

Über den Austausch der Wasserstoffatome zwischen Pyrrol, Indol sowie ihren Methylderivaten und Wasser. VI. Austausch der Wasserstoffatome zwischen α -Methyl-, β -Methyl- sowie α,β -Dimethylindol und Wasser.⁽¹⁾

Von Masao KOIZUMI.

(Eingegangen am 31. August 1939.)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der H-Atome zwischen α -Methyl-, β -Methyl- sowie α,β -Dimethylindol und Wasser wird bei verschiedenen H-Ionenkonzentrationen (von $pH = 7$ bis auf $pH = -0.5$) unter Benutzung verdünnten schweren Wassers untersucht. Die dabei gefundenen Tatsachen können wie folgend zusammengefasst werden.

(1) α -Methylindol tauscht zwei seiner H-Atome bei allen untersuchten pH-Gebieten gegen die des Wassers aus. Das eine von diesen beiden leicht austauschbaren H-Atomen ist offensichtlich das an N gebundene Imidwasserstoffatom, während das andere höchstwahrscheinlich das in β -Stellung des Pyrrolkerns an C gebundene H-Atom sein kann.

(2) Dagegen erwiesen sich die Wasserstoffatome des β -Methylindols, bis auf das eine an N gebundene, sehr schwer austauschbar, auch wenn man es mit ziemlich stark angesäuertem Wasser schüttelt.

(3) α,β -Dimethylindol, das keine an C gebundenen H-Atome im Pyrrolkern enthält, tauscht nur das eine an N gebundene H-Atom gegen die des Wassers aus. Dagegen findet keine weitere Austauschreaktion der H-Atome statt, auch wenn man es mit 3 normaligen HCl-Lösungen bei 60°C . zwanzig Stunden lang schüttelt.

Alle diese Versuchsergebnisse werden im Zusammenhang mit den vom unsubstituierten Indol erhaltenen Tatsachen diskutiert und zugleich wird die Zusammenfassung der bisher in dieser Reihe der Versuche gewonnenen Ergebnisse angegeben.

Einleitung. Titani und ich haben in den vorhergehenden fünf Mitteilungen berichtet, dass Pyrrol, Indol, *N*-Methylpyrrol sowie *N*-Methylindol einige ihrer H-Atome stufenweise gegen die des Wassers austauschen, wenn man diese Verbindungen resp. im geschmolzenen Zustand zusammen mit durch HCl immer stärker angesäuertem verdünntem schwerem Wasser schüttelt. Behandelt man z.B. das geschmolzene Indol auf diese Weise und vermehrt die H-Ionenkonzentration der damit geschüttelten Lösung allmählich von $pH = 7$ bis auf $pH = -0.5$, so werden drei H-Atome in dieser Verbindung entsprechend der zunehmenden H-Ionenkonzentration eins nach dem andern austauschbar; das erste (d.h. am leitesten austauschbare) H-Atom wird schon bei neutraler Lösung, dagegen das zweite von $pH = 2.5$ ab und das dritte (am schwersten austauschbare) erst von $pH = 0.5$ ab austauschbar (vgl. IV. Mitteil.). Bezuglich der Art und Lage dieses ersten H-Atoms besteht kein Zweifel, dass es sich um das an N gebundene Imidwasserstoffatom handelt. Aber was die anderen beiden verhältnismässig schwer austauschbaren H-Atome anbetrifft, äusserten wir damals aus chemischen Gründen die Vermutung,

(1) I. Mitteil., dies Bulletin, **13** (1938), 85; II. Mitteil., *ibid.*, **13** (1938), 95; III. Mitteil., *ibid.*, **13** (1938), 298; IV. Mitteil., *ibid.*, **13** (1938), 307; V. Mitteil., **13** (1938), 643.

dass das zweite austauschbare H-Atom höchstwahrscheinlich das in β -Stellung des Pyrrolkerns an C gebundene und das dritte (am schwersten austauschbare) das in α -Stellung des Pyrrolkerns befindliche H-Atom sein kann. Für diese Vermutung hatten wir jedoch keinen sicheren experimentellen Beweis. Der Zweck der vorliegenden Versuche, die wir mit α -Methyl-, β -Methyl- und α, β -Dimethylindol ausgeführt haben, liegt deshalb darin, dadurch über die Art und Lage dieser letzteren beiden austauschbaren H-Atome nähere Kenntnis zu gewinnen.

