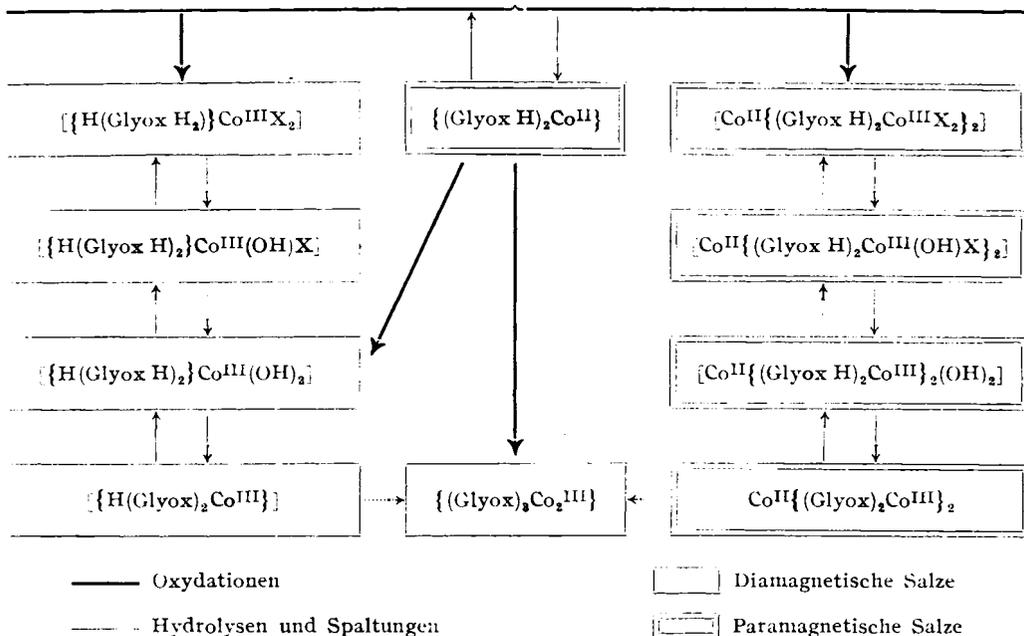


In diesen Salzen liegt im wasserfreien Zustand offenbar das zweiwertige Glyoximradikal vor.

Unsere Untersuchungen werden an dieser neuen Salzreihe fortgesetzt.

Die Tafel 6 faßt die Gesamtheit der Beziehungen zwischen den Haupttypen der besprochenen Komplexe zusammen.

Tafel 6.
(Glyox H₂)Co^{II} X₂



Bei den beschriebenen Untersuchungen war mein wertvollster Mitarbeiter Prof. Dr. Malatesta, dem ich meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

84. G. B. Bonino und R. Manzoni Ansidei: Magnetochemische Untersuchungen an Pyrrol, Thiophen, Furan, Thiazol und deren Derivaten*).

[Aus d. Chem. Institut „Giacomo Ciamician“ d. Kgl. Universität Bologna.]
(Eingegangen am 12. November 1942.)

In den letzten zehn Jahren wurden in unserem Institut zahlreiche Untersuchungen und Besprechungen über die Konstitution der heterocyclischen Fünfringe, besonders des Pyrrols und seiner Derivate, durchgeführt. Unter-

*) Diese Abhandlung war, wie die in dem der Erinnerung an das 75-jährige Bestehen der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewidmeten Heft (B. 75. Heft 12 [1942]) veröffentlichte Arbeit von Bonino und Scaramelli, ebenfalls für dieses Heft bestimmt, konnte aber aus technischen Gründen dort nicht mehr aufgenommen werden.

sucht wurden die Raman-Spektren vieler Pyrrol-Derivate¹⁾, die Ultrarot-Spektren des Pyrrols²⁾ und das polarographische Verhalten von Aldehyden und Ketonen der Pyrrol-Reihe³⁾. Analoge Untersuchungen an Derivaten des Furans, Thiophens, Pyrazols, Thiazols u. a. lieferten experimentelle Beiträge zum Konstitutions-Problem dieser Verbindungen. Diese Versuchsergebnisse sollen eine Anzahl theoretischer Untersuchungen über die Elektronen-Struktur des Pyrrols und der anderen heterocyclischen Fünfringe unterstützen, die z. Zt. im hiesigen Institut im Gange sind.

