

Über den Austausch der Wasserstoffatome zwischen Pyrrol, Indol sowie ihren Methylderivaten und Wasser. VII. Austausch der Wasserstoffatome zwischen Indol sowie Inden und Wasser in alkalischer Lösung.⁽¹⁾

Von Masao KOIZUMI.

(Eingegangen am 18. September 1939.)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der H-Atome zwischen Indol sowie Inden und Wasser wird in alkalischer Lösung unter Benutzung verdünnten schweren Wassers untersucht. Dabei ergibt sich, dass das Indol nicht nur das an N gebundene Imidwasserstoffatom sondern auch seine an C gebundenen Kernwasserstoffatome im Pyrrolring gegen die des Wassers austauscht. Aber die Geschwindigkeit dieser Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome ist auch bei ziemlich konzentrierter alkalischer Lösung sehr gering und der Reaktionsverlauf ist ganz anders als bei der früher untersuchten Reaktion in saurer Lösung (vgl. IV. Mitteil.); das Austauschäquivalent des Indols nimmt mit zunehmender Alkalikonzentration und Versuchsdauer nur allmählich zu, und es gibt im Gegensatz zur Reaktion in saurer Lösung keine Anzeichen für eine stufenweise Austauschreaktion. Ähnlich verhält sich auch das Inden, wenn man dies mit alkalischem schwerem Wasser schüttelt; das Austauschäquivalent des Indens nimmt mit zunehmender Alkalikonzentration und Versuchsdauer allmählich zu, aber es sind keine Anzeichen für eine stufenweise Austauschreaktion vorhanden. Aus diesen Versuchsergebnissen wird geschlossen, dass der Austauschmechanismus in alkalischer Lösung ganz anders als in saurer Lösung sein müsse: es handelt sich in alkalischer Lösung vielmehr um eine einfache säurebasekatalytische Reaktion.

Einleitung. Nach den vorhergehenden Versuchen von Titani und dem Verfasser wird gefunden, dass Pyrrol, Indol sowie ihre verschiedenen Arten der Methylderivate einige ihrer H-Atome und zwar die im Pyrrolring befindlichen Kernwasserstoffatome stufenweise gegen die des Wassers austauschen, wenn man diese Verbindungen im geschmolzenen Zustand bzw. als eine Lösung in mit Wasser nicht mischbarem Lösungsmittel zusammen mit immer stärker angesäuertem schwerem Wasser schüttelt. Diese Versuchsergebnisse werden dadurch gedeutet, dass die Reaktionsfähigkeit der H-Atome der betreffenden Verbindung mit zunehmender H-Ionenkonzentration in damit geschütteltem Wasser nicht kontinuierlich sondern stufenweise zunimmt; von einer bestimmten H-Ionenkonzentration an wird ein bestimmtes H-Atom in der Verbindung ziemlich plötzlich austauschbar. Es liegt deshalb nahe, die ähnlichen Austauschversuche auch in alkalischer Lösung auszuführen und deren Ergebnisse mit den in saurer Lösung zu vergleichen. Als Versuchsmaterial benutzten wir erstens das Indol, weil diese Verbindung ihre H-Atome gegen die des angesäuerten Wassers sogar drei stufig austauscht (vgl. IV. Mitteil.). Die zugleich untersuchte Substanz, Inden, ist für uns insofern von Interesse, als ihr Molekül ähnlich wie das Indol gebaut

(1) I. Mitteil., dies Bulletin, **13** (1933), 85; II. Mitteil., *ibid.*, **13** (1933), 95; III. Mitteil., *ibid.*, **13** (1933), 298; IV. Mitteil., *ibid.*, **13** (1933), 307; V. Mitteil., *ibid.*, **13** (1933), 643; VI. Mitteil., *ibid.*, **14** (1939), 453.

ist aber in Gegensatz zu dem letzteren der Fünfring dieser Verbindung homozyklisch ist, d.h. er keine direkt an N gebundenen ionisierbaren H-Atome enthält.

