

Betaïne zusammengefasst werden. Betaïne bilden alle diejenigen Carbonsäuren (vgl. auch Taurobetaïn I, 301), welche in  $\alpha$ -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  $\text{NH}_3$  auf Cyan gebildet werden.

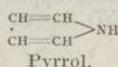
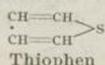
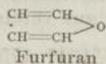
2) Ringe mit abwechselnden C- und Heteroatomen liegen in den cycl. Alkyliden-, Carbonyl- und Thiocarbonyl-harnstoffen, -thioharnstoffen und - $\psi$ -thioharnstoffen vor: **Methylenharnstoff**  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$  und **Methylenthioharnstoff**  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$  entstehen aus Harnstoff und Thioharnstoff mit Chlormethylalkohol (M. 12, 90), **Aethylidenharnstoff** und **-thioharnstoff** ebenso mit Acetaldehyd: **Methylendiphenyl- $\psi$ -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  $\text{CH}_2\text{J}_2$  (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  $\text{COCl}_2$  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  $\text{CSCl}_2$  auf Diphenylharnstoff (B. 25, 1459).

### 3. Fünfgliedrige heterocyclische Substanzen.

#### A. Monoheteroatomige fünfgliedrige Ringe.

Furfuran, Thiophen, (Selenophen), Pyrrol<sup>1)</sup>.

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:

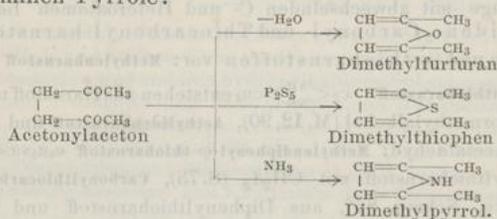


<sup>1)</sup> Vgl. C. Paal: Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolsynthesen. Habilitationsschrift, Würzburg 1890.

Die Grundkörper sowohl wie ihre zahlreichen Abkömmlinge zeigen grosse, die Thiophene namentlich überraschende Aehnlichkeit mit dem Benzol und dessen Derivaten, indem viele den Benzolkörpern, im Gegensatz zu den Fettsubstanzen, eigenthümliche Reactionen auch bei ihnen Geltung haben.

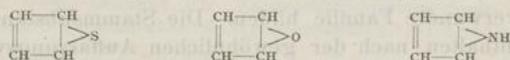
Bemerkenswerth ist die Bildung blauvioletter und violetter Farbstoffe bei der Einwirkung von Isatin (S. 254) und Phenanthrenchinon (S. 411) mit Schwefelsäure auf Furfuran-, Pyrrol- oder Thiophenkörper.

Die gemeinsamen Bildungsweisen der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrol-derivate aus  $\gamma$ -Diketoverbindungen wurden im Anschluss an die letzteren (I, 295; II, 245, 378) bereits mehrfach erwähnt:  $\gamma$ -Diketone geben durch  $H_2O$ -Abspaltung Furfurane, durch Einwirkung von  $P_2S_5$  Thiophene, durch Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen Pyrrole:



Die  $\gamma$ -Diketone reagiren dabei wie  $\gamma$ -Diolefinglycole, als deren cycl. Anhydride, Sulfide und Imide man die Furfurane, Thiophene und Pyrrole auffassen kann. Auch aus Schleimsäure und Isozuckersäure (I, 547) u. a. erhält man durch Destillation für sich, mit BaS, oder Destillation der  $NH_4$ -Salze: Furfurane, Thiophene, Pyrrole.

Diese Synthesen stehen im Einklang mit den oben für das Furfuran, Pyrrol und Thiophen entwickelten Formeln. Indessen haben Versuche über das Lichtbrechungsvermögen von Thiophen (B. 20, R. 193) das Vorhandensein von nur einer Doppelbindung in demselben wahrscheinlich gemacht. Aehnliches ergeben Versuche über die Verbrennungswärme des Thiophens (B. 18, 1832). Man hat daher für dieses und für das analoge Furfuran und Pyrrol folgende Formeln in Vorschlag gebracht:

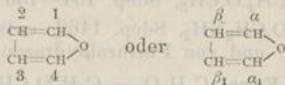


Manche Bildungsweisen von Pyrrolkörpern, sowie der leichte Uebergang aller 3 Substanzgruppen bei der Oxydation in Maleinsäurederivate (vgl. S. 447, 451, 457) lassen sich mit diesen Formeln gut vereinigen. Ueber

Formeln wie  $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array}$  s. B. 24, 1347, 1758.

Zur Unterscheidung der möglichen Isomerien unter den Derivaten bezeichnet man die substituierbaren Wasserstoffatome der Methingruppen

im Furfuran, Thiophen und Pyrrol, ähnlich wie im Benzol, mit Zahlen oder Buchstaben:



Die Stellungen 1 und 4 sind gleichwerthig, ebenso die Stellen 2 und 3; erstere bezeichnet man auch als  $\alpha$ -, letztere als  $\beta$ -Stellungen. Die Monosubstitutionsproducte des Furfurans, Thiophens und Pyrrols treten demnach in je zwei isomeren Modificationen auf:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivate.

### 1. Furfurangruppe<sup>1)</sup>.

**Furfuran, Furan**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ , Sdep.  $32^\circ$ , wurde zuerst durch Destillation des Baryumsalzes der Brenzschleimsäure (S. 447) mit Natronkalk (Limpricht 1870) gewonnen:  $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CO}_2\text{H} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O} + \text{CO}_2)$  und ist im Vorlauf des Fichtenholztheeres enthalten. Es bildet eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Durch Natrium wird es nicht verändert und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Mit Isatin und Phenanthrenchinon bildet es Farbstoffe (s. o.). Mit Salzsäure reagirt es sehr heftig unter Bildung einer braunen amorphen Substanz (ähnlich dem Pyrrolroth, S. 454). Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird von den Dämpfen grün gefärbt.

Bromirte Furfurane können aus den bromirten Brenzschleimsäuren oder durch directe Bromirung von Furfuran erhalten werden; mit überschüssigem Brom bilden sich Additionsproducte.

**Methylfurfuran**  $\text{C}_4\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{O}$ , Sdep.  $63^\circ$ , ist wahrscheinlich das sog. *Sylvan*, das im Fichtenholztheer vorkommt (B. 13, 879).  **$\alpha,\alpha$ -Dimethylfurfuran**  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , Sdep.  $94^\circ$ , entsteht bei der Destillation von Carbopyrotritar-säure (S. 448) durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, ferner aus Acetylaceton durch wasserentziehende Mittel (S. 444). Mit verdünnter Salzsäure auf  $170^\circ$  erhitzt bildet es wieder Acetylaceton.

**$\alpha,\alpha$ -Phenylmethylfurfuran**  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{O}$ , Schmp.  $42^\circ$ , Sdep.  $235^\circ$  bis  $240^\circ$ , entsteht aus Acetophenonaceton (B. 17, 915, 2759), es wird durch Natrium und Alkohol zu einer Tetrahydroverbindung reducirt. **Diphenylfurfuran**, Schmp.  $91^\circ$ , aus Diphenacyl (B. 23, R. 743; 26, 1447). **Triphenylfurfuran**, Schmp.  $93^\circ$ , aus Desylacetophenon (B. 21, 2933; 26, 61). **Tetraphenylfurfuran**, Lepiden (B. 22, 2880), Schmp.  $175^\circ$ , entsteht neben Benzil beim Erhitzen von Benzoin mit Salzsäure auf  $130^\circ$  (S. 378).

**Furfarostilben**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CH}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ , Schmp.  $101^\circ$ , das Stilben der Furfuranreihe entsteht durch Erhitzen von polymerem Thiofurfurol (B. 24, 3591).

**Furfuralkohol**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{OH})$  ist ein Syrup, der durch Salzsäure grün gefärbt wird; er entsteht aus dem Aldehyd Furfurol durch Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure, leichter durch Behandlung mit Natronlauge, wobei zugleich Furfurancarbonsäure gebildet wird:

<sup>1)</sup> Vgl. „Das Furfuran etc.“ von A. Bender. 1889.

$2C_4H_3O.CHO + H_2O = C_4H_3O.CH_2(OH) + C_4H_3O.COOH$  (B. 19, 2154). **Furfurilmethyläther** ( $C_4H_3O$ ). $CH_2.O.CH_3$ , Sdep. 134—136° (B. 26, R. 289).

**Furfurylamin**  $C_4H_3O.CH_2NH_2$ , Sdep. 146°, entsteht durch Reduction von Furfuronitril (S. 447) und von Furfurolydrazon (s. u.).

**$\alpha$ -Furfurol** oder **Furol**  $C_5H_4O_2 = C_4H_3O.CHO$ , Sdep. 162°, spec. Gew. 1,163, der Aldehyd der Brenzschleimsäure entsteht durch Destillation von Kleie (*furfur*, Fownes 1849), Zucker (Döbereiner 1831), Holz, sowie der meisten anderen Kohlenhydrate und Glycoside mit verdünnter Schwefelsäure, und kann in kleinsten Mengen mittelst der Rothfärbung durch Anilin oder Xylidin nachgewiesen werden (B. 20, 541).

Quantitativ entsteht Furfurol bei der Destillation von Pentosen, wie Arabinose u. a., mit Salzsäure, worauf sich verschiedene Methoden der analytischen Bestimmung von Pentosen gründen (I, 514) (B. 28, R. 629).

Das Furfurol ist eine farblose an der Luft sich bräunende, aromatisch riechende Flüssigkeit, in Wasser mässig, in Alkohol sehr leicht löslich. Es zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds, verbindet sich mit Bisulfiten, giebt mit Natriumamalgam Furfuralkohol, mit  $Ag_2O$  Brenzschleimsäure, mit Kalilauge sowohl Alkohol als Säure, mit Hydroxylamin Furfuraldoxim, Schmp. 89°, Sdep. 205°, mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon, Schmp. 96°.

Das Furfurol zeigt ferner *alle Condensationsreactionen des Benzaldehyds* (S. 172): 1) Mit Dimethylanilin bildet es einen, dem Malachitgrün (S. 348) entsprechenden grünen Farbstoff. 2) Mit Aldehyden und Ketonen der Fettreihe condensirt es sich zu in der Seitenkette ungesättigten Furfuraldehyden. Die Reaction erfolgt leicht beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge (B. 13, 2342). So entsteht mit Acetaldehyd **Furfuracrolein**  $C_4H_3O.CH:CH.CHO$ , Schmp. 51°, mit Aceton **Furfuraceton**  $C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_3$ . 3) Wie Benzaldehyd in Benzol, geht Furfurol durch CNK in alkoholischer Lösung in **Furoin**  $C_{10}H_8O_4$ , Schmp. 135°, über:  $2C_4H_3O.CHO = C_4H_3O.CH(OH).CO.C_4H_3O$ , das sich dem Benzol (S. 371) durchaus ähnlich verhält. In alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft wird Furoin zu **Furil**  $C_4H_3O.CO.CO.C_5H_3O$  oxydirt, das dem Benzil (S. 371) entspricht. Erwärmen mit Kalilauge führt Furil in die der Benzilsäure (S. 367) analoge **Furilsäure**  $(C_4H_3O)_2C(OH).COOH$  über. Ueber Condensationsproducte des Furoins mit o-Diaminen u. a. vgl. B. 25, 2843.

4) Durch Condensation mit Fettsäuren beim Erhitzen von Furfurol mit den Anhydriden und Natriumsalzen der Fettsäuren (vgl. S. 269) entstehen Säuren des Furfurans mit ungesättigter Seitenkette. In analoger Weise wie aus Benzaldehyd: Zimmtsäure, entsteht aus Furfurol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat **Furfuracrylsäure**:  $C_4H_3O.CHO + CH_3.COONa = C_4H_3O.CH=CH.COONa + H_2O$ . **Furfuracrylsäure**  $C_7H_6O_3$ , Schmp. 141°, entsteht auch aus **Furfuralmalonsäure**, dem Condensationsproduct von Furfurol und Malonester (B. 24, 143; 27, 283); ähnlich wie Zimmtsäure (S. 271) tritt die Furfuracrylsäure in einer *allotropen Modification* (B. 28, 129) auf. Durch Ringspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure wird die Furfuracrylsäure in Acetondiessigsäure (I, 487) übergeführt, durch Natriumamalgam zu **Furfurpropionsäure** (1)  $C_4H_3O.CH_2.CH_2.COOH$ , Schmp. 51°, reducirt, die durch Bromwasser unter Sprengung des Furfuranrings in **Furalde-**

hyd (

Ace

(1) ch

ch

(5) ch

ch

Diese  
der A

CH:C

fural

dem

zu 8

$C_4H_3O$

bildu

benza

führt,

beim

Schm

Furfu

Desti

entst

ähnlic

**Bren**

entst

holis

säure

in a-

die B

1834

v. Ba

$C_4H_3O$

furo

Absp

Br $_2$ O

Beim

säure

oder

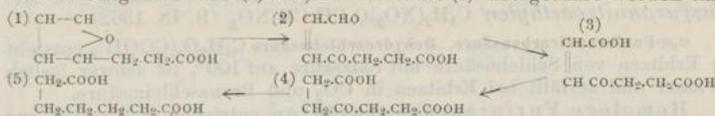
Brom

$C_4H_3O$

129°

Beha

hyd (2) übergeht, der schrittweise in Furonsäure (3), Hydrofuronsäure (4) oder Acetondiessigsäure und (I, 487) Pimelinsäure (5) übergeführt werden kann:



Diese Ueberführung von Furfuröl in n-Pimelinsäure beweist die  $\alpha$ -Stellung der Aldehydgruppe.

Aus Furfuröl und Buttersäure entsteht Furfurangelensäure  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ .  $\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{COOH}$ , Schmp.  $88^\circ$ , welche mit Natriumamalgam Furfurvaleriansäure liefert. Mit Laevulinsäure condensirt sich Furfuröl, je nachdem in sauren oder alkalischen Lösungsmitteln gearbeitet wird (vgl. S. 284), zu  $\delta$ - oder  $\beta$ -Furfurallaevulinsäure  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  oder  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}:\text{CH}:\text{C}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$ ; letztere geht leicht unter Benzolringbildung in Acetoxyecumaron über (S. 460).

5) Durch wässriges Ammoniak wird Furfuröl in das dem Hydrobenzamid (S. 174) analoge Furfuramid ( $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$ ) $_3\text{N}_2$  Schmp.  $117^\circ$ , übergeführt, das beim Kochen mit Wasser wieder in Furfuröl und  $\text{NH}_3$  zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge umgelagert wird in das isomere Furfurin, Schmp.  $116^\circ$  (vgl. Glyoxaline).

$\alpha$ -Methylfurfuröl  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{O}:\text{CHO}$ , Sdep.  $184-186^\circ$ , findet sich neben Furfuröl im Holzöl (B. 22, 608), ist ausserdem im sog. *Fucusöl*, das durch Destillation von Varec mit Schwefelsäure gebildet wird, enthalten. Weiter entsteht es durch Destillation von Rhamnose (I, 515) mit Schwefelsäure, ähnlich wie Furfuröl aus Arabinose (B. 22, R. 752).

Carbonsäuren des Furfurans:  $\alpha$ -Furfurancarbonsäure, Brenzschleimsäure  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}:\text{COOH}$ , Schmp.  $134^\circ$  unter Sublimation, entsteht aus Furfuröl durch Oxydation mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder durch alkoholische Kalilösung (S. 446) und bei der Destillation von Schleimsäure oder Iozuckersäure (vgl. S. 444), enthält daher das Carboxyl in  $\alpha$ -Stellung.

Geschichte. Als Product der Destillation der Schleimsäure wurde die Brenzschleimsäure schon 1780 von Scheele beobachtet; Pelouze 1834 ermittelte ihre Zusammensetzung, die Constitutionsformel wurde von v. Baeyer aufgestellt.

Aethylester  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}:\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $34^\circ$ , Sdep.  $210^\circ$ , Chlorid  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}:\text{COCl}$ , Sdep.  $170^\circ$ , das Amid  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}:\text{CONH}_2$  bildet mit  $\text{PCl}_3$  Furfuronitril  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}:\text{CN}$ , das auch aus Furfuraldoxim (S. 446) durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung entsteht.

Mit Bromdampf bildet Brenzschleimsäure ein Tetrabromid  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_4\text{O}:\text{COOH}$ , das durch Chromsäure zu Dibrombernsteinsäure oxydirt wird. Beim Eindampfen von Brenzschleimsäure mit Bromwasser entsteht Fumar säure; mit Ueberschuss von Brom- oder Chlorwasser entstehen Mucobrom- oder Mucochlorsäure (I, 359). Durch Erhitzen des Tetrabromides oder Bromiren von Brenzschleimsäure in Eisessig entsteht  $\alpha$ -Brombrenzschleimsäure  $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}:\text{COOH}$ , Schmp.  $184^\circ$  (B. 19, R. 241).  $\beta$ -Brombrenzschleimsäure, Schmp.  $129^\circ$ , wird aus zwei Dibrombrenzschleimsäuren (B. 17, 1759) durch Behandlung mit Zink gewonnen.

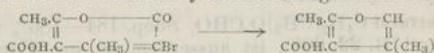
**Nitrobrenzschleimsäure**  $C_4H_2(NO_2)O.COOH$ , Schmp.  $183^{\circ}$ , entsteht durch Nitriren von Furfurandicarbonsäure und durch Oxydation von *Nitrofurfuranäthyläther*  $C_4H_2(NO_2)O.CH:CH.NO_2$  (B. 18, 1362).

**$\alpha,\alpha$ -Furfurandicarbonsäure, Dehydroschleimsäure**  $C_4H_2O.(COOH)_2$  entsteht beim Erhitzen von Schleimsäure mit Salzsäure auf  $100^{\circ}$ , ist schwer löslich in Wasser und zerfällt bei Erhitzen in  $CO_2$  und Brenzschleimsäure.

Homologe Furfurancarbonsäuren entstehen synthetisch aus  $\gamma$ -Diketonecarbonsäureestern durch  $H_2O$ -Abspaltung.

**Methylbrenzschleimsäure**  $C_4H_2(CH_3)O.COOH$ , Schmp.  $109^{\circ}$ , aus Methylfurfurof (B. 22, 608), wird durch Bromwasser zu Acetylacrylsäure (I, 376) gespalten (B. 23, 452).

**Uvinsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylfurfuran- $\beta$ -carbonsäure, Pyrotritisäure**  $C_6H(CH_3)_2O.COOH$ , Schmp.  $135^{\circ}$ , entsteht 1) aus Acetylacetessigester  $CH_3.CO.CH_2.CH(CO_2R).COCH_3$  (I, 471), 2) aus Carbopyrotritar- und Methronsäure (s. u.) durch  $CO_2$ -Abspaltung, 3) durch trockene Destillation von Weinsäure, 4) aus Brenztraubensäure durch längeres Kochen mit Barytwasser oder Natriumacetat (neben Uvinsäure vgl. S. 236). Beim Erhitzen mit Wasser auf  $150-160^{\circ}$  wird sie in  $CO_2$  und Acetylacetone (I, 317), beim raschen Erhitzen für sich in  $CO_2$  und Dimethylfurfuran (S. 445) gespalten. Isomer mit Pyrotritisäure ist die  $\alpha,\beta_1$ -Dimethylfurfuran- $\beta$ -carbonsäure, Schmp.  $122^{\circ}$ , welche aus Bromisodehydracetsäure gewonnen wird (B. 26, 755):



Bromisodehydracetsäure      Dimethylfurfurancarbonsäure

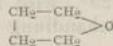
(vgl. die Bildung von Cumaronen aus Cumarindibromiden S. 460).

**$\alpha,\alpha_1$ -Methylphenylfurfuran- $\beta$ -carbonsäure**  $C_4H(CH_3)(C_6H_5)O.COOH$ , Schmp.  $181^{\circ}$ , aus Acetophenonacetessigester  $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2R)COCH_3$  (B. 17, 2764), zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$  und Methylphenylfurfuran.  **$\alpha,\alpha_1$ -Dimethylfurfuran- $\beta,\beta_1$ -dicarbonsäure, Carbopyrotritisäure**  $C_4(CH_3)_2O.(COOH)_2$ , Schmp.  $261^{\circ}$ , entsteht aus Diacetbernsteinsäureester beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  (Knorr, B. 17, 2864; 22, 146; über Isocarbopyrotritisäure vgl. B. 27, 1158). Die Carbopyrotritisäure zersetzt sich bei höherer Temperatur in  $CO_2$  und Pyrotritisäure; isomer mit ihr ist die Methronsäure  $C_3H_3O_5$ , Schmp.  $204^{\circ}$ , welche entsteht 1) aus Acetessigester und bernsteinsäurem Natron (B. 18, 3410) in analoger Weise giebt Acetessigester und Brenzweinsäure Methylmethronsäure; 2) durch Condensation von Acetessigester mit Glyoxal neben der  $CO_2$  ärmeren Sylvanessigsäure (B. 21, R. 636). Auf Grund der letzteren Bildungsweise und wegen ihres Ueberganges in Pyrotritisäure hat man der Methronsäure die Formel einer *Methylfurfuranessigcarbonsäure*  $C_4H(CH_3)(CH_2.COOH)O.COOH$  beigelegt (B. 22, 152). Ueber eine andere Auffassung ihrer Constitution vgl. A. 250, 166.

**Hydrofurfurane:** Nur wenige Hydrofurfuranderivate sind durch Reduktion von Furfuranen erhalten worden, z. B. Tetrahydro- $\alpha,\alpha_1$ -methylphenylfurfuran  $C_4H_6(CH_3)(C_6H_5)O$ , Sdep.  $230^{\circ}$ , aus Methylphenylfurfuran (S. 445), Tetrahydrodiphenylfurfuran (B. 23, R. 744) u. a.

Synthetisch durch Reduktion von Erythrit entsteht Dihydrofurfuran  $C_4H_6O$ , Sdep.  $67^{\circ}$ , welches durch  $PCl_5$  in Furfuran übergeführt wird (Bull. soc. chim. 35, 418).  $\alpha$ -Methyldihydrofurfuran  $C_4H_5(CH_3)O$  entsteht aus Acetopropylalkohol (I, 312 u. B. 22, 1196).

Tetrahydrofurfurane sind das Tetramethylenoxyd



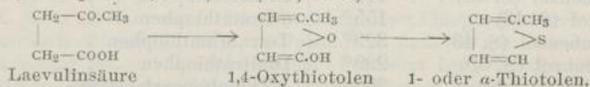
und dessen Homologen (I, 295), Keto- und Diketotetrahydrofurfurane die  $\gamma$ -Lactone wie Butyrolacton  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} > \text{o}$  (I, 340) und die Anhydride der Bernsteinsäurereihe, wie  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} > \text{o}$  (I, 438) u. a. m.

## 2. Thiophengruppe<sup>1)</sup>.

Das Thiophen  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ , seiner Constitution nach ein Analogon des Furfurans  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ , zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem Benzol; es kann als Benzol aufgefasst werden, in welchem eine der drei Acetylengruppen  $-\text{CH}:\text{CH}-$  durch Schwefel vertreten ist. Durch Ersetzung der 4 C-Atome im Thiophen durch andere Elemente oder Gruppen leiten sich zahlreiche, den Benzolderivaten ganz analoge Verbindungen ab. Alle Thiophenverbindungen zeigen die Eigenschaft, beim Vermengen mit wenig Isatin und conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  eine intensiv dunkelblaue Färbung, die sog. *Indopheninreaktion*, zu geben (B. 16, 1473).

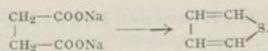
Geschichte: Das Thiophen sowie die methylirten Thiophene sind stets Begleiter der technisch aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Benzolkohlenwasserstoffe (s. u.), man hat daher vor der Entdeckung des Thiophens die Indopheninreaktion für ein Kennzeichen der Benzolkohlenwasserstoffe gehalten. 1883 beobachtete V. Meyer an einem aus Benzoesäure dargestellten Benzolpräparat das Ausbleiben dieser Reaction, sowie das dieselbe durch eine schwefelhaltige Beimengung des technischen Benzols hervorgerufen wird. Dies führte zu Entdeckung des Thiophens, dessen Constitution und nahe Beziehungen zum Furfuran und Pyrrol von demselben Forscher erkannt wurden. Ein schon längst entdecktes Thiophenderivat ist das Thionessal (Laurent, 1841), das indessen erst 1891 von Baumann und Fromm als Tetraphenylthiophen aufgefasst wurde.

Synthetische Bildungsweisen von Thiophenderivaten aus  $\gamma$ -Dicarboxylverbindungen sind bereits I, 318 und S. 444 besprochen worden. Hervorgehoben sei die leichte Umwandlung von  $\gamma$ -Ketonsäuren mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  in Oxythiophene; mit  $\text{P}_2\text{S}_3$  entstehen durch Reduction der primären Oxythiophene, Thiophene (B. 19, 551; 23, 1495):



Thiophen  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ , Sdep.  $84^\circ$ , sp. G. 1,062 (23<sup>0</sup>) findet sich im Steinkohlentheer, ebenso wie die Methylthiophene und zwar sind die einzelnen Thiophene, da sie dieselben Siedepunkte besitzen (S. 450) in den entsprechenden käuflichen Benzolkohlenwasserstoffen, gegen 0,6 pct., enthalten; das Thiophen im Benzol, Methylthiophene im Xylol u. s. w. In reichlicher Menge entsteht das Thiophen durch Erhitzen eines Gemenges von bernsteinsäurem Natrium und Phosphortrisulfid (Volhard und Erdmann, B. 18, 454):

<sup>1)</sup> V. Meyer: die Thiophengruppe 1888.



Auch andere Körper wie Crotonsäure, Buttersäure, Paraldehyd geben beim Erhitzen mit Phosphorsulfiden Thiophen; es entsteht ferner beim Leiten von Schwefelaethyl durch glühende Röhren, Leuchtgas über Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) Acetylen oder Aethylen über siedenden Schwefel u. a. m. Aus dem technischen Benzol wird Thiophen durch Ausschütteln mit wenig conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (4—10 pct) gewonnen (B. 17, 792).

Thiophen ist eine farblose benzolähnlich riechende Flüssigkeit. In einer Mischung fester Kohlensäure mit Aether erstarrt es krystallinisch. Durch Natrium wird es auch beim Kochen nicht verändert. Mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und Isatin gemengt giebt es eine dunkelblaue Färbung, ebenso mit Schwefelsäure und Phenanthrenchinon in Eisessig (Reaction von Laubenheimer, B. 19, 673).

Bemerkenswerth ist, dass das Thiophen, welches man seiner Formel nach als cyclisches ungesättigtes Alkylsulfid auffassen kann, nicht die Additionsfähigkeit normaler Alkylsulfide für Jodmethyl, Sauerstoff u. s. w. (vgl. I, 149) zeigt. Durch Erhitzen mit Piperidin auf  $200^\circ$  wird das Thiophen unter Abspaltung des Schwefels in eine Base übergeführt, die durch Reduction *Tetramethyldipiperidin*  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NC}_5\text{H}_{10}$  liefert (B. 28, 2217).

Um einen Ueberblick über die weitgehende Analogie zu geben, welche zwischen den Körpern der *Thiophenreihe* und denen der *Benzolreihe* besteht, sind in der folgenden Tabelle die Siede- oder Schmelzpunkte einer Reihe von Vertretern beider Gruppen zusammengestellt, von denen die Benzolabkömmlinge früher, die Thiophenabkömmlinge im Nachfolgenden beschrieben sind:

<i>Benzolreihe</i>		<i>Thiophenreihe</i>	
	Sdep.		Sdep.
Benzol (S. 30) . . . . .	80,5 <sup>0</sup>	Thiophen . . . . .	84 <sup>0</sup>
Toluol (S. 36) . . . . .	110,3 <sup>0</sup>	Thiotolen . . . . .	113 <sup>0</sup>
p-Xylol (S. 36) . . . . .	138 <sup>0</sup>	1,4-Thioxen . . . . .	135 <sup>0</sup>
Isopropylbenzol (S. 37) . . . . .	153 <sup>0</sup>	Isopropylthiophen . . . . .	154 <sup>0</sup>
Diphenyl (S. 331) . . . . .	254 <sup>0</sup>	Dithiänyl . . . . .	266 <sup>0</sup>
Diphenylmethan (S. 338) . . . . .	261 <sup>0</sup>	Dithiänylmethan . . . . .	267 <sup>0</sup>
Chlorbenzol (S. 43) . . . . .	132 <sup>0</sup>	$\alpha$ -Chlorthiophen . . . . .	130 <sup>0</sup>
p-Dichlorbenzol (S. 43) . . . . .	172 <sup>0</sup>	Dichlorthiophen . . . . .	170 <sup>0</sup>
Brombenzol (S. 43) . . . . .	155 <sup>0</sup>	$\alpha$ -Bromthiophen . . . . .	150 <sup>0</sup>
Tetrabrombenzol (S. 43) . . . . .	329 <sup>0</sup>	Tetrabromthiophen . . . . .	326 <sup>0</sup>
p-Dinitrobenzol (S. 50) . . . . .	299 <sup>0</sup>	Dinitrothiophen . . . . .	290 <sup>0</sup>
Benzoësäure (S. 183) . . . . .	250 <sup>0</sup>	$\alpha$ -Thiophencarbonsäure . . . . .	260 <sup>0</sup>
Benzonitril (S. 193) . . . . .	191 <sup>0</sup>	Thiophennitril . . . . .	190 <sup>0</sup>
Acetophenon (S. 178) . . . . .	202 <sup>0</sup>	Acetothiänon . . . . .	213 <sup>0</sup>
Benzophenon (S. 341) . . . . .	307 <sup>0</sup>	Thiänon . . . . .	326 <sup>0</sup>
Zimmtsäure (S. 270) Schmp. 133 <sup>0</sup>		Thiänylacrylsäure . Schmp. 138 <sup>0</sup>	

1. Homologe Thiophene. Homologe Thiophene entstehen ausser auf synthetischem Wege aus  $\gamma$ -Dicarbonylverbindungen nach Methoden ganz ähnlicher Art aus Thiophen, wie die entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe aus Benzol gebildet werden, so aus Jodthiophen und Jodalkyl mittelst Natrium, Thiophen mit Alkylbromiden und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  u. a. m. Das Verhalten der Thiophenhomologen bei der Oxydation u. s. w. entspricht demjenigen der Benzolhomologen.

$\alpha$ -Methylthiophen,  $\alpha$ -Thiotolen, aus Jodthiophen und Jodmethyl mit Natrium, giebt bei der Oxydation  $\alpha$ -Thiophencarbonsäure.  $\beta$ -Methylthiophen,  $\beta$ -Thiotolen, aus brenzweinsäurem Natron und  $P_2S_5$ . Beide Thiotolene sind Begleiter des Steinkohlentheertoluols. Ebenso findet sich von den Dimethylthiophenen oder Thioxenen die 1,4-Verbindung (B. 28, 1807) im rohen Xylol. 1,2-Dimethylthiophen, Sdep. 136°. 1,3-Dimethylthiophen, Sdep. 138°. 2,3-Dimethylthiophen, Sdep. 145°. Isopropylthiophen Sdep. 154° entsteht aus Thiophen und Isopropylbromid mit Aluminiumchlorid.

$\alpha$ -Phenylthiophen, Schmp. 41°, aus Benzoylpropionsäure (B. 19, 3140),  $\alpha, \alpha_1$ -Diphenylthiophen, Schmp. 153°, entsteht aus Diphenacyl mit  $P_2S_5$  oder aus Styrol oder Zimmtsäure mit Schwefel (B. 28, 890) neben  $\alpha, \beta_1$ -Diphenylthiophen, Schmp. 119°, Tetraphenylthiophen, Thionessal  $C_4(C_6H_5)_4S$ , Schmp. 184°, aus Thiobenzaldehyd durch Erhitzen, ferner aus Stilben und Schwefel (A. 38, 320; B. 24, 3310), ähnlich wie Thiophen aus Aethylen und Schwefel (s. o.).

Dithiänyl  $C_4H_3S.C_4H_3S$ , Schmp. 83°, Sdep. 266°, wird wie Diphenyl beim Leiten von Thiophendampf durch glühende Röhren gewonnen. Ein isomeres  $\alpha, \alpha$ -Dithiänyl, Schmp. 33°, ist aus Thiophen durch Einwirkung von Schwefelsäure und aus  $\alpha$ -Jodthiophen mit Silber (B. 27, 2919; 28, 2385) erhalten worden. Dithiänylmethan  $(C_4H_3S)_2CH_2$ , Schmp. 43°, Sdep. 267°, wird aus Thiophen und Methylal, Thiänyldiphenylmethan  $(C_4H_3S).CH(C_6H_5)_2$ , Schmp. 63°, Sdep. 335°, aus Thiophen und Benzhydrol dargestellt.

2. Halogenderivate: Chlor und Brom wirken auf Thiophene schon in der Kälte und zwar viel energischer als auf die Benzole ein, ebenso Jod bei Gegenwart von  $HgO$ . Alle Halogene treten zünächst in die  $\alpha$ -Stellung. Die Eigenschaften der Halogenthioephene sind im Allgemeinen denen der Halogenbenzole ähnlich. Durch Oxydation gebromter Thiophene mit stark abgekühlter conc. Salpetersäure entstehen unter Ringspaltung: Dibrommaleinsäure, Bromcitronsäure, Dibromacetylacrylsäure u. s. w. (B. 24, 74, 1347).

$\alpha$ -Chlorthiophen  $C_4H_3ClS$ , Sdep. 130°. Dichlorthiophen  $C_4H_2Cl_2S$ , Sdep. 170°. Tetrachlorthiophen  $C_4Cl_4S$ , Schmp. 36°, Sdep. 220—240°.  $\alpha$ -Bromthiophen, Sdep. 150°.  $\alpha, \alpha_1$ -Dibromthiophen, Sdep. 211°, die Bildung des letzteren kann zur Abscheidung allen Thiophens aus thiophenhaltigem Benzol mittelst Brom dienen (B. 18, 1490). Tribromthiophen, Schmp. 29°, Sdep. 260°. Tetrabromthiophen  $C_4Br_4S$ , Schmp. 112°, Sdep. 326°, bildet sich auch durch energische Bromirung substituierter Thiophene unter Verdrängung der Substituenten (B. 26, 2457).  $\alpha$ -Jodthiophen  $C_4H_3JS$ , Sdep. 182°.

3. Nitroderivate: Die Nitrirung des Thiophens durch Salpetersäure verläuft ebenfalls sehr energisch, so dass es zur Mässigung der Reaction nöthig ist, mit Thiophendampf beladene Luft in rauchende Salpetersäure zu leiten, wobei Mono- und Dinitrothiophen entstehen (B. 17, 2648).

Nitrothiophen  $C_4H_3(NO_2)S$ , Schmp. 44°, Sdep. 225°. Dinitrothiophen  $C_4H_2(NO_2)_2S$ , Schmp. 52°, Sdep. 290°; die alkalische Lösung des letzteren wird durch Kalilauge dunkelroth gefärbt, die gleiche Färbung beim technischen Dinitrobenzol rührt von beigemengtem Dinitrothiophen her (B. 17, 2778).

4. Amidoderivate: Die Reduction der Nitrothiophene findet weit schwieriger statt, als die der Nitrobenzole. Nitrothiophen wird durch Einwirkung von Zink und HCl auf die verdünnte alkoholische Lösung (B. 18, 1490) in

Amidothiophen, Thiophenin  $C_4H_3(NH_2)S$  übergeführt, ein hellgelbes an der Luft verharzendes Oel; sein HCl-Salz bildet zerfliessliche Nadeln. Es

geben  
Leiten  
( $FeS_2$ )  
tech-  
 $SO_4H_2$   
t. In  
inisch.  
 $SO_4H_2$   
schwe-  
mer,  
Formel  
at die  
. s. w.  
ophen  
Reduc-  
2217).  
geben,  
enzol-  
punkte  
denen  
enden  
Sdep.  
84°  
113°  
135°  
154°  
266°  
267°  
130°  
170°  
150°  
326°  
290°  
260°  
190°  
213°  
326°  
138°  
ausser  
thoden  
kohlen-  
dalkyl  
. Das  
spricht

lässt sich nicht diazotiren. Mit Salzen des Diazobenzols bildet Thiophenin gemischte Azofarbstoffe, wie  $C_6H_5N:N.C_4H_3S.NH_2$  (B. 18, 2316).