Darstellung der Präparate. Unter den drei zum vorliegenden Versuche verwendeten Arten von Indolderivaten, wurde das α -Methylindol teils von Prof. Kotake und teils von Dr. Masayama mir freundlich zur Verfügung gestellt und das β -Methylindol (Skatol) von Kahlbaum chemisch rein bezogen. Dagegen wurde das α, β -Dimethylindol teils von Prof. Akabori und teils von Dr. Yoshida nach den Angaben von E. Fischer⁽²⁾ durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methyläthylketon und die darauffolgende Behandlung mit getrocknetem Chlorwasserstoffgas hergestellt. Bei dieser Gelegenheit möchte ich allen diesen Herren meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Versuche mit α -Methylindol (Methylketol). Man schüttelt etwa 0.6 g. (aber wohl abgewogene Menge) α -Methylindol zusammen mit etwa 0.2 g. (aber ebenfalls wohl abgewogene Menge) verdünnten, schweren und durch den Zusatz von Salzsäure verschieden stark angesäuerten Wassers in einem zugeschmolzenen Glasrohr (unter Luftabschluss!) bei einer bestimmten Temperatur während einer bestimmten Zeitlänge. Als Versuchstemperatur benutzen wir stets 60°C. und die Schüttelungsdauer beträgt immer etwa fünf Stunden. Nach der Zusammenschüttelung wird das Wasser durch zweimalige Destillation im Vakuum vom α -Methylindol abgetrennt und der D-Gehalt des so abgetrennten Wassers, nachdem es auf die übliche Weise gereinigt worden ist, durch die Dichtebestimmung ermittelt. Das Austauschäquivalent nk des α -Methylindols unter den benutzten Versuchsbedingungen wird dann wie üblich durch die folgende Gl. (1) errechnet:

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

In dieser Gl. bedeutet M_w und M_j je die Molzahl des zum Versuch benutzten schweren Wassers und α -Methylindols und D_a und D_e resp. den D-Gehalt des Wassers vor und nach dem Versuch. Die so gewonnenen Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt, wo die Versuchsnr. die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche angibt.

Aus dieser Tabelle wird ersichtlich, dass das Austauschäquivalent nk des α -Methylindols mindestens innerhalb des untersuchten pH-Bereichs praktisch konstant bleibt. Errechnet man aus diesem Grunde den Mittelwert der gefundenen nk -Werte, so ergibt sich einer von etwa 1.88. Da aber diese Verbindung ein freies Imidwasserstoffatom enthält, können wir ohne weiteres erwarten, dass mindestens eins ihrer H-Atome schon bei neutraler Lösung leicht austauschbar sein muss. Wenn man deshalb diesem Imidwasserstoff denselben Verteilungsquotienten (V.Q.) 1.07 wie beim unsubstituierten Indol zuschreibt (vgl. IV. Mitteil.) und vom ge-

(2) E. Fischer, Ann., 236 (1886), 126.

Tabelle 1. Austauschäquivalent nk von α -Methylindol (Methylketol) bei verschiedenen H-Ionenkonzentrationen.

Versuchs-nr.	Normalität der benutzten Lösung	pH	M_w	M_j	nk
1	neutral	7.00	0.0124	0.0052	1.86
5	0.00001 N HCl	5.00	0.0101	0.0053	1.74
7	0.0001 „	4.00	0.0076	0.0050	1.75
4	0.01 „	2.00	0.0122	0.0060	1.93
2	0.8 „	0.10	0.0123	0.0041	2.12
3	3.0 „	-0.48	0.0129	0.0047	1.90