Versuche mit Indol. Die Versuche werden unter den ähnlichen Anordnungen wie bei den früheren Versuchen in saurer Lösung ausgeführt. Verdünntes schweres Wasser wird unter Zusatz von KOH auf eine bestimmte Alkalikonzentration gebracht. Etwa 1 g. dieser Lösung wird dann zusammen mit etwa 1 g. Indol in einem gut evakuierten und zugeschmolzenen Glasrohr verschiedener Zeitlänge aber immer bei 100°C. kräftig geschüttelt. Das dazu benutzte Indol wird von Laire chemisch rein bezogen. Nach der Schüttelung wird das Wasser wie üblich durch die Destillation im Vakuum vom Indol abgetrennt und gründlich gereinigt. Die Dichte und folglich der D-Gehalt des so gereinigten Wassers wird mit Hilfe eines Quarzschwimmers bestimmt. Das Austauschäquivalent nk des Indols unter der benutzten Versuchsbedingung lässt sich dann unter Benutzung des so bestimmten D-Gehaltes des schweren Wassers nach dem Versuch (D_a) sowie vor dem Versuch (D_e) mittels Gl. (1) errechnen:

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

wo die Symbole M_w und M_j resp. die Molzahl des zum Versuch verwendeten schweren Wassers und Indols bedeutet. Die auf diese Weise unter verschiedenen Versuchsbedingungen, d.h. bei verschiedener Alkalikonzentration sowie Versuchsdauer, gefundenen Austauschäquivalente des Indols sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wo die Versuchsnr. in der ersten Spalte die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche anzeigt.

Tabelle 1. Austauschäquivalent nk des Indols bei verschiedener Alkalikonzentration und Versuchsdauer (100°C.).

Versuchs-nr.	Normalität der benutzten Lösung	Schüttelungsdauer in Stdn.	M_w	M_j	nk
13	0.03 N KOH	2	0.0472	0.0247	1.07
14	" "	15	0.0446	0.0236	1.05
17	" "	57	0.0464	0.0225	1.14
9	0.3 N KOH	5	0.0549	0.0232	1.26
8	" "	20	0.0432	0.0231	1.61
10	" "	40	0.0441	0.0226	1.72*
18	" "	60	0.0463	0.0223	1.78*
19	" "	85	0.0463	0.0238	1.72*
3	3 N KOH	3	0.0489	0.0249	1.53
11	" "	3	0.0437	0.0231	1.40
6	" "	5	0.0448	0.0238	1.73*
1	" "	6	0.0544	0.0249	1.89*
5	" "	7	0.0437	0.0237	1.69*
2	" "	15	0.0493	0.0259	1.79*
7	" "	15	0.0446	0.0236	1.70*
5	" "	30	0.0458	0.0238	1.80*
12	" "	40	0.0470	0.0238	1.87*

Dieselben Ergebnisse sind auch in Abb. 1 graphisch dargestellt, indem das bei einer bestimmten Alkalikonzentration gefundene Austauschäquivalent nk gegen die Versuchsdauer aufgetragen wird. In derselben Abb. sind auch einige Ergebnisse aus den früheren Versuchen in saurer Lösung zum Vergleich eingezeichnet.

Aus dieser Abb. 1 wird ohne weiteres ersichtlich, dass das Austauschäquivalent des Indols bei einer bestimmten Alkalikonzentration mit zunehmender Versuchsdauer allmählich anwächst und zum Schluss ein Gleichgewicht erreicht wird. Der Wert von nk bei diesem Gleichgewicht ergibt sich als der Mittelwert der in Tabelle 1 mit * versehenen Werte