Über die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen finden sich bis jetzt in der Literatur kaum Angaben. Wir berichten daher in der vorliegenden Arbeit über die Ergebnisse der Messungen des molekularen Diamagnetismus beim Pyrrol, Thiophen, Furan, Thiazol und einigen ihrer Derivate.

Zu den Untersuchungen dienten reinste Verbindungen; bezüglich ihrer Darstellung verweisen wir auf unsere früheren Arbeiten über das Raman-Spektrum derselben Stoffe⁴⁾.

Die Messungen wurden mit einer magnetischen Waage nach Curie-Cheneveau bei 20° durchgeführt und alle vermittels der bekannten Formeln auf Vakuum bezogen⁵⁾.

Unter unseren bisher veröffentlichten Mitteilungen über den molekularen Diamagnetismus heterocyclischer Verbindungen befinden sich nur einige noch nicht auf Vakuum bezogene Ergebnisse⁶⁾.

In der folgenden Tafel bringen wir die bei unseren Messungen erhaltenen Werte für die spezifische und die molekulare Suszeptibilität der untersuchten Verbindungen.

Die magnetischen Suszeptibilitäten des Pyrrols und des Thiophens waren bereits lange durch Untersuchungen von Pascal bekannt. Dieser fand für Thiophen⁷⁾ — 57.5×10^{-6} , einen Wert, der vollkommen mit dem von uns bestimmten übereinstimmt; für Pyrrol fand Pascal⁸⁾ — 49.31×10^{-6} . Später

¹⁾ G. B. Bonino, R. Manzoni Ansidei u. P. Pratesi, *Ztschr. physik. Chem.* [B] **22**, 21 [1933]; [B] **25**, 348, 362 [1934]; G. B. Bonino u. R. Manzoni Ansidei, *Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend.* **22**, 349 [1935]; G. B. Bonino, R. Manzoni Ansidei u. D. Dinelli, *Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend.* **22**, 448 [1935]; G. B. Bonino u. R. Manzoni Ansidei, *Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz.* **7**, I, Nr. 11—12 [1936]; R. Manzoni Ansidei, *Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz.* **7**, II, Nr. 11—12 [1936]; G. B. Bonino u. R. Manzoni Ansidei, *Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend.* **25**, 490, 494 [1937]; R. Manzoni Ansidei, *Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz.* **8**, II, Nr. 3—4 [1937]; R. Manzoni Ansidei u. L. Cavallaro, ebenda; G. B. Bonino u. R. Manzoni Ansidei, ebenda; R. Manzoni Ansidei, *Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz.* **10**, 328 [1939].

²⁾ R. Manzoni Ansidei u. M. Rolla, *Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz.* **9**, 1 [1938]; *Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend.* **27**, 410 [1938].

³⁾ G. B. Bonino u. G. Scaramelli, *Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz.* **6**, II, Nr. 3—4 [1935]; ebenda **6**, IV, Nr. 5—6 [1935]; G. Scaramelli, *Atti R. Accad. Italia, Rend. Cl. Sci. fisiche, mat. natur.* [7] **1**, 575, 471 [1940]; *Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna* **1940** I, 49, 59, 239, **1941** II, **99**.

⁴⁾ G. B. Bonino u. R. Manzoni Ansidei, *Ztschr. physik. Chem.* [B] **25**, 327 [1934]; R. Manzoni Ansidei u. G. Travagli, *Gazz. chim. Ital.* **71**, 677, 680 [1941].

⁵⁾ Cheneveau, *Philos. Mag. Journ. Sci.* **1910**, 357.

⁶⁾ G. B. Bonino u. R. Manzoni Ansidei, *Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz.* [2] **7**, I, Nr. 3—4 [1936]. ⁷⁾ *Ann. Chim. Physique* [8] **19**, 56 [1910].

