

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.

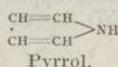
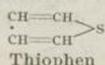
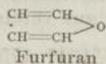
2) Ringe mit abwechselnden C- und Heteroatomen liegen in den cycl. Alkyliden-, Carbonyl- und Thiocarbonyl-harnstoffen, -thioharnstoffen und - $\psi$ -thioharnstoffen vor: **Methylenharnstoff**  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$  und **Methylenthioharnstoff**  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$  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:

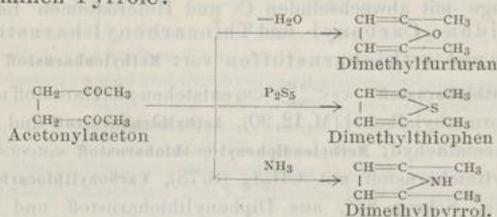


<sup>1)</sup> Vgl. C. Paal: Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolsynthesen. Habilitationsschrift, Würzburg 1890.

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.

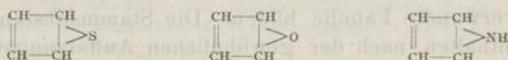
Bemerkenswerth ist die Bildung blauvioletter und violetter Farbstoffe bei der Einwirkung von Isatin (S. 254) und Phenanthrenchinon (S. 411) mit Schwefelsäure auf Furfuran-, Pyrrol- oder Thiophenkörper.

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  $\gamma$ -Diolefin-glycole, 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:

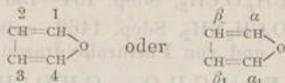


Manche Bildungsweisen von Pyrrolkörpern, sowie der leichte Uebergang aller 3 Substanzgruppen bei der Oxydation in Maleinsäurederivate (vgl. S. 447, 451, 457) lassen sich mit diesen Formeln gut vereinigen. Ueber

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 Thiofurfurool (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 Furfurool 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.).

**α-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

furval

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

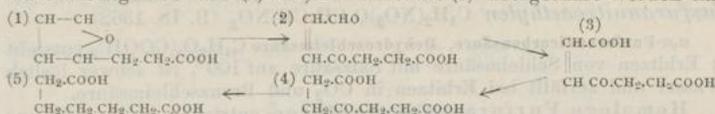
Brom

$C_4H_3O$

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 Furfural in n-Pimelinsäure beweist die  $\alpha$ -Stellung der Aldehydgruppe.

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

5) Durch wässriges Ammoniak wird Furfural 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 Furfural und  $\text{NH}_3$  zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge umgelagert wird in das isomere Furfurin, Schmp.  $116^\circ$  (vgl. Glyoxaline).

$\alpha$ -Methylfurfural  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{O}\cdot\text{CHO}$ , Sdep.  $184-186^\circ$ , findet sich neben Furfural 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 Furfural aus Arabinose (B. 22, R. 752).

Carbonsäuren des Furfurans:  $\alpha$ -Furfurancarbonsäure, Brenzschleimsäure  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{COOH}$ , Schmp.  $134^\circ$  unter Sublimation, entsteht aus Furfural 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  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $34^\circ$ , Sdep.  $210^\circ$ , Chlorid  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{COCl}$ , Sdep.  $170^\circ$ , das Amid  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CONH}_2$  bildet mit  $\text{PCl}_3$  Furfuronitril  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CN}$ , das auch aus Furfuraldoxim (S. 446) durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung entsteht.

Mit Bromdampf bildet Brenzschleimsäure ein Tetrabromid  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_4\text{O}\cdot\text{COOH}$ , 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  $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}\cdot\text{COOH}$ , Schmp.  $184^\circ$  (B. 19, R. 241).  $\beta$ -Brombrenzschleimsäure, Schmp.  $129^\circ$ , wird aus zwei Dibrombrenzschleimsäuren (B. 17, 1759) durch Behandlung mit Zink gewonnen.

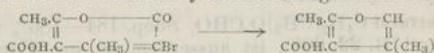
**Nitrobrenzschleimsäure**  $C_4H_2(NO_2)O.COOH$ , Schmp.  $183^{\circ}$ , entsteht durch Nitriren von Furfurandicarbonsäure und durch Oxydation von *Nitrofurfuranäthyläther*  $C_4H_2(NO_2)O.CH:CH.NO_2$  (B. 18, 1362).