1.79 ± 0.1 . Wenn man von diesem Wert den anfänglichen Wert von nk , der, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, 1.06 beträgt⁽²⁾ und offensichtlich den Verteilungsquotienten (V. Q.) der Imidgruppe ausdrückt, abzieht, dann bleibt nur noch $1.77 - 1.06 = 0.71$ übrig. Dieser Wert von nk stimmt aber mit dem V. Q. des bei der zweiten Stufe der Austauschreaktion des Indols in saurer Lösung austauschbar werdenden H-Atoms nämlich $k_{II} = 0.69$ ⁽³⁾ sehr gut überein. Da aber dieses zweite austauschbare H-Atom des Indols nichts anderes als das in β -Stellung des Pyrrolkerns des Indolmoleküls befindliche H-Atom ist, so liegt die Annahme nahe, dass bei der Austauschreaktion in alkalischer Lösung neben dem Imidwasserstoffatom auch ein an C und zwar in β -Stellung des Pyrrolkerns verbundene H-Atom der Reaktion sich beteiligt.

Ähnliche Versuche werden auch mit Pyrrol unter Benutzung 3 N KOH-Lösung in schwerem Wasser bei 100°C. ausgeführt. Aber in diesem Fall konnte man überhaupt (bis auf das Imidwasserstoffatom) keine Austauschreaktion ausfindig machen. Daher darf wohl vermutet werden, dass die Kernwasserstoffatome im Pyrrolmolekül viel stärker als die im Pyrrolring des Indolmoleküls an C gebunden sind.

Versuche mit Inden. Die Versuche werden nicht nur in alkalischer Lösung sondern auch in saurer Lösung ausgeführt, um deren Ergebnisse mit denen des mit dieser Verbindung zum Teil isoelektronischen Pyrrols,

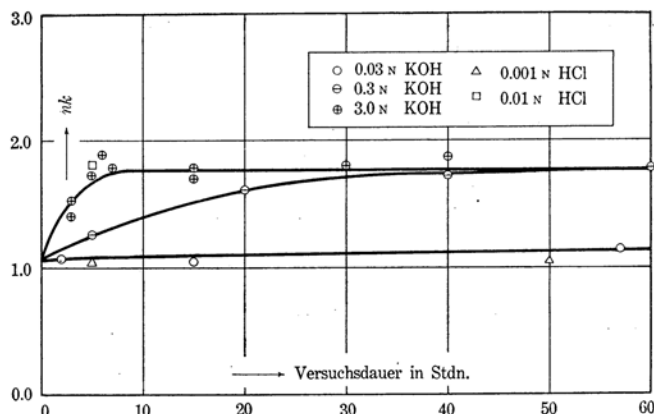


Abb. 1. Abhängigkeit des Austauschäquivalents nk des Indols von der Alkalikonzentration der damit geschüttelten Lösung und der Schütteldauer.

(2) Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem bei den Versuchen in saurer Lösung gefundenen nämlich $k = 1.07$ überein (vgl. Tabelle 4, IV. Mitteil.).

(3) Vgl. Tabelle 4 in IV. Mitteil.

Thiophens und Furans zu vergleichen. Die dabei benutzte Versuchsanordnung ist im grossen und ganzen dieselbe wie bei dem vorhergehenden Versuche mit Indol. Nachdem eine bestimmte Menge mit HCl bzw. mit KOH versetzten verdünnten schweren Wassers zusammen mit ebenfalls gut abgewogener Menge Inden bei einer bestimmten Temperatur (meistens 100°C.) eine bestimmte Zeitlänge geschüttelt worden ist, wird das Wasser vom Inden sorgfältig abpipettiert. Da aber das so abgesonderte Wasser noch von einer ziemlich beträchtlichen Menge Inden verunreinigt ist, wird das Wasser zusammen mit gut getrocknetem Äther kräftig geschüttelt, um das Wasser vom Inden vollständig zu befreien. Der dabei im Wasser um ein wenig aufgelöste Äther wird durch die Behandlung des Wassers mit Pumpenöl beseitigt.⁽⁴⁾ Das auf diese Weise von Inden und von Äther vollständig befreite Wasser wird zum Schluss wie üblich gereinigt und dessen Dichte und folglich Gehalt an D mittels eines Glasschwimmers bestimmt. Die Auswertung des Austauschäquivalents nk aus dem so bestimmten D-Gehalt des Wassers vor und nach dem Versuch sowie der Molzahl des benutzten schweren Wassers (M_w) und Indens (M_j) wird ebenfalls wie üblich ausgeführt (vgl. die vorhergehenden Versuche mit Indol). Die dadurch gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Austauschäquivalent nk des Indens bei verschiedener Säure- und Alkalikonzentration sowie Versuchsdauer (100°C.).