5. Sulfosäuren: Thiophensulfosäuren entstehen wie Benzolsulfosäuren aus Thiophen und Schwefelsäure, jedoch muss die Einwirkung durch Verdünnen des Thiophens mit Petroläther, Benzol (S. 450) oder dergl. gemässigt werden. Ferner werden Thiophensulfosäuren aus Thiénylketonen durch Verdrängung der Ketongruppen durch Sulforeste gewonnen (B. 19, 674, 1620, 2623).

6. Oxythiophene: Oxythiophen ist nicht bekannt.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methylthiophen, Oxythiotolen  $C_4H_2(CH_3)(OH)S$  entsteht synthetisch aus Laevulin säure (S. 449).  $\alpha$ -Thiénylsulhydrat  $C_4H_3(SH)S$ , Sdep. 166<sup>o</sup>, wird durch Reduction des  $\alpha$ -Thiophensulfosäurechlorides  $C_4H_3S.SO_2Cl$  gewonnen und findet sich im Rohproduct der Thiophendarstellung aus Bernsteinsäure und  $P_2S_5$ .

7. Aldehyde und Ketone:  $\alpha$ -Thiophenalddehyd  $C_4H_3S.CHO$ , Sdep. 198<sup>o</sup>, entsteht durch Erhitzen von Thiénylgyoxylsäure (s. u.); über Thiophenaldoxime s. B. 24, 47; 25, 2588. Schon durch den Sauerstoff der Luft giebt der Aldehyd:  $\alpha$ -Thiophencarbonsäure; mit wässriger Kalilauge entsteht, wie beim Benzaldehyd und Furfuröl, die Säure und der Alkohol:  $2C_4H_3S.CHO + KOH = C_4H_3S.CO_2K + C_4H_3S.CH_2(OH)$ ; der  $\alpha$ -Thiophenalkohol, Sdep. 207<sup>o</sup>, ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid condensirt sich der Thiophenalddehyd zu Thiénylacrylsäure  $C_4H_3S.CH:CH.COOH$ , Schmp. 118<sup>o</sup>, welche der Zimmtsäure entspricht.

Ketonderivate des Thiophens entstehen sehr leicht aus Säurechloriden und Thiophen mittelst Aluminiumchlorid:  $\alpha$ -Thiénylmethylketon, Acetothiënon  $C_4H_3S.COCH_3$ , Sdep. 213<sup>o</sup>, bildet durch Oxydation mit Chamäleon zunächst Thiénylgyoxylsäure  $C_4H_3S.CO.COOH$ , Schmp. 91<sup>o</sup>, dann  $\alpha$ -Thiophencarbonsäure. Ueber Condensationsproducte des Acetothiënon mit Oxal ester vgl. B. 24, 232, R. 627, 952. Dithiénylketon, Thiënon  $CO(C_4H_3S)_2$ , Schmp. 88<sup>o</sup>, Sdep. 326<sup>o</sup>, entsteht aus Thiophen und  $COCl_2$ , Thiénylphenylketon  $C_4H_3S.CO.C_6H_5$ , Schmp. 55<sup>o</sup>, Sdep. 360<sup>o</sup>, aus Thiophen, Benzoylchlorid und  $Al_2Cl_6$ . Ueber bromirte Thiophenketone s. B. 28, 1804.

8. Thiophencarbonsäuren: Die Carbonsäuren des Thiophens werden wie die Benzolcarbonsäuren gewonnen: 1) durch Oxydation der Alkylthiophene mit alkalischem Chamäleon. Dabei entsteht aus  $\alpha$ -Aethylthiophen zunächst Thiénylgyoxylsäure (s. o.), welche weiter zur Thiophencarbonsäure oxydirt wird; 2) aus Jod-(Brom-)thiophenen mit Chlorkohlensäureester und Natrium, oder aus Thiophen mit Chlorkohlensäureester oder Harnstoffchlorid und  $Al_2Cl_6$ .

$\alpha$ -Thiophencarbonsäure  $C_4H_3S.COOH$ , Schmp. 126<sup>o</sup>, Sdep. 260<sup>o</sup>, entsteht auch beim Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbaryum (vgl. S. 444). Ihr Nitril  $C_4H_3S.CN$  entsteht durch Destillation von  $\alpha$ -Thiophensulfosäure mit CNK oder aus Thiophenaldoxim (s. o.) durch Wasserabspaltung (B. 25, 1311).  $\beta$ -Thiophencarbonsäure, Schmp. 136<sup>o</sup>, aus  $\beta$ -Methylthiophen. 1,2-Thiophendicarbonsäure  $C_4H_2S(COOH)_2$ , Schmp. 260<sup>o</sup> u. Zers., bildet ähnlich der Phtalsäure mit Resorcin ein *Fluoresceïn*. 1,3-Säure, Schmp. 118<sup>o</sup>; 1,4-Säure sublimirt bei 300<sup>o</sup> und giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam: 1,4-Tetrahydrothiophendicarbonsäure  $C_4H_6S(COOH)_2$ , Schmp. 162<sup>o</sup>, welche ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen reducirt, beim Erhitzen mit

conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  CO abspalte unter Verkohlung der Thiophensäure und sich ganz ähnlich den Hydrophthalsäuren (S. 299) verhält (B. 19, 3274).

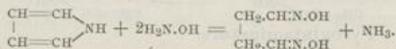
**3. Selenophen:** Den Thiophenen analog zusammengesetzt sind die Selenophene, welche an Stelle des Schwefels ein Selenatom enthalten.

Das Selenophen  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{Se}$  selber ist noch nicht in reinem Zustande erhalten worden; es entsteht wahrscheinlich beim Durchleiten von Selenäthyl durch glühende Röhren (B. 18, 1772). *a, a*<sub>1</sub>-Dimethylselenophen, Selenoxen  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ , Sdep. 153—155°, entsteht aus Acetonylaceton mit Phosphorselenid (B. 18, 2255); es wird durch Isatin und  $\text{SO}_4\text{H}_2$  carminroth gefärbt und giebt auch die Laubenheimer'sche Reaction (S. 450).

#### 4. Pyrrolgruppe<sup>1)</sup>.

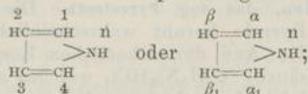
Im Pyrrol  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$  ist die viergliedrige Kohlenstoffkette durch die zweiwerthige Imidgruppe zum Ring geschlossen. Es ist demnach ein secundäres Amin und besitzt, ebenso wie seine Derivate einen, indessen nur schwach ausgeprägten basischen Charakter, indem es sich in verdünnten Säuren auflöst. Andererseits zeigen die Pyrrolkörper in ihrem Verhalten vielfach Aehnlichkeit mit den Phenolen, der Imidwasserstoff lässt sich leicht durch Kalium ersetzen. Auffallend ist die grosse Reaktionsfähigkeit der Methinwasserstoffe im Pyrrol, welche mit gleicher und theilweise noch grösserer Leichtigkeit wie der Imidwasserstoff durch die verschiedensten Gruppen und Atome vertreten werden können. Die Constitution des Pyrrols, sowie seine Beziehungen zum Furfuran und Thiophen ergeben sich (S. 444), aus den synthetischen Bildungsweisen aus  $\gamma$ -Dicarbonylverbindungen.

Sehr bemerkenswerth ist die Umkehrung dieser Synthesen: die Spaltung des Pyrrolringes durch Einwirkung von Hydroxylamin, wobei Dioxime gebildet werden. So entsteht aus Pyrrol Succindialdoxim (I, 321) (B. 22, 1968):



Gleicherweise reagiren die homologen Pyrrole, wie  $\alpha$ -Methylpyrrol,  $\beta$ -Isopropylpyrrol u. a. Man kann diese Spaltung zur Bestimmung der Stellung der Substituenten in den homologen Pyrrolen benutzen, indem die  $\alpha$ -Alkylpyrrole Oxime von Ketonen geben, die  $\beta$ -substituirten dagegen Aldoxime, welche leicht in zweibasische Säuren übergeführt werden können (B. 24, R. 649, 830).

Die Stellung der Substituenten in den Pyrrolabkömmlingen wird ähnlich wie beim Furfuran und Thiophen folgendermassen bezeichnet.



<sup>1)</sup> Ciamician: Il Pirrolo ed i suoi derivati, Roma 1888.

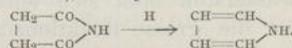
Derivate, in denen das Imidwasserstoffatom ersetzt ist, werden demnach als *n-* (oder *N-*)*Derivate*, von den *C-Derivaten* unterschieden.

**Pyrrol**, Sdep. 131°, spec. Gew. 0,9752 (12,5° C.), hat seinen Namen erhalten, wegen der Eigenschaft einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan feuerroth (*πυρόρος*) zu färben.

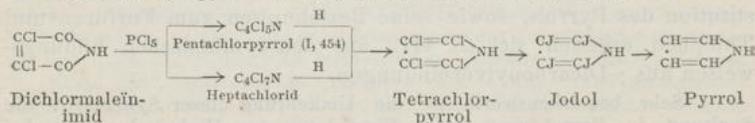
Es ist zuerst im Steinkohlentheer und im Knochentheer aufgefunden worden (Runge 1834, Anderson 1858.)

Der von stark basischen Substanzen (wesentlich Pyridinbasen) befreite Theil des *Knochenöls* besteht aus Nitrilen von Fettsäuren, die durch Verseifen mit Kali abgetrennt werden, ferner aus Benzolkohlenwasserstoffen und Pyrrol mit seinen Homologen. Das Pyrrol wird aus dem bei 115–130° siedenden Theil des Oels durch Ueberführung in festes Pyrrolkalium abgetrennt. Das durch Destillation von fettfreiem Knochenleim gewonnene Oel enthält fast nur Pyrrolkörper.

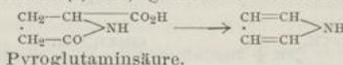
Synthetisch entsteht das Pyrrol 1) aus dem Ammoniumsalz der Zucker- oder Schleimsäure (I, 546, 547) beim Destilliren oder besser Erhitzen auf 200° unter Glycerinzusatz; 2) beim Durchleiten von Acetylen und Ammoniak durch glühende Röhren:  $2C_2H_2 + NH_3 = C_4H_4.NH + H_2$ ; 3) aus verschiedenen Säureimiden und Lactamen, die man auch als Ketoderivate hydrirter Pyrrole betrachten kann (s. S. 459). So wird Succinimid durch Destillation mit Zinkstaub (oder Natrium) zu Pyrrol reducirt:



Succinimid und Dichlormaleinimid geben beim Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  perchlorirte Producte, welche bei der Reduction Tetrachlorpyrrol liefern, das sich über Tetraiodpyrrol (S. 456) in Pyrrol überführen lässt:

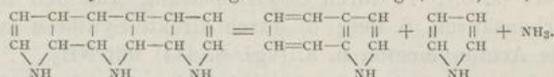


Pyroglutaminsäure (I, 480) giebt beim Erhitzen Pyrrol:



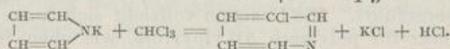
Das Pyrrol bildet eine chloroformähnlich riechende, farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt es eine indigoblaue Färbung; ebenso mit Phenanthrenchinon u. a. (S. 444) (B. 17, 142, 1034; 19, 106) Das Pyrrol ist eine sehr schwache Base, die sich in verdünnten Säuren langsam auflöst, durch starke Säuren aber sehr schnell verharzt wird. Die Lösungen in verdünnten Säuren lassen beim Erwärmen unter  $\text{NH}_3$ -Entwickelung ein amorphes rothes Pulver von wechselnder Zusammensetzung fallen, das sog. *Pyrrolroth*. Die verharzende Wirkung von Säuren auf die Pyrrole beruht wahrscheinlich auf Polymerisationsvorgängen (B. 26, 1711). Aus der ätherischen Lösung von Pyrrol fällt nämlich trockene Salzsäure:  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_3\text{HCl}$ , welches als das Salz eines polymeren Tripyrrols  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_3$  betrachtet werden muss. Krystallinisches Tripyrrol gewinnt man durch Ausäthern der mit Ammoniak neutralisirten

Lösungen von Pyrrol in verdünnter wässriger Salzsäure. Beim Stehen polymerisirt sich das Tripyrrol weiter, beim Erhitzen aber zerfällt es in  $\text{NH}_3$ , Indol und Pyrrol nach folgender Gleichung (B. 27, 476):



Vgl. auch den analogen Zerfall der polymeren Alkylpyrrole in alkylirte Indole (S. 456).

Sehr bemerkenswerth ist ferner der Uebergang vom Pyrrolring zum Pyridinring (s. d.). Durch Erhitzen von Pyrrolkalium oder Pyrrol und Natriumalkoholat mit Chloroform entsteht  $\beta$ -Chlorpyridin:



Ebenso giebt Bromoform:  $\beta$ -Brompyridin, Methylenchlorid: Pyridin u. s. w. Die homologen Alkylpyrrole gehen beim Erhitzen für sich auf höhere Temperatur ebenfalls Pyridinderivate.

**N-Derivate des Pyrrols:** Metallisches Kalium löst sich in Pyrrol unter Wasserstoffentwicklung auf zu

**Pyrrolkalium**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NK} = \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{NK}$ , das sich als krystallinische

Masse abscheidet; es kann auch durch Kochen von Pyrrol mit festem KOH erhalten werden; durch Wasser wird es in KOH und Pyrrol dissociirt. Natrium wirkt nicht wie Kalium.

Aus Pyrrolkalium entstehen eine Reihe von N-Derivaten des Pyrrols, die dadurch ausgezeichnet sind, dass sie beim Erhitzen in C-Derivate umgewandelt werden, ähnlich wie aus alkylirten Anilinen, homologe Aniline entstehen.

1) Mit Jodalkylen: **n-Alkylpyrrole**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{:NR}$ , welche direct erhalten werden, wenn man in die Pyrrolsynthesen (S. 444) statt Ammoniak primäre Amine einführt, so durch Destillation von schleimsauren Alkylaminen u. a. m. **n-Methylpyrrol**, Sdep. 113°, **n-Aethylpyrrol**, Sdep. 131°, **n-Isoamylpyrrol**, Sdep. 180–184°. **n-Phenylpyrrol**, Schmp. 62°, aus schleimsaurem Anilin. **n, $\beta$ -Pyridylpyrrol**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N.C}_5\text{H}_4\text{N}$ , Sdep. 251°, aus schleimsaurem  $\beta$ -Amidopyridin (B. 28, 1907).

2) Mit Acetylchlorid: **n-Acetylpyrrol**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{:N.COCH}_3$ , Oel, Sdep. 178°; wird neben Pyrrylmethylketon (S. 457) auch aus Pyrrol und Essigsäureanhydrid erhalten.

3) Mit Phosgen: **n-Carbonylpyrrol**  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_2\text{CO}$ . Schmp. 63°, Sdep. 238°, welches durch Erhitzen in das isomere Dipyrrolketon  $\text{CO}(\text{C}_4\text{H}_3\text{:NH})_2$  umgewandelt wird.

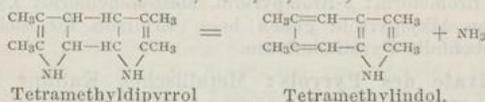
4) Mit Chlorkohlensäureester: **n-Pyrrolcarbonsäureester**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{:N.CO}_2$   $\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdep. 180°, der mit  $\text{NH}_3$  **Pyrrolcarbamid**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{:N.CO.NH}_2$  giebt.

5) Mit Chlorcyan: **n-Cyanpyrrol**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N.CN}$ , das sich leicht zu einem Melaminderivat polymerisirt.

**C-Derivate des Pyrrols:** 1. C-Alkylpyrrole, homologe Pyrrole finden sich im Knochenöl; synthetisch entstehen sie a) aus Pyrrol und Alkoholen beim Leiten der Dämpfe über Zinkstaub;

b) aus Pyrrol oder Pyrrolkalium beim Erhitzen mit Jodalkylen; dabei werden zunächst entstehende n-Alkylpyrrole in c-Alkylpyrrole umgelagert (s. o.); c) durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus den homologen Pyrrolcarbonsäuren (S. 458); d) durch direkte Synthese aus  $\gamma$ -Diketonen wie Acetylaceton u. a. (vgl. S. 444) mit NH<sub>3</sub>.

Verhalten: Beim Schmelzen mit Kali geben die C-Alkylpyrrole die entsprechenden Pyrrolcarbonsäuren. Durch Säuren werden sie, wie das Pyrrol selbst, leicht verharzt. Aus den ätherischen Lösungen von mono- und  $\alpha,\beta$ -Dialkylpyrrolen fällt gasförmige HCl Verbindungen wie: [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH]<sub>2</sub>HCl, [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH]<sub>2</sub>HCl; diese Salze werden in wässriger Lösung durch verdünnte Schwefelsäure unter NH<sub>3</sub>-Abspaltung in Alkylindole übergeführt. Die Reaction vollzieht sich unter Annahme einer ähnlichen Structur für polymere Alkylpyrrole, wie oben für das Tripyrrol (S. 455) folgendermassen (B. 24, 2562, 26, 1711).



$\alpha$ -Methylpyrrol, Sdep. 148<sup>o</sup>,  $\beta$ -Methylpyrrol, Sdep. 143<sup>o</sup>,  $\alpha,\beta$ -Dimethylpyrrol, Sdep. 165<sup>o</sup>, sind alle drei aus Knochenöl gewonnen worden;  $\alpha,\alpha_1$ -Dimethylpyrrol, Sdep. 165<sup>o</sup>, und  $\alpha,\beta_1$ -Dimethylpyrrol, Sdep. 160<sup>o</sup>, aus ihren Dicarbonsäuren (S. 458).  $\alpha$ -Aethylpyrrol; Sdep. 165<sup>o</sup>, und  $\alpha$ -Isopropylpyrrol, Sdep. 175<sup>o</sup>, entstehen auch durch Einwirkung von Aldehyd bez. Aceton mit Chlorzink auf Pyrrol,  $\alpha$ -Phenylpyrrol, Schmp. 129<sup>o</sup>, Sdep. 272<sup>o</sup>, entsteht aus n-Phenylpyrrol (S. 455) durch Umlagerung beim Erhitzen (B. 28, 1905).  $\alpha,\alpha_1$ -Methylphenylpyrrol, Schmp. 101<sup>o</sup>.

Tetraphenylpyrrol, Schmp. 211<sup>o</sup>, aus Bidesyl (S. 378) mit NH<sub>3</sub> (B. 22, 553).  $\alpha,\beta$ -Pyridylpyrrol, Schmp. 72<sup>o</sup>, entsteht durch Umlagerung von n, $\beta$ -Pyridylpyrrol; das Jodmethylat seines n-Methylderivats scheint identisch zu sein mit dem aus Nicotin (s. d.) gewonnenen Nicotyrinjodmethylat (B. 28, 1912).

2. Halogensubstitutionsproducte: Halogene wirken sehr energisch auf die Pyrrolkörper ein. Man muss, um Verharzung zu vermeiden, mit sehr verdünnten Lösungen arbeiten. Auch dann werden meist sämtliche verfügbaren H-Atome des Pyrrolkerns sofort ersetzt. Chlor und Brom in alkalischer Lösung oxydiren zugleich das Pyrrol und führen es in Dichlor- bez. Dibrommaleinimid über (S. 444).

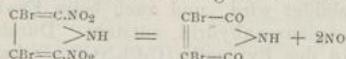
Tetrachlorpyrrol C<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>NH, Schmp. 110<sup>o</sup> u. Z., entsteht auch durch Reduction der Einwirkungsproducte von PCl<sub>5</sub> auf Succinimid und Dichlormaleinimid, des sog. Pentachlorpyrrols C<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>N und des Heptachlorids: C<sub>4</sub>Cl<sub>7</sub>N (I, 445). Es zersetzt sich sehr bald freiwillig und lässt sich nicht direct durch Rückwärtssubstitution in Pyrrol verwandeln; JK führt es über (B. 19, 3027) in:

Jodol, Tetrajodpyrrol, C<sub>4</sub>J<sub>4</sub>.NH, Schmp. 140<sup>o</sup> u. Z., welches in gelbbraunen Prismen krystallisirt. Jodol wird am besten dargestellt durch Einwirkung von Jod auf Pyrrol bei Gegenwart von Alkali; es ist geruchlos und wird zufolge seiner dem Jodoform ähnlichen Wirkung als *Antisepticum* angewendet (B. 20, R. 220).

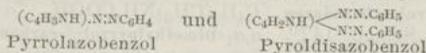
Tetrachlor-n-phenylpyrrol C<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>.NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> entsteht aus Succinil mit PCl<sub>5</sub> (I, 454).

3. Nitroderivate: Salpetersäure verharzt Pyrrol und die Alkylpyrrole und oxydirt sie sodann zu Oxalsäure u. s. w. Nitroderivate erhält man nur aus den Pyrrolketonen und Carbonsäuren mit rauchender Salpetersäure z. Th. unter Verdrängung der Seitenketten.

Dinitropyrrol  $C_4(NO_2)_2H_2NH$ , Schmp. 152<sup>0</sup>, entsteht aus Pyrrylmethylketon, Dinitrodibrompyrrol  $C_4Br_2(NO_2)_2NH$ , aus Dibrompyrroldicarbonsäure; es zersetzt sich sehr leicht unter NO-Abgabe in Dibrommaleinimid:



4. Pyrrolazoverbindungen: Bei der Einwirkung von Benzoldiazosalzen auf Pyrrol und die homologen Pyrrole entstehen durch Eintritt von 1 und 2 Mol. der Diazverbindungen Azo- und Disazoverbindungen, welche den Azofarbstoffen der Benzolklasse ganz analog sind (B. 19, 2251) (S. 99):

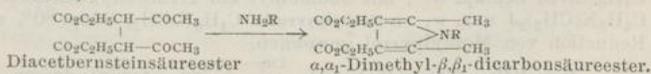


5. Pyrrolketone werden durch Erhitzen der Pyrrole mit Säureanhydriden neben den n-Acidylpyrrolen (S. 455) erhalten, aus denen sie auch durch intramolekulare Umlagerung entstehen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geben die C-Acetylpyrrole Pyrrylglyoxylsäuren, die durch schmelzendes Kali in Pyrrolcarbonsäuren übergeführt werden. Mit Benzaldehyd condensiren sie sich zu sehr charakteristischen Cinnamylketonen, z. B.  $C_4H_5NH\cdot COCH\cdot CHC_6H_5$ .

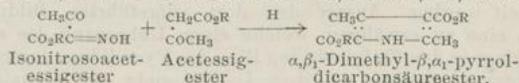
$\alpha$ -Pyrrylmethylketon  $C_4H_5NH\cdot COCH_3$ , Schmp. 90<sup>0</sup>, Sdep. 220<sup>0</sup>, Oxim, Schmp. 146<sup>0</sup>; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt das Keton: Pyrrylglyoxylsäure  $C_4H_5NH\cdot CO\cdot COOH$ , Schmp. 75<sup>0</sup> u. Z. Pyrryldimethylketon  $C_4H_2NH(COCH_3)_2$ , Schmp. 162<sup>0</sup>, giebt bei der Oxydation Carboxypyrrylglyoxylsäure  $C_4H_2NH(COOH)COCOOH$ . Dipyrrylketon  $CO(C_4H_5NH)_2$ , Schmp. 100<sup>0</sup>, entsteht neben Pyrrölylpyrrol  $C_4H_5NH\cdot CONC_4H_4$ , Schmp. 63<sup>0</sup>, durch Erhitzen von n-Carbonylpyrrol (S. 455).

6. Pyrrolcarbonsäuren: Die Pyrrolcarbonsäuren gleichen den Phenolcarbonsäuren (S. 214) und entstehen nach ganz ähnlichen Reaktionen wie diese: 1) durch Oxydation der homologen Pyrrole beim Schmelzen mit Kali; 2) Einwirkung von  $CO_2$  auf Pyrrolkalium:  $C_4H_4NK + CO_2 = C_4H_3(CO_2K)NH$ ; 3) aus Pyrrolen mit Tetrachlorkohlenstoff und alkohol. Kali.

Synthetisch werden die Ester der homologen Pyrrolcarbonsäuren gewonnen: 4) aus  $\gamma$ -Diketocarbon- und -dicarbonsäureestern mit alkohol. Ammoniak; das  $NH_3$  kann hierbei ersetzt werden durch primäre Amine, Amidosäuren, Hydroxylamin, Phenylhydrazin ( $R = H, CH_3, OH, NHC_6H_5, CH_2COOH$  u. s. f.):



5) Durch Reduction eines Gemisches von Isonitrosoacetessigester mit Acetessigester (ähnliche Reaktionen: B. 26, R. 597; 27, R. 586):



Beim Erhitzen spalten die Pyrrolcarbonsäuren leicht  $\text{CO}_2$  ab und gehen in die entsprechenden Pyrrole über.

$\alpha$ -Pyrrolcarbonsäure  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NH.COOH}$ , Schmp.  $192^\circ$  u. Z., entsteht in Form ihres Amids, Schmp.  $176^\circ$ , neben Pyrrol bei der Destillation von schleim-saurem Ammoniak. Ein cyclisches Doppelsäureamid (I, 353) der  $\alpha$ -Pyrrolcarbonsäure ist das Pyrocoll  $\text{co} \begin{array}{c} \text{N} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \text{N} \end{array} \text{co}$ , Schmp.  $268^\circ$ , das bei der Destillation von Leim ( $\alpha\text{öllla}$ ) gebildet wird, und auch beim Erwärmen von  $\alpha$ -Pyrrolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht. Durch Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  wird ein Perchlorid des Pyrocolls ( $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{NCO}$ ) $_2$  erhalten, das unter Aufnahme von 8 weiteren Chloratomen in das Chlorid ( $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{NCO}$ ) $_2$  übergeht; letzteres giebt bei der Reduction Tetrachlorpyrrol (S. 456).

$\beta$ -Pyrrolcarbonsäure, Schmp.  $162^\circ$ , aus  $\beta$ -Methylpyrrol durch schmelzendes Kali.

Methylpyrrolcarbonsäuren  $\text{C}_4\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{NH.COOH}$ ,  $\alpha$ -Säure Schmp.  $169^\circ$ ,  $\beta$ -Säure Schmp.  $142^\circ$ .  $\alpha, \alpha_1$ -Dimethylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure  $\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NH.COOH}$ , Schmp.  $118^\circ$ ; ihr Ester entsteht aus der entsprechenden Dicarbonsäure durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung.  $\alpha, \alpha_1$ -Diphenylpyrrolcarbonsäure  $\text{C}_4\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH.COOH}$ , Schmp.  $261^\circ$ , aus Phenacylbenzoylessiger  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.CH}(\text{CO}_2\text{R}).\text{CH}_2.\text{CO.C}_6\text{H}_5$  (S. 379).  $\alpha, \alpha_1$ -Pyrroldicarbonsäure  $\text{C}_4\text{H}_2\text{NH}(\text{COOH})_2$ , aus Carboxypyrrolglyoxylsäure (S. 457), zerfällt bei  $200^\circ$  in Kohlendioxyd und Pyrrol.  $\alpha, \alpha_1$ -Dimethyl- $\beta, \beta_1$ -pyrroldicarbonsäure  $\text{C}_4(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{COOH})_2$ , aus Diacetbernsteinsäureester, zerfällt bei  $251^\circ$  in  $2\text{CO}_2$  und  $\alpha, \alpha_1$ -Dimethylpyrrol.  $\alpha, \beta_1$ -Dimethyl- $\beta, \alpha_1$ -pyrroldicarbonsäure, aus Acetessigester mit Isonitrosoacetessigester (S. 457), zerfällt bei  $197^\circ$  in  $2\text{CO}_2$  und  $\alpha, \beta_1$ -Dimethylpyrrol.

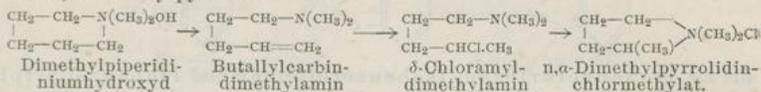
Beim Erhitzen von Pyrrol mit Phtalsäureanhydrid entsteht Pyrrolenphtalid (B. 19, 2201), dessen Formel vielleicht der des Pyrocolls analog ist:  $\text{co} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{O} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5\text{N} \\ \text{N} \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{O} \end{array} \text{co}$ .

**Hydropyrrolerivate:** Bei der Reduction des Pyrrols entsteht durch Aufnahme zweier H-Atome zunächst Dihydropyrrol oder Pyrrolin  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$  (I, 308), durch weitere Addition Tetrahydropyrrol oder Pyrrolidin  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ . Durch diese Wasserstoffaufnahme wird die Natur des Pyrrols wesentlich verändert. Während Pyrrol nur eine ganz schwache Base ist, zeigt das Pyrrolin und in noch höherem Grade das Pyrrolidin, die stark basischen Eigenschaften der secundären Amine der Fettreihe.

**Pyrrolin**  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$  ist eine in Wasser lösliche ammoniakähnlich riechende Flüssigkeit, die bei  $91^\circ$  siedet. Als secundäre Base giebt es mit Säuren beständige Salze, mit salpetriger Säure ein Nitrosamin  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N.NO}$ , Schmp.  $38^\circ$ , mit Jodmethyl ein Dimethylammoniumjodid  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$  u. s. w.  $n$ -Methylpyrrolin  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N.CH}_3$ , Sdep.  $80^\circ$ , wird durch Reduction von Methylpyrrol gewonnen.

**Pyrrolidin, Tetramethylenimin**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$ , sowie dessen Homologe sind bereits im Anschluss an die Fettkörper (cycl. Alkylenimide I, 308) abgehandelt worden. Ausser den dort aufgeführten Bildungsweisen ist hier noch eine zu erwähnen, welche einen Uebergang des sechsgliedrigen Piperidinrings in den fünfgliedrigen Ring des Pyrrolidins darstellt. Piperidin oder Pentamethylenimin (s. d. u. I, 308) giebt mit Jodalkyl Dimethyl-

piperidiniumjodid, dessen Hydroxyd bei der Destillation in einen Körper mit offener Kette, das *Butallylcarbindimethylamin* übergeht; das HCl-Additionsproduct des letzteren lagert sich leicht um in das Chlormethylat des *n,α-Dimethylpyrrolidins*:

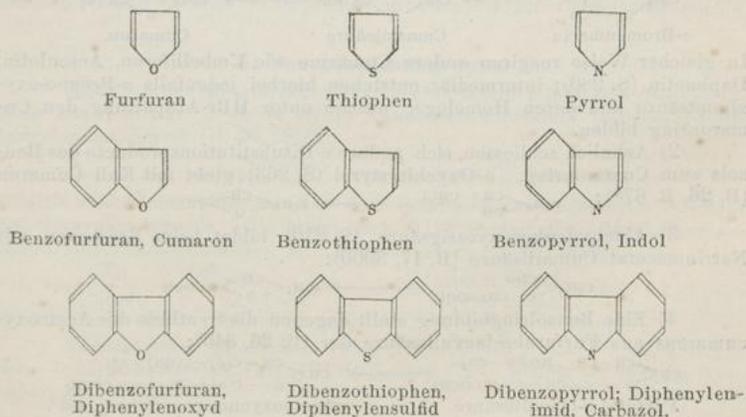


Auch andere, dem Butallylcarbindimethylamin analog constituirte ungesättigte Amine können durch HCl in Pyrrolidinbasen übergeführt werden (Merling, A. 264, 310; 278, 1). *n*-Methylpyrrolidin  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}\cdot\text{CH}_3$ , Sdep. 81–83<sup>o</sup>, ist identisch mit der durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus Hygrinsäure oder *n*-Methylpyrrolidincarbonsäure erhaltenen Base (B. 28, 578).  $\alpha,\beta$ -Pyridyl-*n*-methylpyrrolidin ist sehr wahrscheinlich das Alkaloid Nicotin (s. d.).

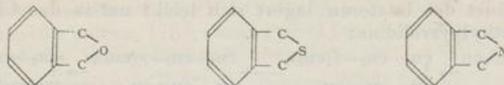
Ketopyrrolidine oder Pyrrolidone sind die Lactame der  $\gamma$ -Amidosäuren, wie Butyrolactam, Pyrrolidon  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$ , welche ebenfalls bereits bei den Fettkörpern beschrieben wurden (Lactame I, 355). Diketopyrrolidine sind die Imide der Bernsteinsäurereihe, wie Succinimid  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{NH}$  (I, 440). Ein Triketopyrrolidin ist das Anil der Oxalessigsäure: Xanthoxalanil  $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{NC}_6\text{H}_5$  (B. 24, 1252).

Condensirte Kerne der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe.

Indem je zwei benachbarte C-Atome eines Furfuran-, Thiophen- oder Pyrrolkerns noch an der Bildung eines Benzol-, Naphtalin- kernes u. s. f. theilnehmen entstehen condensirte Kerne, welche zu den einfachen heterocyclischen Ringen in derselben Beziehung stehen wie condensirte Kerne der Naphtalin-, Phenanthren-, Anthracengruppe zum Benzol; vom Furfuran, Thiophen und Pyrrol leiten sich folgende Reihen von condensirten Kernen ab:



Für die dicyclischen Kerne sind stellungsisomere Combinationen möglich:



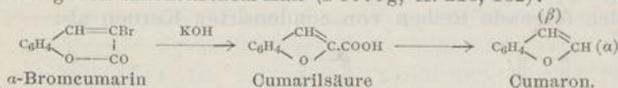
die als Isobenzofurfuran, Isobenzothiophen und Isobenzopyrrol oder Isoindol bezeichnet werden. Von diesen hypothetischen Stammkernen kann man eine Reihe von Substanzen ableiten, welche im Anschluss an Körper mit offenen Ketten bereits früher besprochen wurden. Auf das Isobenzofurfuran zu beziehen sind: *Tetrachlorxylylenoxyd* (S. 226), *Phtalid* (S. 227), *Phtalsäureanhydrid* (S. 234); auf das Isobenzothiophen: *Xylylensulfid* (S. 226), *Thiophthalid* (S. 228), *Thiophthalsäureanhydrid* (S. 234); auf das Isoindol: *Xylylenimid* (S. 226), *Phtalidin* (S. 228), *Phtalimid* (S. 234). Auf das Isoindol ist ferner das aus Phtalazin (s. d.) gewonnene *Methylisoindol*  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{matrix} \text{N}$  zurückzuführen (B. 26, 710).

Auch solche condensirte Kerne, in denen zwei heterocyclische Ringe zugleich an der Bildung eines Benzolkerns theilnehmen, sind bekannt, z. B. Benzodifurfuran-, Benzodipyrrolderivate (S. 461).

Als Stammglieder wichtiger Gruppen sind *Cumaron* und vor allem *Indol*, die Muttersubstanz des Indigo, hervorzuheben, welche im Verein mit dem Benzothiophen zunächst abgehandelt werden. Daran schliessen sich die Gruppen der Dibenzoverbindungen: das Diphenylenoxyd, Diphenylsulfid und Carbazol.

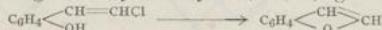
### 5. Benzofurfuran- oder Cumarongruppe.

Die Cumaronverbindungen haben ihren Namen wegen ihrer Entstehung 1) aus Cumarindibromiden oder  $\alpha$ -Bromcumarinen (S. 277) durch Einwirkung von alkoholischem Kali (Fittig, A. 216, 162):

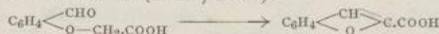


In gleicher Weise reagiren andere Cumarine wie Umbelliferon, Aesculetin, Daphnetin (S. 280); intermediär entstehen hierbei jedenfalls  $\alpha$ -Brom-o-oxyzimmitsäure und deren Homologe, welche unter HBr-Abspaltung den Cumaronring bilden.

