

worden. Häufig sind dabei die Zwischenproducte, welche direct zum Ringe führen, wegen der grossen Neigung zur Bildung des letzteren nicht festzuhalten. Zur Bildung condensirter heterocyclischer Kerne eignen sich besonders Orthosubstitutionsproducte des Benzols und Naphtalins (vgl. S. 22 u. 387), welche das Ausgangsmaterial für eine ungemein grosse Anzahl hierher gehöriger Substanzen geliefert haben<sup>1)</sup>.

Viele heterocyclische Substanzen finden sich auch in technischen und Naturproducten. Die grosse und wichtige Klasse der Pflanzenalkaloide gehört in die Gruppe des *Pyridins* und der *Hydropyridine*. *Pyridine* und *Pyrrole* finden sich im Steinkohlen- und Knochentheer, im Steinkohlentheer sind ferner *Thiophene* und das *Cumaron* enthalten, im Holztheer das *Furfurol* und andere Furfuranderivate. *Indole* und *cyclische Aethylenimide* finden sich unter den Fäulnisproducten des Eiweisses. Derivate des Indols sind auch der wichtige Pflanzenfarbstoff *Indigo* und dessen Verwandte. Manche der synthetisch gewonnenen heterocyclischen Verbindungen werden wegen ihrer färbenden oder therapeutischen Eigenschaften von der Technik im Grossen dargestellt; so die Farbstoffe der *Paroxazin*-, *Parathiazin*- und *Paradiazinreihe*, wie das *Resorufin*, das *Methylenblau*, *Toluylenroth*, *Safranin* u. s. w., die Farbstoffe der *Thiazolgruppe*, ferner die wichtigen Fiebermittel *Antipyrin*, *Salipyrin*, *Tolipyrin*, welche in die *Pyrazolgruppe* gehören, das *Piperazin* oder *Hexahydroprazin* u. a. m.

### 1. Dreigliedrige heterocyclische Substanzen.

Dreigliedrige heterocyclische Verbindungen zeigen im Allgemeinen in noch höherem Maasse, wie die carbocyclischen Substanzen der Trimethylenreihe (S. 3), „Ringspannung“, d. h. die Neigung, unter Ringspaltung Atome und Atomgruppen aufzunehmen. Sie bilden sich daher nur unter günstigen Verhältnissen, und viele Körper, denen man früher dreigliedrige heterocyclische Ringe zu Grunde legte, haben durch neuere Forschungen eine Verdoppelung ihrer Formeln erfahren oder sind als noch höhere Polymerisationsstufen erkannt worden; vgl. *Aethylenimid*, *Glycolid* u. a. m.

#### A. Monoheteroatomige dreigliedrige Ringe.

a) Mit einem O-Glied: *Aethylenoxyd*  $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \end{matrix} > \text{O}$ ; Darstellungsweise und Eigenschaften dieses Körpers wurden bereits bei den Fettkörpern ein Anschluss an das *Glycol* (I, 294) besprochen. Die Neigung des *Aethylenoxyds*

<sup>1)</sup> Vgl. Kühling: Stickstoffhaltige Orthocondensationsproducte. 1893.



zur Ringspaltung ist eine grosse, sodass es aus den Lösungen von Metallsalzen die Hydroxyde fällt unter Bildung von Glycolacidylhydrinen. Aehnlich verhalten sich substituirte Aethylenoxyde, wie *Tetramethylaethylenoxyd* (I, 295), die *Glycidverbindungen* (I, 465; II, 251) u. a. m.

