaktion, die am Ende der „zweiten“ Reaktion auftritt d.h. oberhalb der H-Ionenkonzentration von etwa $pH = 0.5$ (0.3 N) stattfindet, wird weiter ein an C und zwar in der α -Stellung des Pyrrolkerns verbundenes H-Atom gegen die des Wassers leicht austauschbar.

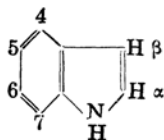
Neben dieser Austauschreaktion der H-Atome tritt aber zugleich, besonders bei den höheren H-Ionenkonzentrationen, die Polymerisation des Indolmoleküls deutlich auf, obwohl die letztere viel langsamer verlief als die erstere. Dabei wurde weiter gefunden, dass mindestens zwei Arten von Polymerisationsprodukten gebildet werden mussten.

Die hier gefundene eigenartige Austauschreaktion des Indols kann man ebenso wie beim Pyrrol mit der tautomerischen Umwandlung in engen Zusammenhang bringen. Dabei müssen die H-Ionen nicht nur auf die Bildung des reaktionsfähigen „labilisierten“ Indolmoleküls sondern auch auf die weiteren Reaktionen des so gebildeten „labilisierten“ Moleküls katalytisch wirken. Mit dieser Annahme können wir die hier gefundene stufenweise Austauschreaktion des Indols sowie das beim früheren Versuch gefundene ähnliche Verhalten des Pyrrols befriedigend erklären.

(1) I. Mitteil., dies Bulletin, **13** (1938), 85; II. Mitteil., *ibid.*, **13** (1938), 95.; III. Mitteil., *ibid.*, **13** (1938), 298.

Einleitung. Bei unserem früheren Versuch (I. Mittl.) wurde gefunden, dass das Pyrrol alle seine H-Atome zweistufig gegen die des Wassers austauscht, wenn die H-Ionenkonzentration im letzteren allmählich zunimmt. Bleibt nämlich die H-Ionenkonzentration im Wasser kleiner als 0.01 N ($pH = 2.0$), so tauscht das Pyrrol nur das eine an N gebundene H-Atom gegen die des Wassers aus (die „erste“ Austauschreaktion). Wenn dagegen die H-Ionenkonzentration im Wasser diesen Wert überschreitet, tritt ziemlich plötzlich eine neue „zweite“ Art von Austauschreaktion auf und dabei werden alle H-Atome im Pyrrolmolekül gegen die des Wassers leicht austauschbar. Neben dieser stufenweisen Austauschreaktion fanden wir zugleich ein deutliches Anzeichen für das Auftreten der Polymerisation des Pyrrolmoleküls. Anschliessend diesem Befund mit Pyrrol führten wir in der nächsten Arbeit (II. Mittl.) ähnliche Versuche mit Thiophen und Furan aus. Aber in diesem Fall konnten wir keine solche leichte Austauschbarkeit der an C gefundenen H-Atome herausfinden. Die H-Atome in diesen beiden Verbindungen liessen sich erst unter Mitwirkung des Platinkatalysators und nur bei erhöhten Temperaturen gegen die des sauren Wassers sehr langsam und kontinuierlich austauschen. Aus diesen Ergebnissen schlossen wir, dass die eigenartige Austauschreaktion des Pyrrols mit der tautomerischen Umwandlung seines Moleküls in engen Zusammenhang stehen und zwar die NH-Gruppe in demselben dabei eine massgebende Rolle spielen muss.

Aus diesem Grunde untersuchten wir nun die Austauschreaktion des Indols, weil diese Verbindung ihrer Molekülstruktur nach auch die Möglichkeit des ähnlichen Verhaltens wie beim Pyrrol besitzt.



Experiment der Austauschreaktion. Die Experimentalmethode war im grossen und ganzen dieselbe wie beim Pyrrol, ausgenommen die Arbeitstemperatur (vgl. I. Mittl.). Wir arbeiteten früher mit Pyrrol bei 30°C. Dagegen in der vorliegenden Arbeit wurde das Indol bei 60°C. mit verdünntem schwerem Wasser geschüttelt, um dadurch das Indol, dessen Schmelzpunkt bei 52°C. liegt, während des Versuchs vollkommen im flüssigen Zustand zu halten.