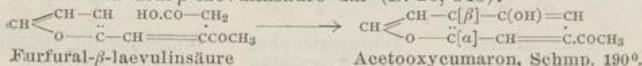
2) Aehnlich schliessen sich andere o-Disubstitutionsproducte des Benzols zum Cumaronring. o-Oxychlorstyrol (S. 263) giebt mit Kali Cumaron (B. 26, R. 678):



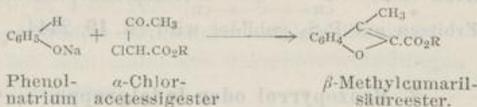
3) Aldehydphenoxyessigsäure (S. 210) bildet beim Erwärmen mit Natriumacetat Cumarilsäure (B. 17, 3000):



4) Eine Benzolringbildung stellt dagegen die Synthese des Acetooxycumarons aus Furfural- $\beta$ -laevulinsäure dar (B. 26, 345):



5) Aehnlich wie die Cumarine aus Phenol und Aepfelsäure oder Acetessigester (S. 275) entstehen Cumarone aus den Natriumsalzen von Phenolen mit  $\alpha$ -Chloracetessigester (Hantzsch, B. 19, 1291):



Aus Resorcin mit 2 Mol. des Esters entsteht ein *Benzodifurfuran*-, aus Pyrogallol mit 3 Mol. Ester ein *Benzotrifurfuran*derivat, aus Naphtol ein *Naphtofurfuran*derivat.

Eine ganz ähnliche Reaction ist die Entstehung von Cumaron- und Benzodifurfuranderivaten aus Chinonen und gechlorten Chinonen, wie Chloranil beim Erhitzen mit Acetessigester (J. pr. Ch. 45, 67; A. 283, 245).

Cumaron  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$ , Sdep. 169°, durch Destillation von Cumarilsäure mit Kalk, aus *o*-Oxy- $\omega$ -chlorstyrol, sowie auch aus Steinkohlentheer (B. 23, 78) gewonnen, wird durch conc. Säuren leicht verharzt; mit Brom giebt es ein Dibromid  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$ , Schmp. 88°, durch Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht Dihydrocumaron  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ , Sdep. 189°, neben Aethylphenol (B. 25, 2409).

$\beta$ -Methylcumaron  $\text{C}_8\text{H}_8(\text{CH}_3)\text{O}$ , Sdep. 189°, entsteht aus Methylcumarilsäure,  $\alpha, \beta$ -Dimethylcumaron, Sdep. 210°, aus Dimethylcumarilsäure.

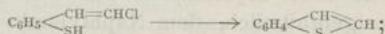
$\alpha$ -Cumarilsäure  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O} \cdot \text{COOH}$ , Schmp. 190°, aus  $\alpha$ -Bromcumarin (s. o.) giebt durch Reduction Hydrocumarilsäure (S. 248).

$\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cumarilsäure, Schmp. 189°, Ester, Schmp. 51°, entsteht nach Bildungsweise 5), 1,2,4-Trichlor-3-oxy- $\beta$ -methylcumarilsäure  $\text{C}_9\text{Cl}_3(\text{OH}) \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{O} \end{array}$ , Schmp. 258°, aus Chloranil und Acetessigester.

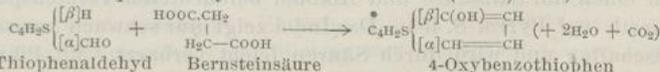
Benzodimethylidifurfurandicarbonsäureester  $\text{CO}_2\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{R} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{R} \\ \text{O} \end{array}$  aus Resorcin und Chloracetessigester,  $\alpha$ -Verbindg., Schmp. 186°,  $\beta$ -Verbindung, Schmp. 141°; Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäureester  $\text{C}_9 \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{R} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{R} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{R} \\ \text{O} \end{array}$  Schmp. 297° u. Z., ebenso aus Phloroglucin. Naphtomethylfurfurancarbonsäureester  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{R} \\ \text{O} \end{array}$  Schmp. 110°, aus  $\alpha$ -Naphtol und Chloracetessigester.

### 6. Benzothiophengruppe.

Analog wie Cumaron aus *o*-Oxy- $\omega$ -chlorstyrol bildet sich Benzothiophen aus dem nur in Form seines Xanthogensäureesters isolirten  $\alpha$ -Sulhydril- $\omega$ -chlorstyrol (B. 26, 2809):



ähnlich wie Acetoxycumaron aus dem Condensationsproduct von Furfurolo und Laevulinsäure (S. 460) bildet sich Oxybenzothiophen durch Condensation von Thiophenalddehyd mit Bernsteinsäure (B. 19, 1619):



Benzothiophen, Thionaphten  $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ , Schmp. 31°, riecht Naphtalinähnlich. 4-Oxybenzothiophen  $\text{C}_8\text{H}_6(\text{OH})\text{S}$ , Schmp. 72°, gleicht in seinem Verhalten dem  $\alpha$ -Naphtol.

Aus zwei Thiophenkernen, denen zwei C-Glieder gemeinsam sind, besteht das

**Thiophthen**  $C_6H_4S_2 = \begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{C} \quad \text{CH} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{CH} - \text{S} - \text{C} - \text{S} - \text{CH} \end{array}$ , Sdep. 225<sup>0</sup>, welches aus Citronensäure durch Erhitzen mit  $P_2S_3$  gebildet wird (B. 19, 2444).

### 7. Benzopyrrol oder Indolgruppe.

Die wichtigsten der hierher gehörigen Substanzen wurden aus dem *Indigoblau* erhalten, zu dem die Indolkörper in naher genetischer Beziehung stehen. Als Abkömmlinge des Pyrrols zeigen das Indol und namentlich die Methylindole die meisten Reaktionen des Pyrrols (B. 19, 2988). Durch Ringspaltung werden die Indolkörper meist in Orthoamidosauren des Benzols übergeführt. Die Erkenntnis der Constitution des Indols und seiner Abkömmlinge und ihrer Beziehungen zu Indigo beruhen wesentlich auf den Untersuchungen von A. v. Baeyer (S. 470).

**Indol**  $C_8H_7N = C_6H_4 \begin{array}{c} (\beta) \\ \text{CH} \\ \text{NH} \\ (n) \end{array} \text{CH} (a)$ , Schmp. 52<sup>0</sup>, Sdep. 245<sup>0</sup> u. Z., wird

erhalten 1) durch Destillation sauerstoffhaltiger Abkömmlinge, wie Oxindol (S. 467), Indigoblau (S. 469), mit Zinkstaub; 2) durch Condensation aus verschiedenen o-Amidosubstitutionsproducten des Benzols oder o-Nitrokörpern durch Reduction, so aus o-*Amidochlorstyrol* (S. 262) mit Natriumalkoholat:  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} = \text{CHCl} \\ \text{NH}_2 \end{array} \rightarrow C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}$  analog dem Cumaron (S. 460) und Benzothiophen (S. 461); ferner aus o-*Nitrophenylacetaldehyd* oder o-*Nitrozimmtsäure* durch Reduction:  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} \\ \text{NH}_2 \end{array} \rightarrow C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}$ ; ganz ähnlich verläuft wahrscheinlich auch die Bildung des Indols aus *Phenylglycocoll*  $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot COOH$  und Calciumformiat (B. 23, R. 654), indem sich aus dem Phenylglycocoll zunächst durch Wanderung des  $CH_2 \cdot COOH$ -Restes o-Amidophenylessigsäure bildet. 3) Auf Orthocondensation beruhen ferner die pyrogenen Bildungen des Indols aus alkylirten Anilinen, Tetrahydrochinolin, und besonders reichlich aus *Cumidin* bei der Destillation durch glühende Röhren.

4) Schliesslich entsteht Indol (neben Skatol, s. d.) aus *Albuminaten* bei der Pankreasfäulniss (Darstellungsmethode) oder dem Schmelzen mit Kali.

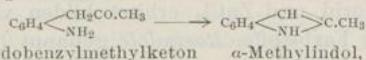
Verhalten: Indol krystallisiert aus Wasser in glänzenden Blättchen, riecht eigenthümlich, dem Naphtylamin ähnlich und ist mit  $H_2O$ -Dämpfen flüchtig. Die Dampfdichte im luftverdünnten Raum entspricht der Formel  $C_8H_7N$ . Die Lösungen sowohl wie der Dampf färben einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspahn kirschroth (vgl. Pyrrol S. 454). Das Indol zeigt nur schwach basische Eigenschaften und wird durch Säuren leicht verharzt. Mit Pikrinsäure bildet es eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Die Substituenten des Indols im Pyrrolring werden mit  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $n$ -, oder  $Py(1,2,3)$ , im Benzolring mit 1,2,3,4 oder  $Bz(1,2,3,4)$  bezeichnet (A. 236, 121).

n-Nitrosoindol  $C_7H_6N.NO$ , Schmp.  $172^{\circ}$ , aus Indol und Natriumnitrit, besitzt wahrscheinlich die verdoppelte Formel (Ch. C. 1891, II, 62). Verschiedene Acetylindole entstehen beim Erhitzen von Indol mit Essigsäureanhydrid (B. 23, 1359, 2296).

**Homologe Indole:** Homologe Indole entstehen:

1) Aehnlich dem Indol aus o-Amidoverbindungen der Benzolreihe durch Ringschluss:

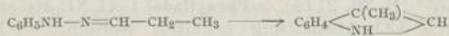


o-Amidobenzylmethylketon       $\alpha$ -Methylindol,

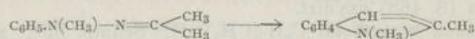
ähnlich entsteht aus o-Amidodesoxybenzoïn (S. 370):  $\alpha$ -Phenylindol, aus o-Methylamido- $\omega$ -chlorstyrol: n-Methylindol.

2) Durch Erhitzen von Anilinen mit Verbindungen, welche die Gruppe  $CO.CHCl$  enthalten; aus Anilin mit Chloraceton entsteht so  $\alpha$ -Methylindol, mit Acetophenonbromid:  $\alpha$ -Phenylindol, mit  $\beta$ -Bromlaevulinsäure unter gleichzeitiger  $CO_2$ -Abspaltung:  $\alpha,\beta$ -Diphenylindol; über den Verlauf dieser Reaktion, welche in Parallele steht mit der sog. *Chinaldinsynthese* (s. d.) vgl. B. 25, 2860; 26, 1336, 2638.

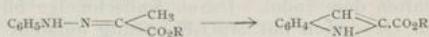
3) Eine bemerkenswerthe Reaction ist die Bildung von Alkylindolen durch Condensation der Phenylhydrazone von Aldehyden, Ketonen und  $\alpha$ -Ketonsäuren unter  $NH_3$ -Abspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure oder Chlorzink (E. Fischer, B. 19, 1563; 22, R. 14):



Propylidenphenylhydrazon       $\beta$ -Methylindol



Aceton-phenylmethylhydrazon      n- $\alpha$ -Dimethylindol



Phenylhydrazonbrenztraubensäureester (S. 110)       $\alpha$ -Indolcarbonsäureester

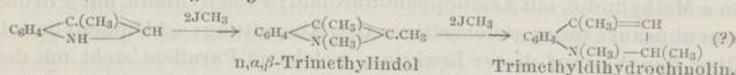
Besonders leicht reagirt Brenztraubensäure mit  $\alpha$ -Alkylphenylhydrazinen beim Erwärmen mit verd.  $HCl$ ,  $SO_4H_2$  oder  $PO_4H_3$  unter Bildung von n-Alkylindolcarbonsäuren. Die Phenylhydrazone von  $\beta$ -Ketonsäuren, wie Acetessigester u. a., geben meist Pyrazolone (S. 478), einige bilden beim Erhitzen mit conc.  $SO_4H_2$  auch Indolderivate (B. 27, R. 793), besonders die  $\alpha$ -Alkylphenylhydrazone.

4) Polymere Alkylpyrrole (S. 456) gehen beim Stehen mit verd.  $SO_4H_2$  unter  $NH_3$ -Abgabe in alkylierte Indole über, z. B. giebt Tetramethyldipyrrol  $\alpha,\beta,2,3$ -Tetramethylindol.

Verhalten: Die im Pyrrolkerne substituirten Alkylindole besitzen meist fäkalartigen Geruch und sind unzersetzt destillirbar; die Phenylindole sind nicht flüchtig und geruchlos. Gegen Säuren sind die homologen Indole beständiger als das Indol, aus den Lösungen in conc. Säuren werden sie durch Wasser wieder gefällt. Mit Pikrinsäure bilden sie in rothen Nadeln krystallisirende Ver-

bindungen. Die meisten Indole mit Ausnahme der  $\alpha,\beta$ -Dialkyindole (sowie der Indolcarbonsäuren) geben die Fichtenspahnreaction. Beim Schmelzen mit Kali geben die Alkyindole, gleich den Alkylpyrrolen, Indolcarbonsäuren. Auch mit Säureanhydriden, Diazobenzolsalzen u. s. w. reagieren die Indole wie die Pyrrole (S. 457), indem H-Atome des Pyrrolkerns durch die Acidyl-, Diazogruppe u. s. w. ersetzt werden mit Benzoylchlorid und  $ZnCl_2$  erhitzt bilden verschiedene Indole fuchsinähnliche Farbstoffe, *Rosindole* genannt (B. 20, 815).

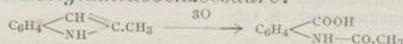
Bemerkenswerth ist die dem Uebergang von Pyrrol- in Pyridinderivate ähnliche Umwandlung des Indols und der Methylindole in Chinolinderivate beim Erhitzen mit Jodalkylen; der Pyrrolring des Indols wird dabei zunächst alkylirt, worauf sich ein C-Atom in denselben einschleibt; so entsteht aus Indol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylindol, mit Jodmethyl bei 130°: *n,\alpha,\gamma*-Trimethylidihydrochinolin:



Die Reaction ist umkehrbar, indem das Jodhydrat des Trimethylidihydrochinolins beim Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom unter Abspaltung von Jodmethyl wieder *n,\alpha,\beta*-Trimethylindol liefert (B. 26, 1811; 27, 3078). Auch durch Chloroform und Natriumalkoholat kann die Umwandlung der Indole in Chinoline bewirkt werden (B. 21, 1940).

*n*-Methylindol  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}\cdot\text{CH}_3$ , Sdep. 239°, *n*-Aethylindol, Sdep. 247°, *n*-Allylindol, Sdep. 252° (B. 26, 2174), *n*-Phenylindol  $\text{C}_8\text{H}_6\text{NC}_6\text{H}_5$  sind aus ihren Carbonsäuren durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung erhalten worden. *n*-Methyl- und *n*-Aethylindol werden durch Brom und Natronlauge zu *Methyl-* und *Aethyl- $\psi$ -isatin* (S. 468) oxydirt.

$\alpha$ -Methylindol, Methylketol  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NH}$ , Schmp. 59°, aus *o*-Amidobenzylmethylketon, aus Acetonphenylhydrazon u. a. m. (s. o.), gleicht im Geruch und Verhalten dem Indol. Durch Kalischmelze bildet es  $\alpha$ -Indolcarbonsäure, durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ -Lösung entsteht unter Spaltung des Pyrrolrings *o*-Acetylamidobenzoësäure:



$\beta$ -Methylindol, Skatol  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NH}$ , Schmp. 95°, Sdep. 265°, findet sich neben wenig Indol in den menschlichen Fäces, entsteht bei der Fäulniss oder Kalischmelze von Eiweissstoffen, und wird am leichtesten synthetisch aus Propylidenphenylhydrazon (s. o.) gewonnen. Geruch intensiv fäkalartig. *n,\alpha,\beta*-Trimethylindol, Sdep. 280° (s. o.).  $\alpha,\beta,2,3$ -Tetramethylindol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2:(\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{NH})$ , Schmp. 285° u. Z. (B. 22, 1924), aus Tetramethyldipyrrol (S. 456).  $\alpha$ -Phenylindol  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}$ , Schmp. 187°, wird aus Acetophenonphenylhydrazon, aus *o*-Nitrodesoxybenzoin, aus Bromacetophenon und Anilin (s. o.), ferner durch Umlagerung von  $\beta$ -Phenylindol  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}$ , Schmp. 89°, beim Erhitzen mit Chlorzink auf 170° erhalten (B. 21, 1811); ähnliche Umlagerungen zeigen auch verschiedene Methylphenylindole (B. 22, R. 672).  $\alpha$ -Thiénylindol, Schmp. 162°,  $\alpha$ -Naphthylindol, Schmp. 196°, entstehen aus den Phenylhydrazonen des Naphthyl- und Thiénylmethylketons (B. 26, R. 44).

2. Chlorsubstitutionsproducte der Indole entstehen aus den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen mit  $\text{PCl}_5$ , z. B.  $\alpha,\beta$ -Dichlorindol  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NH}$ , Schmp. 104°, aus Oxindol (S. 467).

3. Sulfosäuren der Indole, welche die Sulfogruppe im Pyrrolkern enthalten, sind synthetisch aus Methyl- und Aethylanilin durch Condensation mit *Glyoxalbisulfid* (I, 314) dargestellt worden (B. 27, 3258):

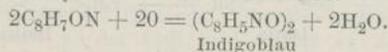
*n*-Methylindol- $\alpha$ -sulfosäure  $C_8H_7N(CH_3)C(SO_3H)$  geht beim Kochen mit Salzsäure, unter Abspaltung von  $SO_2$ , leicht in *n*-Methyloxindol (S. 467) über. Wie die Alkylaniline reagieren auch die Naphtylamine und alkylirten Naphtylamine mit Glyoxalbisulfid.

4. Indolcarbonsäuren: Carbonsäuren der Indole entstehen ausser 1) nach der synthetischen Bildungsweise aus den Phenylhydrazonen der Brenztraubensäuren (S. 463) nach ganz ähnlichen Reactionen, wie die Pyrrolcarbonsäuren: 2) durch Erhitzen der Indole mit Na und  $CO_2$ ; 3) durch Schmelzen der Alkyindole mit Kali (B. 21, 1925). Beim Erhitzen für sich oder mit Kalk zerfallen die Indolcarbonsäuren in  $CO_2$  und Indole.

$\alpha$ -Indolcarbonsäure  $C_8H_6N.CO_2H$ , Schmp.  $200^0$  u. Z., aus Brenztraubensäurephenylhydrazon, aus  $\alpha$ -Methylindol durch Kalischmelze, sowie aus *Tetrahydrocarbazol* (S. 474) durch Schmelzen mit Kali; beim Erhitzen mit Acetanhydrid bildet  $\alpha$ -Indolcarbonsäure ein dem *Pyrocoll* (S. 458) analoges Imidanhydrid (B. 22, 2503).  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -indolcarbonsäure, Skatolcarbonsäure  $C_8H_5(CH_3)N.CO_2H$ , Schmp.  $165^0$ , entsteht bei der Fäulniss von Eiweissstoffen neben Skatolessigsäure  $C_8H_5(CH_3)N.CH_2.CO_2H$ , Schmp.  $134^0$  (B. 22, R. 701).

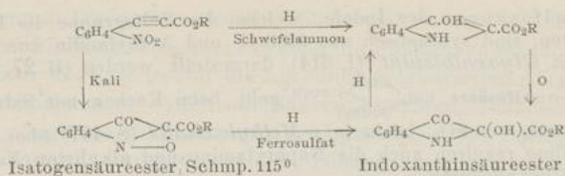
$\beta$ -Indolcarbonsäure  $C_8H_6N.CO_2H$ , Schmp.  $218^0$  u. Z., aus Skatol durch Kalischmelze und aus Indol mit  $CO_2$  und Na, bilden kein Imidanhydrid (B. 23, 2296). *n*, $\alpha$ -Dimethylindol- $\beta$ -carbonsäure  $C_8H_4(CH_3)_2N(CH_3)COOH$ , Schmp.  $200^0$ , aus Acetessigestermethylphenylhydrazid  $C_6H_5N(CH_3).N:C(CH_3).CH_2.CO_2R$ .

5. Oxyindolderivate: **Indoxyl**,  $\beta$ -Oxyindol  $C_8H_4\langle\begin{smallmatrix} C(OH) \\ NH \end{smallmatrix}\rangle CH$ , aus Indoxylsäure durch  $CO_2$ -Abspaltung, sowie aus Indigoblau beim Schmelzen mit Kali unter Luftabschluss (B. 26, 225) gewonnen, ist ein in Wasser mit gelber Fluorescenz lösliches Oel, wenig beständig und leicht verharzend. In conc. Salzsäure löst es sich mit rother Farbe. In alkalischer Lösung oxydirt es sich durch den Sauerstoff der Luft sehr bald zu *Indigoblau*; schneller erfolgt die Oxydation durch Eisenchlorid:



Beim Erwärmen mit Kaliumpyrosulfat bildet Indoxyl das Kaliumsalz der *Indoxylschwefelsäure*  $C_8H_6N.O.SO_3K$ , welches sich auch im Harn der Pflanzenfresser, bes. nach Eingabe von Indol findet (*Harnindican*); beim Erwärmen mit Säuren zerfällt das Salz unter Rückbildung von Indoxyl, welches in der Kälte mit etwas  $FeCl_3$  versetzt Indigoblau bildet (Nachweis von Indoxylschwefelsäure im Harn).

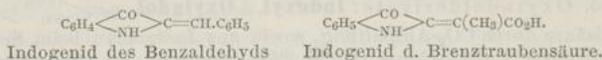
Eine Carbonsäure des Indoxyls ist die *Indoxylsäure*  $C_8H_4\langle\begin{smallmatrix} C(OH) \\ NH \end{smallmatrix}\rangle C.CO_2H$ , Schmp.  $123^0$  u. Z.; sie entsteht durch Schmelzen mit Aetznatron (B. 17, 976) aus ihrem Aethylester, welcher durch Reduction mit Schwefelammon aus *o*-Nitrophenylpropionsäureester (S. 281) oder dessen Umlagerungsprodukt dem Isatogensäureester, sich bildet; als Zwischenglied dieser Reaction ist der *Indoxanthinsäureester* zu betrachten, den man auch durch Oxydation aus Indoxylsäureester erhalten kann:



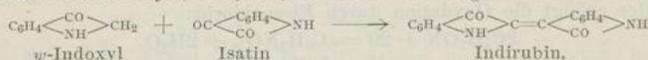
Beim Erwärmen mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  entsteht aus Indoxylsäureester quantitativ *Indigosulfosäure* (S. 472).

Der Phenolcharakter des Indoxylsäureesters zeigt sich in seiner Löslichkeit in Alkalien, aus den Lösungen wird er durch  $\text{CO}_2$  wieder abgeschieden; Jodaethyl bildet mit den Salzen des Indoxylsäureesters *Aethyl-indoxylsäureester*  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{R}$ , der beim Verseifen mit Baryt *Aethyl-indoxylsäure*, Schmp.  $160^\circ$  giebt; diese Säure spaltet beim Erhitzen  $\text{CO}_2$  ab und bildet *Aethylindoxyl*  $\text{C}_8\text{H}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}$ , das im Geruch und Verhalten dem Indol gleicht; beim Erwärmen mit  $\text{HCl}$  giebt *Aethylindoxylsäure* *Indoxyl*, bei Einwirkung von salptryger Säure *Pseudoisatoxim* (S. 468).

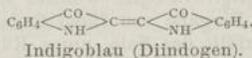
Bei manchen Reactionen liefert Indoxyl, sowie die Indoxylsäure, Producte, die sich von einem dem Indoxyl isomeren *Pseudoindoxyl* oder *Dihydro- $\beta$ -ketoindol* ableiten, so dass man annehmen muss, dass sich in diesen Fällen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}$  in  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}_2$  umlagert (vgl. Dihydroresorcin S. 293, Phloroglucin S. 153 u. a.). In der letzteren Form reagiren Indoxyl und Indoxylsäure mit Aldehyden, Ketonen und Ketonensäuren, wie Benzaldehyd, Brenztraubensäure u. s. w. unter Bildung von sog. **Indogeniden**, die 2 werthige Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \text{C} =$  wird **Indogen** genannt (B. 16, 2197):



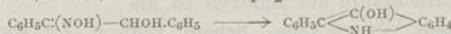
Indogenide entstehen auch aus Isatin, das man als *Indogenoxyd* auffassen kann, mit Benzolkohlenwasserstoffen (S. 468). Bei Einwirkung von Isatin auf Indoxyl (B. 17, 976) entsteht das Indogenid **Indirubin** (S. 473):



welches isomer ist mit Indigblau; letzteres entsteht durch Oxydation von Indoxyl (S. 465) und ist demnach als **Diindogen** aufzufassen:



$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -oxyindol  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})$ , Schmp. gegen  $175^\circ$ , bildet sich aus  $\alpha$ -Benzoinoxim (S. 371) mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ :

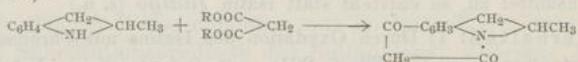


und giebt durch Reduction leicht  $\beta$ -Phenylindol (B. 28, 585).

$\beta$ -Aethoxy- $\alpha$ -methylindol  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ , Schmp.  $142^\circ$ , aus Aethoxy-acetonphenylhydrazon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  (B. 25, R. 417).

**Hydroindolderivate:** Ein Hydroderivat des Indols selber ist nicht bekannt, dagegen sind aus Alkyindolen durch Reduction mit Sn und Salzsäure Dihydroderivate erhalten worden; aus  $\alpha$ -Methylindol (Methylketol)

entsteht: Dihydromethylketol  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \langle CH_2 \\ NH \end{smallmatrix} \rangle CH_2CH_3$ , Sdep. 227<sup>0</sup>; es zeigt ein von der Muttersubstanz sehr verschiedenes Verhalten, steht in seinen Eigenschaften den *alkylirten Anilinen* nahe, und verhält sich zum Tetrahydrochinaldin (s. d.), das den sechsgliedrigen hydrirten Pyridinring mit dem Benzolring condensirt enthält, wie Aethyl- zu Propylanilin (*cyclische Homologie* vgl. B. 26, 1285) Durch Silbersulfat kann Dihydromethylketol wieder zu Methylketol oxydirt werden (B. 27, 827); mit Malonsäureester liefert Dihydromethylketol ein tricyclisches Condensationsproduct (B. 26, 1298):



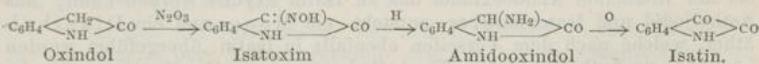
welches man auch als Derivat eines Diketotetrahydrochinolins (s. d.) auffassen kann.

$\alpha, \alpha$ -Dimethyldihydroindol  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \langle CH_2 \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C(CH_3)_2$ , Sdp. 210<sup>0</sup> entsteht glatt durch Destillation von *o*-Isopropylamidobenzylalkohol  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \langle CH_2.OH \\ NH.CH(CH_3)_2 \end{smallmatrix} \rangle$

Sauerstoffhaltige Dihydroindolabkömmlinge sind die Anhydride oder Lactame einiger *o*-Amidosäuren des Benzols, die als solche bereits früher beschrieben worden sind, indessen wegen ihrer nahen Beziehungen zum Indol hier im Zusammenhang aufgeführt werden; es sind dies 1) Lactam der *o*-Amidophenyllessigsäure, *Oxindol* oder  $\alpha$ -*Ketodihydroindol* ( $\beta$ -*Ketodihydroindol* ist das oben besprochene hypothetische  $\psi$ -Indoxyl). 2) Lactam der *o*-Amidomandelsäure, *Dioxindol* oder  $\alpha$ -*Keto- $\beta$ -oxydihydroindol*. 3) Lactam (oder Lactim) der *o*-Amidobenzoylameisensäure, *Isatin* oder  $\alpha, \beta$ -*Diketodihydroindol*.

Diese Körper gehen leicht durch Reduction bez. Oxydation in einander über:

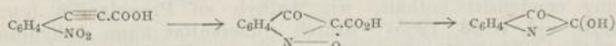
1. *Oxindol*  $C_8H_5NO = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \langle CH_2 \\ NH \end{smallmatrix} \rangle CO$ , Eigenschaften vgl. S. 206, ist zuerst durch Reduction von *Dioxindol* erhalten worden und oxydirt sich im feuchten Zustande an der Luft bald wieder zu diesem; es reducirt daher ammoniakalische Silberlösung. Mit  $N_2O_3$  bildet es *Isatoxim* (S. 468), letzteres wird durch Reduction in *Amidooxindol* und dieses durch Oxydation in *Isatin* verwandelt:



2. *Dioxindol*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \langle CH.OH \\ NH \end{smallmatrix} \rangle CO$ , Eigenschaften S. 246, erhält man leicht durch Reduction von *Isatin* mit Zinkstaub und HCl, durch Oxydation wird es wieder in *Isatin* und *Isatid* (S. 468) verwandelt. Auch durch Reduction von *Indigo* wird *Dioxindol* erhalten.

3. *Isatin*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \langle CO \\ NH \end{smallmatrix} \rangle CO$  oder  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \langle CO \\ N \end{smallmatrix} \rangle C.OH$ , Eigenschaften S. 254; von den Bildungsweisen des *Isatins* sind hier hervorzuheben: 1) die Bildung aus *Indigo* durch Oxydation mit Salpetersäure (*Darstel-*

lungsmethode J. pr. Ch. 24, 11; 25, 434). 2) Aus Oxindol und Dioxindol durch Oxydation. 3) Aus o-Nitrophenylpropionsäure durch Alkali, dabei findet zunächst Umlagerung in Isatogensäure statt (vgl. S. 466), welche unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung Isatin giebt:



o-Nitrophenylpropionsäure

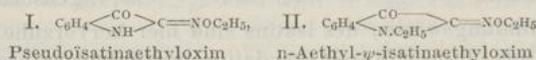
Isatogensäure

Isatin;

setzt man der alkalischen Lösung von o-Nitrophenylpropionsäure noch ein Reduktionsmittel zu, so entsteht statt Isatin Indigo (s. u.)

Verhalten: 1) Durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure entsteht Isatosäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}.\text{COOH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$  (S. 204), mit Salpetersäure Nitrosalicylsäure (S. 217), 2) durch Reduktion zunächst Isatid  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (mit Schwefelammon) dann Dioxindol und Oxindol. 3) Durch Chlor, Brom, Salpetersäure entstehen im Benzolkern substituirte Chor-, Brom-, Nitroisatine. 4) NH<sub>3</sub> und primäre Amine bilden sog. Imesatine der allgemeinen Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}=\text{NR} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{CO}$ , welche durch Alkali wieder in Isatin und Amin gespalten werden; Piperidin giebt eine Dipiperidylisatin  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ , welches in einen indigoähnlichen Farbstoff Isatinblau übergeführt werden kann (B. 24, 1366). 5) Mit Benzolkohlenwasserstoffen, Phenolen u. s. w. condensirt sich Isatin unter Wasseraustritt. Mit Thiophen liefert es den blauen Farbstoff Indophenin ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{C}_4\text{H}_4\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ ); ähnliche Producte werden auch mit Furfuran und Pyrrol gebildet (S. 444). 6) Von der Hydroxyl- oder Laktinform des Isatins, leiten sich Alkalisalze ab, aus deren Lösungen Silbernitrat Isatinsilber  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{OAg})\text{NO}$  fällt; letzteres giebt mit Jodalkylen O-Alkylisatine: Methylisatin  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NO}$ , Schmp. 102°, Aethylisatin  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NO}$ , Schmp. 88°, welche sich wieder zu Isatin oder isatinsauren Salzen verseifen lassen. 7) Von der Keto- (Laktam oder Pseudo-) form des Isatins leiten sich ab: n-Methyl-ψ-isatin,  $\text{C}_6\text{H}_4:(\text{C}_3\text{O}_2\text{N}.\text{CH}_3)$ , Schmp. 134° und n-Aethyl-ψ-isatin, Schmp. 95°, welche aus n-Methyl- und n-Aethylindol durch NaOBr (S. 464) entstehen; Aethyl-ψ-isatin entsteht auch aus Aethyl-ψ-isatinaethyloxim (s. u.). n-Acetyl-ψ-isatin  $\text{C}_6\text{H}_4:(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}.\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$  (S. 254), aus Isatin und Acetanhydrid. 8) Ebenso leiten sich vom Isatin 2 isomere Isonitrosoverbindungen ab: Isatoxim und Pseudoisatoxim.

Isatoxim  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}=\text{NOH} \\ \text{COH} \end{array} \right\rangle$ , Schmp. 202° u. Z., entsteht aus Isatin mit Hydroxylamin oder aus Oxindol mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S. 467) und bildet bei der Reduction Amidooxindol das zu Isatin oxydirt werden kann; aus Aethyljodid und Isatoximsilber entsteht ein Mono- und ein Diaethyläther, welche nach dem Verseifen ebenfalls in Isatin übergeführt werden können; sie enthalten daher die Aethylgruppen an O gebunden. Pseudoisatoxim  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C}=\text{NOH}$ , Schmp. 200° u. Z., entsteht aus Aethylindoxylsäure mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S. 466), giebt mit Aethyljodid ebenfalls eine (I) Mono- und eine (II) Diaethylverbindung, von denen jedoch nur die erstere in Isatin umgewandelt werden kann, während aus der Diäthylverbindung n-Aethyl-ψ-isatin entsteht:

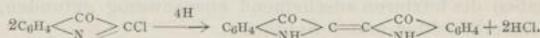


Pseudoisatinaethyloxim

n-Aethyl-ψ-isatinaethyloxim

Durch Reduction von n-Aethyl- $\psi$ -isatinaethyloxim entsteht n-Diaethylindigo (S. 472 u. B. 16, 2201).

9) Beim Erwärmen von Isatin mit  $\text{PCl}_5$  in Benzollösung entsteht Isatinchlorid  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CO}\rangle\text{N}\text{CCl}$ , Schmp.  $180^\circ$  u. Zers., welches sich in Aether mit blauer Farbe löst; durch Reduktion mit HJ in Eisessiglösung oder Zinkstaub wird es in Indigoblau übergeführt:



In gleicher Weise entstehen aus im Benzolkern substituirten Isatinen Substitutionsproducte des Indigoblau: Dibrom-, Dinitro-, Dimethylindigoblau.

**Indigoblau (Indigotin)**  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CO}\rangle\text{NH} \text{---} \text{C}=\text{C} \langle\text{CO}\rangle\text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4$  bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen Indigo, welcher aus verschiedenen Indoferaarten (*Indigofera tinctoria*, *Anil* u. a.: China, Indien) und aus Waid (*Isatis tinctoria*: Europa) gewonnen wird. Der Indigo findet sich in diesen Pflanzen in Form von Glycosiden (Schunk: *Indican*), welche beim Stehenlassen der mit Wasser übergossenen Pflanzentheile an der Luft durch Einwirkung eines Fermentes, oder beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von Glucosearten in Indigoblau übergehen.

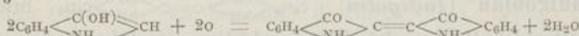
Der käufliche Indigo enthält neben Indigoblau (20–90 pct.) noch verschiedene andere wenig untersuchte Substanzen, wie *Indigoleim*, *Indigobraun*, *Indigoroth*, die durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verdünnter Essigsäure, Kalilauge und heissem Alkohol entfernt werden können. Vortheilhafter gewinnt man reines Indigoblau, indem man den Indigo mittels Traubenzucker und Natron zu Indigoweiss reducirt, welches in Alkalien löslich ist, und darauf durch Schütteln mit Luft wieder zu Indigoblau oxydirt, welches sich dann rein abscheidet (A. 195, 305).

**Geschichte:** Der Indigo war schon im Alterthum bei den Völkern des Orients ein geschätzter Farbstoff (Dioscorides, Plinius: *indizon*, *indicum*). In Europa wurde er erst nach Erschliessung des Seeweges nach Ostindien zu Beginn des 16. Jahrhunderts in der Färberei allgemeiner gebräuchlich. Heute beträgt die Production des Pflanzenindigo, hauptsächlich in Bengalen, Java, Centralamerika ungefähr 8300000 kg im Werthe von etwa 80 Millionen Mk.

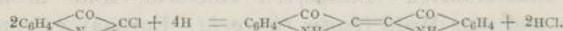
Zur Zeit der Alchymisten hat man in Europa vielfach den Indigo für ein Mineral oder Metall gehalten (vgl. Schultz: Steinkohlentheer, 2. Aufl. II, 883), vermuthlich seines kupferfarbenen Glanzes wegen. Nähere Untersuchungen der chemischen Natur des Indigo haben erst in diesem Jahrhundert stattgefunden. Die Oxydation des Indigo zu Isatin mit Salpetersäure wurde 1841 gleichzeitig von Erdmann und Laurent, die Bildung von Anilin durch Destillation mit Kali 1848 von Fritzsche beobachtet. 1865 führten Baeyer und Knop den Indigo durch Reduction in Dioxindol, Oxindol und Indol über, welches letzteres Baeyer und Emerling 1869 synthetisch aus o-Nitrozimmtsäure erhielten; als es dann Nencki 1874 gelang, Indol durch Ozon zu Indigo zu oxydiren,

war die erste Indigosynthese bewerkstelligt (vgl. dagegen Engler, B. 28, 312). 1870—78 lehrten Baeyer und seine Schüler die Constitution und Synthese des Oxindols oder o-Amidophenylelessigsäurelactams, dessen Ueberführung in Isatin, sowie verschiedene Methoden zur Ueberführung von Isatin in Indigoblau kennen. Isatin erhielten 1879 Claisen und Shadwell auch aus o-Amidobenzoylameisensäure. 1880—82 erbrachte Baeyer durch eine Reihe neuer Synthesen (s. u.) des Indigos sichere Constitutionsbeweise, sowie glatte Darstellungsmethoden. Die erhoffte technische Verwerthung haben die letzteren anscheinend ebensowenig gefunden, wie eine Reihe seitdem entdeckter neuer Synthesen.