Versuchs- nr.	Normalität der benutzten Lösung	Schüttelungs- dauer in Stdn.	M_w	M_j	nk
2**	2.97 N HCl	5	0.0561	0.0268	-0.006
3	„ „	5	0.0563	0.0254	0.1
1**	neutral	5	0.0550	0.0276	0.01
6**	0.091 N KOH	5	0.0608	0.0291	0.07
8	„ „	5	0.0550	0.0256	0.28
10	„ „	24	0.0586	0.0261	1.10
18	„ „	29	0.0561	0.0268	1.27
14	„ „	50	0.0566	0.0266	1.14
13	„ „	80	0.0556	0.0259	1.43
19	0.3 N KOH	5	0.0545	0.0263	0.94
20	„ „	15	0.0555	0.0262	1.88
21	„ „	28	0.0551	0.0261	2.42
25	„ „	40	0.0555	0.0259	2.44*
33	„ „	40	0.0562	0.0272	2.44*
22	„ „	49	0.0552	0.0260	2.57*

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

Tabelle 2.—(Fortsetzung)

Versuchs- nr.	Normalität der benutzten Lösung	Schüttelungs- dauer in Stdn.	M_w	M_j	nk
5**	1 N KOH	5	0.0544	0.0256	0.06
7	„ „	5	0.0532	0.0261	1.80
9	„ „	16	0.0558	0.0259	2.38
11	„ „	24	0.0556	0.0262	2.49*
29	„ „	25	0.0548	0.0261	2.57*
31	„ „	30	0.0551	0.0268	2.58*
26	„ „	40	0.0551	0.0260	2.56*
16	„ „	45	0.0551	0.0265	2.58*
15	3 N KOH	1	0.0550	0.0259	1.72
4	„ „	5	0.0541	0.0264	2.54
28	„ „	5	0.0549	0.0259	2.21
32	„ „	10	0.0552	0.0275	2.42*
27	„ „	14	0.0550	0.0261	2.39*
17	„ „	20	0.0549	0.0263	2.50*
24	„ „	25	0.0546	0.0276	2.32*
28	„ „	35	0.0556	0.0258	2.47*

** Diese Versuche werden bei 60°C. ausgeführt.

Aus den ersten drei Versuchen (Versuchsnr. 2, 3 und 1) wird ersehen, dass das Inden in saurer und neutraler Lösung eine Austauschreaktion äusserst schwer ausführt. In diesem Punkt erinnert uns diese Verbindung an das Verhalten von Thiophen und Furan (vgl. II. Mitteil.) aber nicht von Indol bzw. Pyrrol in saurer Lösung. Was die Reaktion in alkalischer Lösung anbetrifft, so ähnelt das Verhalten des Indens dem des oben gezeigten Indols, wie aus der nebenstehenden Abb. 2 ohne weiteres ersichtlich ist. In dieser Abb. wird ebenso wie in Abb. 1 das bei einer bestimmten Alkalikonzentration gefundene Austauschäquivalent nk gegen die Versuchsdauer aufgetragen. Die Abb.