Etwa 3 g. Indol, das chemisch rein von Laire bezogen wurde, schüttelten wir in einem zugeschmolzenen Glasrohr unter Luftabschluss zusammen mit etwa 1 g. verdünntem schwerem Wasser von wechselnder

H-Ionenkonzentration verschieden lang bei 60°C. Darauf wurde das Wasser vom Indol durch die Destillation im Vakuum abgetrennt und die Dichte, folglich der Gehalt an D, des so abgeschiedenen Wassers, genau bestimmt, nachdem es auf ähnliche Weise wie beim Pyrrol richtig gereinigt worden war.

Aus den so erhaltenen Experimentaldaten berechneten wir, auf dieselbe Weise wie beim Pyrrol, das Austauschäquivalent nk des Indolmoleküls nach der folgenden Gl. (1) (vgl. Gl. (2) in der I. Mittl.) :

$$nk = \frac{M_w}{M_j} \frac{D_a - D_e}{D_e} \quad (1),$$

wo M_w die Molzahl des verwendeten schweren Wassers, M_j die des Indols, und D_a und D_e die D-Konzentration im verwendeten schweren Wasser vor und nach dem Experiment ausdrücken. Das Austauschäquivalent nk eines gegebenen Moleküls wird, wie früher erwähnt, durch die folgende Gl. (2) definiert (vgl. Gl. (3) in der I. Mittl.) :

$$nk = \sum n_j k_j \quad (2).$$

In dieser Gleichung zeigt n_j die Zahl der einer bestimmten Art austauschbarer H-Atome in einem gegebenen Molekül und k_j den Verteilungsquotient der D-Atome zwischen diesen Arten der H-Atome und denen des Wassers. Das so berechnete Austauschäquivalent nk des Indols bei verschiedener H-Ionenkonzentration im verwendeten Wasser ist in Tabelle 1 zusammengestellt, wo die Versuchsnr. in der ersten Vertikalreihe die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche zeigt.

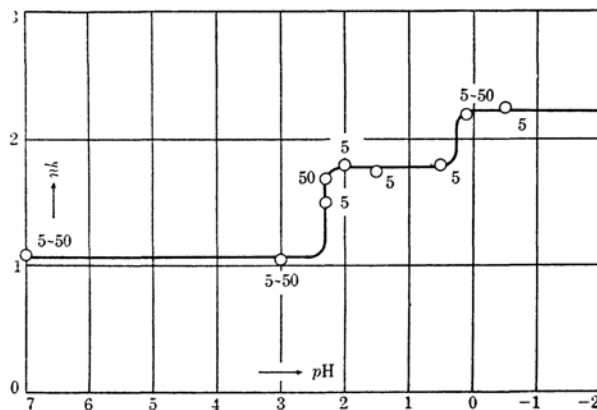
Die Versuchsergebnisse sind auch in der nebenstehenden Abb. graphisch dargestellt, wo das gefundene Austauschäquivalent nk des Indols gegen den pH des damit geschüttelten schweren Wassers aufgetragen ist. Die Nummer bei jedem kleinen Kreis zeigt die Schütteldauer in Stunden. Wie man aus dieser Darstellung ohne weiteres ersieht, führt das Indol mit allmählich zunehmender H-Ionenkonzentration die Austauschreaktion der H-Atome deutlich in drei Stufen aus.