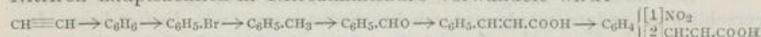
**Synthesen des Indigoblau:** Verschiedene Bildungsweisen des Indigoblau wurden im Vorhergehenden bereits erwähnt, besonders glatt verläuft die Bildung 1) durch Oxydation von *Indoxyl* (S. 465) mit  $\text{FeCl}_3$  und Salzsäure:



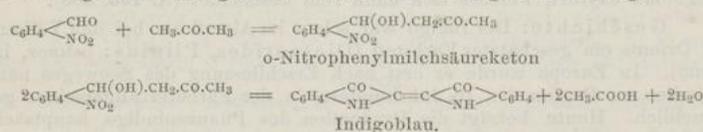
sowie 2) durch Reduction des *Isatinchlorids* (S. 469):



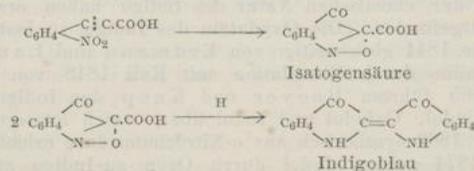
Die Synthesen 3), 4) und 5) nehmen ihren Ausgang von der o-Nitrozimmtsäure, welche man auf folgendem Wege aus den Elementen darstellen kann: Acetylen, aus C und H synthetisirt, polymerisirt sich zu Benzol, Brombenzol giebt mit Jodmethyl und Na Toluol, welches mittels Chromylchlorid oder dergl. (S. 171) in Benzaldehyd übergeht; letzterer liefert mit Acetanhydrid und Natriumacetat Zimmtsäure, die durch Nitriren hauptsächlich in Nitrozimmtsäure verwandelt wird:



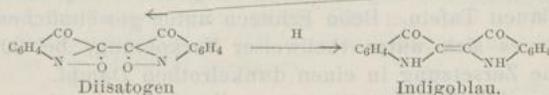
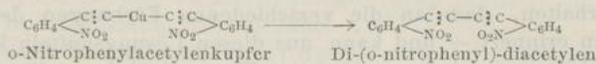
3) Aus o-Nitrozimmtsäure durch Oxydation mit Permanganat entsteht o-Nitrobenzaldehyd, der sich mit Aceton zu o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon (S. 243) condensirt; dieses Keton wird durch Alkalien glatt in Essigsäure Wasser und Indigoblau zerlegt:



4) o-Nitrozimmtsäure wird mittelst des Dibromides in o-Nitrophenylpropionsäure übergeführt, welche durch alkalische Reduktionsmittel nach intermediärer Umlagerung zu Isatogensäure (vgl. S. 466) unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zu Indigo reducirt wird:



5) Andererseits kann man *o*-Nitrophenylpropionsäure durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung *o*-Nitrophenylacetylen verwandeln, dessen Cu-Verbindung durch Ferricyankalium zu Di-(*o*-nitrophenyl)-diacetylen (S. 378) condensirt wird, welches durch Alkali in Diisatogen und durch Reductivmittel in Indigoblau umgewandelt wird:



Sehr einfach sind folgende Synthesen von Indigoblau:

6) Beim Schmelzen von *Bromacetanilid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  mit Kali entsteht zunächst Indoxyl, welches durch den Luftsauerstoff sich zu Indigoblau oxydirt (B. 23, 3289).

7) Ebenso entsteht Indigoblau aus *Phenylglycocoll*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  durch Kalischmelze (vgl. S. 462); wie Phenylglycocoll verhalten sich Tylol-, Xylol-, Naphtyl-, Phenylmethyl-glycocoll, welche Derivate des Indigoblau bilden (B. 23, 3043, 3431; 24, R. 380; 25, R. 488; 26, 2547), mit rauchender Schwefelsäure bilden Phenylmethyl- und Phenylaethylglycocoll die entsprechenden Indigosulfosäuren (B. 26, R. 633).

8) Bei vorsichtigem Erhitzen von *o*-Nitroacetophenon  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\rangle$  mit Zinkstaub bildet sich ein Sublimat von Indigoblau (B. 28, 309). *Benzyliden-o-nitroacetophenon*  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{COCH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\rangle$  zerfällt leicht unter dem Einfluss des Sonnenlichts in Indigoblau und Benzoësäure (B. 28, 2493).

9) Zu dieser Klasse von Synthesen des Indigo ist auch seine Bildung bei der Kalischmelze von *Aethylenanthranilsre*  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH} \\ \text{COOH} \quad \text{HOOC} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$  zu rechnen (B. 28, 1685).

**Constitution des Indigoblau:** Die oben angenommene Formel des Indigoblau stützt sich auf folgende Thatsachen:

1) Die Dampfdichte entspricht der Molekularformel  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ .  
2) Die glatte Bildung des Indigoblau aus Indoxyl und Isatin, sowie die leichte Umwandlung in diese und andere Indolkörper, spricht dafür, dass die obige Formel durch Vereinigung zweier

Gruppen  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C}$ : zustande kommt.

3) Dass diese beiden Reste durch C-Bindung an einander gekettet sein müssen, erhellt aus der Synthese aus Di-(*o*-nitrophenyl)-diacetylen (s. o.), welche das Diphenyldiacetylen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}_6\text{H}_5$  als den Grundkohlenwasserstoff des Indigo erscheinen lässt (vgl. S. 378).

4) Für das Vorhandensein von NH-Gruppen spricht die Bildung von *n*-Diaethylindigo aus *n*-Aethyl- $\eta$ -isatin (S. 469).

**Eigenschaften:** Indigoblau stellt ein dunkelblaues Pulver dar, das durch Reiben einen kupferrothen, metallglänzenden Strich

erhält, sublimirt bildet es kupferrothe, metallglänzende Prismen. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, sowie in Alkalien und Säuren unlöslich, geruch- und geschmacklos. In heissem Anilin löst es sich mit blauer, in geschmolzenem Paraffin mit purpurrother Farbe, ein Verhalten, dass an die verschiedenen Färbungen der Jodlösungen erinnert — und kann aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt erhalten werden; aus heissem Terpentinöl krystallisirt es in schönen blauen Tafeln. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verwandelt es sich unter theilweiser Verkohlung, bei 30–40 mm Druck ohne Zersetzung in einen dunkelrothen Dampf.

Ueber das Absorptionsspectrum des Indigo und seiner Derivate s. B. 18, 1426.

Das Färben der Zeuge (Wolle) mit Indigo geschieht nach folgenden Verfahren: 1) Man taucht die Wolle in die wässrige Lösung der Indigodisulfosäure (s. u.), die sich direct fixirt (*Sächsischblaufärberei*), oder 2) man verwandelt das Indigoblau durch Reduction in Indigoweiss (s. u.) (*Indigoküpe*) tränkt damit das Gewebe und setzt es der Luft aus, wobei das wiedergebildete Indigoblau sich in den Fasern absetzt. 3) Zum Zeugdruck wurde an Stelle des Indigo zuweilen ein Gemenge von *o-Nitrophenylpropionsäure* mit einem alkalischen Reduktionsmittel (vgl. S. 470) angewandt, aus welchem beim Dämpfen Indigoblau gebildet wird. Neuerdings 4) wird als *Indigosalz* die Bisulfitverbindung des *o-Nitrophenylmilchsäureketons* (S. 470) mit einigem Erfolg verwendet; dasselbe geht, in Beimengung mit einem Alkali aufgedruckt, beim Dämpfen in Indigoblau über.

Abkömmlinge des Indigoblau: Aus substituirten Isatinen und *o-Nitroacetophenonen* (vgl. Bildungsweise 2) und 8) S. 470 u. 471) entstehen *Dichlor-, Dibrom-, Dinitroindigo*. *Bz-3,5-Dimethylindigo* ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ ) entsteht aus *o-Nitro-m-toluylaldehyd* (vgl. Bildungsweise 3) S. 470). *n-Diaethylindigo* ( $\text{C}_6\text{H}_4:\text{C}_2\text{ON}.\text{C}_2\text{H}_5)_2$  aus *n-Aethyl- $\psi$ -isatin-aethyloxim* (S. 469).

$\alpha$ - und  $\beta$ -*Naphtylindigo* ( $\text{C}_{10}\text{H}_6:\text{C}_2\text{ONH}_2$ ) entstehen durch Verschmelzen der *Naphtylamine* mit *Chloressigsäure* und *Kalihydrat* und darauf folgende *Oxydation* entsprechend der Bildungsweise 7) (S. 471) des Indigoblau (B. 26, 2547).

In conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst sich Indigo mit grüner Farbe; erst bei längerem Erwärmen der Lösung entsteht *Indigomonosulfosäure*, *Phönicianschwefelsäure*  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2.\text{SO}_3\text{H}$ , welche aus der Lösung durch Wasser als blaues Pulver gefällt wird und purpurrothe wasserlösliche Salze bildet. *Indigodisulfosäure*  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$  entsteht durch stark rauchende Schwefelsäure, bildet *Alkalisalze*, die in Salzlösungen schwer löslich sind und in Teigform als *Indigocarmin* in den Handel kommen.

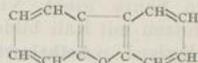
*Indigodicarbonsäure*  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2(\text{COOH})_2$  entsteht aus *o-Nitroptalaldehydsäure*  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})\text{C}(\text{OH})\text{NO}_2$ .

*Indigoweiss*  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  entsteht durch Reduction von Indigoblau (S. 469 u. 472). Aus alkalischer Lösung wird es bei Luftabschluss durch Salzsäure als weisses krystallinisches Pulver gefällt, das sich in Alkohol, Aether und Alkalien mit gelblicher Farbe löst.

Da es aus Indigo durch Aufnahme zweier H-Atome entsteht und phenolartigen Charakter zeigt, schreibt man dem Indigoweiss die Formel eines *Diindoxyls* zu:  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(OH) \\ \backslash \\ NH \end{array} \right\rangle C - C \left\langle \begin{array}{c} C(OH) \\ \backslash \\ NH \end{array} \right\rangle C_6H_4$ . An der Luft oxydirt es sich wieder zu Indigo; beim Erhitzen mit Barytwasser und Zinkstaub giebt es Indol.

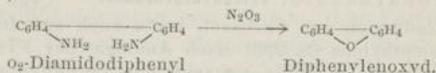
Isomer mit Indigoblau sind: Indigoroth, im käuflichen Indigo enthalten, Indigopurpurin, neben Indigo aus Isatinchlorid entstehend; als identisch mit Indigopurpurin (B. 28, 540) hat sich Indirubin, das Indogenid des Pseudoisatins (S. 468) erwiesen; Indin, aus Isatid (S. 466) mit Kali oder aus Dioxindol gewonnen.

**8. Dibenzofurfuran, Diphenylenoxyd**



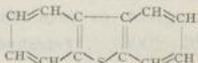
Schmp.

81<sup>0</sup>, Sdep. 288<sup>0</sup>, findet sich in kleinen Mengen im sog. *Stuppfett* (S. 410); synthetisch entsteht Diphenylenoxyd 1) durch Destillation von Phenylphosphat (S. 134) mit Kalk, 2) von Phenol mit Bleioxyd, oder 3) am besten aus der Tetrazoverbindung des o<sub>2</sub>-Diamidodiphenyls (S. 332) durch verdünnte Säuren (B. 25, 2746):



Aus Diphenylenoxyd bildet sich mit Brom *Dibromdiphenylenoxyd*, Schmp. 185<sup>0</sup>, mit rauchender Salpetersäure *Dinitrodiphenylenoxyd*, Schmp. 200<sup>0</sup>. Ueber *Diamidodiphenylenoxyd*, Schmp. 188<sup>0</sup>, und *Acetyldiphenylenoxyd*, Schmp. 81<sup>0</sup>, s. B. 24, R. 744.

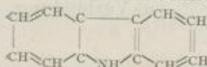
**9. Dibenzothiophen, Diphenylsulfid**



Schmp.

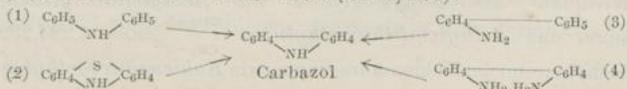
97<sup>0</sup>, Sdep. 333<sup>0</sup>, entsteht aus Phenyldisulfid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und aus Phenylsulfid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S beim Destilliren durch glühende Röhren. Durch Chromsäure wird es, im Gegensatz zum Thiophen (S. 450), zu *Diphenylsulfon* (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, Schmp. 230<sup>0</sup>, oxydirt. Dem Dibenzothiophen analog constituirt ist das *Dinaphtylthiophen* C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>S, Schmp. 147<sup>0</sup>, das aus Dioxynaphtylsulfid mit conc SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> bereitet wird (B. 27, 3002).

**10. Dibenzopyrrol, Diphenylenimid oder Carbazol C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N =**

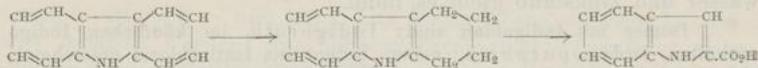


Schmp. 238<sup>0</sup>, Sdep. 351<sup>0</sup>, findet sich im Roh-

anthracen, welchem es durch Schmelzen mit Kali als Carbazolkalium entzogen werden kann. Synthetisch gewinnt man es: aus Diphenylamin (1) beim Leiten durch glühende Röhren, aus Thioldiphenylamin (2) (S. 465) durch Erhitzen mit Cu-Pulver; aus o-Amidodiphenyl (3) beim Destilliren über Kalk (B. 24, 306), aus o-Diamidodiphenyl (4) durch Erhitzen mit Säuren (B. 25, 133):



Verhalten: Das Carbazol zeigt die *Fichtenspahnreaction* (S. 454) und die Blaufärbung mit Isatin und Schwefelsäure (S. 444), wie die Pyrrol- und meisten Indolkörper und berechtigt auch durch sein sonstiges Verhalten zu der Auffassung als Dibenzopyrrol oder Benzoindol; z. B. lässt sich Tetrahydrocarbazol (s. u.) durch Kalischmelze zu  $\alpha$ -Indolcarbonsäure abbauen:



Das Carbazol ist, gleich dem Pyrrol, eine sehr schwache Base, die nur mit Pikrinsäure ein beständiges Salz bildet: Pikrat, Schmp. 182°. Salpetrige Säure giebt Nitrosocarbazol  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{NO}$ , Schmp. 84°. Beim Erhitzen mit Kali bildet sich Carbazolkalium  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NK}$ , welches mit Jodalkylen: *n*-Methylcarbazol  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{CH}_3$ , Schmp. 87°, und *n*-Aethylcarbazol  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_5$ , Schmp. 65°, liefert. Aus Carbazol und Acetanhydrid entsteht *n*-Acetylcabazol  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{COCH}_3$ , Schmp. 69°. Chlor liefert verschiedene Chlorcarbazole, Salpetersäure Nitrocarbazole (A. 202, 27).

Hydrocarbazole: Tetrahydrocarbazol  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 119°, wird durch Reduction von Carbazol, sowie auch aus dem Phenylhydrazon des Ketoexamethylens (S. 293) nach Analogie der Fischer'schen Indol-synthese gewonnen (S. 463); es zeigt das Verhalten eines alkylirten Indols, indem der eine aromatische Kern durch H-Aufnahme alicyclisch geworden ist (vgl. Hydronaphtaline S. 408). Beim Behandeln mit Jodalkylen oder mit Chloroform geht es in ähnlicher Weise in Acridinderivate über, wie die Indole in Chinolinderivate (Gaz. chim. 24, 111). Durch Kalischmelze giebt es wie die alkylirten Indole Indolcarbonsäure (s. o. und B. 26, 2006). Tetrahydrocarbazolcarbonsäure  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_7\cdot\text{COOH}$ , Schmp. 230°, bildet sich aus dem Phenylhydrazon der Ketohexahydrobenzoesäure (S. 298) (B. 22, 2185). Hexahydrocarbazol  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_{10}$ , Schmp. 99°, Sdep. 267°, ist gleich den hydrirten Pyrrolen und Indolen (S. 467) eine starke Base (A. 163, 352).

In Bildungsweisen und Verhalten sind dem Carbazol ähnlich: Phenyl-naphtylecarbazol oder Naphtophenocarbazol  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_{10}\text{H}_6$  (B. 27, 3066), Schmp. 330°. Dinaphtylecarbazol oder Dinaphtocarbazol  $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_{10}\text{H}_6$ ,  $\alpha$ -Verbindung, Schmp. 216°,  $\beta$ -Verbindung, Schmp. 170° (B. 19, 2242).

## B. Polyheteroatomige fünggliedrige Ringe.

### Azole.

Fünggliedrige Ringe mit 2 O- oder 2 S-Atomen sind die Acetale und Mercaptale des Aethylenglycols wie *Aethylenaethylidenäther*  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  und *Aethylendithioaethyliden*  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{S} \end{array} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  (I, 294, 299); ferner die Aethylenester der Kohlensäuregruppe, wie *Kohlensäureaethylenester*

$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \text{CO}$  und *Trithiokohlensäureaethylenester*  $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{S} \end{array} \text{CS}$  (I, 380, 385),  
 die Aethylidenester von  $\alpha$ -Oxysäuren, wie *Milchsäureaethylidenester*  
 $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{O} \\ | \\ \text{O}:\text{C}-\text{O} \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_3$  und dessen Chlorirungsproduct *Chloralid* (I, 334, 335).

Auch von der Phosphorsäure leiten sich einige fünfgliedrige cyc-  
 lische Ester- und Amidoderivate ab, z. B. *Lacton der Benzoylphenylhy-*  
*drazidophosphorsäure*  $\begin{array}{c} \text{N}-\text{NC}_6\text{H}_5 \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{O} \end{array} \text{POOH}$ , welche aus dem Einwirkungs-  
 product von  $\text{PCl}_5$  auf Benzoylphenylhydrazin durch Behandeln mit Methylal-  
 kohol entsteht; aus *o*-Toluyldiamin und  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{PCl}_3$  entstehen Körper,  
 wie  $\text{C}_7\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{PO.NH.C}_7\text{H}_6.\text{NH}_2$ .

Wichtiger als diese zum Theil schon früher besprochenen  
 Körper ist eine Gruppe von polyheteroatomigen fünfgliedrigen Rin-  
 gen, die man unter dem Namen, Azole zusammenfassen kann  
 (A. 249, 1; B. 23, 2824; B. 22, R. 737). Sie enthalten als Heteroatome  
 N- und O-, N- und S-, oder nur N-Atome; man kann sie abgeleitet  
 denken von den monoheteroatomigen Ringen, dem Furfuran, Thio-  
 phen, Pyrrol, durch Ersatz von Methingruppen durch N-Atome,  
 wodurch. wie bereits hervorgehoben wurde (S. 434), die Ringfestig-  
 keit eines Systems wenig beeinflusst wird. Durch diese Auffassung  
 der mannigfaltigen hierhergehörigen Körperklassen als *Ringazo-*  
*substitutionsproducte* der monoheteroatomigen Ringe gelangt man  
 zu einer natürlichen Systematisirung der ersteren und einer ein-  
 heitlichen Nomenklatur, die sich vielfach an die für die einzelnen  
 Gruppen schon eingebürgerten Namen anlehnt: man bezeichnet die  
 einzelnen Azole, je nach dem sie sich vom Furfuran, Thiophen  
 oder Pyrrol durch Ersatz von ein, zwei oder drei CH-Gruppen  
 durch N-Atome ableiten, als *Furo-monazole*, -*diazole*, -*triazole*, *Thio-*  
*monazole*, -*diazole*, -*triazole*, *Pyrromonazole*, -*diazole*, -*triazole*. Zur  
 Unterscheidung der metameren Ringe bezeichnet man die Methin-

gruppen des Furfurans u. s. w., mit [a], [a<sub>1</sub>], [b], [b<sub>1</sub>]  $\begin{array}{c} [\text{b}]\text{CH}=\text{CH}[\text{a}] \\ | \\ >\text{R} \\ | \\ [\text{b}_1]\text{CH}=\text{CH}[\text{a}_1] \end{array}$  (ent-

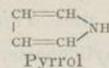
sprechend der Benennung der Substituenten als  $\alpha$ ,  $\alpha_1$ ,  $\beta$ ,  $\beta_1$  S. 445)  
 und unterscheidet *Furo-[a]-monazol*, *Furo-[b]-monazol*, *Pyrrro-[aa<sub>1</sub>]-*  
*diazol*, *Pyrrro-[a,b]-diazol*, *Pyrrro-[a,b<sub>1</sub>]-diazol* u. s. w. Unter Beibe-  
 haltung der von den Entdeckern der einzelnen Körper und Körper-  
 klassen eingeführten Namen als Hauptbezeichnung, werden im fol-  
 genden an der Spitze jeder Körperklasse die nach der obigen  
 Nomenklatur sich ergebenden Namen aufgeführt werden, wodurch  
 die Constitution und die Stellung der Azole in dem folgenden System  
 klar gelegt wird:



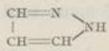
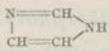
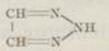
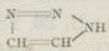
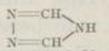
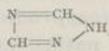
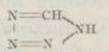
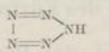
Furfuran

Furo-[a]-monazol,  
Isoxazole (S. 490)Furo-[b]-monazol,  
Oxazole (S. 498)Furo-[aa<sub>1</sub>]-diazol,  
Furazane (S. 508)Furo-[ab]-diazol,  
Anhydride der o-Di-  
azophenole (S. 141, 510)Furo-[bb<sub>1</sub>]-diazol,  
Oxybiazole (S. 509)Furo-[ab<sub>1</sub>]-diazol,  
Azoxime (S. 509)

Thiophen

Thio-[a]-monazol,  
vgl. Saccharin (S. 208)Thio-[b]-monazol,  
Thiazole (S. 500)Thio-[aa<sub>1</sub>]-diazol,  
Piazthiole (S. 511)Thio-[ab]-diazol,  
Phenylendiazosul-  
fide (S. 145, 511)Thio-[bb<sub>1</sub>]-diazol,  
Thiobiazoline (S. 510)Thio-[ab<sub>1</sub>]-diazol,  
Azosulfime (S. 510)

Pyrrol

Pyrro-[a]-monazol,  
Pyrazol (S. 477)Pyrro-[b]-monazol,  
Imidazole, Gly-  
oxaline (S. 492)Pyrro-[aa<sub>1</sub>]-diazol,  
Osotriazole (S. 504)Pyrro-[ab]-diazol,  
Triazole (S. 505)Pyrro-[bb<sub>1</sub>]-diazol,Pyrro-[ab<sub>1</sub>]-diazol,  
Triazole (S. 506)Pyrro-[aa<sub>1</sub>b]-triazol,  
Tetrazole (S. 512)Pyrro-[abb<sub>1</sub>]-triazol,  
Tetrazole (S. 513)

Nicht von allen hier angeführten Ringen sind die Stammkörper dargestellt worden, in den meisten Fällen kennt man aber deren nächste Homologe, von einigen nur *Benzoderivate*. Von den Furo- und Thio-triazolen, den Analogen der Tetrazole sind keine Vertreter bisher bekannt geworden; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass durch Synthese auch dieser wesentlich aus anorganischen Elementen bestehenden Ringe das System vervollständigt wird, ja dass es gelingt, die zum Schluss der Zusammenstellung aufgeführten rein anorganischen Ringe, z. B. den aus 4 N-Atomen und einer NH Gruppe gebildeten, darzustellen, welcher ein Ringhomologes der Stickstoffwasserstoffsäure wäre. Vom Standpunkt einer

Stickstoffchemie aus würde man dann die C-haltigen Ringe von dem Stickstoff durch Ersatz der N-Atome durch CH Gruppen ebensowohl ableiten können, wie oben der umgekehrte Weg eingeschlagen wurde.

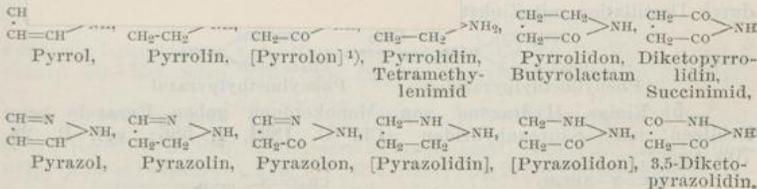
Im Folgenden werden von den diheteroatomigen Ringen zunächst die zahlreichen und wichtigen Pyrazole nebst ihren Benzoderivaten, den Indazolen, abgehandelt, daran schliessen sich die Isoxazole mit ihren Benzoderivaten, den Indoxazenen. Es folgen dann die Glyoxaline oder Imidazole, die Oxazole und die Thiazole, jeweilig mit ihren Benzoderivaten, welche letzteren man auch unter dem Namen *Anhydrosasen* zusammenzufassen pflegt (vgl. S. 81, 141, 145), da sie sich aus o-Diaminen, o-Amidurenen unter Wasseraustritt bilden, wiederum die Gruppen der Indoxazole, die an diese reihen sich die Xybiazole, Azoxime, und Azosulfide, Thiobiazolone, Thiazole.

MARC ROLAND

Administrateur  
des Films Luitz-Moser et Frette Reprint

16, Rue Jacquemont, Paris - XVII<sup>e</sup>

e.  
ich vom Pyrrol abgeleitet  
pe benachbarten Methin-  
zol) (s. o.). Näheres über  
Methylpyrazol S. 479. Dem  
ein Dihydropyrazol oder  
oder Pyrazolidin; Keto-  
Pyrazole sind das Keto-  
n Derivaten das Fieber-  
idin oder Pyrazolidon  
dem Butyrolactam, Pyrro-  
rechen. Die Beziehungen  
erivaten giebt die folgende



**Pyrazol**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ , Schmp.  $70^\circ$ , Sdep.  $187^\circ$ , entsteht aus Epichlorhydrin und Hydrazinhydrat mit Chlorzink (B. **23**, 1105), besser aus seinen Carbonsäuren durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung (B. **26**, R. 282). Es ist eine schwache

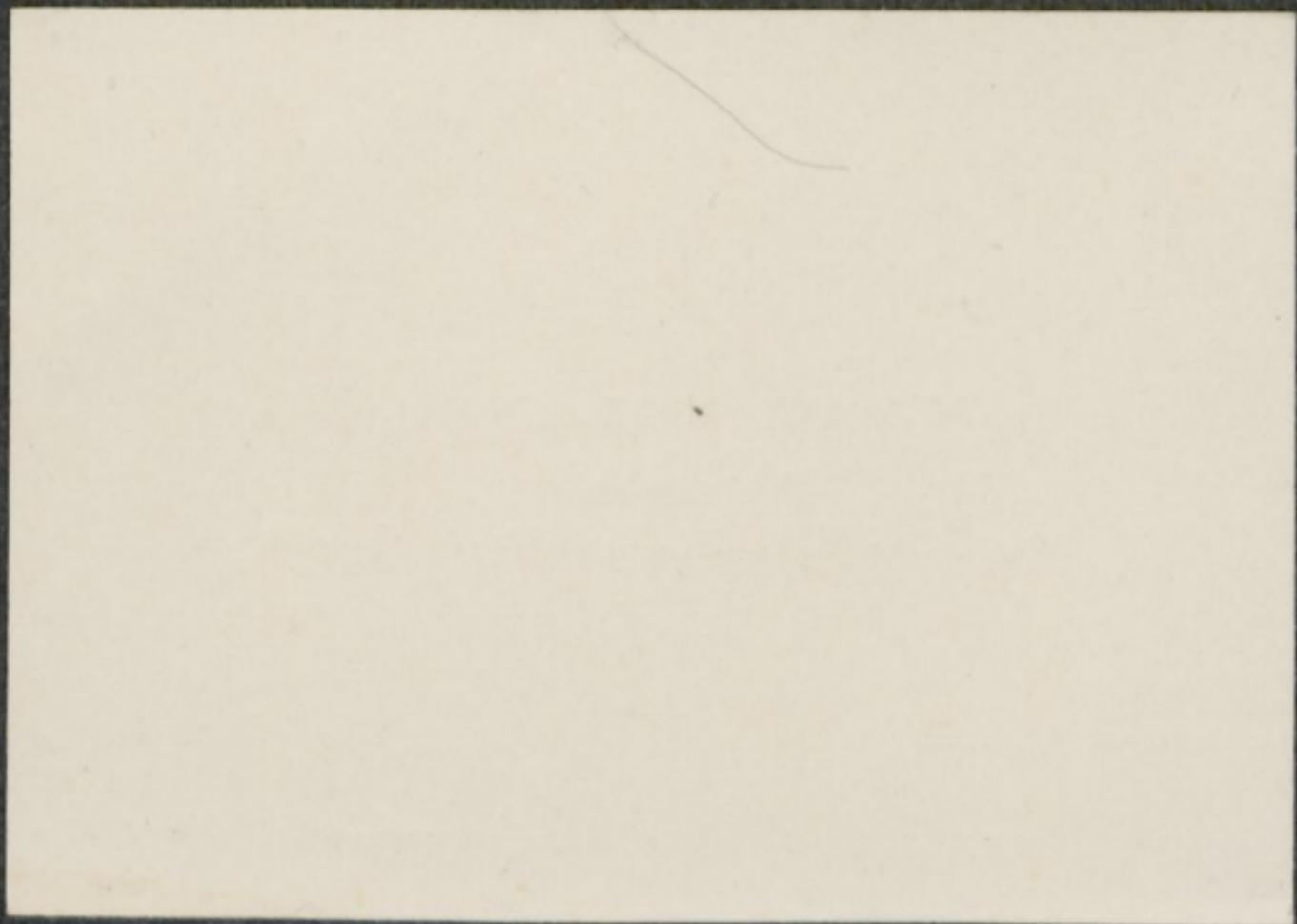
<sup>1)</sup> Die in eckige Klammern eingeschlossenen Stammkörper sind nur in ihren Derivaten bekannt.

MARC ROLAND I. 

Administrateur

*des Films Luitz-Morat et Pierre Regnier*

16, Rue Jacquemont, Paris - XVII<sup>e</sup>

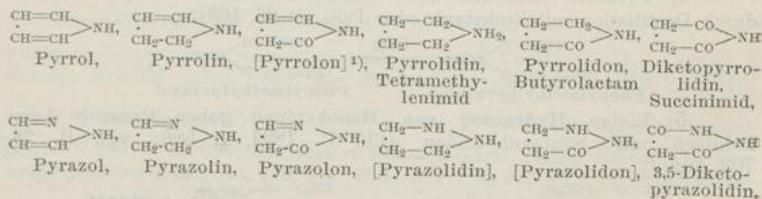


Stickstoffchemie aus würde man dann die C-haltigen Ringe von dem Stickstoffring durch Ersatz der N-Atome durch CH Gruppen ebensowohl ableiten können, wie oben der umgekehrte Weg eingeschlagen wurde.

Im Folgenden werden von den diheteroatomigen Ringen zunächst die zahlreichen und wichtigen Pyrazole nebst ihren Benzoderivaten, den Indazolen, abgehandelt, daran schliessen sich die Isoxazole mit ihren Benzoderivaten, den Indoxazenen. Es folgen dann die Glyoxaline oder Imidazole, die Oxazole und die Thiazole, jeweilig mit ihren Benzoderivaten, welche letzteren man auch unter dem Namen *Anhydrobasen* zusammenzufassen pflegt (vgl. S. 81, 141, 145), da sie sich aus o-Diaminen, o-Amidophenolen, o-Amidothiophenolen mit Carbonsäuren unter Wasseraustritt bilden. Bei den triheteroatomigen Ringen sind wiederum die Gruppen der Pyrroldiazole oder Triazole vorangestellt, zu deren Benzoderivaten die Azimide und Pseudoazimide gehören, an diese reihen sich die Furodiazole: Furazane, Diazooxyde, Oxybiazole, Azoxime, und die Thiodiazole: Piazthiole, Phenylendiazosulfide, Thiobiazolon, Thiazime. Den Schluss bilden die Tetrazole.

### 1. Pyrazolgruppe.

Das Pyrazol  $C_3H_4N_2$  kann man sich vom Pyrrol abgeleitet denken durch Ersatz einer der NH-Gruppe benachbarten Methin-Gruppe durch Stickstoff (*Pyrrho-[a]-monazol*) (s. o.). Näheres über die Constitution des Pyrazols s. bei 3-Methylpyrazol S. 479. Dem Di- und Tetrahydropyrrol entsprechen ein Dihydropyrazol oder Pyrazolin und ein Tetrahydropyrazol oder Pyrazolidin; Keto-substitutionsproducte dieser hydrierten Pyrazole sind das Ketopyrazolin oder Pyrazolon, zu dessen Derivaten das Fiebermittel *Antipyryrin* gehört, das Ketopyrazolidin oder Pyrazolidon und das Diketopyrazolidin, welche dem Butyrolactam, Pyrrolidon (S. 459) und dem Succinimid entsprechen. Die Beziehungen zwischen diesen Pyrazol- und den Pyrrolderivaten giebt die folgende Tabelle wieder:



**Pyrazol**  $C_3H_4N_2$ , Schmp. 70<sup>0</sup>, Sdep. 187<sup>0</sup>, entsteht aus Epichlorhydrin und Hydrazinhydrat mit Chlorzink (B. 23, 1105), besser aus seinen Carbonsäuren durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung (B. 26, R. 282). Es ist eine schwache

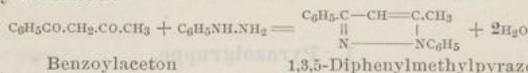
<sup>1)</sup> Die in eckige Klammern eingeschlossenen Stammkörper sind nur in ihren Derivaten bekannt.

Base und giebt unbeständige Salze, verbindet sich nicht mit Jodmethyl; ammoniak. Silberlösung fällt Pyrazolsilber  $C_3H_3N_2Ag$ , das dem Pyrrolkalium (S. 455) entspricht. Das Platindoppelsalz  $(C_3H_4N_2.HCl)_2.PtCl_4$  geht bei  $200-210^\circ$  unter Abgabe von 4 Mol. HCl in  $(C_3H_3N_2)_2.PtCl_2$  über (B. 26, R. 185), n-Acetylpyrazol Sdep. 156<sup>o</sup>, n-Benzoylpyrazol Sdep. 281<sup>o</sup> mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid aus Pyrazol (B. 28, 716).

Man bezeichnet die Derivate des Pyrazols in folgender Weise:  $\begin{matrix} 3 \text{ CH}=\text{N} \\ | \\ 4 \text{ CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{NH} \end{matrix}$  1 (oder n); die Zahlenfolge geht also von der Imidgruppe aus über das zweite Stickstoffatom.

### 1. Homologe Pyrazole bilden sich nach folgenden Methoden:

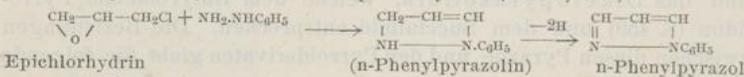
1) Aus den Hydrazonen von  $\beta$ -Diketonen und  $\beta$ -Ketalaldehyden oder Oxymethylenketonen. Die Reactionen verlaufen unter Wasserabspaltung meist sehr glatt, beim Erwärmen der Ketone mit den Hydrazinen:



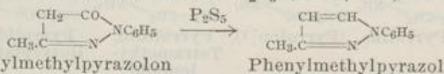
Aus den unsymmetrischen  $\beta$ -Diketoverbindungen entstehen dabei 2 isomere Pyrazole nebeneinander, indem sich zunächst die beiden möglichen Hydrazone bilden; in dem gewählten Beispiel entsteht neben 1,3,5-Diphenylmethylpyrazol die 1,5,3-Verbindung. Aus Oxalyldiketonen (I, 501; II, 380) wurden mit Phenylhydrazin *Bisphenylalkylpyrazole*:  $\begin{matrix} RC=CH-C-C=CH-CR \\ | \quad | \quad | \quad | \\ C_6H_5N \quad N \quad N \quad N.C_6H_5 \end{matrix}$  erhalten (A. 278, 295).