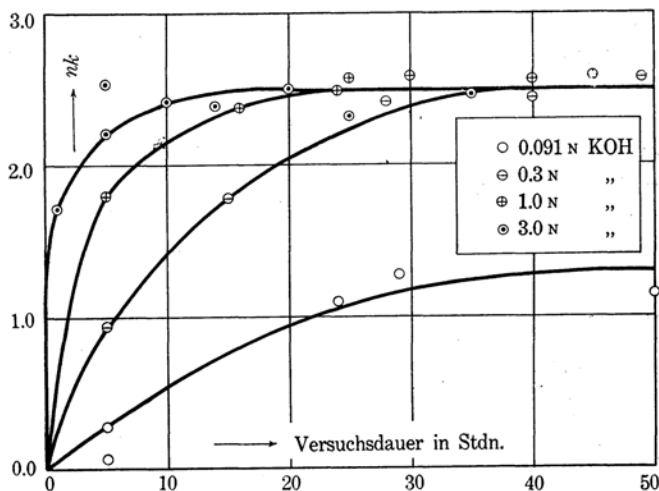


Abb. 2. Abhängigkeit des Austauschäquivalents nk des Indens von der Alkalikonzentration der damit geschüttelten Lösung und der Schüttelungsdauer.

zeigt, dass das Austauschäquivalent nk des Indens bei einer bestimmten Alkalikonzentration mit zunehmender Versuchsdauer allmählich zunimmt und zum Schluss ein Gleichgewichtswert erreicht wird. Wenn man diesen Gleichgewichtswert von nk als den Mittelwert der in Tabelle 2 mit * versehenen Werte berechnet, so erweist er sich als 2.50 ± 0.1 . Nimmt man an, dass alle vier H-Atome im Pentadienring des Indenmoleküls sich gleichzeitig an der Austauschreaktion beteiligen, dann muss der V. Q. jedes dieser H-Atome gerade ein Viertel des oben angegebenen Gleichgewichtswerts von nk sein, was offenbar $(2.50 \pm 0.1)/4 = 0.63 \pm 0.02$ beträgt. Dieser Wert von $k(\text{CH}/\text{H}_2\text{O})$ ist aber nun um ein wenig kleiner als der des β -H-Atoms des Pyrrols (d.h. $k(\beta\text{CH}/\text{H}_2\text{O}) = 0.70$) sowie der des Indols (d.h. $k(\beta\text{CH}/\text{H}_2\text{O}) = 0.69$).

Diskussion. Die in dem vorliegenden Versuche gefundenen Ergebnisse können wir zusammen mit einem Teil der früher in dieser Reihe der Versuche gewonnenen kurz wie folgt zusammenfassen:

(1) Indol tauscht seine im Pyrrolring befindlichen H-Atome stufenweise gegen die des damit geschüttelten Wassers aus, wenn man die Säurekonzentration im letzteren allmählich verstärkt. Schüttelt man dagegen dieselbe Verbindung mit alkalischer Lösung, so werden die H-Atome des Indols, und zwar die im Pyrrolring befindlichen, mit zunehmender Alkalikonzentration und Versuchsdauer nur allmählich ausgetauscht, und es gibt keine Anzeichen für die stufenweise Austauschreaktion.

(2) Das Pyrrol, das in saurer Lösung die stufenweise Austauschreaktion so leicht ausführt, zeigt einen äusserst grossen Widerstand gegen die Austauschreaktion in alkalischer Lösung.

(3) Inden führt ebenso wie Thiophen und Furan zu keiner nennenswerten Austauschreaktion in saurer Lösung wohl aber in alkalischer Lösung. Dabei erfährt die Austauschgeschwindigkeit ebenso wie beim Indol in alkalischer Lösung mit zunehmender Alkalikonzentration allmählich eine Zunahme bis schliesslich ein Gleichgewicht erreicht wird. Höchstwahrscheinlich werden hierbei alle vier H-Atome im Pentadienring gegen die des Wassers ausgetauscht.