Bei der „ersten“ Stufe der Reaktion, die von neutral (pH = 7.0) bis auf etwa 0.003 N (pH = 2.5) dauert, wird nur ein und höchstwahrscheinlich an N gebundenes H-Atom des Indols gegen die des Wassers schnell ausgetauscht. Dagegen bei der „zweiten“ Austauschreaktion, die am Ende der „ersten“ Reaktion nämlich bei etwa 0.003 N (pH = 2.5) auftritt und bis auf etwa 0.3 N (pH = 0.5) dauert, wird dazu noch ein H-Atom, das an C gebunden ist, glatt gegen die des Wassers ausgetauscht. Bei diesem zweiten austauschbaren H-Atom handelt es sich, wie weiter unten noch

Tabelle 1. Austauschäquivalent nk des Indols bei verschiedenen H-Ionenkonzentrationen.

| Versuchs-nr. | Normalität der benutzten Lösung | pH | Schüttelungs-dauer in Stdn. | nk | Bemerkung |
|--------------|---------------------------------|-------|-----------------------------|------|--|
| 1 | neutral | 7.00 | 5 | 1.05 | Das Indol zeigt keine äusserliche Änderung während des Versuches. |
| 2 | „ | „ | 10 | 1.11 | |
| 7* | „ | „ | 50 | 1.12 | |
| 10 | 0.001 N HCl | 3.00 | 5 | 1.04 | |
| 11 | „ | „ | 50 | 1.05 | |
| 13 | 0.005 N HCl | 2.30 | 5 | 1.49 | |
| 15 | „ | „ | 50 | 1.70 | |
| 6* | 0.01 N HCl | 2.00 | 5 | 1.81 | |
| 5* | 0.03 N HCl | 1.52 | 5 | 1.72 | |
| 3* | 0.3 N HCl | 0.52 | 5 | 1.77 | |
| 14 | 0.8 N HCl | 0.10 | 5 | 2.16 | Nach der Schüttelung bleibt die Substanz auch bei der Zimmertemperatur ganz flüssig. |
| 9 | „ | „ | 5 | 1.97 | |
| 12 | „ | „ | 20 | 2.17 | |
| 16* | „ | „ | 50 | 2.20 | Während der Schüttelung bei 60°C. wird die Substanz allmählich fest. |
| 4* | 3 N HCl | -0.48 | 5 | 2.28 | |
| 8 | „ | „ | 5 | 2.22 | |

(* vgl. Tabelle 2)

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

zu erwähnen ist, höchstwahrscheinlich um das an C in der β -Stellung des Pyrrolkerns verbundene. Am Ende dieser „zweiten“ Austauschreaktion

tritt aber weiter die „dritte“ Stufe der Reaktion auf, und dadurch wird noch ein und zwar an C gebundenes H-Atom wieder leicht austauschbar. Diese letzte Stufe der Reaktion dauert, so weit wie wir untersuchten, mindestens bis auf etwa 3 N ($pH = -0.5$). Hinsichtlich der Lage und Art dieses zuletzt austauschbar werdenden H-Atoms liegt die Sache nicht so klar wie bei den anderen zwei, obwohl die α -Stellung im Pyrrolkern in der ersten Annäherung die wahrscheinlichste ist. Auf diesen Punkt wollen wir weiter unten näher eingehen.

Bestimmung der Zahl der austauschbaren H-Atome bei der „dritten“ Austauschreaktion. Über die Gesamtzahl n_I und n_{II} der austauschbaren H-Atome bei der „ersten“ und „zweiten“ Austauschreaktion gibt es wohl fast keinen Zweifel, dass $n_I = 1$ und $n_{II} = 2$ sind (vgl. weiter unten). Dagegen können wir in Bezug auf die Zahl n_{III} der bei der letzten „dritten“ Stufe der Reaktion austauschbaren H-Atome nicht ohne weiteres sicher schliessen, dass $n_{III} = 3$ ist, obwohl diese Zahl allen Umständen nach als sicher angenommen werden könnte. Aus diesem Grunde führten wir einen besonderen Versuch aus, um diese Zahl n_{III} direkt zu bestimmen. Das Verfahren war im grossen und ganzen dasselbe wie das frühere (vgl. I. Mittl.).