⁸⁾ *Bull. Soc. chim. France* [4] **11**, 163 [1912].

bestimmte Courty⁹⁾ den molekularen Diamagnetismus des Pyrrols; der von ihm gefundene Wert jedoch ist viel geringer (-46.02×10^{-6}).

Tafel 1.

Nr.	Name der Verbindung	χ spezif. 10^{-6} cmg/sek	χ molekular 10^{-6} cmg/sek
1	Pyrrol	-0.726	-48.70
2	1-Deuterio-pyrrol	-0.716	-48.75
3	1-Methyl-pyrrol	-0.722	-58.56
4	1-Allyl-pyrrol	-0.685	-73.40
5	2-Methyl-pyrrol	-0.741	-60.10
6	2,5-Dimethyl-pyrrol	-0.756	-71.92
7	2,4-Dimethyl-pyrrol	-0.732	-69.64
8	2,3,5-Trimethyl-pyrrol	-0.754	-82.31
9	2,5-Dimethyl-1-äthyl-pyrrol	-0.768	-94.61
10	2,5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol	-0.762	-93.87
11	2,5-Dimethyl-3-propyl-pyrrol	-0.773	-106.07
12	Thiophen	-0.682	-57.38
13	2-Methyl-thiophen	-0.676	-66.35
14	Thiazol	-0.595	-50.55
15	2-Methyl-thiazol	-0.601	-59.56
16	Furan	-0.633	-43.09
17	2,5-Dimethyl-furan	-0.687	-66.37

Beschreibung der Versuche.

Vergleichen wir zunächst den molekularen Diamagnetismus des nicht substituierten Pyrrols mit dem des 1-Deuterio-pyrrols, so sehen wir, daß er bei diesen beiden Verbindungen praktisch gleich ist; der Ersatz eines Wasserstoffs durch Deuterium ändert den Wert nicht.

Die phänomenologische Ausdeutung der Messungen des molekularen Diamagnetismus kann in verschiedener Weise erfolgen, und zwar nach der additiven Methode von Pascal¹⁰⁾ oder nach der Methode von Gray und Cruickshank¹¹⁾, bei der die Schätzung des inneren Ionenzustands des Moleküls mit einbezogen wird. Ein analoges Verfahren wurde von K. Kido¹²⁾ veröffentlicht.

Wir beschränken uns in dieser Arbeit auf den Vergleich zwischen den gefundenen und den nach der Methode von Pascal errechneten Werten.

Unsere Versuchswerte wurden auf Wasser bezogen, für dessen spezifische magnetische Suszeptibilität wir $\chi = -0.72 \times 10^{-6}$ cmg/sek annehmen, einen Wert, der heute für richtiger gehalten wird als der frühere ($\chi = -79 \times 10^{-6}$) von Pascal verwandte.

Daher wandten wir auch bei der Berechnung des molekularen Diamagnetismus nach Pascal für die Atom-Konstitutions-Inkrementen nicht die Werte dieses Autors an, sondern die in den Arbeiten von Klemm¹³⁾ angegebenen korrigierten, auf einen Wert $\chi = -0.72 \times 10^{-6}$ cmg/sek für die magnetische Suszeptibilität des Wassers bezogenen Werte an.

⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 420 [1936].

¹⁰⁾ Ann. Chim. Physique [8] **16**, 531 [1909]; [8] **25**, 289 [1912]; [8] **29**, 218 [1913] usw.

¹¹⁾ Trans. Faraday Soc. **31**, 1491 [1935].

¹²⁾ Rep. 2 of the Yokohama Technological College 1934; Science Rep. Tôhoku Imp. Univ., Ser. I, 329 [1936].

¹³⁾ Magnetochemie, Leipzig 1936, S. 160.