fundenen Totalaustauschäquivalent 1.88 des α -Methylindols diesen Wert abzieht, dann bleibt nur noch 0.81 übrig. Dieser Wert kommt aber sehr nahe dem V.Q. 0.69, den wir beim Versuch mit unsubstituiertem Indol dem in β -Stellung des Pyrrolkerns befindlichen H-Atom zuschrieben. Aus diesem sowie anderen Gründen und insbesondere daraus, dass das gefundene Austauschäquivalent des α -Methylindols bis auf eine ziemlich grosse H-Ionenkonzentration konstant bleibt, liegt die Annahme nahe, dass das zweite austauschbare H-Atom des unsubstituierten sowie α -Methylindols nichts anders als das in β -Stellung des Pyrrolkerns an C gebundene H-Atom ist. Aber in jedem Fall erscheint uns hoch interessant, dass dieses zweite und offensichtlich an C gebundene H-Atom ebenso leicht wie das an N bzw. O gebundene H-Atom austauschbar ist. Diese ausserordentlich grosse Reaktionsfähigkeit des zweiten austauschbaren H-Atoms, wenn es sich dabei wirklich um das in β -Stellung des Pyrrolkerns befindliche H-Atom handelt, müssen wir auf den lockeren Effekt der in α -Stellung eingeführten Methylgruppe zurückführen.

Für die Annahme, dass sich unter den benutzten Versuchsbedingungen tatsächlich zwei H-Atome in einem Molekül gleichzeitig an der Austauschreaktion beteiligen; gewinnt man einen direkten experimentellen Beweis, indem die Anzahl der austauschbaren H-Atome unter Benutzung des fast reinen schweren Wassers bestimmt wird. Dabei wird nämlich eine kleine Menge α -Methylindol gegen eine überschüssige aber wohl abgewogene Menge fast reinen schweren Wassers D_2O ausgetauscht. Zeichnet man nun mit H_a und H_e resp. den H-Gehalt des benutzten schweren Wassers vor und nach dem Versuch, dann lässt sich die Anzahl n der austauschbaren H-Atome in einem α -Methylindolmolekül mittels Gl. (2) ohne weiteres errechnen:⁽³⁾

$$n \approx (H_e - H_a) \frac{2M_w}{M_j} \quad (2).$$

In dieser Gl. bedeutet M_w und M_j je die Molzahl des zum Versuch benutzten schweren Wassers und α -Methylindols. In Praxis schüttelten wir bei 60°C. 0.00108 Mol α -Methylindol zusammen mit 0.0521 Mol 99.4-prozentig-

(3) Vgl. dazu M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, 13 (1938), 90.

gen schweren Wassers etwa fünf Stunden lang. Nach der Schüttelung wird das Wasser durch die Destillation im Vakuum von α -Methylindol abgetrennt und die durch die Austauschreaktion hervorgerufene Dichteabnahme des schweren Wassers mittels eines zu diesem Zweck besonders konstruierten Glasschwimmers genau bestimmt. Diese ergibt aber 0.00268. Deshalb beträgt die nach Gl. (2) berechnete Anzahl n der austauschbaren H-Atome in einem α -Methylindolmolekül 2.5. Zieht man die Schwierigkeit dieser Art von Versuchen in Betracht, dann darf wohl geschlossen werden, dass es sich dabei wirklich um die Austauschreaktion von zwei H-Atomen handelt.

Versuche mit β -Methylindol (Skatol). Die Versuchsanordnung ist im grossen und ganzen dieselbe wie bei dem vorstehenden Versuche mit α -Methylindol bis auf die Versuchstemperatur. Bei diesem letzten Versuche arbeiteten wir, wie schon oben erwähnt, immer bei 60°C., weil der Schmelzpunkt des α -Methylindols bei 59°C. liegt. Dagegen müssten wir im vorliegenden Versuche mit β -Methylindol, dessen Schmelzpunkt bei 95°C. liegt, die Versuchstemperatur erhöhen, um die Verbindung während der Versuche vollkommen flüssig zu halten. In der Praxis arbeiteten wir bei 105°C. Etwa 1 g. schweren Wassers von verschiedener H-Ionenkonzentration wird zusammen mit etwa 2.5 g. β -Methylindol in einem zugeschmolzenen Rohr bei der oben genannten Temperatur immer etwa fünf Stunden lang geschüttelt und aus der Abnahme des D-Gehaltes des benutzten schweren Wassers wird das Austauschäquivalent nk des β -Methylindols unter allen benutzten Versuchsbedingungen bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Austauschäquivalent nk von β -Methylindol (Skatol) bei verschiedenen H-Ionenkonzentrationen.