Es wurde nämlich eine kleine Menge von Indol genau abgewogen und dies zusammen mit einer überschüssigen Menge von ca. 1 N HCl-saurem fast reinem (92.5-prozentigem) schwerem Wasser bei 60°C. drei bis sechs Stunden lang unter Luftabschluss geschüttelt. Während dieses Verfahrens wandelte sich das Indol bald zu einer festen Masse um (Polymerisation! vgl. die Bemerkung in Tabelle 1). Dann wurde das Wasser vom Indol durch die Destillation im Vakuum abgetrennt und die Dichte des so abgeschiedenen Wassers, nachdem es zunächst unter Zusatz von gebranntem Kalk neutralisiert und dann sorgfältig gereinigt worden war, mittels eines zu diesem Zweck besonders konstruierten Glasschwimmers genau bestimmt. Die Zahl n_{III} der austauschbaren H-Atome in einem Indolmolekül bei der „dritten“ Austauschreaktion wurde unter Benutzung der so gefundenen Abnahme der Dichte des schweren Wassers nach der folgenden Gl.(3) ausgerechnet (vgl. Gl.(5) in der I. Mittl.).

$$n_{III} = \frac{2M_w}{M_j} \frac{(H_e - H_a)}{(1 - \alpha H_e)} \quad (3),$$

wo M_w und M_j je die Molzahl des zum Versuch verwendeten schweren Wassers und Indols, H_a und H_e den Gehalt an leichtem Wasserstoff des schweren Wassers vor und nach dem Experiment und α den mittleren Verteilungsquotient der H-Atome zwischen Indol und schwerem Wasser

darstellt. Bei der praktischen Ausführung der Berechnung setzten wir in der obigen Gl.(3) annäherungsweise $\alpha = 1$. Diese Vernachlässigung übte aber keinen merklichen Einfluss auf das Endresultat aus, weil wegen der überschüssigen Menge des schweren Wassers die H-Konzentration H_e in demselben nach dem Experiment immer sehr klein war (durchschnittlich $H_e = 10\%$). Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Zahl n_{III} der austauschbaren H-Atome in einem Indolmolekül bei der „dritten“ Austauschreaktion.

| Versuchsnr. | Molzahl des D_2O M_w | Molzahl des Indols M_j | Abnahme der Dichte des D_2O nach dem Exp. | n_{III} |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|---|-----------|
| 1 | 0.0546 | 0.000793 | 0.0018 | 2.7 |
| 2 | 0.0549 | 0.000803 | 0.00224 | 3.2 |
| 3 | 0.0622 | 0.000814 | 0.00164 | 2.7 |
| 4 | 0.0598 | 0.000881 | 0.00265 | 3.8 |
| 5 | 0.02345 | 0.000433 | 0.00275 | 3.2 |
| 6 | 0.1005 | 0.001034 | 0.00143 | 2.9 |

Aus den so gefundenen Werten von n_{III} in der letzten Vertikalreihe der Tabelle darf man wohl schliessen, dass bei der „dritten“ Austauschreaktion drei H-Atome in einem Indolmolekül gleich austauschbar sind. Daneben bemerkt man aus diesem Versuchsergebnisse weiter, dass die Austauschreaktion der H-Atome im Vergleich mit der Polymerisation des Indols viel schneller verlaufen muss, weil abgesehen davon, dass das Indol durch die Polymerisation immer aus dem Reaktionssystem abgeschieden wurde, das Austauschgleichgewicht der H-Atome in jedem Fall richtig erreicht worden war.

Aus dem so gefundenen Wert von n_{III} ($= 3$) sowie aus dem von vornherein sicheren Wert von n_I ($= 1$) ergibt sich ohne weiteres, dass die Zahl der austauschbaren H-Atome bei der „zweiten“ Austauschreaktion $n_{II} = 2$ sein muss. Auf diese Weise fanden wir nämlich, dass drei H-Atome des Indolmoleküls bei jeder Stufe der Reaktion eines nach dem anderen gegen die des Wassers ausgetauscht werden.