Dass die Austauschreaktion des Indens in alkalischer Lösung keine stufenartige Natur besitzt, ist aus der oben angegebenen Abb. 2 ohne weiteres klar. Aber weil die entsprechende Abb. 1 von Indol den gewünschten Schluss nicht so klar wie Abb. 2 zeigen dürfte, möchte ich dafür noch einige zusetzliche Beweise anführen. Die unten in Tabelle 3 angegebenen Daten sind die ausgewählte Wiedergabe der in Tabelle 1 der I. Mitteil., der in Tabelle 1 der IV. Mitteil. sowie der in Tabelle 1 der vorliegenden Mitteil. angegebenen Versuchsergebnisse mit Pyrrol in saurer Lösung, Indol in saurer Lösung sowie Indol in alkalischer Lösung.

Aus dieser Tabelle 3 lässt sich ersehen, dass bei den Versuchen mit Pyrrol und Indol in saurer Lösung das gefundene Austauschäquivalent nk sich ausserordentlich vergrössert, wenn man die Normalität der benutzten Lösung zehnmal vergrössert und statt dessen die Versuchsdauer zehnmal verkürzt (vgl. z.B. Nr. 6 und 11 bei den Versuchen mit Pyrrol

Tabelle 3. Ausgewählte Wiedergabe der Versuchsergebnisse mit Pyrrol und Indol in saurer sowie alkalischer Lösung.

Versuche	Versuchs-nr.	Normalität der benutzten Lösung	pH	Versuchsdauer in Stdn.	nk
Pyrrol in saurer Lösung	4	0.01 N HCl	2.00	1	0.90
	6	" "	2.00	10	0.90
	11	0.1 N HCl	1.00	1	3.64
	13	" "	1.00	9	3.70
Indol in saurer Lösung	10	0.001 N HCl	3.00	5	1.04
	11	" "	3.00	50	1.05
	6	0.01 N HCl	2.00	5	1.81
	3	0.3 N HCl	0.52	5	1.77
Indol in alkalischer Lösung	13	0.03 N KOH	—	2	1.07
	17	" "		57	1.14
	9	0.3 N KOH		5	1.26
	8	" "		20	1.61
	10	" "		40	1.72
	3, 11	3 N KOH		3	1.53~1.40
	6	" "		5	1.73
	12	" "		40	1.87

in saurer Lösung und Nr. 11 und 6 bei den Versuchen mit Indol in saurer Lösung). Dagegen bei den Versuchen mit Indol in alkalischer Lösung erhält man fast einen gleich grossen Wert des Austauschäquivalents nk , wenn man die Normalität der benutzten alkalischen Lösung zehnmal vergrössert und statt dessen die Versuchsdauer etwa zehnmal verkürzt (vgl. z.B. Nr. 8 und 3, 11 in Tabelle 3). Aber die Austauschgeschwindigkeitskonstante \bar{k} , die Versuchsdauer t und das Austauschäquivalent nk sind, wie weiter unten gezeigt wird (vgl. Gl. (3), im allgemeinen durch die Gleichung der folgenden Form miteinander verknüpft:

$$\bar{k} = \frac{1}{t} F(nk) \quad (2),$$

wo $F(nk)$ eine bestimmte Funktion von nk ausdrückt. Deshalb darf man aus den oben angegebenen Versuchsergebnissen wohl schliessen, dass die Austauschgeschwindigkeitskonstante \bar{k} des Indols in alkalischer Lösung mit der Alkalikonzentration fast proportional zunimmt. Dagegen besteht bei der Austauschreaktion des Pyrrols und Indols in saurer Lösung keine einfache Beziehung zwischen der Austauschgeschwindigkeit und der Säurekonzentration.