Versuchs-nr.	Normalität der benutzten Lösung	pH	M_J	M_w	nk	$nk - 1.07$
1	neutral	7.00	0.0204	0.0531	1.07	0.00
3	0.03 N HCl	1.52	0.0159	0.0470	1.23	0.16
4	0.1 „	1.00	0.0134	0.0397	1.91	0.84
5	0.3 „	0.52	0.0214	0.0539	2.23	1.16
6	0.8 „	0.10	0.0204	0.0533	3.18	2.11
2	3.0 „	-0.48	0.0174	0.0496	4.98	3.91

In diesem Fall nimmt also das gefundene Austauschäquivalent nk des β -Methylindols mit zunehmender H-Ionenkonzentration der damit geschüttelten Lösung allmählich zu. Da aber diese Verbindung ebenso wie das α -Methylindol ein an N gebundenes freies Imidwasserstoffatom enthält, muss das kleinste gefundene Austauschäquivalent 1.07 bei neutraler Lösung diesem H-Atom entsprechen. Wenn man aus diesem Grunde von den gefundenen Werten von nk diesen Wert (1.07) abzieht, so erhält man die Werte, die in der letzten Spalte der Tabelle 2 angegeben

sind. Die Grösse dieser Differenz ($nk - 1.07$) legt uns nun die Vermutung nahe, dass ausserhalb des Imidwasserstoffatoms mindestens noch ein und offensichtlich an C gebundenes H-Atom an der Austauschreaktion teilnimmt. Als solch ein austauschbares H-Atom kommt erstens das in α -Stellung des Pyrrolkerns befindliche und zweitens irgendein Kernwasserstoffatom im Benzolkern in Betracht. Aber allem Anschein nach, besonders aus dem Grunde, weil die Kernwasserstoffatome im Benzolkern, wie weiter unten bei dem Versuche mit α,β -Dimethylindol gezeigt wird, viel schwieriger als die im Pyrrolkern austauschbar sind, liegt die Annahme nahe, dass das bei nicht zu grosser H-Ionenkonzentration (neben dem Imidwasserstoffatom) austauschbar werdende H-Atom das in α -Stellung des Pyrrolkerns befindliche Kernwasserstoffatom ist. Aber auch wenn dies wirklich der Fall ist, muss die Austauschbarkeit dieses α -H-Atoms des β -Methylindols im Vergleich mit der des β -H-Atoms des α -Methylindols viel kleiner sein, weil die oben angegebenen Differenz ($nk - 1.07$) erst von $pH = 1$ ab (und zwar bei $105^{\circ}\text{C}.$!) merklich zunimmt. Bei noch grösserer H-Ionenkonzentration nimmt das gefundene Austauschäquivalent, wie die Tabelle zeigt, weiter zu. Aber ob es sich bei dieser Zunahme wirklich um die weitere Austauschreaktion von z.B. im Benzolkern befindlichen H-Atome handelt oder ob irgendeine andere Nebenreaktion dabei eine Rolle spielt, das können wir noch nicht so ohne weiteres entscheiden. Aus den weiter unten zu erwähnenden Versuchen mit α,β -Dimethylindol zu urteilen, erscheint uns die zweite Möglichkeit näher als die erste: es dürfte sich dabei höchstwahrscheinlich um die durch die hohe H-Ionenkonzentration und Versuchstemperatur hervorgerufene Zersetzung oder dergleichen Nebenreaktion der untersuchten Substanz, nämlich des β -Methylindols, handeln.