Experiment der Polymerisationsreaktion. Es fand sich, wie schon oben in Tabelle 1 bemerkt, ein deutliches Anzeichen für das Auftreten der Polymerisation des Indols besonders bei der grossen H-Ionenkonzentration. Als wir nämlich mit einer verdünnten unterhalb 0.03 N liegenden HCl-Lösung arbeiteten, blieb das geschmolzene Indol bei der

Arbeitstemperatur (60°C.) immer eine klare leicht bewegliche Flüssigkeit, und durch die Erkaltung zur Zimmertemperatur wurde es wieder ganz fest. Dagegen als wir das Experiment mit einer konzentrierten HCl-Lösung (0.8 N) durchführten, wurde das geschmolzene Indol während der Schüttelung allmählich zäh und selbst nach der Erkaltung erstarrte es nicht. Bei noch höherer H-Ionenkonzentration (3 N) wurde das geschmolzene während des Experiments ziemlich schnell schwer beweglich und zum Schluss ganz fest, abgesehen davon, dass die Arbeitstemperatur (60°C.) sicherlich oberhalb des Schmelzpunktes des reinen Indols (52°C.) lag. Alle diese Tatsachen weisen ohne weiteres darauf hin, dass neben der Austauschreaktion auch die Polymerisation des Indols bei der grossen H-Ionenkonzentration ziemlich deutlich vonstatten ging.

Obwohl die Polymerisation des Indols mit Hilfe von Säuren schon von vielen Autoren untersucht worden ist,⁽²⁾ möchten wir hier einiges über unseren vorläufigen Versuch mitteilen, den wir im Anschluss an den Hauptversuch der Austauschreaktion durchführten. Das Experiment wurde folgendermassen ausgeführt. Das Indol, das beim Austauschversuch mit saurem schwerem Wasser geschüttelt und davon durch Destillation im Vakuum abgetrennt worden war, wurde dann mit einer bestimmten Menge von Benzol bei 29°C. so lange behandelt, bis keine Substanz mehr dadurch aufgelöst wurde. Bei diesem Versuch fanden wir, dass das Indol, das beim Austauschversuch mit verhältnismässig verdünnter HCl-Lösung geschüttelt worden war, durch die obige Behandlung restlos im Benzol aufgelöst und beim Verdampfen des Benzols wieder in festem Zustand abgeschieden wurde. Dagegen als wir beim Austauschversuch konzentriertere HCl-Lösung benutzten, blieb immer ein Teil des Indols unlöslich im Benzol und der darin lösliche Anteil beim Verdampfen des Benzols scheidete sich als eine gelbe schwer destillierbare Flüssigkeit ab. Die unterstehende Tabelle 3 gibt die Resultate einiger solcher analytischen Versuche, die wir mit dem zur Austauschreaktion benutzten Indol durchführten, wieder. Die Versuchsnr. in der ersten Vertikalreihe entspricht der des Hauptversuchs in Tabelle 1.

Aus diesem Resultat ersieht man sofort, dass gerade beim pH-Gebiet der „dritten“ Austauschreaktion, d.h. unterhalb $pH = 0.3$ (vgl. die Abb.), auch ziemlich starke Veränderung der Beschaffenheit (höchstwahrscheinlich Polymerisation) des Indols stattfindet. Eine diesähnliche Erscheinung liesse sich vielleicht auch beim pH-Gebiet der „zweiten“ Austauschreaktion, d.h. zwischen $pH = 2.3$ bis 0.3 auffinden, falls man dafür eine pas-

(2) Vgl. z.B. Oddo, *Gazz. chim. ital.*, **63** (1933), 898; O. Schmitz-Dumont und J. ter Horst, *Ber.*, **68** (1935), 240.

Tabelle 3. Analyse des beim Austauschversuch verwendeten Indols nach dessen Polymerisationsgrad.

| Versuchs- nr. | Ergebnisse des Austauschversuchs | | | | Ergebnisse der Analyse | |
|------------------|--|------|--|-------------------------------------|--|---|
| | Normalität der benutzten Lösung | pH | Schüt- tellungs- dauer in Stdn. | Aus- tausch- äquivalent nk | Relative Menge des in Benzol unlöslichen Anteils | Beschaffenheit des in Benzol löslichen Anteils |
| 7 | neutral | 7.0 | 50 | 1.12 | 0% | fest |
| 6 | 0.01 N HCl | 2.0 | 5 | 1.81 | 0 | fest |
| 5 | 0.03 N HCl | 1.5 | 5 | 1.72 | 0 | fest |
| 3 | 0.3 N HCl | 0.5 | 5 | 1.77 | 8 | gelb flüssig |
| 16 | 0.8 N HCl | 0.1 | 50 | 2.20 | 50 | gelb flüssig |
| 4 | 3 N HCl | -0.5 | 5 | 2.28 | 64 | gelb flüssig |