Aus den oben in Tabelle 3 angegebenen Versuchsergebnissen folgt weiter, dass bei den Versuchen mit Pyrrol in 0.01 N HCl-Lösung das gefundene Austauschäquivalent nk sogar nach 10 stündiger Schüttelung fast konstant bleibt (vgl. Nr. 6). Wenn man dagegen mit derselben Substanz die HCl-Konzentration zehnmal vergrößert d.h. 0.1 N HCl-Lösung benutzt, wird das Gleichgewicht schon innerhalb einer Stunde erreicht (vgl. Nr. 11). Ebenso verhält sich auch das Indol in saurer Lösung: in 0.001 N HCl-Lösung zeigt das gefundene Austauschäquivalent nk des Indols sogar nach 50 Stunden keine zunehmende Neigung (vgl. Nr. 11), wohl aber in zehnmal konzentrierter Lösung d.h. in 0.01 N HCl-Lösung, wo der Gleichgewichtswert von nk mindestens innerhalb fünf Stunden erreicht wird. Im Gegensatz zu diesem Verhaltens des Pyrrols und Indols in saurer Lösung zeigt das gefundene Austauschäquivalent nk des Indols in alkalischer Lösung von bestimmter Konzentration immer eine zunehmende Neigung mit zunehmender Versuchsdauer: das in 0.03 N KOH-Lösung nach 57 Stunden bestimmte nk (Nr. 17) erweist sich z.B. untrüglich grösser als das in derselben Lösung nach 2 Stunden bestimmte (Nr. 13). Weiter wird ersichtlich, dass das in 0.3 N KOH-Lösung nach 5 Stunden bestimmte nk (Nr. 9) noch viel kleiner als der Gleichgewichtswert (= 1.79) ist. Alle diese Ergebnisse legen uns die Annahme nahe, dass die Austauschreaktion des Indols in alkalischer Lösung im Gegensatz zu der in saurer Lösung als eine einfache säurebasekatalytische Reaktion aufzufassen ist.

Die Versuchsergebnisse, dass Inden ebenso wie Thiophen und Furan keine nennenswerte Austauschreaktion in saurer Lösung ausführt, weisen nun darauf hin, dass die stufenweise Austauschreaktion von Pyrrol, Indol und ihren Derivaten in saurer Lösung hauptsächlich auf dem basischen Charakter der in diesen Molekülen befindlichen Imidgruppe zurückgeführt werden kann. Weiter liegt die Annahme nahe, dass die katalytische Austauschreaktion von Inden und Indol in alkalischer Lösung mit der Existenz des dem Sechsring zugeschmolzenen Fünfring der C-Atome in engem Zusammenhang steht. Obwohl oben ziemlich klar gezeigt worden ist, dass diese Austauschreaktion des Indens (und Indols) in alkalischer Lösung als eine einfache säurebasekatalytische Reaktion aufgefasst werden kann, möchte ich dazu noch einen weiteren direkten Beweis geben. Dieser beruht nämlich darauf, dass die Austauschgeschwindigkeitskonstante wirklich mit der Alkalikonzentration proportional zunimmt. Bei den Versuchen der Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome einiger Benzolderivate wurde gezeigt,⁽⁵⁾ dass die mittlere Austauschgeschwindigkeitskonstante k im allgemeinen mit Hilfe folgender Gln. gefunden werden kann:

$$-X \log Y = \frac{\bar{k}}{2.303} t \quad (3),$$

(5) M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, **13** (1938), 595. Vgl. die dortigen Gln. (15) und (16). Dort haben wir für den Verteilungsquotienten statt des Buchstaben k den Buchstaben α benutzt.

wo

$$X = \frac{V}{\left(n_2 M_o + \frac{k_1}{k_2} n_1 M_o + \frac{2}{k_2} M_w\right)} \quad \text{und}$$

$$Y = \frac{1 - \frac{nk - n_1 k_1}{n_2 k_2}}{1 + \frac{nk - n_1 k_1}{\frac{2M_w}{M_o} + n_1 k_1}} \quad (4) \text{ ist.}$$