Versuche mit α,β -Dimethylindol. Diese Versuche werden ausgeführt, um über die Austauschbarkeit der im Benzolkern der Indolverbindungen befindlichen H-Atome eingehendere Kenntnis zu gewinnen. Aber weil in diesem Fall der Schmelzpunkt ($104^{\circ}\text{C}.$) des α,β -Dimethylindols viel höher als bei den bisher untersuchten Verbindungen liegt, mussten wir die Versuchsanordnung so abändern, dass wir statt des reinen geschmolzenen α,β -Dimethylindols seine Lösung in Benzol zusammen mit schwerem Wasser schüttelten; etwa 1 g. (aber gut abgewogene Menge) α,β -Dimethylindol wird in etwa 2 c.c. im voraus gut getrocknetem Benzol aufgelöst und die so hergestellte Lösung zusammen mit etwa 0.25 g. (aber gut abgewogene Menge) verdünnten schweren Wassers geschüttelt. Das dazu benutzte schwere Wasser besitzt wie üblich unter Zusatz von Salzsäure eine bestimmte H-Ionenkonzentration und die Schüttelung dauert bei 60°C . etwa fünf Stunden. Nach der Schüttelung wird das Wasser, nachdem es zusammen mit dem Benzol vom α,β -Dimethylindol durch die Destillation im Vakuum abgetrennt worden ist, von der Benzolschicht abpipettiert. Da das so abgeschiedene Wasser eine noch ziemlich beträchtliche Menge Benzol enthält, wird das Wasser, bevor es auf die übliche Weise gereinigt wird, durch eine der folgenden beiden Methoden behandelt:

Methode a. Das Wasser wird zunächst zusammen mit gut getrocknetem Äther kräftig geschüttelt und der dabei im Wasser wenig gelöste

Äther durch die Behandlung mit Pumpenöl beseitigt.⁽⁴⁾

Methode b. Das vom Benzol abgeschiedene Wasser wird zuerst auf eine Menge gut entwässertem Chlorcalcium abdestilliert und das dabei entstandene Hydrat, nachdem es im Vakuum etwa zwei Stunden lang gut abgesaugt worden war, ebenfalls im Vakuum stark erhitzt, um das Wasser aus dem Hydrat wieder frei zu machen.

Der D-Gehalt des auf diese Weise vom Benzol befreiten und dann vollständig gereinigten Wassers wird zum Schluss mittels eines Quarzschwimmers bestimmt. Aber weil der D-Gehalt des verwendeten schweren Wassers wegen des oben geschilderten etwas umständlichen Versuchs- und Reinigungsverfahrens nicht nur durch die Austauschreaktion sondern auch durch die Aufnahme der atmosphärischen Feuchtigkeit u.s.w. mehr oder weniger extra verdünnt worden ist, wird der direkt gemessene D-Gehalt nach dem Versuch für diese Extraverdünnung korrigiert. Zu diesem Zweck wird ein Kontrollversuch durchgeführt, indem man zunächst dasselbe schwere Wasser wie beim Hauptversuch benutzt, es zusammen mit etwa 2 c.c. Benzol schüttelt und nachdem das Wasser ebenfalls auf dieselbe Weise wie beim Hauptversuch vom Benzol getrennt und gereinigt worden ist, der D-Gehalt des Wassers bestimmt. Dies ergibt aber, wie erwartet, immer einen D-Gehalt, der um ein wenig kleiner ist als der Anfangs-D-Gehalt des verwendeten schweren Wassers. Deshalb wird diese Differenz zu dem beim Hauptversuch (nach dem Versuch!) direkt gefundenen D-Gehalt des Wassers addiert und unter Benutzung des so korrigierten D-Gehaltes des Wassers wird das Austauschäquivalent *nk* des α,β -Dimethylindols auf die übliche Weise berechnet. Die dadurch gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Austauschäquivalent *nk* von α,β -Dimethylindol bei verschiedenen H-Ionenkonzentrationen.