2) Aus den homologen Pyrazolcarbonsäuren (S. 481) durch  $CO_2$ -Abspaltung.

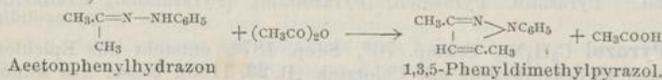
3) Aus Pyrazolinen (S. 482) durch H-Abspaltung. Oft entstehen bei Reactionen, welche Pyrazoline erwarten lassen s. o.) Pyrazole, so bei der Einwirkung von Hydrazinen auf Epichlorhydrin (S. 477, 479):



4) Pyrazole entstehen auch aus Pyrazolonen oder Pyrazolidonen durch Destillation mit Zinkstaub oder  $P_2S_5$  (B. 26, 103):



5) Einige Hydrazone von Monoketonen geben Pyrazole beim Erhitzen mit Säureanhydriden (Ch. C. 1894, I, 586; vgl. B. 28, 703 Anm.):



Verhalten: Man kann die homologen Pyrazole in 3 Gruppen theilen: 1) Pyrazole mit freier Imidgruppe; 2) n-alkylsubstituirte Pyrazole, welche man aus den ersteren (oder deren Silbersalzen) mit Jodalkyl, am besten durch Destillation der mit überschüssigen Jodalkyl entstehenden Jodalkylate (B. 28, 716), oder aus  $\beta$ -Diketonen mit Alkylhydrazinen erhält;

3) n-Phenylsubstituirte Pyrazole, welche mittelst Phenylhydrazinen erhalten werden und sich meist durch Beständigkeit sowie Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

Alle Pyrazolhomologen sind schwache Basen, die mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Platinchlorid Doppelsalze bilden. Die Pt-Doppelsalze geben gleich dem Pyrazol selber, beim Erhitzen 4 HCl ab unter Bildung von  $R_2PtCl_2$  (R = Pyrazolrest). Jodalkyle addieren sich meist zu Ammoniumverbindungen (s. o.) Oxydation mit Permanganat führt die e-alkylierten Pyrazole in Pyrazolcarbonsäuren über, im Gegensatz zu den Pyrrolen (S. 457), welche durch  $MnO_4K$  verbrannt werden (B. 22, 172).

In n-phenylirten Pyrazolen wird häufig durch Oxydation die Phenylgruppe, besonders wenn dieselbe amidirt ist, abgespalten und durch H ersetzt. Verschieden ist das Verhalten bei der Reduction: Pyrazole mit freier Imidgruppe werden durch Reduktionsmittel wenig verändert (A. 273, 266); n-Phenylpyrazole werden zu Pyrazolinen (S. 482) reducirt, welche mit  $FeCl_3$ , Chromaten u. s. w. intensive Färbungen geben (Knorr'sche *Pyrazolinreaction*); bei energischer Reduction werden häufig unter Lösung der Bindung zwischen den N-Gliedern *Trimethylendiaminderivate* gebildet; in einigen n-Phenylpyrazolen wird durch Reduction die Phenylgruppe als Benzol oder dergl. abgespalten.

1) Pyrazole mit freiem Imidwasserstoff: 3-(od. 5-)Methyl-

pyrazol  $C_4H_6N_2 = \begin{array}{c} CH_3-C-N \\ | \quad \quad | \\ CH \quad \quad CH \end{array} \begin{array}{c} H \\ \quad \quad N \end{array}$  (s. u.) Oel, Sdep. 204<sup>o</sup>, entsteht 1) aus Oxy-methylenaceton und Hydrazin, 2) aus seinen Carbonsäuren, 3) ferner sowohl aus 1,3- als aus 1,5-Phenylmethylpyrazol (s. d.) durch oxydative Abspaltung der Phenylgruppe (A. 279, 217—225). Aus diesen letzten beiden Bildungsweisen geht hervor, dass 3-Methylpyrazol und 5-Methylpyrazol identisch sind. Es ist daraus gefolgert worden, dass das Pyrazol gleich dem Benzol „*fließende Bindungen*“ besitzt, wobei das Imidwasserstoffatom zwischen den beiden Bildungsweisen N-Atomen zu oscilliren vermag (vgl. S. 23) (Knorr, A. 279, 188), ein Verhalten, welches durch die obige Formulirung des Methylpyrazols ausgedrückt werden soll. 3,5-Dimethylpyrazol  $NH-N=C(CH_3)-CH=C(CH_3)$ , Schmp. 107<sup>o</sup>, Sdep. 220<sup>o</sup>, aus Acetylaceton und aus 1,3,5-Phenyltrimethylpyrazol durch Reduction (*Abspaltung der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe* B. 25, R. 163, 744).

3,4,5-Trimethylpyrazol  $NH-N=C(CH_3)-C(CH_3)=C(CH_3)$ , Schmp. 138<sup>o</sup>, Sdep. 233<sup>o</sup>, aus Methylacetylaceton, 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol  $N=C(CH_3)-C(CH_3)_2-C(CH_3)=N$  Schmp. 50—55<sup>o</sup>, Sdep. 243<sup>o</sup>, aus Dimethylacetylaceton (A. 279, 244, 247).

3-(bez. 5)-Phenylpyrazol  $C_6H_5C-N \begin{array}{c} H \\ \quad \quad N \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad CH \end{array}$ , Schmp. 78<sup>o</sup>, entsteht aus Benzoylacetaldehyd (S. 283) (B. 28, 696); das isomere 4-Phenylpyrazol, Schmp. 228<sup>o</sup>, aus 1,4-Phenylpyrazolcarbonsäure (A. 279, 254; B. 27, 3247; 28, 223, 699). 3,5-Phenylmethylpyrazol  $NH-N=C(CH_3)-CH=C(C_6H_5)$ , Schmp. 128<sup>o</sup>, Sdep. 317<sup>o</sup> aus Benzoylaceton (B. 279, 248).

2) n-Alkylpyrazole: n-(od. 1-) Methylpyrazol  $C_5H_8N_2 \cdot CH_3$ , Sdep. 127<sup>o</sup>, aus Pyrazolsilber und Jodmethyl (B. 26, R. 281; 28, 716); 1,3-Dimethylpyrazol  $C_3H_2(CH_3)_2N_2 \cdot CH_3$ , Sdep. 150<sup>o</sup> (A. 279, 231); 1,3,5-Trimethylpyrazol  $C_3H(CH_3)_3N_2 \cdot CH_3$ , Schmp. 37<sup>o</sup>, Sdep. 170<sup>o</sup>, aus Chloroform mit 1 Mol. Krystallchloroform krystallisirend, und 1,3,4,5-Tetramethylpyrazol  $C_6(CH_3)_4N_2 \cdot CH_3$ ,

Sdep. 190—193°, entstehen auch aus Acetylaceton und Methylacetylaceton mit Methylhydrazin (A. 279, 232, 235).

3) n-Phenylpyrazole: n- (oder 1-) Phenylpyrazol  $C_6H_5N_2C_6H_5$ , Schmp. 11°, Sdep. 246°, spec. Gew. 1,1125, entsteht aus Epichlorhydrin und Phenylhydrazin (s. o.), sowie aus seinen Carbonsäuren; bei der Reduction giebt es Phenylpyrazolin neben Trimethylenphenyldiamin n-Tolylpyrazol  $C_3H_3N_2C_7H_7$ , Schmp. 33°, Sdep. 259°, giebt ähnlich Trimethylentolylidiamin (Gaz. ch. ital. 18, 354). 1-Phenyl-3-methylpyrazol  $C_6H_5N_2C(CH_3)CH=CH$ , Schmp. 37°, Sdep. 255°, Jodmethylat, Schmp. 144°, aus Phenylmethylpyrazolon (s. S. 478 u. A. 238, 203; B. 24, 648), sowie aus Oxymethylenaceton neben dem isomeren 1-Phenyl-5-methylpyrazol  $C_6H_5N_2N=CHCH=C(CH_3)$  Oel, Sdp. 255°, Jodmethylat, Schmp. 296° u. Z. (S. 478).  $\gamma$ -Phenyl-4-methylpyrazol  $C_6H_5N_2N=CHC(CH_3)=CH$ , Sdep. 266°, entsteht aus dem Jodmethylat des 1-Phenylpyrazols durch Umlagerung (B. 26, R. 327). 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol  $C_3(CH_3)_2HN_2C_6H_5$ , Sdep. 273°, aus Acetylaceton giebt bei der Reduction Dimethylpyrazol (S. 449) und Benzol, daneben 1-Tetrahydrophenyl-3,5-dimethylpyrazol, das durch Oxydation in Dimethylpyrazol und Adipinsäure zerlegt wird (B. 26, R. 246). 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol, Sdep. 278° aus Oxymethylenmethyläthylketon  $CHOH=C(CH_3)CO.C_6H_5$  (B. 25, R. 943). 1,3-Diphenylpyrazol  $C_6H_5(C_6H_5)N_2C_6H_5$ , Schmp. 56°, Sdep. 337°, aus Benzoylacetaldehyd (B. 21, 1135), 1,5-Diphenylpyrazol, Schmp. 54°, Sdep. 340° aus seiner Carbonsäure (B. 25, 3145); 1,3,5-Triphenylpyrazol  $C_6H(C_6H_5)_2N_2C_6H_5$ ; Schmp. 137°, aus Dibenzoylmethan (B. 21, 1205); 1,4,5-Triphenylpyrazol, Schmp. 212°, aus seiner Carbonsäure (B. 26, 1881).

## 2. Halogen-, Nitro-, Amidopyrazole, Pyrazolsulfosäuren:

Halogene substituieren die H-Atome im Pyrazol, am leichtesten wirkt Brom ein; am festesten gebunden sind die Halogene in 4-Stellung. Ebenso treten beim Sulfuriren und Nitriren des Pyrazols die  $NO_2$  und  $SO_3H$  Gruppe in den Kern; n-phenylirte Pyrazole werden im Phenylkern nitriert und sulfirt, n-Sulfophenylpyrazolsäuren sind auch durch Einführung von Phenylhydrazinsulfosäuren in die Pyrazolsynthesen gewonnen worden (A. 278, 296). In den Nitropyrazolen tritt der basische Charakter zurück, sie sind Säuren, die mit Na, K u. s. w. beständige Salze bilden.

Durch Reduction geben die Nitropyrazole Amidopyrazole, die in ihrem Verhalten den aromatischen Aminen gleichen. Amidopyrazole sind auch erhalten worden durch Einwirkung von Hydrazinen auf die Nitrile von  $\beta$ -Ketoncarbonsäuren und auf Malonsäurenitril.

4-Brompyrazol  $C_3H_3BrN_2$ , Schmp. 97°, 3-Methylbrompyrazol, Schmp. 67° (A. 279, 227); 1,3,5-Triphenylbrompyrazol, Schmp. 142°; 1-Phenyltribrompyrazol, Schmp. 107°. Jodpyrazol, Schmp. 108° (B. 26, R. 281).

4-Nitropyrazol  $C_3H_3(NO_2)N_2$ , Schmp. 142°; 3-Methyl-4-nitropyrazol, Schmp. 134°, Sdep. 325°, wird durch Nitriren von Methylpyrazol oder von 3-Methyl-5-pyrazolcarbonsäure mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten (A. 279, 228). 4-Nitro-1,3,5-trimethylpyrazol, Schmp. 57°, giebt durch Reduction:

4-Amido-1,3,5-trimethylpyrazol, Schmp. 103°, das sich glatt in Diazoverbindungen und weiterhin durch Combination mit Anilinen, Phenolen u. s. w. in Azofarbstoffe überführen lässt. 1-Phenyl-3,4-äthylmethyl-5-amidopyrazol, Schmp. 81°, aus Methylpropionylacetonitril  $C_2H_5COCH(CH_3)CN$  und Phenyl-

hydrazin (Bull. soc. ch. [4] 4, 647); 3,5-Diamidopyrazol  $C_3(NH_2)_2H_2N_2$  (?), aus Malonitril und Hydrazinacetat (B. 27, 690).

Methylpyrazolsulfosäure  $C_3H_2N_2(CH_3)(SO_3H)$ , Schmp. 258°, aus Methylpyrazol mit rauchender Schwefelsäure (A. 279, 230).

3. Oxyppyrazole scheinen im freien Zustande nicht beständig zu sein, sondern in die isomeren Pyrazolone (S. 484) überzugehen; dagegen sind Aether der Oxyppyrazole bekannt; dieselben werden durch Alkylierung der Pyrazolone, sowie durch  $H_2O$ -Abspaltung aus den Hydrazonen von  $\beta$ -Ketonsäureestern (vgl. S. 484) mittelst geeigneter Reagentien erhalten.

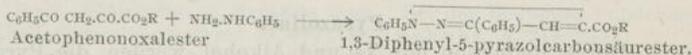
n-Phenyl-5-aethoxyppyrazol  $C_6H_5N.N:CH.CH:C(OC_2H_5)$  entsteht aus seinem Carbonsäureester, der durch Condensation von Oxalessigesterphenylhydrazon mittelst  $ZnCl_2$  gewonnen wird, durch Verseifen und  $CO_2$ -Abspaltung (B. 26, R. 550); durch Verseifen der Aethoxygruppe mit  $HCl$  geht es in n-Phenylpyrazolon (Schmp. 118°, S. 485) über (B. 27, 407). n-Phenyl-3-methyl-5-methoxyppyrazol  $C_6H_5N.N:C(CH_3).CH:C(OCH_3)$ , Sdep. 240°, entsteht aus Phenylmethylpyrazolon mit Diazomethan (B. 28, 1626) oder Jodmethyl und Natriummethylat neben dem isomeren Antipyrin (S. 485), ferner aus Acetessigäuremethylester mit Phenylhydrazin und Salzsäure. n-Phenyl-3-methyl-5-aethoxyppyrazol, Schmp. 38°, Sdep. 301°, aus Acetessigesterphenylhydrazon mit Acetylchlorid oder überschüssiger Salzsäure, giebt durch Verseifen Phenylmethylpyrazolon (s. o.), durch  $Na$  und Alkohol Phenylmethylpyrazolin (B. 28, 627, 635, 706).

4. Pyrazolketone entstehen ähnlich den Thiophen-, Pyrrol- und Indolketonen durch Erhitzen der Pyrazole mit Säurechloriden: 1-Phenyl-4-acetylpyrazol  $C_3(COCH_3)H_2N_2.C_6H_5$ , Schmp. 122°; Oxim, Schmp. 130°; Phenylhydrazon, Schmp. 143° u. Z. 1-Phenylbenzoylpyrazol  $C_3(COC_6H_5)H_2N_2.C_6H_5$ , Schmp. 123°; Oxim, Schmp. 143°; Phenylhydrazon, Schmp. 139° u. Zers.

5. Pyrazolcarbonsäuren bilden sich

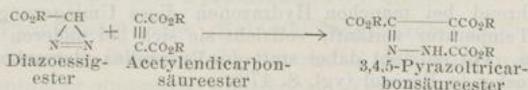
1) durch Oxydation von Alkylpyrazolen mit Kaliumpermanganat. Sind mehrere Alkylgruppen vorhanden so werden sie schrittweise alle in Carboxyl übergeführt.

2) Synthetisch aus Carbonsäureestern von  $\beta$ -Diketonen oder Oxy-metylenketonen mit Hydrazinen bilden sich Pyrazolcarbonsäureester:



Auch aus  $\gamma$ -Diketonensäureestern, die man aus Bromaceton, Bromacetophenon u. s. w. mit Natracetessigester erhält, entstehen durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen unter Abspaltung der Acetylgruppe Phenylhydrazone von  $\beta$ -Diketoncarbonsäureestern, die sich zu Pyrazolcarbonsäureestern condensiren (B. 26, 1881).

3) Durch Addition von Diazoessigester an Mono- und Dicarbonsäuren der Acetylenreihe (B. 22, 2165; A. 273, 222) entstehen Pyrazolcarbonsäureester:



Wie die Säuren der Acetylenreihe reagieren auch Monohalogen-substitutionsproducte der Acryl- und Fumarsäurereihe und  $\alpha,\beta$ -dihalogen-substituierte gesättigte Säuren, wie  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionsäure, Dibrombernsteinsäure u. a. m. mit Diazoessigester.

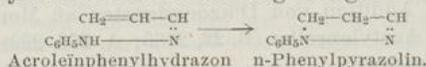
Die Pyrazolcarbonsäuren geben beim Erhitzen  $\text{CO}_2$  ab und bilden Pyrazole. Am leichtesten wird die Carboxylgruppe in 3-Stellung abgespalten, darauf die in 5-Stellung befindliche und am festesten gebunden ist die COOH Gruppe in 4-Stellung (A. 278, 273), welche keinem N-Atom benachbart ist.

3- (od. 5-) Pyrazolcarbonsäure  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{COOH}$ , Schmp. 209<sup>0</sup> u. Z., entsteht aus 3-Methylpyrazol (S. 479), sowie aus 3,5-Pyrazolindicarbonsäure durch  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2$ -Abspaltung (A. 273, 237). 4-Pyrazolcarbonsäure, Schmp. 275<sup>0</sup>, aus Pyrazoltricarbonsäure. 3,5-Pyrazoldicarbonsäure  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2(\text{COOH})_2$ , Schmp. 289<sup>0</sup>, aus Methylpyrazolcarbonsäure, Dimethylpyrazol (A. 279, 218; B. 25, R. 744), sowie aus Diazoessigester mit Dibrompropionsäureester. 3,4,5-Pyrazoltricarbonsäure  $\text{C}_3\text{HN}_2(\text{COOH})_3$ , Schmp. 233<sup>0</sup>, nach Bildungsweisen 1) und 3) (S. 481).

3-Methyl-5-pyrazolcarbonsäure  $\text{C}_3\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{COOH}$ , Schmp. 236<sup>0</sup> (B. 25, R. 744; A. 279, 217). 3,5-Dimethyl-4-pyrazolcarbonsäure  $\text{C}_3\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ , Schmp. 290<sup>0</sup> u. Z., aus Acetyl- oder Aethylidenacetessigester (A. 279, 239). Zwei isomere *c*-Phenylpyrazoldicarbonsäuren  $\text{C}_9\text{H}_5\text{HN}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp. 235<sup>0</sup> und 243<sup>0</sup>, sind aus Diazoessigester mit Phenylpropion- und  $\alpha$ -Bromzimmtsäure erhalten worden (B. 27, 3247). *n*-Phenylpyrazolcarbonsäuren  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . COOH, 3-Säure, Schmp. 146<sup>0</sup>, und 5-Säure, Schmp. 183<sup>0</sup> (B. 24, 1888), 4-Säure, Schmp. 220<sup>0</sup>, aus *n*-Phenylpyrazoltricarbonsäure (B. 22, 179). *n*-Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren  $\text{C}_9\text{H}(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})$  sind fünf Isomere bekannt geworden: 1) die 1,5,3-Säure, Schmp. 136<sup>0</sup>, entsteht aus Acetonylacetessigester mit Diazobenzolchlorid (s. S. 481 Bildungsweise 2), sowie aus Acetonoxalester mit Phenylhydrazin neben 2) der 1,3,5-Säure, Schmp. 190<sup>0</sup>, welche auch durch eine eigenthümliche Umlagerung des Phenylmethyloxyppiridazons (s. d.) gewonnen wird (A. 253, 54); 3) die 1,5,4-Säure, Schmp. 166<sup>0</sup>, wird aus Oxymethylenacetessigester (A. 278, 270) erhalten; 4) die 1,4,3-Säure, Schmp. 134<sup>0</sup>, und 5) die 1,3,4-Säure, Schmp. 192<sup>0</sup>, wurden durch halbseitige Oxydation von Phenylmethylpyrazol dargestellt (B. 25, R. 943; 26, R. 245). 1,5-Diphenyl-3-pyrazolcarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})$ , Schmp. 185<sup>0</sup>, aus Phenacylacetessigester (S. 481); 1-Phenyl-3,4,5-tricarbonsäure  $\text{C}_3\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})_3$ , Schmp. 184<sup>0</sup> (B. 22, 172).

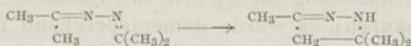
### Pyrazoline.

Durch Reduction mit Na und Alkohol werden die Pyrazole vornehmlich die *n*-Phenylpyrazole, in Dihydropyrazole oder Pyrazoline übergeführt. Pyrazoline entstehen auch durch Umlagerung von Hydrazonen ungesättigter Aldehyde oder Ketone, indem der Aminrest des Hydrazins sich an die ungesättigte Bindung addirt:



Während bei manchen Hydrazonen diese Umlagerung schon bei niedriger Temperatur verläuft, vollzieht sie sich bei anderen erst bei der Destillation. Oft entsteht dabei statt des Pyrazolins oder neben demselben das entsprechende Pyrazol (vgl. S. 478).

Eine Umlagerung ähnlicher Art zeigt das Ketazin des Acetons, das Bisdimethylazimethylen, welches durch Maleinsäure glatt in maleinsaures Trimethylpyrazolin verwandelt wird:

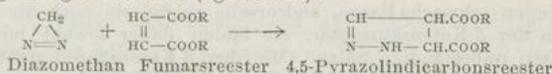


Bisdimethylazimethylen    3,5,5-Trimethylpyrazolin.

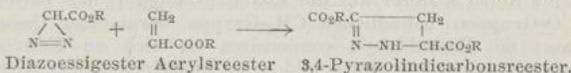
Verhalten: Die Pyrazoline sind schwache Basen, die sich meist nur in conc. Säuren lösen. Sie sind weniger beständig als die Pyrazole; durch Oxydationsmittel entstehen aus ihnen sehr unbeständige Farbstoffe, die sich wahrscheinlich von Bispyrazolinen ableiten (B. 26, 100; Knorr'sche Pyrazolinreaction). Durch Reduction liefern sie häufig Trimethylen-diaminderivate, besonders die n-Phenylpyrazoline.

**Pyrazolin**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2 = \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}$ , Oel, Sdep. 144°, aus Acrolein und Hydrazinhydrat (B. 28, 69); **3,5,5-Trimethylpyrazolin**  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{N}_2$ , Sdep. 66—69° (20 mm), aus Mesityloxyd und Hydrazin, sowie aus Bisdimethylazimethylen (s. o.); **Pikrat**, Schmp. 138°, maleinsaures Salz, Schmp. 127° (B. 27, 770); **5-Phenylpyrazolin**  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2$ , aus Zimmtaldehydhydrazon (B. 27, 788), sowie aus seiner Dicarbonsäure (B. 26, 261). **n-Phenylpyrazolin**  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 52°, Sdep. 274°, giebt mit Brom **n-Phenyl-dibrompyrazolin**  $\text{C}_8\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 39°; **1,3,5-Triphenylpyrazolin**  $\text{C}_8\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_2$ , Schmp. 135°, giebt mit Brom **Triphenyltribrompyrazolin**  $\text{C}_8\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}_3\text{N}_2$ , Schmp. 179°.

Pyrazolincarbonsäuren entstehen aus Diazoessigester oder Diazomethan mit den Olefinmono- und -dicarbonsäuren oder monohalogen-substituirten gesättigten Säuren (vgl. S. 481):



Diazomethan Fumarsreester    4,5-Pyrazolindicarbonsreester



Diazoessigester Acrylsreester    3,4-Pyrazolindicarbonsreester.

Die Pyrazolincarbonsäuren zeigen die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit, beim Erhitzen für sich in Stickstoff und Trimethylen-carbonsäuren (S. 5) zu zerfallen. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird Hydrazin abgespalten. Bei der Oxydation gehen sie in Pyrazol-carbonsäuren, beim Erhitzen ihrer Silbersalze in Pyrazole über. Bei der Reduction entstehen zum Theil Pyrazolidinderivate (S. 487) (E. Buchner, A. 273, 214).

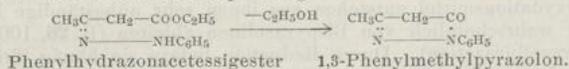
**Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2(\text{COOH})_2$ , Schmp. 242° u. Zers.; **Pyrazolin-1,5-dicarbonsäurerester** (B. 27, 1890) (s. o.); **Pyrazolin-3,4,5-tricarbon-säuremethylester**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2(\text{COOCH}_3)_3$ , Schmp. 61° und **Pyrazolin-3,4,5,5-tricarbon-essigtrimethylester**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3)$ , Schmp. 105°, entstehen aus Diazoessigester mit Fumar- und Aconitsäurerester; **5-Phenyl-3,4-pyrazolin-dicarbon-säuremethylester** (?)  $\text{C}_8\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2(\text{COOCH}_3)_2$ , aus Zimmtester und Diazoessigester.

### Pyrazolone.

Die Pyrazolone oder Ketodihydropyrazole sind die am längsten bekannten Derivate des Pyrazols. Sie wurden 1883 von L. Knorr entdeckt und näher untersucht. Verschiedene Pyrazolone

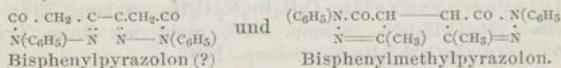
sind bereits im Anschluss an die Hydrazone von  $\beta$ -Ketonsäuren besprochen worden, deren innere Anhydride sie sind, und zu denen sie in ähnlicher Beziehung stehen wie die Lactame zu den entsprechenden Amidosäuren; es wurde dementsprechend für die Pyrazolone die Bezeichnung: Lactazame in Vorschlag gebracht (I, 357).

Pyrazolone entstehen 1) aus den Hydrazonen von  $\beta$ -Keton säureestern durch Alkoholabspaltung:



Durch wasserabspaltende Condensationsmittel, wie Salzsäure, Acetylchlorid u. a., wurden aus einer Anzahl dieser Hydrazone *Alkoxyppyrazole* (S. 481) erhalten, welche weiterhin durch Verseifung der Alkoxygruppe Pyrazolone geben. Aus einigen  $\beta$ -Keton säureesterphenylhydrazonen werden mittelst conc. Schwefelsäure *Indolderivate* (S. 469) erhalten.

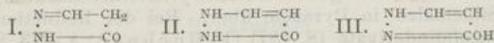
Durch Condensation von Hydrazinen mit  $\beta,\beta$ -Diketondicarbon säureestern, wie Diacethbernsteinsäureester, Oxaldiessigester entstehen Bispyrazolone (B. 28, 68 u. S. 485) wie:



## 2) Durch Oxydation der entsprechenden Pyrazolidone.

Verhalten: Die Pyrazolone sind gleich den anderen Pyrazolabkömmlingen schwache Basen, andererseits zeigen sie noch die sauren Eigenschaften der  $\beta$ -Keton säureester, sie bilden daher sowohl mit Säuren wie mit Basen unbeständige Salze. Mit den  $\beta$ -Keton säurederivaten haben sie auch eine Reihe anderer auf der Reaktionsfähigkeit der zwischen den beiden CO-Gruppen befindlichen  $\text{CH}_2$ -Gruppe beruhender Umsetzungen gemeinsam: mit Benzaldehyd condensiren sie sich zu *Benzylidenverbindungen*, mit salpetriger Säure bilden sie *Isonitroso-* oder *Nitrosoderivate*, mit Diazobenzolsalzen mehr oder weniger stark gefärbte *Azoverbindungen* u. a. m. (vgl. B. 27, 782; 28, 625).

Für die Constitution der Pyrazolone kommen verschiedene Formulierungen in Betracht, wie:



Vom einfachsten Pyrazolon sind 2 Isomere gefunden worden, welche vielleicht gemäss den Formeln I und II zusammengesetzt sind; ebenso wurden auf verschiedenen Wegen 2 isomere den Formeln I und II entsprechende *n*-Phenylpyrazolone erhalten; der Formel II entspricht ferner das wichtigste Glied dieser Gruppe, das Antipyrin (S. 485). Vielfach ist es jedoch schwierig eine Entscheidung zwischen den verschiedenen möglichen Formulierungen zu treffen. Von der Hydroxylform (III) der Pyrazolone leiten sich die Alkoxyppyrazole ab (S. 481); dieselben entstehen auch aus Pyrazolonen durch verschiedene Alkylierungsmethoden neben den isomeren nach Formel II konstituirten *n*-Alkylderivaten (B. 28, 706, 1626).

Pyrazolon  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH}$  (?), Sdep. 156<sup>0</sup> entsteht aus Propion säureester oder Cumalinsäure (I, 481) mit Hydrazin, ferner aus der *t*-Py-

razoloncarbonsäure (S. 485) u. a. m. (B. 27, 791; J. pr. Ch. 51, 43). Das isomere sog. Isopyrazolon  $\text{CO.CH:CH.NH.NH}$  (?) Schmp. 165<sup>0</sup> wird aus der 3-Pyrazoloncarbonsäure gewonnen (B 27, 1662; 28, 988).

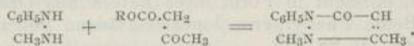
3-Methylpyrazolon  $\text{C}_3(\text{CH}_3)\text{H}_3\text{ON}_2$ , Schmp. 215<sup>0</sup>, wird aus Acetessigester oder Dehydracetsäure mit Hydrazin erhalten (J. pr. Ch. 39, 132).

n-Phenylpyrazolone:  $\text{CO.CH}_2\text{CH:N.NC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 118<sup>0</sup>, entsteht aus n-Phenyl-3- und -4-pyrazoloncarbonsäure, sowie aus 1-Phenyl-5-pyrazolidon,  $\text{CH:CH.CO.NH.NC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 154<sup>0</sup>, aus 1-Phenyl-3-pyrazolidon, aus n-Phenylpyrazolin durch aufeinander folgende Behandlung mit Brom und Kalilauge, u. a. m. (B. 28, 35, 630; J. pr. Ch. 52, 138).

n-Phenyl-3-methylpyrazolon  $\text{CO.CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{N.NC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 127<sup>0</sup>, aus Acetessigester oder Tetrolsäure (I, 284) mit Phenylhydrazin, ist das längst- und bestbekannte Pyrazolderivat (A. 238, 147). Es giebt mit Benzaldehyd die Benzylidenverbindung  $\text{CO.C}(\text{CHC}_6\text{H}_5).\text{C}(\text{CH}_3):\text{N.NC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 107<sup>0</sup> mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  ein Isonitrosoderivat  $\text{CO.C}(\text{NOH}).\text{C}(\text{CH}_3):\text{N.NC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 157<sup>0</sup>, das durch Oxydation Nitro- durch Reduction Amidophenylmethylpyrazolon liefert; letzteres wird auch durch Reduction von Phenylmethylpyrazolonazobenzol gewonnen, durch Oxydation giebt das Amidoderivat sog. Rubazonsäure  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$ , Schmp. 181<sup>0</sup>, eine roth gefärbte Verbindung, die im Verhalten an die Purpursäure (I, 493) in der Harnsäuregruppe erinnert. Ueberführung des Amidopyrazolons in Keto- und Oxyphenylmethylpyrazolon s. B. 27, R. 813.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid giebt Phenylmethylpyrazolon unter Vereinigung von 2 Mol.: Pyrazolblau  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{NC}_6\text{H}_5$ ,  
 $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$   
 das in Constitution und Verhalten dem Indigoblau (S. 469) ähnlich ist; gelinde Oxydationsmittel wie Phenylhydrazin und dergl., lassen das um 2 H-Atome reichere Bisphenylmethylpyrazolon entstehen, welches auch aus Phenylmethylpyrazolonsilber mit Jod sowie aus dem Diphenylhydrazon des Diacetbernsteinsäureesters (I, 509), gewonnen wird (vgl. S. 484). Durch Einwirkung von Diazomethan auf das Phenylmethylpyrazolon entsteht Phenylmethylmethoxyppyrazol (S. 481), daneben in geringer Menge das isomere Antipyrin (vgl. B. 28, 1626).

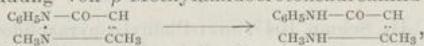
Antipyrin, 1,2,3-Phenylmethylpyrazolon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CO}-\text{CH}$   
 $\text{CH}_3\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$  Schmp. 114<sup>0</sup> wird als jodwasserstoffsäures Salz durch Erhitzen von Phenylmethylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100<sup>0</sup> gewonnen. Es entsteht auch durch Condensation von sym. Methylphenylhydrazin mit Acetessigester (A. 238, 160; B. 20, R. 609):



Antipyrin ist eine starke einsäurige Base, leicht löslich in Wasser und Alkohol, aus Aether krystallisirt es in glänzenden Blättchen. In der Heilkunde findet es als geschätztes Antipyreticum Anwendung; dem Antipyrin ähnlich wirkte dessen salicylsäures

Salz, das **Salipyrin**, sowie das homologe **Tolpyrin** oder  $\gamma$ -Tolyl-dimethylpyrazolon u. a. K.

Vom Antipyrin aus sind ganz ähnliche Derivate erhalten worden wie von Phenylmethylpyrazolon (vgl. auch B. 28, 623). Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird Antipyrin unter Rückbildung von Phenylmethylhydrazin gespalten. Beim Erhitzen von Antipyrin mit Natrium in Toluol, unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$  wird die Bindung zwischen den beiden N-Atomen gelöst unter Bildung von  $\beta$ -Methylamidocrotonsäureanilid (B. 25, 769):

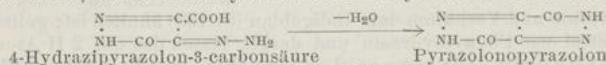


also eine ähnliche Ringspaltung wie die der Pyrazoline zu Trimethylen-diaminen (S. 483).

Isomer mit 1-Phenyl-3-methylpyrazolon ist das **1-Phenyl-5-methylpyrazolon**  $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 167<sup>0</sup>, welches durch Oxydation mit  $\text{FeCl}_3$  aus dem entsprechenden Pyrazolidon (S. 487) gewonnen wird; (vgl. auch B. 28, R. 78), durch Methylierung giebt es das mit Antipyrin isomere *giftige* **Isantipyrin**, (B. 25, R. 376; 28, 629).

**Pyrazoloncarbonsäuren**: Ihre Ester entstehen aus den Hydrazonen von  $\beta$ -Keto- oder Aldehydicarbonsäureestern; die Säuren zerfallen leicht in  $\text{CO}_2$  und Pyrazolone.

**Pyrazolon-3-carbonsäure**  $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOH})=\text{N}-\text{NH}$ , Zers. 250<sup>0</sup>, der Methyl ester, Schmp. 227<sup>0</sup>, aus Oxallessigsäuremethyl ester oder Acetylcrotoncarbonsäureester mit Hydrazin (B. 25, 3442; 26, 1722), giebt mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung  $\text{CO}-\text{C}(\text{NOH})-\text{C}(\text{COOH})=\text{N}-\text{NH}$ , Schmp. 201<sup>0</sup>, welche mit Hydrazinhydrat behandelt, das Hydrazid der Hydrazipyrazoloncarbonsäure liefert. Das Anhydrid dieser Säure, Zers. 126<sup>0</sup>, stellt einen symmetrischen bicyclischen Kern dar:



den man auch als Dilactazams des Dioxobernsteinsäureosazons auffassen kann (B. 26, 2057). Durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung giebt die Pyrazolon-3-carbonsäure das auch auf verschiedenen anderen Wegen (S. 484) erhaltene Pyrazolon (Sdep. 156<sup>0</sup>). **Pyrazolon-4-carbonsäure**  $\text{CO}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}$ , der Aethylester, Schmp. 181<sup>0</sup>, entsteht aus Dicarboxyglutaconsäureester  $(\text{CO}_2\text{R})_2\text{CH}:\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$  mit Hydrazinhydrat neben Malonylhydrazid; die Säure giebt leicht durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung ein mit dem aus der 3-Säure gewonnenen isomeres Pyrazolon, Schmp. 165<sup>0</sup> (S. 485) (B. 28, 988).

**1-Phenylpyrazolon-4-carbonsäure**  $\text{CO}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 93<sup>0</sup> u. Z., ihr Aethylester, Schmp. 118<sup>0</sup>, entsteht aus Dicarboxyglutaconsäureester mit Phenylhydrazin, sowie aus Aethoxymethylenmalonsäureester (I, 480) und Phenylhydrazin. Die isomere **1-Phenyl-3-pyrazoloncarbonsäure**, Schmp. 181<sup>0</sup>, entsteht in Form ihres Esters aus Oxallessigester und Phenylhydrazin. Beide Phenylpyrazoloncarbonsäuren geben dasselbe Phenylpyrazolon (S. 485) (B. 28, 41).