Condensirte Kerne, welche den Ring des Aethylenoxyds enthalten wie *Tetrahydronaphthylenoxyd*  $C_6H_5 \langle \begin{smallmatrix} CH \\ CH \end{smallmatrix} \rangle O$  (S. 409) und *Diketotetrahydronaphthylenoxyd* (S. 410), zeigen bezüglich ihrer Spaltbarkeit das gleiche Verhalten wie Aethylenoxyd.

b) Mit einem S-Glied: Das dem Aethylenoxyd entsprechende Aethylen-sulfid  $\begin{smallmatrix} H_2C \\ H_2C \end{smallmatrix} \rangle S$  scheint nicht existenzfähig zu sein; man erhält statt seiner Polymere, wie  $(C_2H_4S)_x$  und  $(C_2H_4S)_2$  *Diaethylen-disulfid* (I, 298), vgl. *Tolansulfid*  $\begin{smallmatrix} C_6H_5C \\ C_6H_5C \end{smallmatrix} \rangle S$  (S. 374).

c) Mit einem N-Glied: Ebenso wenig scheint das Aethylenimid  $\begin{smallmatrix} H_2C \\ H_2C \end{smallmatrix} \rangle NH$  beständig zu sein; aus Aethylen-diaminchlorhydrat u. dergl. erhält man vielmehr den sechsgliedrigen Ring des Piperazins (I, 307). In dem *Oxalimid*  $\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle NH$  (I, 428), sowie den sog. *Lactimiden*, z. B. *Benzoylamidozimmtsäurelactimid*  $\begin{smallmatrix} C_6H_5CH_2C \\ OC \end{smallmatrix} \rangle NCOC_6H_5$  (S. 272) nimmt man dreigliedrige aus 2 C- und einem N-Atome zusammengesetzte Ringe an.

### B. Diheteroatomige dreigliedrige Ringe.

Aus C, N und O bestehende Ringe nimmt man in den Stickstoff-äthern einiger Aldoxime an, wie im *n-Benzylbenzaldoxim*  $\begin{smallmatrix} C_6H_5CH_2N \\ C_6H_5CH \end{smallmatrix} \rangle O$  (S. 175), welches durch Säuren in Benzaldehyd und *n-Benzylhydroxylamin* zerlegt wird. Derselbe Ring findet sich in verschiedenen polycyclischen Substanzen, z. B. den *Isatogenderivaten*, wie *Isatogensäure*  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ N \end{smallmatrix} \rangle C.COOH$  (S. 281), in den *Reductionsproducten acidylirter o-Nitraniline* mit Schwefelammon, wie  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \rangle CCH_3$  (s. *Benzimidazole*) u. a. m.; vgl. auch *Anthranil* und *Anthroxanaldehyde* (S. 203, 244).

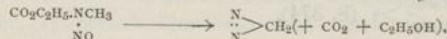
Hydrazi- und Azimethylengruppe: Besser bekannt sind Substanzen, welche Ringe aus 2 N- und einem C-Atom enthalten. Es gehören hierher die sog. *Hydraziverbindungen*, welche sich von dem hypothetischen *Hydrazimethylen*  $\begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} \rangle CH_2$  ableiten (Curtius, J. pr. Ch. 44, 169, 554). *Hydraziverbindungen* erhält man durch Einwirkung von Hydrazin auf *o-Diketone* und *α-Ketoncarbonsäureester* (I, 321), wie *Benzil*, *Diacetyl*, *Brenztraubenester*: *Benzoylphenylhydrazimethylen*  $C_6H_5.CO.C(C_6H_5) \langle \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} \rangle$ , Schmp. 151° u. Zers., *Diphenylbihydrazimethylen*  $\begin{smallmatrix} HN \\ HN \end{smallmatrix} \rangle C(C_6H_5).C(C_6H_5) \langle \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} \rangle$ , Schmp. 147°. *Carbonsäuren* dieser Gruppe entstehen durch *Reduction* der *Diazofettsäureester*: *Hydrazisigsäure*  $\begin{smallmatrix} HN \\ HN \end{smallmatrix} \rangle CH.COOH$  (I, 360), *Hydrazipropionsäuremethyl-ester*  $\begin{smallmatrix} HN \\ HN \end{smallmatrix} \rangle C(CH_3)COOCH_3$ , Schmp. 82°. Das Kaliumsalz eines *Sulfohydrazisig-*



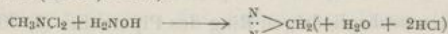
esters  $\begin{matrix} \text{HN} \\ \text{KO}_2\text{SN} \end{matrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  wird durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Diazoessigester gewonnen (B. 28, 1848) (vgl. Darstellung von Phenylhydrazin S. 105).

