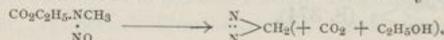


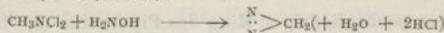
esters $\begin{matrix} \text{HN} \\ \text{KO}_2\text{SN} \end{matrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ wird durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Diazoessigester gewonnen (B. 28, 1848) (vgl. Darstellung von Phenylhydrazin S. 105).

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 CH_3NCl_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 CH_2J_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 β -Oxycarbonsäuren, β -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 β -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

Betaïne zusammengefasst werden. Betaïne bilden alle diejenigen Carbonsäuren (vgl. auch Taurobetaïn I, 301), welche in α -Stellung eine ammoniumhydroxydartige Gruppe enthalten: wie aus salzsaurem Trimethylglycocoll $\text{ClN}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{COOH}$ das Betaïn $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{matrix}$ bildet sich aus Pyridinchloressigsäure $\text{ClN}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$: **Pyridinbetaïn** $\begin{matrix} (\text{C}_5\text{H}_5)\text{N}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{matrix}$ (s. d.), aus Triphenylphosphinchloressigsäure $\text{ClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_2\text{COOH}$: **Triphenylphosphorbetaïn** $\begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{matrix}$ (B. 27, 273), aus Methylaethylsulfidbromessigsäure $\text{BrS}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$ **Methylaethylthiobetaïn**, **Methylaethylthetin** $\begin{matrix} (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{matrix}$ (I, 342).

Viergliedrige Ringe mit 2 benachbarten N-Atomen enthalten: **Dimethylazäethan** $\begin{matrix} \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3) \end{matrix}$ (I, 321), welches aus aequimolekularen Mengen Hydrazinhydrat und Diacetyl entsteht, ferner vielleicht die sog. Azulmverbindungen, wie das **Hydrazulmin** und die **Azulmsäure** (I, 480), welche durch Einwirkung von NH_3 auf Cyan gebildet werden.

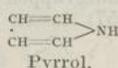
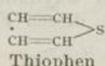
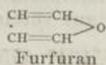
2) Ringe mit abwechselnden C- und Heteroatomen liegen in den cycl. Alkyliden-, Carbonyl- und Thiocarbonyl-harnstoffen, -thioharnstoffen und - ψ -thioharnstoffen vor: **Methylenharnstoff** $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ und **Methylenthioharnstoff** $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ entstehen aus Harnstoff und Thioharnstoff mit Chlormethylalkohol (M. 12, 90), **Aethylidenharnstoff** und **-thioharnstoff** ebenso mit Acetaldehyd: **Methylendiphenyl- ψ -thioharnstoff** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix} \text{CH}_2$ aus Diphenylthioharnstoff mit CH_2J_2 (S. 73), **Carbonylthiocarbonylid** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix} \text{CO}$, Schmp. 87°, aus Diphenylthioharnstoff und COCl_2 sowie durch Entschwefelung von **Thiocarbonylthiocarbonylid** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix} \text{CS}$, Schmp. 79°, dem Einwirkungsproduct von CSCl_2 auf Diphenylharnstoff (B. 25, 1459).

3. Fünfgliedrige heterocyclische Substanzen.

A. Monoheteroatomige fünfgliedrige Ringe.

Furfuran, Thiophen, (Selenophen), Pyrrol¹⁾.

Fünfgliedrige monoheteroatomige Ringe enthalten die Substanzen der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe, welche der Gemeinsamkeit ihrer Bildungsweisen und ihres Verhaltens gemäss eine nahe verwandte Familie bilden. Die Stammsubstanzen dieser Gruppen enthalten nach der gewöhnlichen Auffassungsweise eine Kette von 4 CH Gruppen, welche durch O, S oder NH zum Ring geschlossen ist:



¹⁾ Vgl. C. Paal: Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolsynthesen. Habilitationsschrift, Würzburg 1890.