**$\alpha,\alpha$ -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

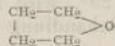
(vgl. die Bildung von Cumaronen aus Cumarindibromiden S. 460).

**$\alpha,\alpha_1$ -Methylphenylfurfuran- $\beta$ -carbonsäure**  $C_6H(CH_3)(C_6H_5)O.COOH$ , 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 bernsteinsaurem 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  $C_6H_6(CH_3)(C_6H_5)O$ , 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



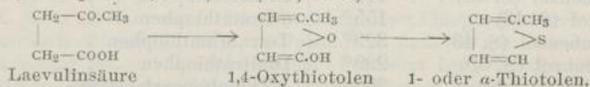
und dessen Homologen (I, 295), Keto- und Diketotetrahydrofurfurane die  $\gamma$ -Lactone wie Butyrolacton  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} > \text{o}$  (I, 340) und die Anhydride der Bernsteinsäurereihe, wie  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO}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

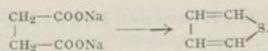
Geschichte: Das Thiophen sowie die methylirten Thiophene sind stets Begleiter der technisch aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Benzolkohlenwasserstoffe (s. u.), man hat daher vor der Entdeckung des Thiophens die Indopheninreaktion für ein Kennzeichen der Benzolkohlenwasserstoffe gehalten. 1883 beobachtete 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 bernsteinsaurem 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-  
imer,

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, Oxythiolen  $C_4H_2(CH_3)(OH)S$  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).

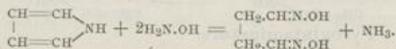
**3. Selenophen:** Den Thiophenen analog zusammengesetzt sind die Selenophene, welche an Stelle des Schwefels ein Selenatom enthalten.

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>.

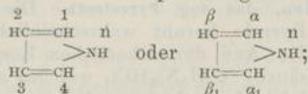
Im Pyrrol  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$  ist die viergliedrige Kohlenstoffkette durch die zweiwerthige Imidgruppe zum Ring geschlossen. Es ist demnach ein secundäres Amin und besitzt, ebenso wie seine Derivate einen, indessen nur schwach ausgeprägten basischen Charakter, indem es sich in verdünnten 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.

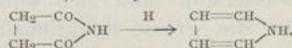
Derivate, in denen das Imidwasserstoffatom ersetzt ist, werden demnach als *n*- (oder *N*-) *Derivate*, von den *C*-*Derivaten* unterschieden.

**Pyrrol**, Sdep. 131<sup>o</sup>, spec. Gew. 0,9752 (12,5<sup>o</sup> C.), hat seinen Namen erhalten, wegen der Eigenschaft einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan feuerroth (*πυρόδός*) zu färben.

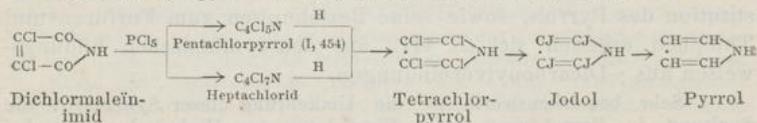
Es ist zuerst im Steinkohlentheer und im Knochentheer aufgefunden worden (Runge 1834, Anderson 1858.)

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<sup>o</sup> siedenden Theil des Oels durch Ueberführung in festes Pyrrolkalium abgetrennt. Das durch Destillation von fettfreiem Knochenleim gewonnene Oel enthält fast nur Pyrrolkörper.

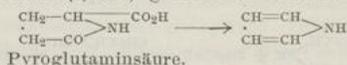
Synthetisch entsteht das Pyrrol 1) aus dem Ammoniumsalz der Zucker- oder Schleimsäure (I, 546, 547) beim Destilliren oder besser Erhitzen auf 200<sup>o</sup> unter Glycerinzusatz; 2) beim Durchleiten von Acetylen und Ammoniak durch glühende Röhren:  $2C_2H_2 + NH_3 = C_4H_4.NH + H_2$ ; 3) aus verschiedenen 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:

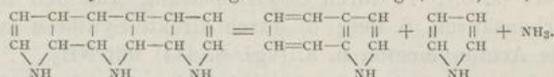


Pyroglutaminsäure (I, 480) giebt beim Erhitzen Pyrrol:



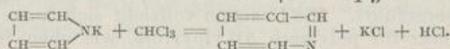
Das Pyrrol bildet eine chloroformähnlich riechende, farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt es eine indigoblaue Färbung; ebenso mit Phenanthrenchinon u. a. (S. 444) (B. 17, 142, 1034; 19, 106) 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**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NK} = \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{NK}$ , 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.