Diamagnetismus der Grundstoffe: Wenn man den molekularen Diamagnetismus des Pyrrols nach Pascal berechnet unter der Voraussetzung, daß sich im Molekül zwei einfach konjugierte Äthylen-Doppelbindungen befinden, kommt man zu folgendem Wert:

$$C_4H_5N: 4\chi_C + 5\chi_H + \chi_N : \lambda_{C:C:C} = [-24 - 14.65 - 4.61 + 10.6] \times 10^{-6} = -32.66 \times 10^{-6}.$$

Dieser Wert stimmt nun keineswegs mit dem gefundenen (-48.7×10^{-6}) überein. Als Atom-Inkrement für das Stickstoffatom des Pyrrol-Kerns wurde der Wert $\chi = -4.61 \times 10^{-6}$ eingeführt, ein Wert, der in der zitierten Arbeit von Klemm für ein Ring-Stickstoffatom angegeben wird. Der ebenfalls eingeführte Wert $\lambda = +10.6 \times 10^{-6}$ ist charakteristisch für ein System zweier einfach konjugierter Doppelbindungen.

Auch beim Benzol stimmt der berechnete Wert für den molekularen Diamagnetismus, wenn man die lokalisierten Doppelbindungen mit einbezieht ($\chi_M = -37.08 \times 10^{-6}$), nicht mit dem Versuchswert ($\chi_M = -55.03 \times 10^{-6}$) überein. Vernachlässigt man aber bei der Berechnung des molekularen Diamagnetismus des Pyrrols die beiden lokalisierten Doppelbindungen, die sich der üblichen chemischen Formel nach im Molekül befinden, dann findet man für $\chi_M = -43.26 \times 10^{-6}$ einen Wert, der sich dem gefundenen ziemlich nähert.

So muß man also auch beim Benzol wie beim Pyrrol die in der üblichen chemischen Formel auftretenden Äthylenbindungen als nicht wirklich ansehen.

In einer neueren Arbeit bestimmen Farquarson und Sastri¹⁴⁾ die Inkremente für den molekularen Diamagnetismus, die dann auftreten, wenn ein Molekül aus einer zum Ring geschlossenen Kette besteht. Interessant ist, daß die auf Grund des Ringschlusses vorzunehmende konstitutive Korrektur eine Verminderung des Diamagnetismus bewirkt bei dreiatomigen, vieratomigen und sechsatomigen Ringen, während sie bei Fünfringen sich gegenteilig, nämlich im Sinne einer Erhöhung auswirkt ($\lambda = -0.98 \times 10^{-6}$). Dieses von Farquarson bestimmte Konstitutions-Inkrement bezieht sich jedoch nur auf isocyclische und nicht in gleicher Ebene liegende Ringe; auf dem Näherungswege kann man jedoch diesen Wert auch in einer orientierenden Berechnung für die fraglichen Stoffe annehmen.

Aber auch dieses dem Ring zukommende konstitutive Inkrement erklärt nicht den hohen Wert des Diamagnetismus beim Pyrrol, wenn man die beiden Doppelbindungen des Moleküls als wirklich vorhanden annimmt.

Berücksichtigt man nun beim Pyrrol-Molekül die beiden Doppelbindungen der üblichen Formel nicht und bezieht man die, wie wir oben zeigten, dem Fünfring entsprechende Korrektur ein, so gelangt man zu folgendem Wert für den molekularen Diamagnetismus: $\chi_M = -44.24 \times 10^{-6}$, während der gefundene Wert auf -48.70×10^{-6} ansteigt. Es bliebe damit eine Differenz von 4.46×10^{-6} , ein Betrag, der sich weder aus der additiven Rechnung von Pascal noch aus den von uns angebrachten Korrekturen erklären läßt. Beim Thiophen, beim Furan und beim Thiazol verhält es sich ähnlich, wie aus Tafel 2 hervorgeht.

Bei den vier Grundstoffen also ergeben die Messungen Werte für den Diamagnetismus, die höher sind als die berechneten. Dieser bei den Molekülen der ungesättigten heterocyclischen Fünfringe auftretende höhere Diamagnetismus wird von uns als ein für jeden der vier Kerne charakteristi-

¹⁴⁾ Trans. Faraday Soc. **33**, 1477 [1937].

Tafel 2.