#### Pyrazolidine.

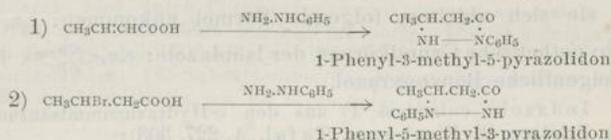
Die Derivate des Tetrahydropyrazols oder Pyrazolidine gehen meist sehr leicht in Pyrazolinderivate über, haben

daher reducirende Eigenschaften. Das einfachste Pyrazolidin ist noch nicht bekannt:

**n-Phenylpyrazolidin**  $\begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{NC}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$  Oel, Sdep. 160° (20 mm), entsteht aus Trimethylenbromid mit Natriumphenylhydrazin (B. 26, R. 402). Es geht schon durch den Luftsauerstoff in Phenylpyrazolin über; mit Jodmethyl und Alkali bildet es: **1-Phenyl-2-methylpyrazolidin**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N}(\text{CH}_3) \text{---} \text{NC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , Sdep. 175—180° (90 mm), durch Reduction des entsprechenden Pyrazolidons entsteht **1-Phenyl-3-methylpyrazolidin** (B. 26, 107). **1,3,5-Triphenyl-2-methylpyrazolidin**, Schmp. 110°, entsteht durch Reduction von Triphenylpyrazoljodmethylat mit Natrium und Alkohol.

Pyrazolidincarbonsäuren sind durch Reduction von Pyrazolincarbonsäuren erhalten worden (B. 26, R. 282).

Ketoderivate der Pyrazolidine: 1) **Pyrazolidone** entstehen aus  $\beta$ -Halogenfettsäuren oder  $\alpha, \beta$ -Olefin-carbonsäuren mit Hydrazinen. Bei Anwendung von Phenylhydrazin ist ein zweifacher Verlauf der Reaction möglich, je nachdem sich die secundäre oder die tertiäre Gruppe des Hydrazins mit der Carboxylgruppe der betreffenden Säure umsetzt:



Die so entstehenden Isomeren unterscheiden sich dadurch, dass die 1-Phenyl-5-pyrazolidone nur basische, die 1-Phenyl-3-pyrazolidone dagegen auch saure Eigenschaften besitzen; durch Oxydation geben die Pyrazolidone leicht Pyrazolone, durch Reduction mit Natrium und Alkohol z. Th. Pyrazolidine (s. o.).

**Pyrazolidon**  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO.NH.NH}$ , Sdep. 133—135°, aus Acrylsäure und Hydrazin, ist lediglich Base, durch Oxydation bildet es leicht Pyrazolon (J. pr. Ch. 51, 73). **1-Phenyl-5-pyrazolidon**  $\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{NH.NC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 78°, entsteht aus  $\beta$ -Halogenpropionsäuren mittelst Natriumformylphenylhydrazin oder aus Acrylsäure mit Phenylhydrazin in Toluollösung (B. 28, 626), ist nur Base und giebt durch Oxydation Phenylpyrazolon vom Schmp. 118° (S. 485); das isomere **1-Phenyl-3-pyrazolidon**  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO.NH.NC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 119—121°, aus  $\beta$ -Halogenpropionsäuren mit freiem Phenylhydrazin gewonnen (B. 24, R. 234), besitzt auch saure Eigenschaften und liefert durch Oxydation Phenylpyrazolon vom Schmp. 154°.

**1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon**, Schmp. 84°, Sdep. 321°, aus Crotonsäure und Phenylhydrazin oder sym.  $\beta$ -Phenylhydrazidobuttersäure (B. 27, R. 687), Base, giebt leicht 1,3-Phenylmethylpyrazolon; durch Methylierung liefert es **1,2,3-Phenyldimethylpyrazolidon**, **Hydroantipyrin**, Schmp. 146°, das sich nicht durch Oxydation in Antipyrin überführen lässt (B. 26, 103). **1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon**, Schmp. 127°, aus  $\alpha$ - $\beta$ -Phenylhydrazidobuttersäure, hat auch saure Eigenschaften; durch Oxydation entsteht 1,5-Phenylmethylpyrazolon (S. 485).

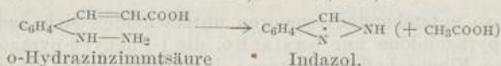
2) Diketopyrazolidine sind die cyclischen Hydraside der Malonsäuren: 3,5-Diketopyrazolidin, *Malonylhydrazin*  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{Oel}$ , aus Malonestersäure mit Hydrazin (B. 28, R. 159); 1-Phenyl-3,5-diketopyrazolidin, *Malonylphenylhydrazin*, Schmp. 192°, aus Malonestersäurephenylhydrazid (B. 25, 1506).

## 2. Indazole.

Wie den Pyrrolen die Benzopyrrole oder Indole, so entsprechen den Pyrazolen Benzopyrazole oder Indazole.

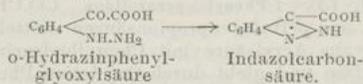
Es giebt zwei isomere Reihen von N-alkylieren Indazolen, die einen bilden sich durch Einwirkung von Jodalkylen auf Indazol und dessen Homologe; die anderen, Isindazole genannt, durch Synthese aus orthosubstituirten  $\alpha$ -Alkylphenylhydrazinen, haben daher den Alkylrest an dem dem Benzolkern benachbarten N-Atom; folglich muss in den isomeren n-Alkylindazolen der Alkylrest an dem zweiten ( $\beta$ -) N-Atom stehen und dem einfachsten Indazol, von dem sie sich ableiten, folgende Formel zukommen:  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\rangle\text{NH}$ . Der hypothetische Grundkörper der Isindazole:  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\rangle\text{N}$  ist daher das eigentliche Benzopyrazol.

Indazole entstehen 1) aus den o-Hydrazinzimmtsäuren (S. 273) durch Erhitzen (E. Fischer u. Tafel, A. 227, 303):

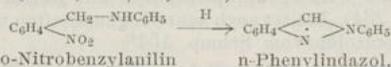


Es ist bemerkenswerth, dass sich bei dieser Reaction nicht ein lactamartiges Anhydrid der Hydrozimmtsäure bildet; dieses würde einen sieben-gliedrigen Ring enthalten (vgl. S. 434). Durch gelinde Oxydation von o-Hydrazinzimmtsäure bildet sich Indazolessigsäure (s. u.).

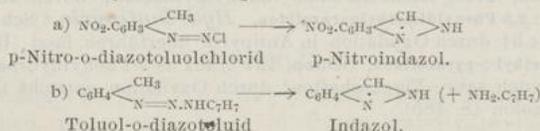
2) Aus o-Hydrazinacetophenonen oder o-Hydrazinphenylglyoxylsäuren durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Austritt:



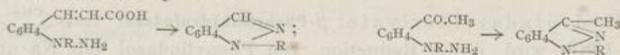
3) Durch Reduction von o-Nitrobenzylanilinen (S. 171) entstehen n-Phenylindazole (B. 24, 961; 27, 2899):



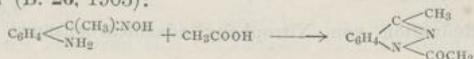
4) Ferner entstehen Indazole aus o-Diazotoluolverbindungen (B. 26, 2349) durch vorsichtige Zersetzung:



Isindazole entstehen 1) aus *o*,*α*-Alkylhydrazinzimmtsäuren oder *o*,*α*-Alkylhydrazinacetophenonen:



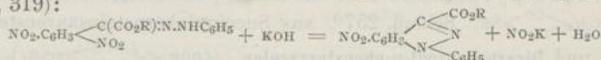
2) Aus *o*-Amidoketoximen durch Einwirkung von Eisessig und Essigsäureanhydrid (B. 26, 1903):



*o*-Amidoacetphenonoxim

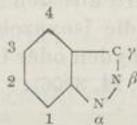
*α*,*γ*-Acetylmethylisindazol.

3) An die Pyrazolsynthesen erinnert die Bildung eines Isindazolderivats aus dem Phenylhydrazon des *o*,*p*-Dinitrophenylglyoxylsäureesters (B. 22, 319):



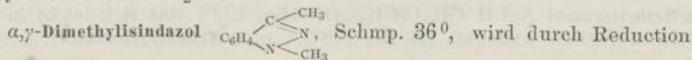
2-Nitro-*n*-phenyl-*γ*-isindazolcarbonsäureester.

Eigenschaften: Indazole sind meist krystallinische, schwach basische Körper, welche gegen Oxydationsmittel ziemlich beständig sind; *β*-Phenylindazol wird durch Chromsäure zu Azobenzolcarbonsäure gespalten. Hydroprodukte bilden sich nur schwierig. Die freie Imidgruppe wird durch Jodalkyl bei 100° alkyliert. Die Isindazole gleichen im Allgemeinen den Indazolen. Die Substituenten, des Pyrazolrings werden mit *Iz α*, *β*, *γ*, die des Benzolrings mit Bz 1-, 2-, 3-, 4- bezeichnet:



**Indazol**  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ , Schmp. 146°, Sdep. 270°, entsteht ausser nach den oben angegebenen Reactionen auch durch Diazotiren von *o*-Amidobenzaldehyd (B. 25, 1754); mit  $\text{NO}_2\text{Na}$  giebt es Nitrosoindazol  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{NO}$ , Schmp. 74°. *γ*-Methylindazol  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}_2$ , Schmp. 113°, Sdep. 281°, aus *o*-Hydrazinacetophenon giebt mit Acetylchlorid *β*-Acetyl-*γ*-methylindazol  $\text{C}_7\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{COCH}_3$ , Schmp. 72° (B. 24, 2380), mit Jodmethyl *β*,*γ*-Dimethylindazol  $\text{C}_7\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$ , Schmp. 80°. *β*-Phenylindazol  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 84°, Sdep. 345°, liefert mit  $\text{JCH}_3$  ein Jodmethylat, Schmp. 188°, und wird durch  $\text{CrO}_3$  zu Azobenzolcarbonsäure oxydirt (B. 24, 3058, 27, 48). Bz-2-Nitroindazol  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CN}_2\text{H}_2)$ , Schmp. 181°, entsteht beim Diazotiren von Nitro-*o*-toluidin neben Nitrokresol (B. 26, 2349).

*γ*-Indazolcarbonsäure  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{COOH}$ , Schmp. 259° u. Z., entsteht aus *o*-Hydrazinphenylglyoxylsäure, die aus Isatinsäure (S. 254) gewonnen wird, und somit den Uebergang von der Indol- zur Indazolgruppe bildet (B. 26, 217); die Indazolcarbonsäure zerfällt beim Erhitzen in Indazol und  $\text{CO}_2$ . *γ*-Indazolessigsäure  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 169° u. Zers., entsteht durch gelinde Oxydation von *o*-Hydrazinzimmtsäure und giebt beim Erhitzen *γ*-Methylindazol und  $\text{CO}_2$ .



von Nitroso-*o*-äthylamidoacetophenon erhalten; *α*,*β*-Acetylmethylisindazol  $\text{C}_7\text{H}_4$

$(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{COCH}_3$ , Schmp.  $103^\circ$  (B. 26, 1903),  $\alpha$ -Aethyl- $\gamma$ -isindazolessigsäure  $\text{C}_7\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $132^\circ$ , aus Nitroso- $\alpha$ -äthylamidozimmtsäure.

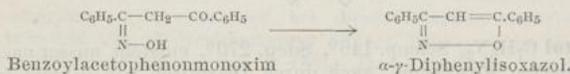
Hydroindazolderivate:  $\beta$ -Phenylidihydroindazol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix} > \text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $138^\circ$ , wird durch Reduction von Phenylindazol mit Na und Alkohol, Bz-Nitro- $\alpha$ -phenylidihydroindazol- $\gamma$ -carbonsäure  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{NH} \end{matrix} > \text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $235^\circ$ , durch Reduction von Nitrophenylindazolcarbonsäure (A. 264, 149) gewonnen.

Indazolone oder Benzopyrazolon ist das innere Anhydrid oder Lactam der  $\alpha$ -Hydrazinbenzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{matrix} > \text{NH}$  (A. 212, 333).

Benzodipyrazolone sind das Hexahydrobenzodipyrazolon  $\text{NH} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{N} \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{N} \end{matrix} > \text{NH}$ , Schmp.  $257^\circ$ , aus Succinylbernsteinsäureester und Hydrazin und Dicarbobenzodiphenylpyrazolon  $(\text{COOH})_2\text{C}_6 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{matrix} > \text{NC}_6\text{H}_5)_2$  aus Hydrochinontetracarbonsäureester und Phenylhydrazin (Am. Ch. J. 12, 379).

### 3. Isoxazolgruppe.

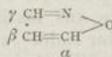
Isoxazol ist das dem Pyrazol oder Pyrro-[ $\alpha$ ]-monazol entsprechende Azol des Furfurans: Furo-[ $\alpha$ ]-monazol. Gemäss der ähnlichen Structur haben die Isoxazole ähnliche Bildungsweisen wie die Pyrazole; wie letztere aus den Hydrazonen von  $\beta$ -Diketoverbindungen, so entstehen die Isoxazole aus den Monoximen von  $\beta$ -Diketonen und  $\beta$ -Ketonaldehyden oder Oxymethylenketonen durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung (Claisen, B. 24, 3906):



Eigenschaften: Diejenigen Isoxazole, in denen die benachbarte Methingruppe des N-Glieds substituiert ist, sind sehr beständige Körper; ist diese CH-Gruppe nicht substituiert, so tritt sehr leicht, besonders unter dem Einfluss von Na-alkoholat, Umlagerung in Nitrile von  $\beta$ -Ketonensäuren ein:



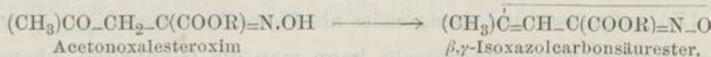
Gleich den Pyrazolen sind die Isoxazole schwache Basen. Die Substituenten des hypothetischen einfachsten Isoxazols bezeichnet man nach folgendem Schema:



$\gamma$ -Methylisoxazol  $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ , Sdep.  $118^\circ$ , ist beständig, entsteht aus Hydroxylamin und Oxymethylenaceton neben dem isomeren  $\alpha$ -Methylisoxazol  $\text{N}\equiv\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}$ , Sdep.  $122^\circ$ , das sich leicht in Acetessigsäurenitril umlagert (B. 25, 1787).  $\alpha, \beta, \gamma$ -Trimethylisoxazol  $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}$ , Schmp.  $3,5^\circ$ , Sdep.  $248^\circ$  aus Methylacetylacet-

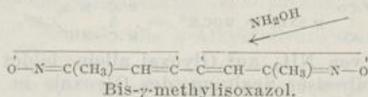
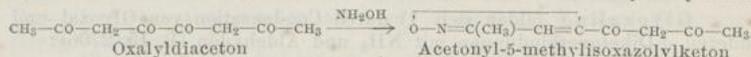
oxim, sowie aus Nitroäthan durch Alkali (J. Ch. Soc. 1891, 410); über Ringspaltungen durch Reduction s. B. 24, 3912.

Isoxazolcarbonsäuren: Ihre Ester entstehen aus den Oximen von Ketonoxalestern:



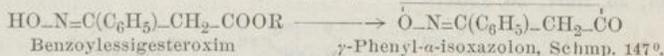
Die freien Säuren können nicht in CO<sub>2</sub> und Isoxazole gespalten werden, sondern zersetzen sich vollkommen beim Erhitzen (B. 24, 3908).

Bisoxazole entstehen aus Oxalyldiketonen mit Hydroxylamin:



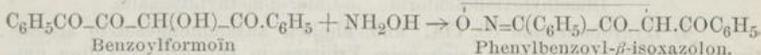
Das hierbei als Zwischenproduct auftretende Acetonyl- $\gamma$ -methylisoxazolyketon wird auch durch Condensation von  $\gamma$ -Methylisoxazol- $\alpha$ -carbonsäureester mit Aceton gewonnen (B. 24, 3910).

Isoxazolone: Ketoderivate des hypothetischen Dihydroisoxazols sind die Isoxazolone, welche den Pyrazolonen oder Laktazamen entsprechen, und daher auch als *Laktazone* oder *Laktoxime* (S. 484) bezeichnet werden können; sie entstehen aus den Oximen der  $\beta$ -Ketonsäureester durch Alkoholabspaltung (B. 24, 140; 28, 2731 u. a. O.):



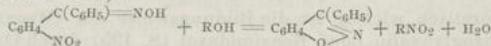
$\gamma$ -Methylisoxazolone  $\overset{\cdot}{\text{O}}\text{-N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O}$ , Schmp. 170<sup>o</sup>, aus Acetessigesteroxim.

$\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -imidoisoxazolin  $\overset{\cdot}{\text{O}}\text{-N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{:}(\text{NH})$ , Schmp. 111<sup>o</sup>, entsteht aus Cyanacetophenon C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CN oder Benzodiacetonitril und Hydroxylamin (B. 27, 1095; J. pr. Ch. 47, 124).  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoyl- $\beta$ -isoxazolone, Schmp. 175<sup>o</sup>, entsteht aus Benzoylformoïn (S. 379) und Hydroxylamin (B. 25, 3468):



#### 4. Indoxazen- oder Benzisoxazolgruppe.

Benzisoxazole oder Indoxazene entstehen aus den Oximen von o-Halogen- oder o-Nitrobenzophenonen (S. 343, B. 25, 1498) (vgl. Bildungsweise 3 der Isindazole S. 489):

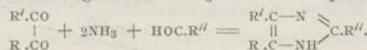


Das einfachste Indoxazen, welches sich aus Brom- oder o-Nitrobenzaldoxim bilden sollte, scheint nicht beständig zu sein, sondern sich sofort in Sali-cylnitril umzulagern (vgl. Isoxazole S. 490) (B. 26, 1253). Phenylindoxazen C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>, Schmp. 84<sup>o</sup>, Sdep. 331—336<sup>o</sup>, ist sehr beständig; mit rauchender Salpetersäure liefert es ein Dinitroderivat. Durch Reduction mit Na und Alkohol wird es gespalten zu o-Phenobenzylamin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-NH}_2$  (B. 28, R. 604). Weitere Indoxazenderivate s. B. 27, 1452; 28, 1872. R. 290.

## 5. Glyoxaline oder Imidazole.

Das Glyoxalin oder Imidazol ist metamer mit dem Pyrazol; es kann wie dieses als Ring-azosubstitutionsproduct des Pyrrols (S. 475) aufgefasst und demgemäss als *Pyrrro-[b]-monazol*  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{NH}$  bezeichnet werden. Andererseits kann man die Glyoxaline, ebenso wie die ringhomologen Pyrimidine (s. d.), als cyclische Amidine auffassen (I, 265).

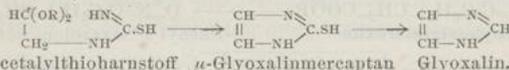
Glyoxaline bilden sich 1) durch Condensation von Glyoxal und anderen o-Diketoverbindungen mit  $\text{NH}_3$  und Aldehyden (B. 15, 2706):



Bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf Glyoxal allein bildet sich schon Glyoxalin, was auf theilweiser Spaltung des Glyoxals in Formaldehyd und Ameisensäure beruht.

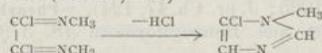
Verwandt mit dieser Reaction ist auch die Bildung von Glyoxalinen aus 1,2-Diketonen und Aminen der Formel  $\text{RCH}_2\text{NH}_2$ ; aus Benzil mit Benzylamin entsteht *Triphenyl-n-benzylglyoxalin*, mit Aethylamin *Diphenyl-μ-methyl-n-aethylglyoxalin* (B. 28, R. 302).

2) Aus Acetyl- und Acetylthioharnstoffen und ähnlichen Körpern entstehen durch innere Condensation Mercaptane von Glyoxalinen, die durch Oxydation unter Abspaltung von  $\text{SO}_4\text{H}_2$  Glyoxaline liefern (B. 22, 1353; 25, 2354; 26, 2204):



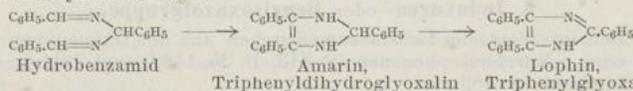
Acetylthioharnstoff  $\mu$ -Glyoxalinmercaptan Glyoxalin.

3) Aus Alkylimidchloriden der Oxalsäure entstehen in eigenthümlicher Reaction Chlorsubstitutionsproducte von Glyoxalinen, die durch Reduction Glyoxaline geben (A. 214, 278):

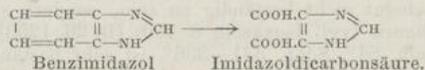


Dimethyloximidchlorid  $\alpha$ -Chlor-n-methylglyoxalin.

4) Hydrobenzamid (S. 174) und ähnlich zusammengesetzte aromatische Aminderivate lagern sich beim Erhitzen in Dihydroglyoxaline um, die leicht Glyoxaline liefern:

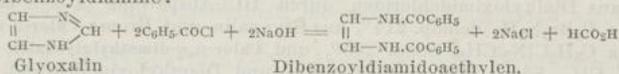


5) Theoretisch wichtig ist die Bildungsweise der Glyoxalindicarbonsäure aus Benzoglyoxalin oder Benzimidazol (S. 495) durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (A. 273, 339):



Eigenschaften: Die Glyoxaline sind stärker basisch als die isomeren Pyrazole; der Imidwasserstoff kann durch Metalle, vorzüglich Silber, sowie mittelst Jodalkyl durch Alkylreste ersetzt werden; die tertiären

Basen addirt energisch Jodalkyle. Beim Erhitzen lagern sich n-Alkylglyoxaline um, indem der Alkylrest an das zwischen den beiden N-Gliedern befindliche ( $\mu$ -) C-Atom wandert. Acylylgruppen sind nur schwierig einzuführen und werden leicht abgespalten; Benzoylchlorid und Natronlauge bewirken eigenthümlicher Weise schon bei 0° Spaltung in Carbonsäuren und Dibenzoyldiamine:



Gegen Reductionsmittel sind die Glyoxaline sehr beständig, auch durch Oxydationsreagentien werden sie wenig verändert; Wasserstoffsulphid bildet Oxamide.

Die Stellung der Substituenten im Glyoxalin wird folgendermassen bezeichnet:  $\begin{array}{c} \text{(a) HC} - \text{N} \\ \parallel \quad \diagdown \\ \text{(b) HC} - \text{NH} \end{array} \text{CH} \text{ (n)}$ ; die  $\mu$ -Alkylderivate benennt man auch, da

sie hauptsächlich aus Glyoxal mit  $\text{NH}_3$  und Aldehyden gewonnen werden, je nach dem zur Synthese angewandten Aldehyd als *Glyoxalaethylin*, *Glyoxalpropylin* u. s. w.

Geschichte: Entdeckt wurde das Glyoxalin von Debus 1856 als Einwirkungsproduct von  $\text{NH}_3$  auf Glyoxal, eine Reaction, die Radziszewski 1882 aufklärte und auf andere Diketone ausdehnte. Die von Wallach 1876 aus Dialkylloximidchloriden dargestellten eigenthümlichen Basen, *Oxaline*, erwiesen sich später ebenfalls als Glyoxaline. 1882 stellte Japp besonders auf Grund der Erkenntniss der Beziehungen zwischen Lophinen und Glyoxalinen, die heute allgemein angenommene Constitutionsformel für Glyoxalin auf, die durch neuere Synthesen von Wohl und Markwaldt und von Bamberger bestätigt wurde.

**Glyoxalin, Imidazol**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ , Schmp. 90°, Sdep. 263°, neben *Glycosin* aus Glyoxal und  $\text{NH}_3$ , besser unter Zusatz von Formaldehyd (A. 277, 336), ferner aus Imidazolyl- $\mu$ -mercaptan, sowie aus seiner Dicarbonsäure gewonnen, ist löslich in Alkohol, Aether und Wasser; die mit Alkali versetzten Lösungen phosphoresciren an der Luft (vgl. Lophin). Es bildet Salze mit allen Säuren ausser Kohlensäure: Silbernitrat fällt *Glyoxalin-silber*  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{Ag}$ , Jodmethyl bildet n-Methylglyoxalin  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{CH}_3$ , Schmp. -6°, Sdep. 199°, spec. Gew. 1,0363, welches auch aus Dimethyloximidchlorid nach Bildungsweise 3) (S. 492) entsteht. n-Phenylglyoxalin  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 13°, Sdep. 276°, entsteht aus seinem Mercaptan nach Bildungsweise 2) (S. 492).

$\mu$ -Methylglyoxalin, *Glyoxalaethylin*, *Paraglyoxalmethylin*  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}_2$ , Schmp. 137°, Sdep. 267°, wird durch Umlagerung von n-Methylglyoxalin (s. o.) oder aus Glyoxal, Aethylaldehyd und  $\text{NH}_3$  gewonnen; mit Jodaethyl bildet es  $\mu$ -Methyl-n-aethylglyoxalin  $\text{C}_3\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdep. 213°, das auch aus Diaethylloximidchlorid entsteht und dem *Atropin* (s. d.) ähnliche physiologische Wirkungen zeigt.  $\mu$ -Aethylglyoxalin, *Glyoxalpropylin*  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_2$ , Schmp. 80°, Sdep. 268°.

$\alpha$ -Methylglyoxalin  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}_2$ , Sdep. 263°, aus seinem Mercaptan nach Bildungsweise 2) (S. 492) (B. 26, 2204).  $\alpha, \beta, \mu$ -Trimethylglyoxalin  $\text{C}_3(\text{CH}_3)_3\text{N}_2\text{H}$ , Schmp. 183°, Sdep. 271°, aus Diacetyl,  $\text{NH}_3$  und Aldehyd.  $\alpha, \beta, \mu$ -Triphenylglyoxalin, Lophin, Schmp. 275°, entsteht 1) aus Benzil, Benzaldehyd und  $\text{NH}_3$ , 2) aus Hydrobenzamid durch Destillation oder Amarin durch Oxydation, 3) aus Triphenylcyanidin oder Triphenyltricyan (s. d.)

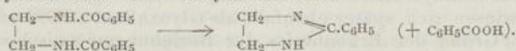
durch Reduktion unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung. Das Lophin (von *λόφος*, Federbusch, in Bezug auf seine büschelige Krystallform) besitzt in hohem Maasse die Eigenschaft, beim Schütteln mit alkoholischer Kalilauge zu leuchten; es spaltet sich dabei in  $\text{NH}_3$  und Benzoesäure.

Halogenderivate der Glyoxaline bilden sich durch Substitution, ferner aus Dialkyloximidchloriden durch  $\text{HCl}$ -Abspaltung (s. o.): **Tribromglyoxalin**  $\text{C}_3\text{Br}_3\text{N}_2\text{H}$ , Schmp.  $214^\circ$ , aus Glyoxalin und Brom; **Chlor- $\mu$ -methylglyoxalin**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClN}_2\text{CH}_3$ , Sdep.  $205^\circ$ , und **Chlor- $\mu$ -dimethylglyoxalin**  $\text{C}_3\text{HCl}(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$ , Sdep.  $218^\circ$ , aus Dimethyl- und Diaethyloximidchlorid.

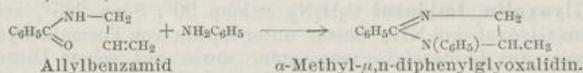
Sulphydroderivate entstehen aus Acetalyl- oder Acetylthioharnstoffen und ähnlichen Körper durch Condensation (S. 492):  **$\mu$ -Imidazolylmercaptan**  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{SH})\text{N}_2$ , Schmp.  $222^\circ$  u. Z., giebt mit Jodmethyl **Imidazolyl- $\mu$ -methylsulfid**  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{SCH}_3)\text{N}_2$ , Schmp.  $139^\circ$ , (B. 25, 2359).  **$\alpha, \beta$ -Diphenylglyoxalin- $\mu$ -mercaptan**  $\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HN}_2(\text{SH})$  entsteht aus Benzoin mit Thioharnstoff (A. 284, 8).

**$\alpha, \beta$ -Glyoxalindicarbonsäure**  $\text{C}_3\text{H}_2(\text{COOH})_2\text{N}_2$  aus Dioxyweinsäure,  $\text{NH}_3$  und Formaldehyd (A. ch. ph. 24, 525) und durch Oxydation von Benzoglyoxalin gewonnen (A. 273, 339), zerfällt beim Erhitzen glatt in  $\text{CO}_2$  und Glyoxalin.

**Hydroglyoxaline:** Glyoxaline können nicht zu Hydroderivaten reducirt werden. Dihydroglyoxaline oder Glyoxalidine entstehen 1) aus Acyldderivaten des Aethylendiamins:



2) Dihydroglyoxaline sind wahrscheinlich auch die aus Allylacetamid und Allylbenzamid mit Chlorhydraten aromatischer Basen entstehenden Substanzen (B. 28, 1665):



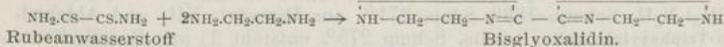
**$\mu$ -Methylglyoxalidin, Lysidin**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2 = \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{N} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{NH} \quad \text{C}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$ , Schmp.  $105^\circ$ , Sdep.

$195-198^\circ$ , entsteht durch Erhitzen von Aethylendiaminchlorhydrat mit Natriumacetat; es bildet ein sehr leicht lösliches Harnsäuresalz, und wird daher gegen Gicht empfohlen (B. 27, 2952). Aehnlich verhalten sich die homologen Glyoxalidine wie  **$\mu$ -Aethyl-,  $\mu$ -Propylglyoxalidin** (B. 28, 1173, 1176).

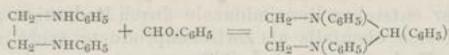
**$\mu$ -Phenylglyoxalidin, Aethylenbenzamidin**  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2$ , Schmp.  $101^\circ$ , entsteht auch aus Aethylendiamin und Thiobenzamid (B. 25, 2135).

**$\alpha, \beta, \mu$ -Triphenyldihydroglyoxalin, Amarin**  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2 = \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}-\text{NH} \\ | \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}-\text{NH} \quad \text{CHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ , Schmp.  $113^\circ$ , aus Hydrobenzamid durch Umlagerung, bildet mit Jodalkylen: Dialkylderivate, besitzt daher zwei Imidgruppen; durch Oxydation bildet es Lophin (S. 493). Analog zusammengesetzt ist das Furfurin oder Trifuryldihydroglyoxalin (S. 493).

**Bisglyoxalidin**  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2$ , Schmp.  $290-300^\circ$ , ist das Condensationsproduct von Rubeanwasserstoff mit Aethylendiamin (B. 24, 1846):



**Tetrahydroglyoxalidine** sind aus Aethylenanilin mit Aldehyden erhalten worden (B. 20, 732):



Triphenyltetrahydroglyoxalin. Schmp. 137°.

Zu den Keto-, Thio- und Imido-substitutionsproducten von Hydroglyoxalinen gehören eine Reihe cyclischer Harnstoff-, Thioharnstoff- und Guanidinderivate, die grösstentheils schon bei den Fettkörpern beschrieben worden sind:

1) Ketoglyoxalidine, Imidazolone oder Ureine entstehen aus  $\alpha$ -Ureidoketoverbindungen durch innere Condensation: Imidazolone  $\begin{array}{c} \text{CH---NH} \\ | \\ \text{CH---NH} \end{array} > \text{co}$ , Schmp. 105°, entsteht aus Acetylharnstoff (vgl. S. 492); verschiedene Ureine werden aus Benzoin und Benzil mit Harnstoffen erhalten (vgl. B. 25, 2357; 27, 1038, 1144, 2203; Gaz. chim. Ital. 19, 563).

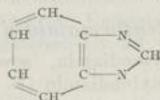
2) Keto- und Thiotetrahydroglyoxaline sind die cyclischen Alkylenharnstoffe und -thioharnstoffe, wie *Aethylenharnstoff* und *-thioharnstoff* u. a. (I, 392, 400).

3) Diketo- und Imidoketotetrahydroglyoxaline sind die Hydantoine und Glyocyamide, wie *Hydantoin*, *Kreatinin* u. a. (I, 393, 403).

4) Triketo- und Imidodiketotetrahydroglyoxaline sind: *Oxalylharnstoff* oder *Parabansäure* (I, 489) und das *Oxalylguanidin* (B. 26, 2552).

### 6. Benzoglyoxaline oder Benzimidazole.

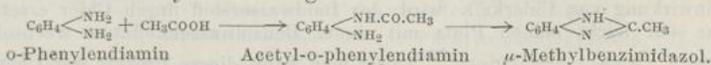
Die Benzimidazole, auch cyclische Amidine, Anhydrobasen und Aldehydine genannt, enthalten den Glyoxalin- oder Imidazolring in Vereinigung mit einem Benzolring:



Ihre nahen Beziehungen zum Glyoxalin erhellen besonders daraus, dass Benzimidazol durch Oxydation in Glyoxalindicarbonsäure übergeführt wird (S. 492).

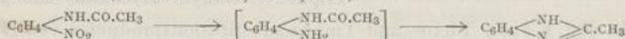
Bildungsweisen der Benzimidazole (vgl. S. 82):

1) Durch Condensation von *o*-Phenylendiaminen mit Carbonsäuren, bez. deren Anhydriden oder Chloriden, unter Austritt von  $\text{H}_2\text{O}$  (Ladenburg, B. 8, 677; 11, 826), als Zwischenproducte entstehen dabei Acidylverbindungen:

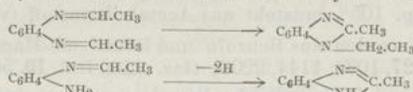


Auch Diacidyl-*o*-phenylendiamine geben Benzimidazole (B. 23, 1876; 25, 1992); wie einbasische reagiren auch die Anhydride zweibasischer Carbonsäuren, z. B. entsteht aus Bernsteinsäureanhydrid und *o*-Phenylendiamin *Benzimidazol- $\mu$ -propionsäure* (B. 27, 2773). Wie die *o*-Phenylendiamine reagiren auch *o*-Naphthylendiamine u. a. K.

2) Ferner entstehen Benzimidazole durch Reduction acidylirter o-Nitraniline, wobei sich ebenfalls als Zwischenproducte acidylirte o-Phenylendiamine bilden (Hobrecke, B. 5, 920):



3) N-alkylirte Benzimidazole entstehen bei Einwirkung von Aldehyden auf o-Diamine (*Aldehydine* von Ladenburg, B. 11, 590). Das wahrscheinlich zunächst auftretende Dialkylden-o-diamin, lagert sich dabei sogleich in das n-alkylirte Imidazol um (B. 20, 1585); als Nebenproduct bildet sich das nicht alkylirte Imidazol aus der Monalkyldenverbindung:



Auch monalkylirte o-Diamine liefern Benzimidazole (B. 25, 2826).

Eigenschaften: Die Benzimidazole verhalten sich den Glyoxalinen sehr ähnlich (S. 492); indessen treten die basischen Eigenschaften hinter den salzbildenden der Imidgruppe einigermaßen zurück: Die Benzimidazole sind meist schon in wässrigen Alkalien löslich. Alkylreste können leicht, Säurereste schwieriger in die Imidgruppe eingeführt werden; Benzoylchlorid und Natronlauge spaltet, ähnlich wie bei den Glyoxalinen, schon bei 0° den Imidazolring unter Bildung dibenzoylirter o-Diamine. Gegen Reductions- und Oxydationsreagentien sind sie beständig. Einige Benzimidazolderivate besitzen die Eigenschaft Baumwolle ohne Beizen zu färben (B. 26, 2760), worin sie den Benzoxazolen (S. 499) und Benzothiazolen (S. 502) gleichen.

Die Zahl der bekannt gewordenen Benzimidazole ist eine grosse, vgl. Kühling: Stickstoffhaltige Orthocondensationsproducte S. 177—210.

**Benzimidazol**, *o-Phenylformamidin*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}$ , Schmp. 167°, aus Ameisensäure und o-Phenylendiamin, sowie durch Einwirkung von Chloroform und Kali auf o-Phenylendiamin (B. 28, R. 392) gewonnen, wird durch  $\text{MnO}_4\text{K}$  z. Th. zu Glyoxalindicarbonsäure oxydirt. *μ-Methylbenzimidazol*, *o-Phenylacetamidin*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \text{C.CH}_3$ , Schmp. 176°. *μ-Phenylbenzimidazol*, *Phenylbenzamidin*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \text{C.C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 291°, entsteht auch durch Umlagerung von o-Amidobenzophenonoxim (S. 343), B. 24, 2386).