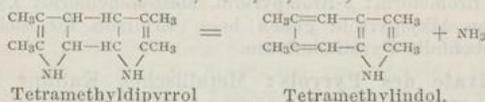
4) Mit Chlorkohlensäureester: **n-Pyrrolcarbonsäureester**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{:N.CO}_2$   $\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdep. 180°, der mit  $\text{NH}_3$  **Pyrrolcarbamid**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{:N.CO.NH}_2$  giebt.

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  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus den homologen Pyrrolcarbonsäuren (S. 458); d) durch direkte Synthese aus  $\gamma$ -Diketonen wie Acetylaceton u. a. (vgl. S. 444) mit  $\text{NH}_3$ .

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:  $[\text{C}_4\text{H}_8(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{HCl}$ ,  $[\text{C}_4\text{H}_7(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{HCl}$ ; diese Salze werden in wässriger Lösung durch verdünnte Schwefelsäure unter  $\text{NH}_3$ -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 $^\circ$ ,  $\beta$ -Methylpyrrol, Sdep. 143 $^\circ$ ,  $\alpha, \beta$ -Dimethylpyrrol, Sdep. 165 $^\circ$ , sind alle drei aus Knochenöl gewonnen worden;  $\alpha, \alpha_1$ -Dimethylpyrrol, Sdep. 165 $^\circ$ , und  $\alpha, \beta_1$ -Dimethylpyrrol, Sdep. 160 $^\circ$ , aus ihren Dicarbonsäuren (S. 458).  $\alpha$ -Aethylpyrrol; Sdep. 165 $^\circ$ , und  $\alpha$ -Isopropylpyrrol, Sdep. 175 $^\circ$ , entstehen auch durch Einwirkung von Aldehyd bez. Aceton mit Chlorzink auf Pyrrol,  $\alpha$ -Phenylpyrrol, Schmp. 129 $^\circ$ , Sdep. 272 $^\circ$ , entsteht aus n-Phenylpyrrol (S. 455) durch Umlagerung beim Erhitzen (B. 28, 1905).  $\alpha, \alpha_1$ -Methylphenylpyrrol, Schmp. 101 $^\circ$ .

Tetraphenylpyrrol, Schmp. 211 $^\circ$ , aus Bidesyl (S. 378) mit  $\text{NH}_3$  (B. 22, 553).  $\alpha, \beta$ -Pyridylpyrrol, Schmp. 72 $^\circ$ , 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).

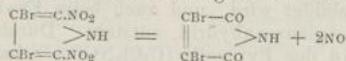
Tetrachlorpyrrol  $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{NH}$ , Schmp. 110 $^\circ$  u. Z., entsteht auch durch Reduction der Einwirkungsproducte von  $\text{PCl}_5$  auf Succinimid und Dichlormaleinimid, des sog. Pentachlorpyrrols  $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{N}$  und des Heptachlorids:  $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{N}$  (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,  $\text{C}_4\text{J}_4\text{NH}$ , Schmp. 140 $^\circ$  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).

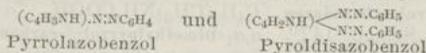
Tetrachlor-n-phenylpyrrol  $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{NC}_6\text{H}_5$  entsteht aus Succinil mit  $\text{PCl}_5$  (I, 454).

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):

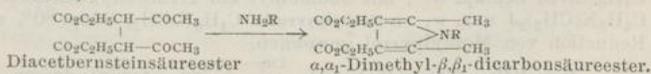


5. Pyrrolketone werden durch Erhitzen der Pyrrole mit Säureanhydriden neben den n-Acidylpyrrolen (S. 455) erhalten, aus denen sie auch durch intramolekulare Umlagerung entstehen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geben die C-Acetylpyrrole Pyrrylglyoxylsäuren, die durch schmelzendes Kali in Pyrrlocarbonsäuren übergeführt werden. Mit Benzaldehyd condensiren sie sich zu sehr charakteristischen Cinnamylketonen, z. B.  $C_4H_5NH\cdot\text{COCH}\cdot\text{CHC}_6H_5$ .