Verbindung	χ_M beob.	χ_M ber. ohne Doppelbindungen	Differenz zwischen beob. u. ber.
Thiophen	-57.37×10^{-6}	-51.70×10^{-6}	$+5.67 \times 10^{-6}$
Pyrrol.....	-48.70×10^{-6}	-44.24×10^{-6}	$+4.46 \times 10^{-6}$
Furan	-43.09×10^{-6}	-41.31×10^{-6}	$+1.78 \times 10^{-6}$
Thiazol	-50.55×10^{-6}	-47.38×10^{-6}	$+3.17 \times 10^{-6}$

sches Konstitutions-Inkrement betrachtet und auf dieser Grundlage berechnen wir den Diamagnetismus der Derivate dieser vier Verbindungen.

In der Tafel 3 bringen wir in der ersten Kolonne die Namen der Verbindungen, in der zweiten die Versuchswerte für den Diamagnetismus, in der dritten die nach Pascal berechneten Werte unter Annahme der beiden einfach konjugierten Doppelbindungen im Molekül und Korrektur für den Fünfring. Die vierte Kolonne enthält die nach demselben Verfahren berechneten Werte, wobei aber die Kern-Doppelbindungen nicht berücksichtigt, dagegen die Korrektur für den Fünfring und die charakteristische Exaltation für jeden der vier heterocyclischen Grundstoffe einbezogen sind; die Werte für die Exaltation sind aus der letzten Kolonne der Tafel 2 ersichtlich. In der letzten Kolonne bringen wir die Differenz zwischen berechnetem Wert (ohne C:C-Doppelbindung im Kern) und gefundenem.

Tafel 3.

Name der Substanz	$\chi_M 10^{-6}$ beob.	$\chi_M 10^{-6}$ ber. (mit Doppelbindung)	$\chi_M 10^{-6}$ ber. (ohne Doppelbindung)	Differenz zwischen χ_M beob. u. χ_M ber. (ohne Doppelbindung)
Pyrrol	-48.70	-33.64	—	—
1-Methyl-pyrrol.....	-58.56	-45.50	-60.56	+2.00
1-Allyl-pyrrol.....	-73.40	-57.86	-72.92	+0.48
2-Methyl-pyrrol.....	-60.10	-45.50	-60.56	+0.46
2.5-Dimethyl-pyrrol	-71.92	-57.36	-72.42	+0.50
2.4-Dimethyl-pyrrol	-69.64	-57.36	-72.42	+2.78
2.3.5-Trimethyl-pyrrol	-82.31	-69.22	-84.28	+1.97
2.5-Dimethyl-1-äthyl-pyrrol	-94.61	-81.08	-96.14	+1.53
2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol	-93.87	-81.08	-96.14	+2.27
2.5-Dimethyl-3-propyl-pyrrol	-106.07	-92.94	-108.00	+1.93
Thiophen	-57.38	-41.02	—	—
2-Methyl-thiophen	-66.35	-52.88	-69.23	+2.88
Furan	-43.09	-30.71	—	—
2.5-Dimethyl-furan.....	-66.04	-54.43	-66.81	+0.77
Thiazol	-50.55	-36.78	—	—
2-Methyl-thiazol	-59.56	-48.64	-62.41	+2.85

Die Tafel zeigt, wie bei den untersuchten Verbindungen, und zwar besonders den alkylierten Pyrrolen, der molekulare Diamagnetismus gegenüber dem, wie oben beschrieben, berechneten (ohne Berücksichtigung der Doppelbindungen) abnimmt. In den alkylierten Homologen zeigt sich also der

Pyrrol-Kern deutlich weniger diamagnetisch als beim Pyrrol selbst. Ähnliches beobachtet man in der Thiophen-, Furan- und Thiazol-Reihe. Die Erniedrigung des Diamagnetismus bei den Derivaten dieser Heterocyclen ist ziemlich ausgeprägt und muß ihre Erklärung in der Elektronen-Struktur dieser Moleküle finden.

Bei der Untersuchung der Elektronen-Struktur der heterocyclischen Fünfringe¹⁵⁾ wurden drei verschiedene Fälle diskutiert. In dem einen betrachtet man den Hetero-Kern als ein einfach konjugiertes *cis*-Dien (*cis*-Butadien-Typ). Man hätte dann eine ausgeprägte Festlegung der beiden C:C-Doppelbindungen, die der klassischen chemischen Formulierung dieser Kerne entspricht.