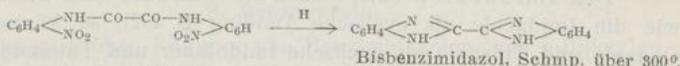
*μ-Methyltolimidazol*, *o-Tolylacetamidin*  $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \text{C.CH}_3$ , Schmp. 199°, aus m,p-Tolylendiamin mit Eisessig oder Acetaldehyd, giebt mit Jodmethyl n,*μ*-Dimethyltolimidazol, Schmp. 142°, dann dessen Jodmethylat, Schmp. 221°; Silbernitrat fällt das Silbersalz  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{Ag})$ ; durch Einwirkung von Chlorkalk wird der Imidwasserstoff durch Chlor ersetzt, das sehr leicht seinen Platz mit einem Benzolwasserstoffatom wechselt:  $\text{C}_7\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NCl} \end{array} \text{C.CH}_3 \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_5\text{Cl} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \text{C.CH}_3$ ; man kann diesen Prozess der Chlorirung fortsetzen, bis alle H-Atome des Benzolkerns durch Chlor ersetzt wird und erhält schliesslich n-Chlor-*μ*-methyltrichlortolidimidazol  $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{Cl}_5 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NCl} \end{array} \text{C.CH}_3$ .

n-Acetyl-*μ*-methylimidazol  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2.\text{COCH}_3)$  bildet sich aus dem Silbersalz mit Acetylchlorid, das n-Benzoylderivat, Schmp. 92°.

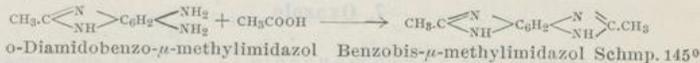
aus der Base mit Benzoylchlorid, Benzoylchlorid und Natronlauge giebt Dibenzoyltolylendiamin. Mit Benzaldehyd kondensirt sich das  $\mu$ -Methyltolimidazol zu Cinnamyltolimidazol  $C_7H_6 \langle \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C \cdot CH \cdot CHC_6H_5$ , mit Phtalsäureanhydrid zu einem *Phtalon* (vgl. Chinophtalon), welches durch Oxydation mit  $MnO_4K$  in *Tolimidazol- $\mu$ -carbonsäure*  $C_8H_7N_2 \cdot COOH$  übergeht.

Ueber *polymere* Benzimidazole vgl. B. 25, 2712.

Bisbenzimidazole gewinnt man durch Reduction von o-Nitrooxaniliden (A. 209, 257):

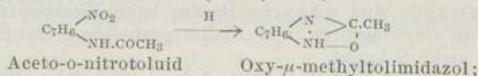


Benzobisimidazole bilden sich aus o-Diamidobenzimidazolen mit Carbonsäuren (B. 22, 1652):



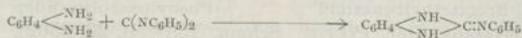
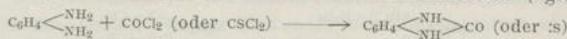
Hydrirte Benzimidazole, Benzimidazoline sind nicht mit Sicherheit bekannt; man fasst als solche die aus monalkylirten o-Diaminen und Aldehyden gewonnenen primären Einwirkungsproducte auf, welche leicht unter H-Abgabe in Benzimidazole übergehen (B. 25, 2827); ähnlich verhalten sich Condensationsproducte des Acetessigesters mit o-Tolylendiamin (B. 25, 606), Aus Dibenzolsulfon-o-phenylendiamin mit Methylenjodid entsteht ferner ein *Dibenzolsulfonmethylen-o-phenylendiamin*  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N(SO_2C_6H_5) \\ N(SO_2C_6H_5) \end{smallmatrix} \rangle CH_2$  Schmp. 148°, das man als Derivat des einfachsten Benzimidazolins auffassen kann; es wird jedoch beim Versuch der Abspaltung der Benzolsulfongruppen durch Salzsäure verharzt (B. 28, R. 756).

Als Derivate von Hydrobenzimidazolen kann man die Substanzen auffassen, welche bei gemässiger Reduction mit Schwefelammonium aus acidylirten o-Nitranilinen entstehen (B. 22, 1396):



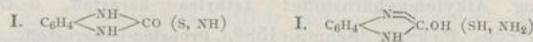
es sind sehr beständige Körper, die durch Zinkstaubdestillation Benzimidazole liefern.

Keto-, Thio- und Imidobenzimidazoline sind die cyclischen Phenylharnstoffe, -thioharnstoffe und -guanidine, welche aus o-Diaminen mit  $COCl_2$  und  $CSCl_2$  oder  $CS_2$ , mit Harnstoff und Thioharnstoff oder Rhodan ammonium, mit Phenylsenföl und Carbodiimid entstehen (vgl. S. 82):



Carbodiimid      Phenylphenylguanidin.

In mancher Beziehung verhalten sich diese Körper wie Oxy-, Sulfhydro- und Amidoderivate von Benzimidazolen, und lassen daher die Wahl zwischen beiden Formeln:



Harnstoff- (Lactam-)formel      Imidazol- (Lactin-)formel

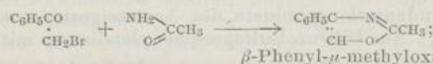
*o*-Phenylharnstoff, *Benzimidazon*  $C_6H_4(N_2H_2CO)$ , Schmp. 308<sup>0</sup>, entsteht auch aus *o*-Amidophenylurethan (B. 12, 1296; 23, 1047). *o*-Tolylharnstoff,  $C_7H_6(N_2H_2)CO$ , Schmp. 290<sup>0</sup>, entsteht auch aus *μ*-*Aethoxytolimidazol*  $C_7H_6(N_2H):COC_2H_5$ , Schmp. 163<sup>0</sup>, dem Einwirkungsproduct von Imidokohlensäureester auf *o*-Tolylendiamin, durch Verseifen.

*o*-Phenylsulfharnstoff, *Thiobenzimidazolin*  $C_6H_4(N_2H_2CS)$ , Schmp. 298<sup>0</sup> u. Z., aus Phenylendiaminrhodanit (A. 221, 9; 228, 244). *o*-Phenylphenylguanidin, *μ*-*Anilidobenzimidazolin*  $C_6H_4(CN_2H_2.C_6H_5)$ , Schmp. 188<sup>0</sup>, aus Carbodiphenylimid und *o*-Phenylendiamin (B. 23, 2498).

Den Imidazolen entsprechen die Oxazole und Thiazole; wie die Imidazole als cyclische Amidine (S. 492), so können die Oxazole und Thiazole als cyclische Imidoäther und Thioimidoäther aufgefasst werden (I, 265).

### 7. Oxazole.

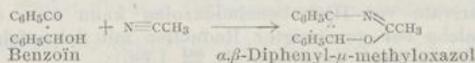
Die Oxazole der Furo[b]monazole ( $\begin{matrix} \mu \\ \text{N}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}-\text{CH} \\ | \\ \beta \quad \alpha \\ \text{O} \end{matrix}$ ) sind isomer mit den Isoxazolen (Furo[a]monazolen S. 490). Oxazole entstehen 1) durch Condensation von  $\alpha$ -Halogenketonen mit Carbonsäureamiden (B. 20, 2576; 21, 2195):



*β*-Phenyl-*μ*-methyloxazol

man kann annehmen, dass dabei das Keton und das Amid in Hydroxylform reagieren.

2) Aus Benzoin (S. 371) und Säurenitrilen mit conc.  $SO_4H_2$  (B. 26, R. 496):

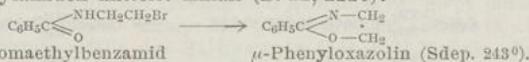


*α,β*-Diphenyl-*μ*-methyloxazol

Die Oxazole sind schwache Basen; beim Eindampfen mit Salzsäure werden sie in Carbonsäuren und Amine gespalten. Der Stammkörper der Gruppe ist nicht bekannt.

*β*-Phenyloxazol  $C_8H_7(C_6H_5)NO$ , Schmp. 46<sup>0</sup>, Sdep. 222<sup>0</sup>, entsteht aus Formamid und Bromacetophenon; *β*-Phenyl- und *α,β*-Diphenyl-*μ*-methyloxazol, Schmp. 45<sup>0</sup>, Sdep. 242<sup>0</sup> und Schmp. 44<sup>0</sup>, Sdep. 192—195<sup>0</sup> (15 mm), s. o. *α*-Methyl-*μ*-phenyloxazol, Sdep. 240<sup>0</sup>, aus Benzamid und Chloraceton, geht durch alkohol.  $NH_3$  in *Phenylmethylglyoxalin* über.

Dihydrooxazole, Oxazoline entstehen durch Condensation von  $\beta$ -Halogenalkylamiden mittelst Alkali (B. 22, 2220):



*β*-Bromäthylbenzamid

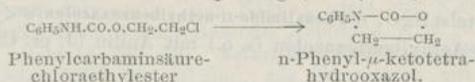
*μ*-Phenyloxazolin (Sdep. 243<sup>0</sup>).

*μ*-Methyloxazolin, Oel, *Pikrat*, Schmp. 159<sup>0</sup> (B. 23, 2502). *β*-Methyl-*μ*-phenyloxazolin, Sdep. 244<sup>0</sup>, entsteht aus *β*-Brompropylbenzamid, ferner aus Allylbenzamid  $C_6H_5CO.NH.CH_2.CH:CH_2$  mit conc.  $SO_4H_2$  (B. 26, 2840) (vgl. Glyoxalidine S. 494).

Amidooxazoline oder Imidotetrahydrooxazole sind die sog. Alkylen-*ψ*-harnstoffe: Äthylen-*ψ*-harnstoff, *μ*-*Amidooxazolin*  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{N} \\ // \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{matrix} \text{CCH}_3$ , *Pikrat*, Schmp. 158<sup>0</sup>, Propylen-*ψ*-harnstoff, *μ*-*Amido*

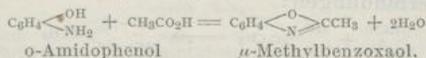
*α*-methylloxazolin, Pikrat, Schmp. 186<sup>0</sup>, entstehen aus *β*-Bromäthyl- und -propylamin mit Kaliumcyanat. *α,β*-Diphenyl-*μ*-amidoxazolin, Schmp. 154<sup>0</sup>, aus Diphenylxoethylamin (S. 371) mit Kaliumcyanat (B. 28, 1899).

Derivate eines Ketotetrahydroxazols entstehen aus Carbamin-*β*-halogenalkylestern durch HCl-Abspaltung (B. 25, R. 9):



### S. Benzoxazole.

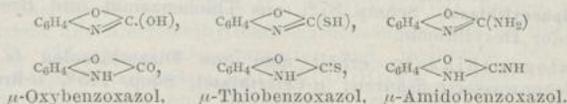
Aehnlich der Bildung von Benzimidazolen aus o-Phenylendiaminen entstehen Benzoxazole aus o-Amidophenolen durch Erhitzen mit Carbonsäuren (S. 141):



Die Benzoxazole, auch Alkenylamidophenole genannt, sind schwache Basen; durch Erwärmen mit Säuren werden sie in ihre Componenten zerlegt. Einige Benzoxazolderivate sind substantive Baumwollfarbstoffe (B. 28, 1127).

**Benzoxazol, Methenylamidophenol**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{CH}$ , Schmp. 31<sup>0</sup>, Sdep. 183<sup>0</sup>; ***μ*-Methylbenzoxazol, Aethenylamidophenol** Sdep. 201<sup>0</sup>. ***μ*-Phenylbenzoxazol**, Schmp. 103<sup>0</sup>, Sdep. 314—317<sup>0</sup> wird auch durch Reduction von Benzoyl-o-nitrophenol erhalten (B. 9, 1526; A. 210, 384). ***μ*-Amidophenyltoluoxazol**  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , Schmp. 188<sup>0</sup> entsteht durch Reduction von p-Nitrobenzoyl-m-nitro-p-kresol und bildet durch Combination seiner Diazoverbindung mit *β*-Naphtol u. dergl. carmoisinrothe, säurebeständige substantive Baumwollfarbstoffe.

Oxy- und Thioderivate der Benzoxazole entstehen aus o-Amidophenolen mit  $\text{COCl}_2$  oder  $\text{ClCO}_2\text{R}$  und  $\text{CS}_2$  oder  $\text{CSCl}_2$ ; Amidoderivate aus den Thio- oder Oxyverbindungen durch Erhitzen mit Aminen. Wie für die analogen Benzimidazolverbindungen (S. 497) kommen für diese Körper je 2 Formeln in Betracht:



Von den beiden Formen des *μ*-Oxybenzoxazols leiten sich isomere Alkylverbindungen ab, die man als *Laktim*- und *Laktamäther* oder O- und N-Alkylderivate unterscheiden kann; ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei den Amidobenzoxazolen.

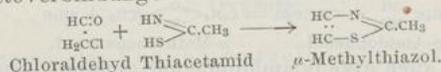
***μ*-Oxybenzoxazol, Carbonylamidophenol**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2$ , Schmp. 137<sup>0</sup>, ist löslich in Alkalien, mit Jodaethyl giebt es ein n-Aethylderivat **n-Aethylbenzoxazol**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{CO}$ , Schmp. 29<sup>0</sup>, ***μ*-Aethoxybenzoxazol**  $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{COC}_2\text{H}_5$  entsteht aus Imidokohlensäureäther mit o-Amidophenol (B. 19, 2655); ***μ*-Thiobenzoxazol**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NSO}$ , Schmp. 193—196<sup>0</sup>, löslich in Alkalien und

Ammoniak, entsteht aus HCl-Amidophenol mit Kaliumxanthogenat, ferner aus o-Oxyazobenzol mit CS<sub>2</sub> neben  $\mu$ -Anilidobenzoxazol C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O.(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), Schmp. 137°, das sich auch aus dem Thiobenzoxazol durch Erhitzen mit Anilin bildet.  $\mu$ -Amidobenzoxazol C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O, Schmp. 130°, isomer mit o-Phenylenharnstoff (S. 498) entsteht aus o-Oxyphenylsulfoharnstoff durch H<sub>2</sub>S-Abspaltung mittelst HgO.  $\mu$ -Phenylimido-n-äthylbenzoxazolenc<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>o</sup><sub>N</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>o</sup>:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> entsteht aus n-Äthylbenzoxazol (s. o.) mit Anilin (J. pr. Ch. 42, 450).

### 9. Thiazole.

Wie die Oxazole aus Carbonsäureamiden, so entstehen die

Thiazole oder *Thio*-[b]-monazole  $\begin{matrix} (\mu) \\ \text{N}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \\ (\beta) \quad (\alpha) \end{matrix} \text{S}$  aus den Thioamiden mit  $\alpha$ -Halogenketoverbindungen:



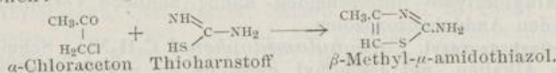
Ferner entstehen Thiazol und seine Homologen aus  $\mu$ -Amidothiazolen (s. u.) durch salpetrige Säure und Alkohol, wie aus den Anilinen die Benzolkohlenwasserstoffe (S. 35).

Verhalten: Wie das Thiophen vom Benzol kann man das Thiazol vom Pyridin (s. d.) ableiten, indem man ein CH=CH Gruppe durch S ersetzt denkt (S. 434). Die Thiazole zeigen dementsprechend eine ähnliche Uebereinstimmung in ihren physikalischen und z. Th. auch in ihren chemischen Eigenschaften mit den Pyridinen wie die Thiophene mit den Benzolen. Die Thiazole sind tertiäre Basen und bilden mit Jodalkyl Additionsprodukte. Gegen Oxydationsmittel sind sie im allgemeinen beständig; durch Chlorsäure werden sie jedoch verbrannt.

**Thiazol** C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NS, Sdep. 117°, Geruch wie Pyridin, entsteht aus  $\mu$ -Amidothiazol mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Alkohol; C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NS.HCl.AuCl<sub>3</sub>, Schmp. 248—250° u. Z.; C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NS.HgCl<sub>2</sub>, Schmp. 202—204°.  $\alpha$ -Methylthiazol C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)NS, Sdep. 232°, aus der Amidoverbindung sowie aus Methyloxythiazol durch Zinkstaubdestillation (A. 250, 279); das isomere  $\mu$ -Methylthiazol, Sdep. 128°, Geruch wie Picolin (s. d.), entsteht aus Monochloracetone und Thiacetamid. Trimethylthiazol C<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NS, Sdep. 167°,  $\alpha$ -Phenylthiazol, Schmp. 52°, Sdep. 273°. Triphenylthiazol, Schmp. 87°, aus Thiobenzamid und Bromdesoxybenzoïn oder Desylbromid.

Halogenthiazole erhält man aus Diazothiazolen (s. d.) mit conc. Halogenwasserstoffsäuren:  $\mu$ -Chlorthiazol, Sdep. 145°,  $\mu$ -Bromthiazol, Sdep. 171°.

$\mu$ -Amidothiazole entstehen aus  $\alpha$ -Halogenketoverbindungen mit Thioharnstoffen:



Mit sym. Dialkylthioharnstoffen bilden sich Substanzen, die vom *Imidothiazolin* abzuleiten sind; über isomere Monakylamidothiazole s. A. 265, 110.

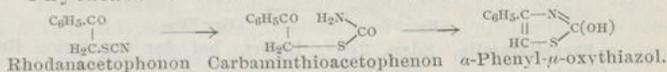
Die Amidothiazole sind den Anilinen ähnlich; sie können in Diazo-

verbindungen und über diese in Halogenthiazole, Thiazole, Thiazolazofarbstoffe u. s. f. übergeführt werden.

$\mu$ -Amidothiazol  $C_3H_2(NH_2)NS$ , Schmp.  $90^{\circ}$ , wird aus Dichloräther und Thioharnstoff dargestellt; sein Nitrat giebt mit  $N_2O_3$  Diazothiazolhydrat  $C_3H_2(.N:NOH)NS$ , das mit Resorlin, Naphtol u. s. w. gelbe bis braune Azofarbstoffe bildet (A. 249, 40). Methyl- $\mu$ -amidothiazol  $C_3H(CH_3)(NH_2)NS$ , Schmp.  $42^{\circ}$ , Sdep.  $136^{\circ}$  (30–40 mm), aus Chloraceton mit Thioharnstoff oder Rhodanammonium (B. 20, 3127); Phenyl- $\mu$ -amidothiazol  $C_3H(C_6H_5)(NH_2)NS$  aus  $\omega$ -Chloracetophenon (S. 243), giebt Phenylidiazothiazolhydrat

(A. 261, 14).  $\beta$ ,n-Dimethyl- $\mu$ -methylimidothiazolin  $\begin{matrix} HC-S \\ || \\ CH_3C-N-CH_3 \end{matrix}$ , Schmp.  $96^{\circ}$ , entsteht aus Chloraceton und sym. Dimethylthioharnstoff.

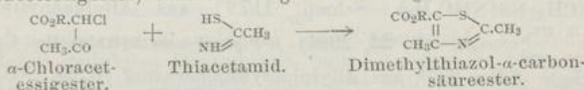
Oxythiazole bilden sich aus  $\alpha$ -Rhodanketonen mit Alkali:



$\beta$ -Methyl- $\mu$ -oxythiazol  $C_3H(CH_3)(OH)NS$ , Schmp.  $106^{\circ}$ , entsteht aus seiner Carbonsäure (s. u.) durch  $CO_2$ -Abspaltung, ferner aus Rhodanaceton mit Alkalien (A. 259, 297; B. 25, 3652)  $\alpha$ -Phenyl- $\mu$ -oxythiazol, Schmp.  $204^{\circ}$  (A. 249, 16) (s. o.).

Mercaptothiazole entstehen durch Erhitzen von  $\alpha$ -Chorketonen mit dithiocarbaminsaurem Ammoniak:  $\beta$ -Methyl- $\mu$ -mercaptothiazol  $\begin{matrix} CH-S \\ | \\ CH_3C-N \\ | \\ C.SH \end{matrix}$  Schmp.  $90^{\circ}$ ,  $\beta$ -Phenylmercaptothiazol Schmp.  $168^{\circ}$  (B. 26, 604).

Thiazolcarbonsäuren: ihre Ester entstehen durch Condensation von Chloracetessigester, Chloroxalessigester u. dergl. mit Thioamiden:



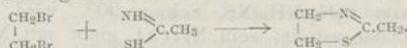
Ebenso bilden sich die Amido-, Oxy- und Mercaptothiazolcarbonsäuren nach ähnlichen Reaktionen wie die Amido-, Oxy-, Mercaptothiazole, wenn man statt der Ketonderivate die entsprechenden Ketonecarbon-säuren in die Reaktionen einführt.

$\beta$ -Methylthiazol- $\alpha$ -carbonsäure  $C_3(CH_3)HNS(COOH)$ , Schmp.  $257^{\circ}$ ; ihr Ester entsteht aus Amidomethylthiazolcarbonsäureester (s. u.) durch Ueberführung in Chlorthiazolcarbonsäureester und Reduktion des letzteren.  $\mu$ -Methyl- $\alpha$ , $\beta$ -thiazoldicarbonsäure  $C_3(CH_3)(COOH)_2NS$ , Schmp.  $169^{\circ}$  u. Z. aus Chloroxalessigester und Thiacetamid.  $\mu$ -Methyl- $\beta$ -thiazylessigester  $C_3H(CH_3)(CH_2.CO_2R)NS$ , Sdep.  $239^{\circ}$ , entsteht aus  $\gamma$ -Bromacetessigester und Thiacetamid.

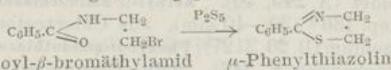
$\mu$ -Amidothiazol- $\beta$ -carbonsäure, Sulfuiväure  $\begin{matrix} HC-S \\ | \\ COOH.C-N \\ | \\ C.NH_2 \end{matrix}$  (+ 2H O), Zsp.  $245^{\circ}$  entsteht aus Dibrombrenztraubensäure; ihr Ester, Schmp.  $173^{\circ}$ , aus Monobrombrenztraubensäureester mit Thioharnstoff (A. 261, 25).

$\mu$ -Amido-methylthiazol- $\beta$ -carbonsäureester, Schmp.  $175^{\circ}$ , aus  $\alpha$ -Chloracetessigester und Thioharnstoff, Diazhydrat, Schmp.  $100^{\circ}$  u. Z.  $\mu$ -Oxy- $\beta$ -methylthiazolcarbonsäureester  $C_3(OH)(CH_3)SN.COOC_2H_5$ , Schmp.  $128^{\circ}$ , entsteht aus  $\alpha$ -Rhodanacetessigester (A. 250, 284; 259, 298)  $\mu$ -Mercapto- $\beta$ -methylthiazolcarbonsäureester  $C_3(SH)(CH_3)SN.COOC_2H_5$ , Schmp.  $141^{\circ}$ , aus  $\alpha$ -Chloracetessigester und dithiocarbaminsaurem Ammoniak (B. 26, R. 604).

Dihydrothiazole oder Thiazoline entstehen synthetisch aus  
1) Alkylenhalogeniden und Thioamiden (B. 24, 783):



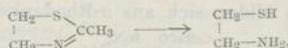
2) Durch Einwirkung von  $\text{P}_2\text{S}_5$  auf Acetyl- $\beta$ -bromalkylamide:



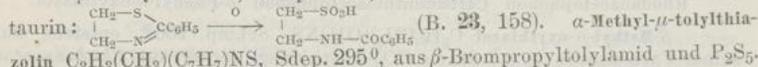
Benzoyl- $\beta$ -bromäthylamid     $\mu$ -Phenylthiazolin

(B. 26, 1328).

Die Thiazoline werden viel leichter aufgespalten als die Thiazole.  $\mu$ -Methylthiazolin, Sdep. 145°, giebt beim Eindampfen mit Salzsäure  $\beta$ -Amidoäthylmercaptan:



$\mu$ -Phenylthiazolin, Sdep. 276°, liefert, bei der Oxydation Benzoylthaurin:



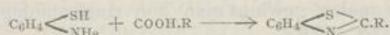
$\alpha$ -Methyl- $\mu$ -tolylthiazolin  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{NS}$ , Sdep. 295°, aus  $\beta$ -Brompropyltolylamid und  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Thiazolin- $\mu$ -mercaptan  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{S} \quad \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$ , Schmp. 107°, entsteht aus Bromäthylamin und  $\text{CS}_2$  (B. 22, 1152), sowie durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Vinylamin  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{NH}_2$  (B. 28, 2932).

Amidothiazoline sind die bereits früher besprochenen Alkylderivate des Pseudosulfharnstoff (I, 460), welche grösstentheils durch Umlagerung von Allylthioharnstoffen (*Thiosinaminen* I, 399) gewonnen werden:  $\mu$ -Anilido- $\alpha$ -methylthiazolin, *n*-Phenylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)$ , Schmp. 117°, aus Allylphenylthioharnstoff:  $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{N} \\ \diagup \\ \text{HS} \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$  (B. 22, 2991)  $\mu$ -Piperyl- $\alpha$ -methylthiazolin  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NS}(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ , Sdep. 277° aus Allylpiperylthioharnstoff (B. 24, 265).  $\mu$ -Methylamido- $\alpha, \beta$ -diphenylthiazolin  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NS}(\text{NHCH}_3)$ , Schmp. 155°, entsteht aus Diphenyloxaethylamin (S. 371) mit Methylsenföl (B. 28, 1900).

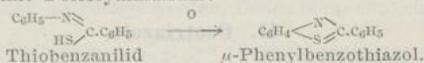
Derivate des Tetrahydrothiazols sind  $\beta, \mu$ -Diketotetrahydrothiazol oder Senfölessigsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CO}-\text{NH} \quad \text{C} \cdot \text{CO} \end{array}$ , Schmp. 112°, welche aus Rhodanessigsäure oder Rhodanacetamid beim Eindampfen mit Säuren entsteht (B. 26, R. 324; I, 415),  $\beta, \mu$ -Ketoimidotetrahydrothiazol  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \quad \text{C} \cdot \text{NH} \end{array}$ , Schmp. 71°, aus Rhodanacetamid und concentr.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und  $\beta, \mu$ -Diketotetrahydrothiazololessigsäure, Schmp. 169°, welche sich aus  $\beta, \mu$ -Imidoketotetrahydrothiazololessigsäure  $\begin{array}{c} \text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ | \quad \diagdown \\ \text{OC}-\text{NH} \quad \text{C} \cdot \text{NH} \end{array}$ , Schmp. 216° u. Z., bildet, dem Condensationsprodukt von Chlorbernsteinsäure mit Thioharnstoff (B. 27, R. 742).

## 10. Benzothiazole.

Benzothiazole, die Analoga der Benzimidazole und Benzoxazole (*Anhydrobasen*) werden 1) aus *o*-Amidothiophenolen (S. 145) und Carbonsäuren (deren Chloriden oder Anhydriden) durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung gewonnen (A. W. Hofmann, B. 13, 1224):



2) Aus Säureaniliden durch Erhitzen mit Schwefel oder Thioaniliden durch Oxydation mit Ferricyankalium:



Thiobenzanilid  $\mu$ -Phenylbenzothiazol.

Auch aus Benzylamin bildet sich beim Erhitzen mit Schwefel Phenylbenzothiazol, indem zunächst unter  $H_2S$ -Entwicklung Thiobenzanilid entsteht, das in obigem Sinne weiter reagiert (A. 259, 300).

Die Benzothiazole sind schwach basische Körper von *chinolinartigem* Geruch. Durch Schmelzen mit Kali werden sie in Amidothiophenole und Carbonsäuren zerlegt. — Verschiedene Benzothiazolderivate sind wichtig als *substantive Baumwollfarbstoffe*.

**Benzothiazol**, *Methenylamidothiophenol*  $C_6H_4(NSCH)$ , Sdep. 234°, aus o-Amidothiophenol und Ameisensäure oder Formanilid und Schwefel.

Isomer mit Benzothiazol ist das **Benzisothiazol**  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{N} \end{array} > S$ , Sdep. 242°, das durch Reduktion des o-Nitrobenzylesters der Carbaminthiolsäure (S. 170) entsteht (B. 28, 1028).  $\mu$ -Methylbenzothiazol  $C_6H_4(NSC_6H_3)$ , Sdep. 238°,  $\mu$ -Phenylbenzothiazol, Schmp. 114°.  $\mu$ ,p-Amidophenyl-toluthiazol, **Dehydrothiitoluidin**  $CH_3.C_6H_3 \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{N} \end{array} > C_6H_4.NH_2$ , Schmp. 191°, entsteht aus Thiitoluidin (S. 146) beim Erhitzen mit Schwefel; sein *Trimethylammoniumchlorid*-derivat ist der Farbstoff **Thioflavin**; durch weiteres Erhitzen mit Thiitoluidin und Schwefel entsteht aus Dehydrothiitoluidin der Körper:  $CH_3.C_6H_3 \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{N} \end{array} > C_6H_3 \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{N} \end{array} > C_6H_4.NH_2$ , die Base des Farbstoffs **Primulin**.

Eine Reihe von Benzothiazolderivaten sind aus dem sog. **Chlorphenylsenföl** oder  $\mu$ -Chlorbenzothiazol  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{N} \end{array} > CCl$ , Schmp. 24°, Sdep. 248°, erhalten worden, das aus Phenylsenföl mit  $PCl_5$  entsteht. Chlorphenylsenföl liefert durch Reduktion Benzothiazol, mit Alkohol  $\mu$ -Oxybenzothiazol, mit  $NaOC_2H_5$   $\mu$ -Aethoxybenzothiazol, mit  $NaSH$  Sulphydro-, mit  $NH_3$  Amido-, mit  $NH_2.C_6H_5$  Anilidobenzothiazol. —  $\mu$ -Oxybenzothiazol  $C_6H_4(NSCOH)$ , Schmp. 136°, entsteht auch aus Chlorkohlensäureester mit Amidothiophenol.  $\mu$ -Aethoxybenzothiazol, *Aethoxyseföl*  $C_6H_4(NSCO_2H_5)$ , Schmp. 25°, Sdep. über 360°, entsteht auch aus Phenylthiourethan (S. 72) durch Oxydation mit Ferricyankalium.  $\mu$ -Sulphydrobenzothiazol  $C_6H_4(NSC.SH)$ , Schmp. 179°, wird auch aus Amidothiophenol mit  $CS_2$ , ferner aus Azobenzol mit  $CS_2$ , aus Phenylsenföl mit S u. a. m. gewonnen (B. 24, 1403).  $\mu$ -Amidobenzothiazol  $C_6H_4(NSC.NH_2)$ , Schmp. 129° (B. 13, 11),  $\mu$ -Anilidobenzothiazol  $C_6H_4(NSC.NHC_6H_5)$ , Schmp. 159°, entsteht auch aus Azobenzol und Phenylsenföl (B. 24, 1410).

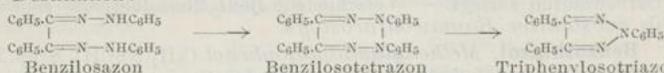
Dem Thiazol entspricht der hypothetische Kern des **Selenazol**  $\begin{array}{c} \text{N} = \text{CH} \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} > Se$ , von welchen einige Derivate auf ganz ähnlichem Wege wie die analogen Thiazolderivate dargestellt worden sind.  $\mu$ -Methylselenazol  $\begin{array}{c} \text{N} = \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} > Se$ , Sdep. 161°, wird aus Di-acetamidoäthyldiselenid  $(CH_3.CO.NH.CH_2.CH_2.Se)_2$  durch Behandeln mit  $PCl_5$  gewonnen und ist ein pyridin-ähnlich riechendes Oel (B. 25, 3048).  $\mu$ -Imidotetrahydroselenazol *Aethylen-selenharnstoff*  $\begin{array}{c} \text{NH} - \text{C} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} > Se$ , Oel, aus Bromäthylamin und Selenicyankalium

(B. 23, 1003); ganz analog gewinnt man den ringhomologen Trimethylen- $\psi$ -selenharnstoff  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}-\text{C:NH} \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S} \end{array}$  (vgl. *Metathiazine*).

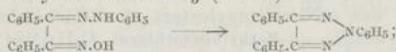
### 11. Osotriazole.

Derivate des Osotriazols, *Osotriazone* (I, 322), *Pyrrro*[a,<sub>1</sub>]diazole  $\begin{array}{l} \text{CH=N} \\ \diagdown \\ \text{NH} \\ \diagup \\ \text{CH=N} \end{array}$  entstehen:

1) Aus den Osazonen von o-Diketoverbindungen oder den Oxydationsprodukten der Osazone, den Osotetrazenen, durch Kochen mit Säuren oder Destillation:



2) Aus den Hydrazoximen von o-Diketoverbindungen durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung mit Acetanhydrid oder  $\text{PCl}_5$  (S. 110):



auch Methylphenylhydrazone von  $\alpha$ -Ketoximen gehen Osotriazole unter Abspaltung von Methylalkohol (Pechmann A. 262, 265).

Verhalten: Osotriazole sind meist alkaloidartig riechende unzersetzt destillierende, schwach basische Flüssigkeiten; der Imidwasserstoff ist durch Metalle ersetzbar. Aus den n-Phenyltriazolen kann die Phenylgruppe nach Amidirung durch Oxydation abgespalten werden; c-Alkylosotriazole werden durch  $\text{MnO}_4\text{K}$  zu Osotriazolecarbonsäuren oxydiert; überhaupt ist der Osotriazolring gegen die meisten Reagentien beständig.

**Osotriazol**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ , Schmp.  $22^\circ$ , Sdep.  $204^\circ$ , entsteht aus seiner Carbonsäure (s. u.); Silbernitrat fällt aus der wässrigen Lösung Osotriazolsilber  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{Ag}$ , Benzoylchlorid gibt n-Benzoylosotriazol, Schmp.  $100^\circ$ . n-Phenylsotriazol  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{.C}_6\text{H}_5$ , Sdep.  $224^\circ$ , aus seiner Carbonsäure, oder Glyoxalosotetrazon; n-Phenylmethylsotriazol  $\text{C}_2\text{H}(\text{CH}_3)\text{N}_3\text{.C}_6\text{H}_5$ , Sdep.  $150^\circ$  (60 mm), aus Methylglyoxal; n-Phenyl-dimethylsotriazol  $\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{.C}_6\text{H}_5$ , Sdep.  $192^\circ$  (60 mm), aus Dimethylglyoxal (I, 322, II, 110); Triphenylosotriazol  $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3$ , Schmp.  $122^\circ$ , aus Benzil (B. 21, 2806).

n-Phenyl-c-amido-c-methylsotriazol  $\text{C}_2(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $83^\circ$ , entsteht aus Acetylamidrazonphenylhydrazon  $\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{C=N.NHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3\text{C=N.NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$  (B. 26, 2783;

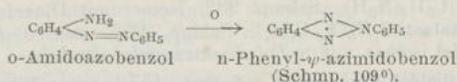
28, 1283); es liefert eine Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser n-Phenylmethylsotriazol  $\text{C}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $141^\circ$ , mit Cyankalium-Cyankupfer n-Phenylmethylcyantriazol giebt.

n-Phenyltriazolaldehyd  $\text{C}_2\text{H}(\text{CHO})\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $70^\circ$ , wird aus seinem Oxim, Schmp.  $115^\circ$ , erhalten, welches aus Diisonitrosoacetophenylhydrazon  $\begin{array}{c} \text{HO:N.CH}_3\text{C=N.NHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH=NOH} \end{array}$  (I, 467) entsteht; durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung bildet das Aldoxim: n-Phenyleyantriazol  $\text{C}(\text{CN})\text{HN}_3\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $94^\circ$ .

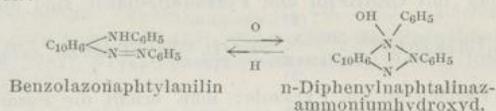
Osotriazolecarbonsäure  $\text{C}_2(\text{COOH})\text{HN}_3\text{H}$ , Schmp.  $211^\circ$ , entsteht durch Oxydation von n-Amidophenylsotriazolecarbonsäure mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ . Letztere Säure wird durch amidieren von n-Phenylsotriazolecarbonsäure  $\text{C}_2(\text{COOH})\text{HN}_3\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $192^\circ$ , dem Oxydationsprodukt von n-Phenylmethyltriazol, erhalten. Die Phenylsotriazolecarbonsäure wird durch Reduktion mit Natriumamalgam in Blausäure und Phenylhydrazidoessigsäure zerlegt.

n-Phenylsotriazoldicarbonsäure  $C_2(COOH)_2N_3C_6H_5$ , Schmp. 236°, aus Phenyl-dimethyltriazol, giebt leicht ein Anhydrid, Schmp. 184°.