Durch Oxydation werden die Hydraziverbindungen meist leicht in die um 2 H-Atome ärmeren Aziverbindungen übergeführt, beim Erhitzen entwickeln sie Stickstoff; über andere Umsetzungen s. l. c, l. c. Ein Triphenylhydrazimethylen ist das sog. **Benzhydrazoïn**  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \end{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (S. 174), welches aus Benzaldehyd und Hydrazobenzol entsteht.

Von dem **Azimethylen** oder **Diazomethan** leiten sich die Diazoverbindungen der Fettreihe ab. Diazomethan wird gewonnen aus Nitrosomethylurethan durch Erwärmen mit methylalkoholischem Kali:



Es bildet sich auch aus Methylchloramin  $\text{CH}_3\text{NCl}_2$  (vgl. I, 169) mit Hydroxylamin (B. 28, 1682):



Diazomethan ist ein gelb gefärbtes Gas, Sdep. gegen 0°; mit Jod setzt es sich quantitativ in  $\text{CH}_2\text{J}_2$  und Stickstoff um, mit Wasser giebt es Methylalkohol, mit Phenolen, Carbonsäuren und anderen hydroxylhaltigen Substanzen meist schon in der Kälte unter N-Entwicklung *Methyläther*, mit Natriumamalgam *Methylhydrazin*, mit Olefincarbonsäuren vereinigt es sich zu *Pyrazolincarbonsäuren* u. a. m. (v. Pechmann B. 28, 855, 1624), zeigt also analoges Verhalten, wie die Diazofettsäuren: *Diazoessigester* (I, 360), *Diazopropionsäureester* (I, 365), *Diazobernsteinsäureester*. Das Kaliumsalz einer *Diazomethandisulfosaure*  $\begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} \text{C}(\text{SO}_2\text{H})_2$  erhält man mittelst salpetriger Säure aus aminomethandisulfosaurem Kalium  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{K})_2$ , einem Einwirkungsproduct von schwefeliger Säure auf Cyankalium. Es zeigt ganz ähnliche Reactionen wie die anderen Diazomethanabkömmlinge; mit Kaliumsulfid vereinigt es sich zu hydrazimethylentrisulfosaurem Kalium (vgl. B. 28, 2377).

Diese Körper bilden den Uebergang zu dem isocyclischen Ringe des Diazoimids oder der Stickstoffwasserstoffsäure  $\begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} \text{NH}$ .

## 2. Viergliedrige heterocyclische Substanzen.

A. Monoheteroatomige viergliedrige Ringe: Dem *Aethylenoxyd* homolog ist das *Trimethylenoxyd*  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}$  (I, 295), von dessen Eigenschaften wenig bekannt ist. Es gehören hierher noch die inneren Anhydride einiger aromatischen  $\beta$ -Oxycarbonsäuren,  $\beta$ -Lactone, von der allgemeinen Formel  $\begin{matrix} \text{C} & \text{CO} \\ \text{C} & \text{O} \end{matrix}$  (S. 249).

Das dem Trimethylenoxyd entsprechende *Trimethylenimid*  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{NH}$  (I, 308) entsteht durch Erhitzen von Trimethylen-diaminchlorhydrat neben  $\beta$ -Methylpyridin (s. d.).

### B. Diheteroatomige viergliedrige Ringe:

1) Unter den Substanzen, welche Ringe mit 2 benachbarten Heteroatomen enthalten, sind die wichtigsten die cyclischen Salze, welche ein dem *Betaïn* (I, 304) analoge Structur zeigen und daher unter dem Namen