Versuchs-nr.	Normalität der benutzten Lösung	pH	Schüttelungsdauer in Stdn.	<i>nk</i>	Reinigungs-methode
1	neutral	7.00	5	0.85	a
8	"	"	5	1.01	b
9	0.001 N HCl	3.00	5	1.01	b
4	0.01 N HCl	2.00	5	0.96	a
2	0.1 N HCl	1.00	5	1.03	a
5	"	"	10	0.84	a
7	1.0 N HCl	0.00	21	1.32	a
10	"	"	5	0.93	b
11	2.0 N HCl	-0.30	5	1.07	b
12	"	"	11	1.02	b
13	"	"	12	1.07	b
14	3.0 N HCl	-0.48	5	1.03	b
3	"	"	20	1.29	a

(4) Vgl. dazu M. Harada und T. Titani, dies Bulletin, 11 (1936), 468.

Die in der letzten Spalte der Tabelle angegebenen Symbole a und b zeigen die Methode, die bei der Befreiung des Benzols aus dem Wasser benutzt wurde.

Aus diesen Versuchsergebnissen darf wohl geschlossen werden, dass das α,β -Dimethylindol mindestens unter den benutzten Versuchsbedingungen nur eins und zwar das an N gebundene H-Atom gegen die des Wassers austauschbare besitzt. Dafür spricht u.a., dass der Mittelwert des gefundenen Austauschäquivalents, der etwa 1.03 beträgt, mit dem beim unsubstituierten Indol gefundenen ($nk = 1.07$, vgl. dazu Tabelle 4, IV. Mitteil.) sowie beim β -Methylindol gefundenen ($nk = 1.07$, vgl. oben Tabelle 2) sehr gut übereinstimmt. Ferner wird gefunden, wie die obige Tabelle 3 zeigt, dass das Austauschäquivalent des α,β -Dimethylindols fast konstant bleibt, auch wenn man es zusammen mit ziemlich konzentrierter HCl-Lösung verhältnismässig lange Zeit schüttelt. Dies weist aber ohne weiteres darauf hin, dass die Kernwasserstoffatome im Benzolkern des Indols nicht so leicht wie die im Pyrrolkern austauschbar sind, weil das α,β -Dimethylindol offensichtlich keine an C gebundenen Kernwasserstoffatome im Pyrrolkern enthält. Es liegt deshalb nahe anzunehmen, dass es sich bei dem im vorhergehenden Versuch mit β -Methylindol gefundenen Zuwachs des Austauschäquivalents sowie um die dritte Stufe der Austauschreaktion, die beim unsubstituierten Indol gefunden wurde, (vgl. dazu IV. Mitteil.) höchstwahrscheinlich um die Austauschreaktion des in α -Stellung des Pyrrolkerns befindlichen Kernwasserstoffatoms handelt, wie wir das aus rein chemischen Gründen vermuteten.

Zusammenfassung und Diskussion. Die in dem vorliegenden Versuche gewonnenen Ergebnisse sind in der nebenstehenden Abb. graphisch zusammengestellt, wo das gefundene Austauschäquivalent nk der untersuchten Substanzen gegen den pH der damit geschüttelten Lösung aufgezeichnet ist. Die Nummer bei jedem kleinen Kreis zeigt die Schüttelungs-

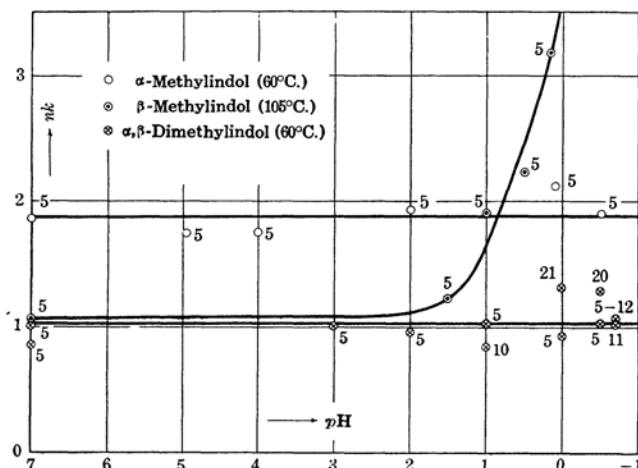


Abb. Abhängigkeit des Austauschäquivalents nk des α -Methyl-, β -Methyl- und α,β -Dimethylindols auf den pH des damit geschüttelten Wassers und der Schüttelungsdauer.

dauer in Stdn. Die Versuchstemperatur ist in den Klammern unter dem Namen der untersuchten Substanzen angegeben.