Diese Hypothese stimmt nicht mit den Ergebnissen der magnetischen Messungen überein, welche durchaus keine Erniedrigung des molekularen Diamagnetismus ($+10.6 \times 10^{-9}$), der einem System zweier einfach konjugierter Doppelbindungen entspricht, aufweisen. Bei der zweiten Hypothese handelt es sich um eine cyclische Störung der vier zur Ringebene antisymmetrischen Wellenfunktionen p_z , entsprechend den vier Kohlenstoffatomen im Molekül des Thiophens, Pyrrols und Furans und einer Wellenfunktion des Heteroatoms, die in bezug auf die Ebene des Heterocyclen den gleichen antisymmetrischen Charakter hat. Dieser von Hückel berechnete Fall entspricht qualitativ den Tatsachen, da er den molekularen Wellenfunktionen zwei Atomelektronen des Heteroatoms mehr zuschreibt als der normalen Wertigkeit des Heteroatoms selbst entspricht (Dreiwertigkeit des Stickstoffs, Zweiwertigkeit des Sauerstoffs und Schwefels). Eine solche Verteilung der Elektronen auf das molekulare Bindungssystem müßte von sich aus zu einer Exaltation des Diamagnetismus führen. Andererseits würde nach dieser zweiten Theorie die Lokalisierung der Doppelbindungen wie beim Benzol völlig wegfallen, und aus Analogien müßte man bei der Berechnung des molekularen Diamagnetismus den charakteristischen konstitutiven Beitrag für die Äthylen-Doppelbindung unberücksichtigt lassen.

Gegen diese Theorie der cyclischen Störung sprechen jedoch im Fall der aromatischen heterocyclischen Fünfringe ernsthafte Gründe; auch liefern die ultravioletten Absorptionsspektren keine Bestätigung. Es bliebe nun eine dritte Möglichkeit, die im gewissen Sinn als Mittel zwischen den beiden erstgenannten aufgefaßt werden kann. Danach nimmt man bei den fünfatomigen aromatischen Heterocyclen eine Dien-Konjugation an, die modifiziert ist durch eine ausgeprägte Störung zwischen den Funktionen p_z der Kohlenstoff-Atome und den Elektronen-Wellen-Funktionen der Hetero-Atome. Diese Hypothese, die von uns schon in den Jahren 1933 und 1934¹⁶⁾ mit einer dem Chemiker leicht faßlichen Erklärung entwickelt wurde, nimmt an, daß zwei Elektronen des Hetero-Atoms X (außer den gewöhnlichen Valenz-Elektronen, die an den einfachen Bindungen der Gruppe C—X—C teilhaben), mit den „ungesättigten“ Elektronen des Kohlenstoff-Atoms in Wechselwirkung stehen.

¹⁵⁾ E. Hückel, Ztschr. Elektrochem. **43**, 779 [1937]; G. B. Bonino u. Mitarb., Ztschr. physik. Chem. [B] **25**, 327 [1934]; Mulliken, Journ. chem. Physics **7**, 339 [1939].

¹⁶⁾ G. B. Bonino, R. Manzoni Ansidei u. P. Pratesi, Ztschr. physik. Chem. [B] **22**, 21 [1933]; G. B. Bonino u. R. Manzoni Ansidei, Ztschr. physik. Chem. [B] **25**, 327 [1934]; G. B. Bonino, R. Manzoni Ansidei u. P. Pratesi, Ztschr. physik. Chem. [B] **25**, 348 [1934].

Diese Hypothese stimmt mit den besonderen chemischen Eigenschaften der Hetero-Atome des Pyrrols, Thiophens, Furans und Thiazols¹⁷⁾ überein und gestattet auch (nach Mulliken¹⁸⁾) eine bessere Deutung der ultravioletten Absorptionsspektren dieser Verbindungen. Auch mit den magnetischen Eigenschaften ist sie im Einklang, wenn man annimmt, daß die durch das Hetero-Atom bewirkte Störung in der Lage ist, die Lokalisierung der Doppelbindungen so von Grund auf zu beeinflussen, daß der konstitutive Faktor für die Doppelbindung bei Berechnung des Diamagnetismus verschwindet.