sende analytische Methode ausfindig machen könnte. Aber in jedem Fall erscheint uns sehr interessant, dass ohne Rücksicht auf diese ziemlich starke Veränderung bzw. Polymerisation des Indolmoleküls die Austauschreaktion immer bis zum Gleichgewicht verlief. Man darf daher wohl schliessen, dass die Austauschreaktion im Vergleich mit der Polymerisation viel schneller vor sich ging, obwohl diese zwei Erscheinungen beide gleich durch die gelockerten bzw. beweglichen H-Atome hervorgerufen zu werden scheinen.

Diskussion. Wir fanden bei unserem früheren Versuch, wie schon oben in der Einleitung erwähnt, dass das Pyrrol bei allmählich zunehmender H-Ionenkonzentration seine H-Atome zweistufig gegen die des Wassers austauscht. Dagegen tauscht das Indol, wie sich aus der vorliegenden Arbeit ergab, drei seiner H-Atome mit zunehmender H-Ionenkonzentration dreistufig gegen die des Wassers aus. Über das „erste“ austauschbare H-Atom des Indolmoleküls, das schon bei neutraler Lösung sehr schnell gegen das des Wassers ausgetauscht wird, besteht ebenso wenig Zweifel wie über das „erste“ austauschbare H-Atome des Pyrrols, dass es sich nämlich um das an N gebundene H-Atom handelt. Aber in Bezug auf die Art und Lage der anderen zwei H-Atome, die bei der „zweiten“ und „dritten“ Stufe der Reaktion beweglich werden, liegt die Sache nicht so einfach wie beim „ersten“, und um darin Klarheit zu gewinnen, muss man noch andere Tatsachen insbesondere die chemischen Eigenschaften des Indols in Betracht ziehen. Bei den organisch-chemischen Arbeiten wird in der Regel angenommen, dass das in der β -Stellung des Indolmoleküls befindliche H-Atom viel reaktionsfähiger

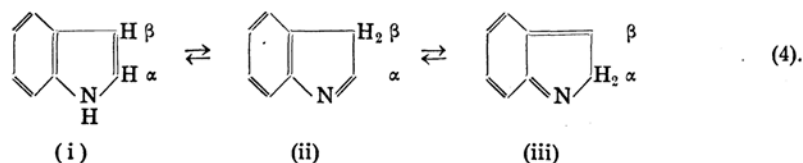
als das in der α -Stellung befindliche ist. Aus diesem Grunde sowie aus unseren eigenen Versuchen mit Methyldole, die später in diesem Bulletin veröffentlicht werden sollen, können wir mit ziemlich grosser Sicherheit schliessen, dass das „zweite“ austauschbare H-Atom das an C in der β -Stellung des Indols verbundene H-Atom ist. Falls dies wirklich der Fall wäre, dann folgt die weitere natürliche Annahme, dass das „dritte“ austauschbare H-Atom sich in der α -Stellung im Pyrrolkern befindet, obwohl es auch eine andere Möglichkeit gibt, dass dieses „dritte“ H-Atom seinen Sitz nicht im Pyrrolkern sondern im Benzolkern des Indols finden kann. Aber gegen diese letzte Annahme sprechen u.a. die folgenden Tatsachen bzw. Überlegungen:

(1) Falls das „dritte“ austauschbare H-Atom wirklich das im Benzolkern befindliche ist, dann müsste die „dritte“ Austauschreaktion nicht so plötzlich wie beim wirklichen Fall sondern viel langsamer auftreten.