Aus dieser Abb. ersieht man, dass α -Methylindol sicherlich zwei leicht austauschbare H-Atome in seinem Molekül enthält. Ebenso sicher kann man schliessen, dass α,β -Dimethylindol, mindestens innerhalb des benutzten pH-Bereiches, nur ein H-Atom besitzt, dass sich leicht austauschen lässt. Das Verhalten des β -Methylindols liegt zwischen diesen beiden Extremen; sein Austauschäquivalent ist bei verhältnismässig kleiner H-Ionenkonzentration um ein wenig grösser als α,β -Dimethylindol. Dagegen wächst es bei grösserer H-Ionenkonzentration sehr stark an. Aus diesen Ergebnissen resultiert sich, dass α -Methylindol ein sehr leicht austauschbares, β -Methylindol mindestens ein ziemlich schwer, aber doch säure-base-katalytisch austauschbares, dagegen α,β -Dimethylindol keine leicht austauschbaren Kernwasserstoffatome enthält, weil alle diese Verbindungen gemeinsam das eine an N gebundene leicht austauschbare Imidwasserstoffatom besitzt. Auf die Diskussion über die Art und Lage dieser austauschbaren H-Atome sowie ihre Bedeutung für die vorhergehenden Versuche mit anderen Arten der Indolderivaten soll hier verzichtet werden, weil wir das schon oben bei jedem einzelnen Versuche ausführlich erörtert haben. Wir wollen nur übersichtshalber die vorliegenden Versuchsergebnisse zusammen mit den bisher in dieser Reihe der Versuche gewonnenen Ergebnissen in der folgenden Tabelle 4 kurz zusammenstellen. In dieser Tabelle bedeutet die Radikalformel unter den Ziffern von pH, dass das H-Atom dieses Radikals der bei der betreffenden H-Ionenkonzentration eintretenden Austauschreaktion zugeschrieben wird, oder mit anderen

Tabelle 4. Zusammenfassende Übersicht der Austauschversuche mit Pyrrol, Indol und ihren Methylderivaten.

Substanz	Versuchs-temperatur °C.	pH-Bereich, wo ein bestimmtes H-Atom austauschbar wird.								V. Q. <i>k</i>
		7	6	5	4	3	2	1	0	
Pyrrol	30	↔NH→					4 CH→			0.88 0.70
N-Methylpyrrol	30					4 CH→				0.68
Indol	60	↔NH→				β CH→		α CH→		1.07 0.69 0.45
N-Methylindol	60					β CH→				0.75
α -Methylindol	60	↔NH→		β CH→						(1.07)* (0.81)*
β -Methylindol	105	↔NH→					(α CH ?)			1.07 —
α,β -Dimethylindol	60	↔NH→								1.03

* Diese beiden Werte sind noch nicht ganz sicher.

Worten, dass das H-Atom dieses Radikals bei der angegebenen H-Ionenkonzentration erst beweglich bzw. austauschbar wird. Die Formel $\leftarrow\text{NH}\rightarrow$ unter $p\text{H} = 7$ bedeutet z.B., dass das Imidwasserstoffatom schon bei dieser H-Ionenkonzentration austauschbar ist. Dagegen zeigt die Formel $4\text{CH}\rightarrow$ unter $p\text{H} = 1.5$ bei unsubstituiertem Pyrrol, dass alle vier Kernwasserstoffatome des Pyrrols erst von dieser H-Ionenkonzentration ab gleichzeitig austauschbar werden. Der in der letzten Spalte der Tabelle 4 angegebene V.Q. k gibt offenbar den des bei jeder Stufe der Reaktion austauschbar werdenden H-Atoms an.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht Herrn Prof. T. Titani für seine stetigen Ratschläge und freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Zugleich spreche ich der Nippon Gakujutzu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung) sowie der Hattori-Hokkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit meinen besten Dank aus.

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