Als Benzoderivate von Sotriazolen können die sog. **Pseudoazimide**:  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix} \rangle NR$  aufgefasst werden, denen man ähnliche Constitution zuschreibt wie den Indazolen  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH \\ N \end{smallmatrix} \rangle NH$  (S. 488); man kann sie daher auch als *Indodiazole* bezeichnen; Pseudoazimide entstehen aus o-Amidoazoverbindungen durch Oxydation (vgl. *Induline*) (B. 25, 901 u. a. O., vgl. auch B. 27, 2374):



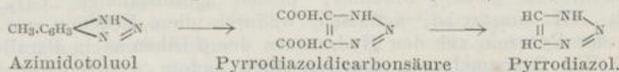
Die Condensation kann auch mittelst Thionylchlorid (B. 28, 2201) bewirkt werden. Ist die Amidogruppe substituiert, so entstehen durch die Oxydation Ammoniumhydroxydverbindungen (B. 20, 1174; 28, 328); bisher sind derartige Verbindungen nur aus Basen der Naphtalinreihe gewonnen worden; durch Reduktionsmittel kann diese Reaktion leicht rückläufig gemacht werden:



Aus o-Anilidonaphtalinazobenzoësäure entsteht die Carbonsäure der obigen Verbindung, welche leicht ein betaäartiges Anhydrid:  $C_6H_5 \langle \begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix} \rangle O \text{---} C_6H_4 \text{---} CO$  giebt (B. 28, 333).

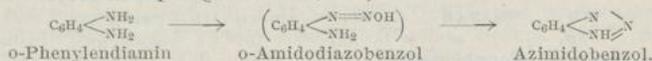
## 12. Pyrro[a,b]diazole: $\begin{smallmatrix} CH=CH \\ N=N \end{smallmatrix} \rangle NH$ .

Isomer mit den Pseudoazimiden sind die Azimide oder Benzopyrro[a,b]diazole; durch Oxydation von Azimidotoluol entsteht Pyrro[a,b]diazoldicarbonsäure, welche durch  $CO_2$ -Abspaltung das Azol giebt, dessen Constitution durch diese Bildungsweise bewiesen wird (B. 26, 2736):

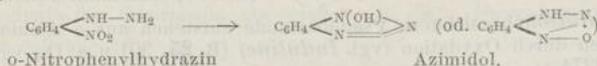


**Pyrro[a,b]diazol**, Sdep. 209°, *Benzoylderivat*, Schmp. 111°. **Pyrro[a,b]diazoldicarbonsäure**, Schmp. 200° u. Z. — n-Phenylpyrro[a,b]diazoldicarbonsäure  $C_2(COOH)_2N_3C_6H_5$ , Schmp. 150°, ist wahrscheinlich die Säure, deren Ester, Schmp. 127°, aus Acetylendicarbonsäureester mit Diazobenzolimid entsteht (B. 26, R. 585):  $C_6H_5.N \langle \begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix} \rangle + \begin{array}{c} C.CO_2R \\ || \\ C.CO_2R \end{array} \longrightarrow C_6H_5.N \langle \begin{smallmatrix} N=N \\ N \end{smallmatrix} \rangle$ , in ähnlicher Reaktion wie sich Pyrazoldicarbonsäureester aus Diazoessig- mit Acetylendicarbonsäureester bildet (S. 481).

Benzopyrro[a,b]diazole oder **Azimidobenzole** entstehen aus o-Diaminen mit salpetriger Säure (S. 82):



Die Azoimidobenzole zeigen nicht mehr die Unbeständigkeit der Diazo- oder Diazoamidoderivate, sondern lassen sich unzerstört destillieren; der Imidwasserstoff kann durch Alkyle ersetzt werden, die tertiären Basen geben mit Jodalkyl Ammoniumbasen. — n-Oxyderivate der Azimidobenzole, Azimidole, entstehen aus o-Nitrophenylhydrazinen mit Alkali (B. 27, 3381):



o-Nitrophenylhydrazin

Azimidol.

Azimidobenzol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_3\text{H})$ , Schmp. 98°, isomer mit Diazobenzolimid (S. 96). n-Tolylazimidotoluol  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{N}_3\text{C}_7\text{H}_7)$ , Schmp. 95°, aus o-Amidoditolyamin (B. 25, 1023) ist isomer mit n-Tolyl- $\psi$ -azimidotoluol (s. o.), Schmp. 126°.

Benzoazimidol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_3\text{OH})$ , Schmp. 157°, aus o-Nitrophenylhydrazin mit Alkali (s. o.), ist eine ziemlich starke Säure, mit Jodaethyl giebt es das Jodaethylat des n-Aethylazimidobenzols.

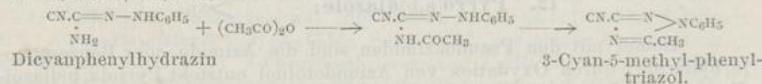
### 13. Triazole.

Isomer mit Osotriazol und Pyrro-[ab]-diazol sind die Triazole oder

Pyrro-[ab<sub>1</sub>]-diazole  $\begin{array}{c} (3) \text{CH}=\text{N} \\ (4) \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{NH} (1)$ . Die Triazole erinnern in ihrem

Verhalten vielfach an die Pyrazole; man erhält die Formel des Triazols auch, wenn man sich im Pyrazol (S. 477) die mittelständige Methingruppe durch N ersetzt denkt.

Bildungsweisen der Triazole: 1) Aus Dicyanphenylhydrazin oder Cyanamidrazon (B. 26, 2385) entstehen Cyantriazole durch Einwirkung von Fettsäureanhydriden (Aldehyde und Ketone reagieren ähnlich) (Bladin, B. 18, 1544; 25, 188):



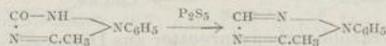
Dicyanphenylhydrazin

3-Cyan-5-methyl-phenyl-triazol.

Das als Zwischenproduct auftretende Acetylamidrazon kann man als Monohydraton eines  $\beta$ -Diketons, dessen mittelständige  $-\text{CH}_2-$  Gruppe durch  $-\text{NH}-$  ersetzt ist, auffassen, wodurch diese Reaction mit der Bildung der Pyrazole aus den Hydrazonen der  $\beta$ -Diketone in Parallele tritt.

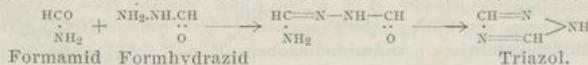
Wie Cyanamidrazon reagieren auch andere Amidrazone oder Hydrazidine (S. 116) (B. 27, 3273), wie Phenylamidrazonmethylketon (B. 26, 2782), Amidoguanidin (B. 26, 2598), Benzoylbenzenylhydrazidin (B. 27, 989) u. a. m.

2) Aus Triazolonen und Urazolen (s. d.) entstehen Triazole durch Destillation mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  (vgl. S. 478) (B. 25, 225; 27, R. 408):



Phenylmethyltriazolon Phenylmethyltriazol.

3) Sehr einfach ist die Darstellungsweise von Triazolen durch Condensation von Säurehydraziden mit Säureamiden (B. 27, R. 801):



Formamid Formhydrazid

Triazol.

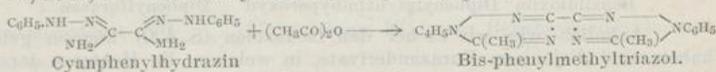
Verhalten: Triazole sind gleich den anderen Pyrroldiazolen schwach basische, fast neutrale Körper; der Imidwasserstoff ist durch Metalle ersetzbar. c-Alkyltriazole geben durch Oxydation Triazolcarbonsäure; in den n-Phenyltriazolen kann die Phenylgruppe, besonders nach Amidirung, durch Oxydation abgespalten werden (vgl. n-Phenylpyrazole, n-Phenylsotriazole S. 479, 504).

**Triazol**  $C_2H_3N_3$ , Schmp. 121°, Sdep. 260°, entsteht 1) aus Formamid mit Formylhydrazid, 2) aus Urazol durch Destillation mit  $P_2S_5$ , 3) aus seiner Carbonsäure. **3-Methyltriazol**  $C_2H_2(CH_3)N_3$ , Schmp. 94°, aus n-Phenyl-3-methyltriazol durch oxydative Abspaltung der  $C_6H_5$ -Gruppe (B. 25, 225). **n-Phenyltriazol**  $C_8H_5N_3$ , Schmp. 47°, Sdep. 266°, aus seiner Carbonsäure; **n-Phenyl-3-methyltriazol**  $C_2H(CH_3)N_3C_6H_5$ , Schmp. 87°, Sdep. 274°, aus n-Phenylmethyltriazolon mit  $P_2S_5$ ; das isomere **1,5-Phenylmethyltriazol**, Schmp. 191°, entsteht aus seiner Carbonsäure. **c-Diphenyltriazol**  $C_2(C_6H_5)_2N_3H$ , Schmp. 188°, entsteht aus Benzoylbenzenylhydrazidin (S. 197); **c-Difuryltriazol**  $C_2(C_4H_3O)_2N_3H$ , Schmp. 185°, aus Difurylhydrazidin  $C_4H_3O.C \begin{matrix} <N \\ <N \end{matrix} \begin{matrix} HN \\ NH \end{matrix} > C_4H_3O$  beim Kochen mit Eisessig (B. 28, 465).

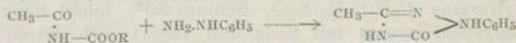
**5-Amido-3-methyltriazol**  $C_2(NH_2)(CH_3)N_3H$ , Schmp. 148°, entsteht aus Acetylamidoguanidin  $NH_2.C \begin{matrix} <NH \\ <NH \end{matrix} \begin{matrix} NH_2 \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix} >$  (B. 26, 2589), **3-Acetyl-1-phenyl-5-methyltriazol**  $C_2(COCH_3)(CH_3)N_3C_6H_5$ , Schmp. 89°, aus Phenylamidrazonmethylketon (B. 26, 2787), **3-Cyan-1-phenyl-5-methyltriazol**, Schmp. 109°, aus Dicyanphenylhydrazin (s. o.).

**Triazolcarbonsäuren**: **Triazol-3-carbonsäure**  $C_2H_2(COOH)N_3$ , Schmp. 137° u. Z., durch Oxydation aus Methyltriazol und aus n-Amidophenyltriazolcarbonsäure mit  $MnO_4K$ . **n-Phenyltriazol-3-carbonsäure**  $C_2H(COOH)N_3C_6H_5$ , Schmp. 184°, aus Phenylmethyltriazol, sowie durch Abspaltung von  $CO_2$  aus n-Phenyltriazol-3,5-dicarbonsäure  $C_2(COOH)_2N_3C_6H_5$ , welche durch Oxydation von n-Phenyl-5-methyltriazol-3-carbonsäure  $C_2(CH_3)(COOH)N_3C_6H_5$ , Schmp. 177°, dargestellt wird; letztere bildet sich durch Verseifen ihres Nitrils (s. o.), sowie aus Acetylphenylmethyltriazol (s. o.) durch gemässigte Oxydation.

**Bistriazole** werden aus Cyanphenylhydrazin (Oxydrazidin, B. 26, 2389) mit Säureanhydriden (B. 21, 3063) gewonnen:



**Hydrotriazolderivate**: Ketoderivate von Dihydrotriazolen sind die **Triazolone**; sie entstehen aus Acetyltrethan mit Phenylhydrazinen (Andreocci, B. 22, R. 737):

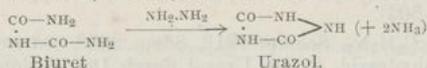


Die Reaction erinnert an die Bildung des Phenylmethylpyrazolons aus Acetessigester und Phenylhydrazin; Acetyltrethan ist Acetessigester, in welchem die  $CH_2$  Gruppe durch  $NH$  ersetzt ist (s. o.).

**1-Phenyl-5-triazolon**  $C_6H_5\dot{N}_2N=CH.NH.CO$ , Schmp. 183°, wird aus seiner Carbonsäure, das metamere **1-Phenyl-3-triazolon**  $C_6H_5\dot{N}_2NH.CO.N=CH$ , aus Phenylsemicarbazid  $C_6H_5NH.NH.CO.NH_2$  und Ameisensäure (B. 26, 2614) gewonnen. **1-Phenyl-3-methyl-5-triazolon**, Schmp. 167°, Sdep. über 300° (B. 24, R. 203), giebt durch Destillation mit  $P_2S_5$  Phenylmethyl-

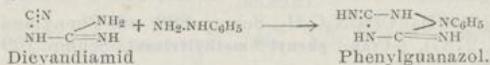
triazol, durch Oxydation mit  $MnO_4K$ : 1-Phenyl-5-triazolon-3-carbonsäure  $C_2H(COOH)ON_3 \cdot C_6H_5$ , Schmp.  $174^0$  bis  $180^0$  u. Z.

Diketoderivate des Tetrahydrotriazols sind die Urazole, welche durch Erhitzen von Harnstoff und Harnstoffderivaten, wie Allophan-säureester, Biuret u. s. w., mit Hydrazinsalzen entstehen:



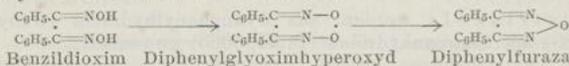
Urazol, 3,5-Diketotriazolidon  $C_3H_3O_2N_3$ , Schmp.  $244^0$ , entsteht auch aus Hydrazodicarbonamid  $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  (A. 283, 16); Urazol ist eine starke einbasische Säure, durch Destillation mit  $P_2S_5$  bildet es Triazol. 1-Phenylurazol  $C_6H_5 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO$ , Schmp.  $263^0$ , aus Harnstoff und Phenylhydrazin, giebt mit Jodmethyl Dimethylphenylurazol, Schmp.  $90^0$ . Das isomere 3-Phenylurazol  $C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO$ , Schmp.  $203^0$ , gewinnt man aus Hydrazodicarbonamid mit  $HCl$ -Anilin (l. c.).

Ein Derivat des Diimidotetrahydrotriazols ist das Phenylguanazol, Schmp.  $175^0$ , das aus Phenylhydrazin mit Dicyandiamid entsteht (B. 24, R. 650):



#### 14. Furazane.

Die Furazane oder *Azoxazole*, *Furo*-[a, $a_1$ ]-*diazole*  $\begin{array}{c} CH=N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH=N \end{array}$  (I, 470) entsprechen den Osotriazolen. Wie diese aus den Osazonen (S. 504), so entstehen die Furazane aus Glyoximen, den Dioximen von o-Diketonen, oder deren Oxydationsproducten, den Glyoximhyperoxyden (B. 28, 69) mit Alkalien:



Aehnlich wie wir es bei den Isoxazolen (S. 490) kennen gelernt haben, sind diejenigen Furazanderivate, in welchen die H-Atome der beiden Methingruppen substituirt sind, beständige Körper; ist eine der Gruppen frei, so tritt leicht Umlagerung in Nitrile von  $\alpha$ -Ketonsäureoximen ein. Die Alkylfurazane lassen sich zu Furazancarbonsäuren oxydiren.

Phenylfurazan  $C_2H(C_6H_5)N_2O$ , Schmp.  $30^0$ , leicht flüchtig, entsteht aus Phenylglyoximdiacetat mit Soda und lagert sich durch Natronlauge leicht in das Oxim des Benzoylcyanids um:  $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C=N \\ \diagdown \quad \diagup \\ HC=N \end{array} \cdot O \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C=NOH \\ | \\ CN \end{array}$  (B. 24, 3503); gegen Säuren ist es beständig. Dimethylfurazan  $C_2(CH_3)_2N_2O$ , Schmp.  $-7^0$ , Sdep.  $156^0$ , wird aus Dimethylglyoxim beim Erhitzen mit  $NH_3$  auf  $160-170^0$  gewonnen; ebenso entsteht Methylaethylfurazan  $C_2(CH_3)(C_2H_5)N_2O$ , Sdep.  $170^0$ , aus Methylaethylglyoxim. Diphenylfurazan  $C_2(C_6H_5)_2N_2O$ , Schmp.  $94^0$ , (S. 372) lagert sich bei längerem Erhitzen in das isomere Dibenzylazoxim (s. u.) um (A. 264, 180). Dibenzoylfurazan  $C_2(COC_6H_5)_2N_2O$ , Schmp.  $118^0$ , aus Dibenzoylglyoximhyperoxyd (B. 26, 529) (S. 379).

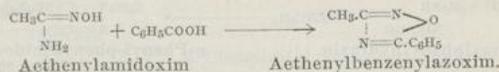
Furazancarbonsäure  $C_2H(COOH)N_2O$ , Schmp.  $107^0$ , wird durch Oxydation von Furazanpropionsäure, dem Anhydrid der Dioximidovaleriansäure (I, 470) erhalten; Methylfurazancarbonsäure  $C_3(CH_3)(COOH)N_2O(+H_2O)$ , Schmp.  $74^0$  ( $39^0$ ), und Furazandicarbonsäure  $C_2(COOH)N_2O$ , Schmp.  $178^0$  u. Z., entstehen aus Dimethylfurazan mit  $MnO_4K$ ; die Dicarbonsäure geht, wie die Monocarbonsäure, schon beim Kochen mit Wasser leicht in Cyanidoessigsäure über.

Ueber eine Oxyfurazancarbonsäure s. B. 28, 753.

### 15. Azoxime.

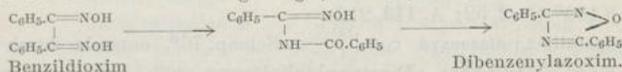
Die Azoxime, *Furo*[a, b<sub>1</sub>]diazole  $\begin{matrix} CH=N \\ N=CH \end{matrix} > O$ , entsprechen den Triazolonen oder Pyrro[ab<sub>1</sub>]diazolonen; wie diese aus Amidrazonen (S. 506), entstehen die Azoxime:

1) Aus Amidoximen mit Carbonsäuren (deren Chloriden oder Anhydriden):



Mit Aldehyden der Fettreihe bilden die Amidoxime *Hydrazoxime*, die leicht unter H-Abspaltung Azoxime liefern; mit  $COCl_2$  und  $CSCl_2$  entstehen *Carbonylazoxime* (*Furo*[ab<sub>1</sub>]diazolone) und *Azoximthiocarbinole* (B. 19, 1487; 22, 2422; 28, 2231).

2) Ferner entstehen Azoxime aus Glyoximen oder Furazanen (s. o.) durch Beckmann'sche Umlagerung (S. 372) (B. 27, R. 800):

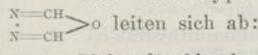


*Diaethenylazoxim*  $C_2(CH_3)_2N_2O$  (B. 17, 2755) ist ein sehr leicht flüchtiger Körper. *Aethenylbenzylazoxim*  $C_2(CH_3)(C_6H_5)N_2O$ , Schmp.  $41^0$ . *Dibenzylazoxim*  $C_2(C_6H_5)_2N_2O$ , Schmp.  $108^0$ , Sdep.  $290^0$ . *Oxalenbisazoximäthylen*  $O < \begin{matrix} N=C & C=C & N \\ | & | & | \\ C(CH_3) & & N=C(CH_3) \end{matrix} > O$ , Schmp.  $165^0$ , (B. 22, 2949).

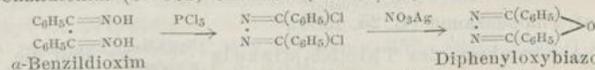
*Benzenylcarbonylazoxim*  $C_6H_5C=NOH$ , Schmp.  $198^0$ , und *Benzenylazoximthiocarbinol*  $C_6H_5C=N > O$ , Schmp.  $131^0$ , aus Benzenylamidoxim mit  $COCl_2$  und  $CSCl_2$ .

### 16. Oxybiazole.

Von dem hypothetischen Oxybiazol oder *Furo*[b, b<sub>1</sub>]diazol:



*Diphenyloxybiazol*, *Diphenylisazoxim*  $N_2C_2(C_6H_5)_2O$ , Schmp.  $140^0$ , isomer mit Dibenzylazoxim (s. o.) und Diphenylfurazan, wird gleich diesen aus Benzildioxim (S. 372) erhalten (A. 252, 60):

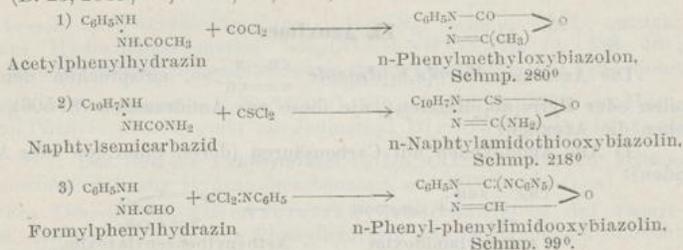


entsteht ferner auch aus Dibenzylhydrazidin (S. 197) mit salpetriger Säure (B. 27, 984):



**Ditolyloxybiazol**  $\text{N}_2\text{C}_2(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{O}$ , Schmp. 234<sup>0</sup>, aus Ditolenylhydrazidin (B. 27, 3288).

Derivate des Dihydrooxybiazols oder Oxybiazols sind die **Keto-, Thio- und Imidoxybiazoline**, welche sich aus Carbonsäure- und Harnstoffabkömmlingen der Phenyl-, Naphtylhydrazine u. s. w. (S. 112, 114) mit Phosgen  $\text{COCl}_2$ , Thiophosgen  $\text{CSCl}_2$  und Phenylisocyanchlorid  $\text{CCl}_2:\text{NC}_6\text{H}_5$  bilden (B. 23, 2843; 24, 4178; 26, 2870):



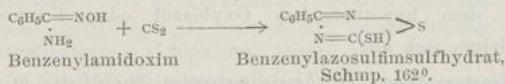
17. Der Ring des Furo[ab]diazols  $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{O} \\ \text{CH}-\text{N} \end{array} \text{N}$  findet sich nur condensirt mit Benzol- oder Naphtalinkernen in den sog. **Diazoxyden**:

**Dichlor-o-diazophenol**  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{N} \end{array} \text{N}$ , aus Dichlor-o-amidophenol mit  $\text{N}_3\text{O}_3$ ; **Nitro-o-diazophenol**  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{N} \end{array} \text{N}$ , aus p-Nitro-o-amidophenol, verpufft bei 100<sup>0</sup> (B. 2, 52; A. 113, 212).

**Naphtalin-2,1-diazoxyd**  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{N} \end{array} \text{N}$ , Schmp. 76<sup>0</sup>, entsteht durch Oxydation einer alkalischen Diazonaphtalinlösung mit Ferridecyankalium. 6-Nitronaphtalin-2,1-diazoxyd  $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2) \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{N} \end{array} \text{N}$ , aus 6,2-Dinitro-1-diazonaphtalin erhalten ist eine bei 145<sup>0</sup> explodirende Substanz (B. 27, 680, 2214).

Die den Azoximen, Oxybiazolen und Diazoxyden, welche Furodiazolringe enthalten, entsprechenden Thiodiazolringabkömmlinge finden sich in den Gruppen der Azosulfime, Thiobiazole und Diazosulfide. Ein dem Furazanring analoger Thiodiazolring ist in den sog. Piazthiolen enthalten.

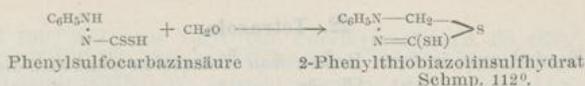
18. **Azosulfime** oder Thio[ab<sub>1</sub>]diazole:  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{S}$  entstehen aus Amidoximen mit Schwefelkohlenstoff (B. 24, 388):



mit Phenylsenföl entstehen **Azosulfmanilide**.

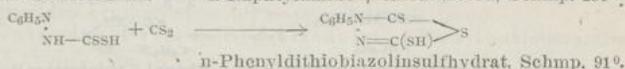
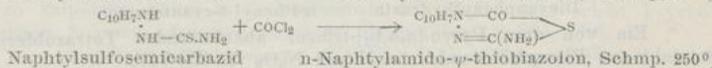
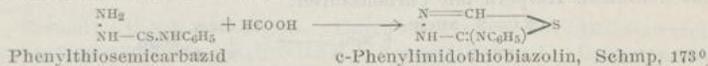
**Dibenzylazosulfim**  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{N} \\ \quad \quad \quad \text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{S}$  bildet sich durch Einwirkung von Jod auf Thiobenzamid (B. 25, 1586).

19. Abkömmlinge des Thio[b<sub>1</sub>]diazols  $\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{S}$  sind die **Thio-biazoline**. Man erhält sie durch Einwirkung von Aldehyden auf Phenylsulfocarbaminsäure (S. 114) oder besser deren Aether (B. 28, 2635):

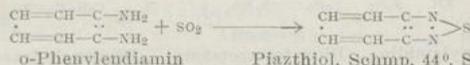


Die so entstehenden Thiobiazolinsulphydrate sind stark sauer, gegen Säuren beständig, durch wässrige Alkalien werden sie gespalten. Sie oxydiren sich leicht zu Disulfiden; über Umsetzungen der letzteren siehe l. c.

Ketothiobiazoline oder Pseudothiobiazoline, Imidothiobiazoline und Dithiobiazoline werden durch Einwirkung von Carbonensäuren,  $\text{COCl}_2$  und  $\text{CS}_2$  auf Thioharnstoff- und Dithiocarbaminsäurederivate von Hydrazinen (vgl. S. 115) gewonnen (B. 24, 4190; 27, 613, 2512):



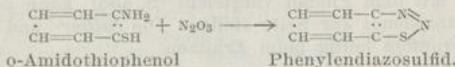
20. Der Ring des Thio[a<sub>1</sub>]<sub>1</sub>diazols  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{N} \end{array} \text{S}$  bildet in Vereinigung mit dem Benzolkern die sog. **Piazhiole**, welche aus o-Phenylendiaminen (S. 81) durch Einwirkung von schwefliger Säure entstehen (B. 22, 2895):



Die Piazhiole sind schwach basische, gegen Oxydationsmittel beständige Körper; durch Reduction werden die o-Diamine zurückgebildet.

Den Piazhiole entsprechen die **Piaselenole**, welche ebenso aus o-Diaminen mit seleniger Säure gewonnen werden, und den Piazhiole an Beständigkeit gleichen: **Piaselenol**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{N} \end{array} \text{Se}$ , Schmp. 76<sup>o</sup>, **Tolupiaselenol**  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{N}_2\text{Se})$ , Schmp. 73<sup>o</sup>, Sdep. 267<sup>o</sup>.

21. Auch vom Ring des Thio[a,b]diazols  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{N}-\text{N} \end{array} \text{S}$  sind nur Benzoderivate bekannt: die **Phenylendiazosulfide**, welche sich den Diazoxyden und Azoimiden (S. 505, 510) entsprechend aus o-Amidothiophenolen mit salpetriger Säure bilden:



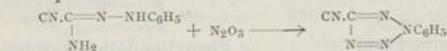
Die Diazosulfide sind viel beständiger als die Diazoxyde, gleichen vielmehr den Azoimiden, indem sie erst bei höherer Temperatur ohne Verpuffung ihren Stickstoff abgeben; sie gehen dabei in Diphenylendisulfide  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{S} \\ | \quad | \\ \text{S} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  über. Die Diazosulfide sind schwache Basen und addiren Jodalkyl (A. 277, 214).

Phenylendiazosulfid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$ , Schmp. 35<sup>o</sup>, Sdep. 129<sup>o</sup> (10 mm). Cumylendiazosulfid  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{N}_2\text{S}$ , Schmp. 85<sup>o</sup>.

## 22. Tetrazole.

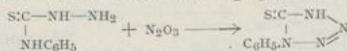
Es sind zwei isomere Reihen von Tetrazolen denkbar, die man als Pyrrho-[a,a<sub>1</sub>,b]-triazole  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \end{array} > \text{NH}$  und Pyrrho-[a,b,b<sub>1</sub>]-triazole  $\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \end{array} > \text{NH}$  unterscheiden kann. Die Synthesen bieten meist keinen ganz

sicheren Anhalt für Beurtheilung der Constitution der Tetrazole. Tetrazole entstehen: 1) Aus Hydrazidinen (Amidrazonen) (S. 197), wie Benzenylhydrazidin (B. 27, 995), Dicyanphenylhydrazin (Bladin, B. 19, 2598), Amidoguanidin (A. 273, 144) mit salpetriger Säure, ähnlich wie die Triazole (S. 506) aus denselben Körpern mit Carbonsäuren:



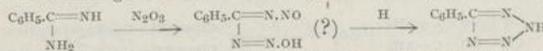
Dicyanphenylhydrazin      n-Phenyl-3-cyantetrazol.

Ein von dem Pyrrho-[a,b,b<sub>1</sub>]-triazol abzuleitendes Tetrazolderivat entsteht aus Phenylthiosemicarbazid mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B. 28, 74):



Phenylthiosemicarbazid      n-Phenyl-5-thiotetrazolin.

2) Aus Amidinen entstehen mit salpetriger Säure sog. Dioxytetrazotsäuren (S. 196), welche bei der Reduction Oxytetrazotsäuren und Tetrazotsäuren liefern; die Tetrazotsäuren sind identisch mit Tetrazolen, die nach der ersten Methode gewonnen wurden (A. 263, 101; B. 27, 994):



Benzenylamidin      Dioxytetrazotsäure      Benzenyltetrazotsäure.  
c-Phenyltetrazol.

3) Schliesslich werden Tetrazole durch Oxydation geeigneter Tetrazoliumverbindungen, der Oxydationsproducte von Formazylverbindungen (s. u. und S. 117), erhalten.

Verhalten: Der aus einer Kette von 4 N-Atomen und einem C-Atom zusammengesetzte Tetrazolring zeigt im allgemeinen gleiche Beständigkeit wie die stickstoffärmeren Azole und das Pyrrol, z. B. können, wie beim Pyrazol und den Triazolen, n-Phenyltetrazole durch Nitren in Nitrophenyltetrazole und die aus diesen durch Reduction gewonnene Amidophenyltetrazole durch Oxydation in Tetrazole übergeführt werden. Der schwach basische Charakter des Pyrrols ist im Tetrazol durch den Einfluss der N-Atome in den einer starken Säure übergegangen: wenn man das Pyrrol mit dem Phenol vergleicht (S. 453) kann man das Tetrazol dem Trinitrophenol zur Seite stellen. Die Silber- und Kupfersalze der Tetrazole verpuffen heftig beim Erhitzen.

**Tetrazol**  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \end{array} > \text{NH}$ , Schmp. 156°, sublimirbar, wird durch Behandeln des Diazotetrazols (s. u.) mit Alkohol (A. 287, 243), ferner durch Oxydation von Amidophenyl-tetrazolcarbonsäure, (B. 25, 1412), sowie von Di-p-oxydiphenyl-tetrazoliumbetaïn (S. 513) mit MnO<sub>4</sub>K gewonnen. Natriumsalz CN<sub>4</sub>HNa + H<sub>2</sub>O, Baryumsalz (CN<sub>4</sub>H)<sub>2</sub>Ba + 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird das Tetrazol im CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und 2NH<sub>3</sub> zerlegt.

c-Phenyltetrazol, Benzenyltetrazotsäure C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N<sub>4</sub>H, Schmp. 219° u. Z., (A. 263, 107), wird aus Dioxytetrazotsäure oder aus Benzenylhydrazidin gewonnen; ähnlich entstehen c-Tolyl- und c-Furyltetrazol, Schmp. 234°

u. Z., und 199<sup>0</sup> u. Z., aus Toly- bez. Furylhydrazidin (B. 28, 465). n-Phenyltetrazol  $\text{CHN}_4\text{C}_6\text{H}_5$  aus seiner Carbonsäure, Oel, verpufft beim Erhitzen.

Bistetrazol  $(\text{CHN}_4)_2$  (?) entsteht aus dem Additionsprodukt von Cyan und Hydrazin mit  $\text{N}_2\text{O}_9$  (B. 26, R. 891).

c-Amidotetrazol, *Amidotetrazolsäure*  $\text{C}(\text{NH}_2)\text{N}_3\text{H}$ , Schmp. 203<sup>0</sup>, entsteht aus Diazoguanidinnitrat mit salpetriger Säure und giebt durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure *Diazotetrazol*, welches in conc. wässriger Lösung schon bei 0<sup>0</sup> explodirt, und vielleicht folgende Constitution besitzt:

$\begin{array}{c} \diagup \text{N}=\text{N} \\ \text{C}=\text{N}-\text{N} \\ \diagdown \text{N}=\text{N} \end{array}$ ; mit Metalloxyden bilden sich daraus sehr beständige Salze von

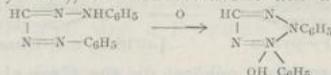
der Formel:  $\text{C}(\text{N}:\text{N}:\text{OMe})\text{N}_3\text{Me}$ . Durch Reduction des Diazotetrazols entsteht *Tetrazyhydrazin*  $\text{CN}_4\text{H}(\text{NHNH}_2)$ , Schmp. 199<sup>0</sup> u. Z. Letzteres wird durch salpetrige Säure in *Tetrazyloimid*  $\text{C}(\text{N}_3)\text{N}_4\text{H}$ , eine schön krystallisirende, äusserst explosive Substanz übergeführt (A. 287, 238).

n-Phenyltetrazolcarbonsäure  $\text{C}(\text{COOH})\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 138<sup>0</sup>, bildet sich durch Verseifen des synthetischen n-Phenylcyanotetrazols (s. o.)

Derivate des Pyrro-[a,b,b<sub>1</sub>]-triazols: 1-Phenyl-5-thiotetrazolin  $\text{S}:\text{C}:\text{NH}:\text{N}=\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5$  (?), Schmp. 142—145<sup>0</sup> u. Z., aus Phenylthiosemicarbazid mit salpetriger Säure (s. o.), geht durch Digeriren mit Natron in das

isomere *Phenyltetrazolmercaptan*  $\text{HS}:\text{C}:\text{N}:\text{N}=\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 150<sup>0</sup>, über; beide Verbindungen geben das gleiche Silbersalz, aus welchem mit Jodmethyl n-Phenyltetrazolmethylsulfid gebildet wird; Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  liefert n-Phenyltetrazolsulfosäure  $\text{C}(\text{SO}_3\text{H})\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_5$ , aus welcher durch Erhitzen mit HCl unter Abspaltung der Sulfogruppe 1-Phenyl-5-oxytetrazol  $\text{OH}:\text{C}:\text{N}:\text{N}=\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 186<sup>0</sup>, entsteht.

Als *Tetrazoliumverbindungen* werden die Substanzen aufgefasst, welche sich durch Oxydation von Formazylkörpern (S. 197) in ähnlicher Weise bilden, wie die Azoammoniumverbindungen (S. 505) aus den o-Anilidoazokörpern (B. 27, 2920), und Osotetrazone aus den Osazonen (S. 504):

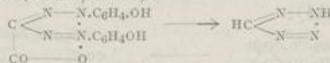


Formazylwasserstoff n-Diphenyltetrazoliumhydroxyd.

Die Oxydation wird am besten durch Amylnitrit mit Salzsäure erreicht. Die Tetrazoliumhydroxyde sind, wie alle Ammoniumhydroxyde, starke Basen, durch Reduction mit Schwefelammonium werden sie in die Formazylverbindungen zurückgeführt.

n-Diphenyltetrazoliumchlorid  $\text{CHN}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , Schmp. 268<sup>0</sup> u. Z., entsteht auch durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus der *Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure*  $\text{CN}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 257<sup>0</sup> u. Z.; der Ester dieser Säure entsteht aus Formazylcarbonsäureester (S. 117) und geht ebenso wie die Säure leicht in ein Betaïn:  $\begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ | \\ \text{CO}-\text{O} \end{array}$  über. Das auf analogem Wege

gewonnene p<sub>2</sub>-Dioxydiphenyl-tetrazoliumbetaïn, Schmp. 179<sup>0</sup> u. Z., lässt sich zu Tetrazol oxydiren (B. 28, 1693):



wodurch der Zusammenhang zwischen den Tetrazolen und den Tetrazoliumverbindungen nachgewiesen ist.