Eine quantitative Untersuchung müßte in diesem Fall ausgehen von einer physikalischen Ausdeutung der Tatsache, daß eine lokalisierte oder einfach konjugierte Äthylen-Doppelbindung eine erhebliche Verminderung des molekularen Diamagnetismus bewirken müsse.

Ohne z. Zt. uns zu theoretischen Erörterungen verleiten zu lassen, die vielleicht auch verfrüht wären, kommen wir zu folgendem Schluß: Die magnetischen Eigenschaften des Pyrrols, Thiophens, Furans und Thiazols befinden sich im Einklang mit der Theorie, daß sich in diesen Verbindungen die Hetero-Atome in einem Elektronen-Zustand befinden, der von dem Zustand dieser Atome in gewöhnlichen Ketten (z. B. organischen Sulfiden, Oxyden, gesättigten sek. Amininen, Pyridin usw.) verschieden ist. Die Verschiedenheit müßte darin bestehen, daß das Hetero-Atom eine größere Zahl von Elektronen zu dem innermolekularen Bindungssystem beisteuert als seiner normalen Wertigkeit entspricht (Dreiwertigkeit beim Stickstoff, Zweiwertigkeit beim Sauerstoff und Schwefel). Auch die refraktometrischen Eigenschaften des Pyrrols, Thiophens, Furans, Pyrazols usw. stehen qualitativ¹⁹⁾ im Einklang mit der Annahme, daß das Hetero-Atom an den Bindungen des Rings mit einer größeren Zahl von „Valenzen“ teilnimmt, als der gewöhnlichen Minimal-Valenz entspricht.

Beim Pyrrol könnte diese Störung des Stickstoff-Atoms die Abwesenheit basischer Eigenschaften der Pyrrol-Imino-Gruppe erklären. Die magnetische Untersuchung zeigt bei den alkylierten Pyrrol-Derivaten ein Absinken des Diamagnetismus, wie wenn mit der Alkylierung des Kerns die Doppelbindungen dazu neigten, sich nacheinander zwischen den Kohlenstoff-Atomen 2 und 3 und 4 und 5 zu lokalisieren, wobei sie das Stickstoff-Atom von der oben beschriebenen Störung befreien; auch die basischen Eigenschaften treten dann wieder auf.

So sinkt z. B. bei stark alkylierten Pyrrolen wie 2.5-Dimethyl-3-äthylpyrrol und 2.5-Dimethyl-3-propylpyrrol der molekulare Diamagnetismus um etwa 2×10^{-6} Einheiten. Einem einfach konjugierten Dien entspräche ein Absinken um 10.5×10^{-6} Einheiten; daraus könnte man folgern, daß diese alkylierten Pyrrole etwa 20% der Zeit die Konfiguration eines einfach konjugierten Diens besitzen. Man kann zwischen dieser stärkeren Lokalisierung der Doppelbindungen im alkylierten Pyrrol-Kern und einigen in unseren früheren Arbeiten²⁰⁾ beschriebenen Eigentümlichkeiten des Raman-Spektrums Zusammenhänge finden.

¹⁷⁾ R. Manzoni Ansidei u. G. Travagli, *Gazz. chim. Ital.* **71**, 677, 680 [1941]; G. B. Bonino u. R. Manzoni Ansidei, *Ztschr. physik. Chem. [B]* **25**, 327 [1934]. G. B. Bonino, R. Manzoni Ansidei u. P. Pratesi, *Ztschr. physik. Chem. [B]* **25**, 348 [1934].

¹⁸⁾ J. chem. Physics **7**, 121, 339 [1939].

¹⁹⁾ Nasini u. Carrara, *Gazz. chim. Ital.* **24**, 256 [1894].

²⁰⁾ G. B. Bonino u. Mitarbb., *Ztschr. physik. Chem. [B]* **22**, 21 [1933], **25**, 348 [1934]; *Gazz. chim. Ital.* **66**, 316 [1936], **65**, 5 [1935]; *Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend.* **22**, 349 [1935], **25**, 489 [1937].