(2) Da die zwei H-Atome im Benzolkern, die sich in der 5- und 7-Stellung befinden, fast gleich leicht reaktionsfähig angenommen sind, müssten bei der „dritten“ Austauschreaktion mindestens zwei H-Atome gleich austauschbar werden, wenn diese Stufe der Reaktion wirklich durch die im Benzolkern befindlichen H-Atome hervorgerufen werden würde.

(3) Der Verteilungsquotient der D-Atome bei der „dritten“ Austauschreaktion wurde, wie weiter unten gezeigt wird, gleich 0.45 gefunden. Dieser Wert ist aber viel kleiner als der des Benzols (0.93),⁽³⁾ dagegen nicht so klein im Vergleich mit dem des Pyrrols (0.70).

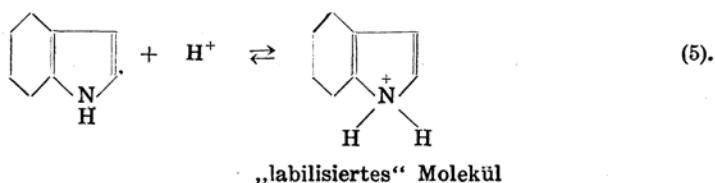
Wenn man auf diese Weise das „erste“ austauschbare H-Atom das an N gebundene, das „zweite“ das in der β -Stellung befindliche und das „dritte“ das in der α -Stellung befindliche H-Atom annimmt, dann können wir die „zweite“ und „dritte“ Austauschreaktionen des Indols mit der tautomerischen Umwandlung seines Moleküls in Zusammenhang bringen, weil für diese Verbindung folgende drei Arten der Strukturformeln denkbar sind:



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

Wir können nämlich die „zweite“ Austauschreaktion mit der tautomerischen Umwandlung zwischen den beiden Formen (i) und (ii), dagegen die „dritte“ Stufe der Austauschreaktion mit der Umwandlung zwischen den Formen (i) und (iii) bzw. (ii) und (iii) wohl erklären. Dabei ist zu bemerken, dass die Formel (iii) die Strukturänderung im Benzolkern begleitet. Die verhältnismässig grosse Schwierigkeit, mit der die „dritte“ Austauschreaktion stattfindet, kann daher mit der Schwierigkeit der Strukturänderung des Benzolkerns verbunden sein.

Als der erste massgebende Vorgang bei der Austauschreaktion des Indols kann man ebenso wie beim Pyrrol die Salzbildung, d.h. die Anlagerung des Protons (bzw. Deuterons) an dem N-Atom des Indolmoleküls annehmen:



Das so gebildete „labilisierte“ Molekül des Indols kann nun seine an C gebundenen H-Atome gegen die des Wassers leicht austauschen, indem es die tautomerische Umwandlung gemäss Gl. (4) ausführt. Mit dieser Annahme können wir das Auftreten der „zweiten“ Austauschreaktion des Indols ebenso gut wie die des Pyrrols erklären. Aber weil wir allein damit das weitere Auftreten der „dritten“ Austauschreaktion des Indols schwer begreifen können, müssen wir, um dies befriedigend zu deuten, einen Schritt weiter tun und annehmen, dass die tautomerische Umwandlung des „labilisierten“ Moleküls selbst auch durch die H-Ionen katalysiert wird. Die H-Ionen üben daher auf die Austauschreaktion sowie die Polymerisation des Indols bzw. Pyrrols dreierlei fördernde Einflüsse aus: (1) Die Vergrösserung der Löslichkeit des Indols bzw. Pyrrols im Wasser, worin der Meinung nach die Hauptreaktion verläuft, (2) die Bildung des reaktionsfähigen „labilisierten“ Moleküls und (3) die katalytische Wirkung auf die tautomerische Umwandlung des so gebildeten „labilisierten“ Moleküls. Unter dem Zusammenwirken aller dieser Einflüsse der H-Ionen kann die „zweite“ bzw. „dritte“ Austauschreaktion mit allmählich zunehmender H-Ionenkonzentration so plötzlich auftreten.

Wir geben in der folgenden Tabelle 4 den Mittelwert des Austauschäquivalents nk des Indols bei jeder Stufe der Austauschreaktion, der aus dem Resultat in Tabelle 1 errechnet wurde, wieder.