In diesen Gln. bedeutet t die Versuchsdauer, V das Volumen der Lösung, n_1 die Anzahl der H-Atome in einem organischen Molekül, die sehr schnell ausgetauscht werden, wie z.B. Imidwasserstoffatom, n_2 die der H-Atome, die mit messbarer Geschwindigkeit ausgetauscht werden, wie z.B. die Kernwasserstoffatome, k_1 und k_2 resp. den Verteilungsquotienten der D-Atome für die beiden Arten der H-Atome, nk das beobachtete Austauschäquivalent bei einer bestimmten Versuchsdauer t und M_o und M_w die Molzahl der zum Versuch benutzten organischen Verbindung und des verdünnten schweren Wassers. Da aber bei der Austauschreaktion des Indens in alkalischer Lösung angenommen werden darf, dass die Reaktion hauptsächlich in der Wasserphase stattfindet, können obige Gln. (3) und (4) auch für diese Reaktion ohne weiters angewendet werden, wenn man als V das Volumen der Wasserphase benutzt und $n_1 = 0$ setzt, weil das Indenmolekül keine direkt ionisierbaren H-Atome enthält. Setzt man weiter die entsprechenden Werte von n_2 (= 4), k_2 (= 0.63) und $n_2 k_2$ (= 2.50) in Gln. (4) ein, so erhält man die Formeln:

$$X = \frac{V}{4M_o + 3.2M_w} \quad \text{und} \quad Y = \frac{1 - \frac{nk}{2.50}}{1 + \frac{nk}{2M_w/M_o}} \quad (5).$$

Wenn man gemäss dieser Gln. und unter Benutzung der in Tabelle 2 angegebenen Daten die Quantität ($-X \log Y$) bei verschiedenen Versuchsdauern und Alkalikonzentrationen ausrechnet und dann mit Hilfe der so gefundenen Werte von ($-X \log Y$) bei verschiedenen Versuchsdauern aber bei einer bestimmten Alkalikonzentration die Geschwindigkeitskonstante \bar{k} bei jeder bestimmten Alkalikonzentration nach Gl. (3) graphisch ermittelt,⁽⁶⁾ dann erhält man die Werte, die in Tabelle 4 wiedergegeben sind. Die Einheit für die in dieser Tabelle 4 angegebene \bar{k} ist (Mol/Liter)⁻¹ (Stunde)⁻¹.

Zieht man die verhältnismässig grobe Natur dieser Art der Ermittlung von \bar{k} in Rechnung, dann darf wohl geschlossen werden, dass die Geschwindigkeitskonstante \bar{k} mit der Alkalikonzentration fast proportional zunimmt. Bei den Versuchen von Indol in alkalischer Lösung

(6) Vgl. z. B. M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, 13 (1938), 631.

Tabelle 4. Austauschgeschwindigkeitskonstante \bar{k} des Indens bei verschiedener Alkalikonzentration (100°C.).

Alkalikonzentration der benutzten Lösung	$\bar{k} / 2.303$
0.091 N	0.000035 ~ 0.000050
0.3 N	0.00018 ~ 0.00020
1 N	0.0003 ~ 0.0005
3 N	0.001 ~ 0.002

reichen die in Tabelle 1 angegebenen Daten nicht immer aus, um daraus die Geschwindigkeitskonstante bei jeder benutzten Alkalikonzentration auszurechnen. Aber falls man diese bei 0.3 N auf ähnliche Weise wie oben errechnet, wo verhältnismässig eine reichliche Menge von Daten vorliegt, so erhält man die Formel:

$$\bar{k}/2.303 = 0.00015 \quad (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Stunde})^{-1}.$$

Dieser Wert steht aber sehr nahe dem für Inden bei derselben Alkalikonzentration gefundenen (vgl. Tabelle 4 bei 0.3 N). Diese Übereinstimmung von \bar{k} -Wert des Indols mit dem des Indens bei derselben Alkalikonzentration darf man vielleicht als eine Stütze für die Annahme ansehen, dass Indol in alkalischer Lösung nach ähnlichem Mechanismus wie beim Inden verläuft.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. T. Titani für seine stetige Unterstützung und wertvollen Ratschläge bei der Durchführung der vorliegenden Versuche meinen wärmsten Dank aussprechen. Der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschungen) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) bin ich auch für ihre finanzielle Unterstützung zu grösstem Dank verpflichtet.

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