Die Werte k_N bzw. k_C in der letzten Vertikalreihe der Tabelle zeigen den mittleren Verteilungsquotienten der D-Atome zwischen dem NH- bzw.

Tabelle 4. Austauschäquivalent des Indols bei drei Arten der Austauschreaktionen.

| Art der Austauschreaktion | pH Grenze | Mittleres Austauschäquivalent nk | Anzahl der austauschbaren H-Atome n | k_N bzw. k_C |
|---------------------------|-----------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------|
| Erste | 7–2.5 | 1.07 ± 0.04 | 1 | 1.07 |
| Zweite | 2.5–0.5 | 1.76 ± 0.04 | 2 | 0.69 |
| Dritte | 0.5 | 2.21 ± 0.04 | 3 | 0.45 |

CH-Radikal des Indols und Wasser, die wir aus den Werten von nk und n bei jeder Stufe der Reaktion nach der folgenden Methode errechnet haben. Gemäss der Definition des Austauschäquivalents (2) können wir

$$n_i k_i = 1.07,$$

$$n_i k_i + n_{ii} k_{ii} = 1.76,$$

$$\text{und } n_i k_i + n_{ii} k_{ii} + n_{iii} k_{iii} = 2.21$$

setzen, wenn man mit n_i , n_{ii} und n_{iii} die Zahl der bei der „ersten“, „zweiten“ und „dritten“ Austauschreaktion austauschbar werdenden H-Atome⁽⁴⁾ und mit k_i , k_{ii} und k_{iii} deren Verteilungsquotienten ausdrückt. Da aber offenbar $n_i = n_{ii} = n_{iii} = 1$ ist, folgt ohne weiteres, dass

$$k_i = k(\text{NH}/\text{H}_2\text{O}) = 1.07,^{(5)}$$

$$k_{ii} = k(\beta\text{-CH}/\text{H}_2\text{O}) = 0.69,$$

$$\text{und } k_{iii} = k(\alpha\text{-CH}/\text{H}_2\text{O}) = 0.45$$

ist. Wir fanden bei unserem früheren Versuch (I. Mittl.), dass für Pyrrol $k(\text{NH}/\text{H}_2\text{O}) = 0.88$ und $k(\text{CH}/\text{H}_2\text{O}) = 0.70$ ist. Dieser letzte Wert stimmt mit dem $k(\beta\text{-CH}/\text{H}_2\text{O})$ des Indols hinreichend gut überein, nicht aber mit dem $k(\alpha\text{-CH}/\text{H}_2\text{O})$. Ebenso wenig stimmt der Wert von $k(\text{NH}/\text{H}_2\text{O})$ des

(4) Wir drücken mit n_I , n_{II} und n_{III} die Gesamtzahl der austauschbaren H-Atome bei jeder Stufe der Reaktion, dagegen mit n_i , n_{ii} und n_{iii} die Zahl der bei jeder Stufe der Reaktion gerade austauschbar werdenden H-Atome aus, so dass $n_I = 1$, $n_{II} = 2$ und $n_{III} = 3$, dagegen $n_i = n_{ii} = n_{iii} = 1$ ist.

(5) Wegen der isotopischen Fraktionierung des schweren Wassers bei dessen Abdestillation vom Indol kann dieser Wert $k(\text{NH}/\text{H}_2\text{O})$ um einen kleinen Betrag zu gross sein. Dagegen ist der Wert $k(\alpha\text{-BH}/\text{H}_2\text{O})$ möglicherweise wegen der starken Polymerisation des Indols ein wenig zu klein.

Indols mit dem des Pyrrols. Alle diese Tatsachen weisen ohne Zweifel darauf hin, dass der Verteilungsquotient ein und derselben Atomgruppe nicht nur von der Art des Moleküls, in welchem sie sich befindet, sondern auch von ihrer Lage in einem Molekül ziemlich stark beeinflusst wird (vgl. S. 92, I. Mittl.).

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 Durchführung dieser Arbeit unseren besten Dank aussprechen.

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