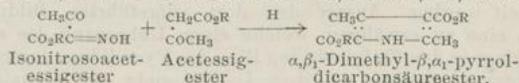
$\alpha$ -Pyrrylmethylketon  $C_4H_5NH\cdot\text{COCH}_3$ , Schmp. 90<sup>0</sup>, Sdep. 220<sup>0</sup>, Oxim, Schmp. 146<sup>0</sup>; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt das Keton: Pyrrylglyoxylsäure  $C_4H_5NH\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ , Schmp. 75<sup>0</sup> u. Z. Pyrryldimethylketon  $C_4H_2NH(\text{COCH}_3)_2$ , Schmp. 162<sup>0</sup>, giebt bei der Oxydation Carboxypyrrylglyoxylsäure  $C_4H_2NH(\text{COOH})\text{COCO}OH$ . Dipyrrylketon  $\text{CO}(C_4H_5NH)_2$ , Schmp. 100<sup>0</sup>, entsteht neben Pyrrylpyrrol  $C_4H_5NH\cdot\text{CONC}_4H_5$ , Schmp. 63<sup>0</sup>, durch Erhitzen von n-Carbonylpyrrol (S. 455).

6. Pyrrlocarbonsäuren: Die Pyrrlocarbonsäuren 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  $\text{CO}_2$  auf Pyrrlokalium:  $C_4H_4NK + \text{CO}_2 = C_4H_3(\text{CO}_2K)NH$ ; 3) aus Pyrrolen mit Tetrachlorkohlenstoff und alkohol. Kali.

Synthetisch werden die Ester der homologen Pyrrlocarbonsäuren gewonnen: 4) aus  $\gamma$ -Diketocarbon- und -dicarbonsäureestern mit alkohol. Ammoniak; das  $\text{NH}_3$  kann hierbei ersetzt werden durch primäre Amine, Amidosäuren, Hydroxylamin, Phenylhydrazin ( $R = H, \text{CH}_3, \text{OH}, \text{NHC}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{COOH}$  u. s. f.):



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



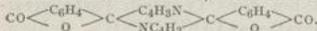
Beim Erhitzen spalten die Pyrrolcarbonsäuren leicht  $\text{CO}_2$  ab und gehen in die entsprechenden Pyrrole über.

$\alpha$ -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 ( $\alpha\text{ó}\lambda\lambda\alpha$ ) 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 Phenacylbenzoylessigester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.CH}(\text{CO}_2\text{R}).\text{CH}_2.\text{CO.C}_6\text{H}_5$  (S. 379).  $\alpha, \alpha_1$ -Pyrroldicarbonsäure  $\text{C}_4\text{H}_2\text{NH}(\text{COOH})_2$ , aus Carbopyrrolglyoxylsäure (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:

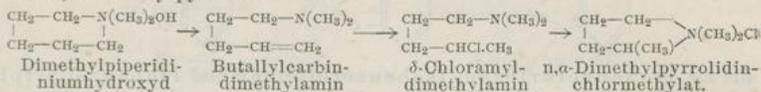


**Hydropyrrolerivate:** Bei der Reduction des Pyrrols entsteht durch Aufnahme zweier H-Atome zunächst Dihydropyrrol oder Pyrrolin  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$  (I, 308), durch weitere Addition Tetrahydropyrrol oder Pyrrolidin  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ . Durch diese Wasserstoffaufnahme wird die 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*:

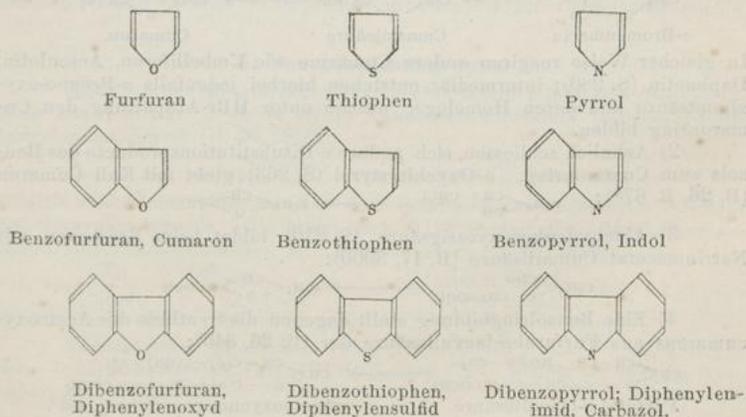


Auch andere, dem Butallylcarbindimethylamin analog constituirte ungesättigte Amine können durch HCl in Pyrrolidinbasen übergeführt werden (Merling, A. 264, 310; 278, 1). *n*-Methylpyrrolidin  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}\cdot\text{CH}_3$ , Sdep. 81–83<sup>o</sup>, ist identisch mit der durch  $\text{CO}_2$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

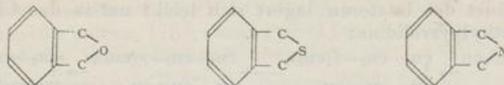
Ketopyrrolidine oder Pyrrolidone sind die Lactame der  $\gamma$ -Amidosäuren, wie Butyrolactam, Pyrrolidon  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$ , welche ebenfalls bereits bei den Fettkörpern beschrieben wurden (Lactame I, 355). Diketopyrrolidine 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:



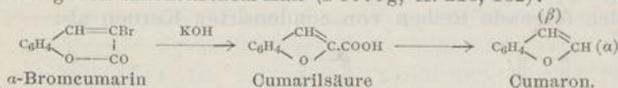
die als Isobenzofurfuran, Isobenzothiophen und Isobenzopyrrol oder Isoindol bezeichnet werden. Von diesen hypothetischen Stammkernen kann man eine Reihe von Substanzen ableiten, welche im Anschluss an Körper mit offenen Ketten bereits früher besprochen wurden. Auf das Isobenzofurfuran zu beziehen sind: *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*  $C_8H_7 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ C(CH_3) \end{array} \right\rangle N$  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.

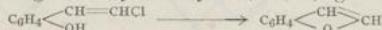
### 5. Benzofurfuran- oder Cumarongruppe.

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):

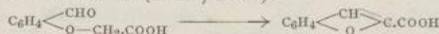


In gleicher Weise reagiren andere Cumarine wie Umbelliferon, Aesculetin, Daphnetin (S. 280); intermediär entstehen hierbei jedenfalls  $\alpha$ -Brom-o-oxyzimmitsäure und deren Homologe, welche unter HBr-Abspaltung den Cumaronring bilden.

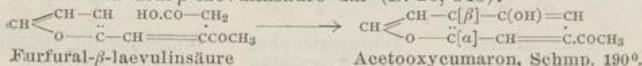
2) Aehnlich schliessen sich andere o-Disubstitutionsproducte des Benzols zum Cumaronring. o-Oxychlorstyrol (S. 263) giebt mit Kali Cumaron (B. 26, R. 678):



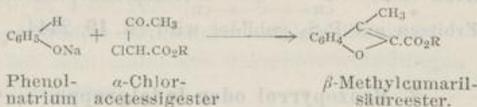
3) Aldehydphenoxyessigsäure (S. 210) bildet beim Erwärmen mit Natriumacetat Cumarilsäure (B. 17, 3000):



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).

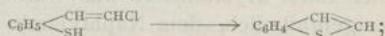
$\beta$ -Methylcumaron  $\text{C}_8\text{H}_8(\text{CH}_3)\text{O}$ , Sdep. 189°, entsteht aus Methylcumarilsäure,  $\alpha, \beta$ -Dimethylcumaron, Sdep. 210°, aus Dimethylcumarilsäure.

$\alpha$ -Cumarilsäure  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O.COOH}$ , 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  $\text{C}_9\text{Cl}_3(\text{OH}) \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C.CO}_2\text{H} \end{array}$ , Schmp. 258°, aus Chloranil und Acetessigester.

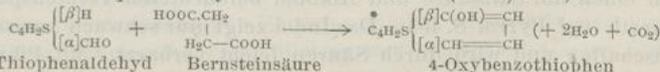
Benzodimethylidifurfurandicarbonsäureester  $\text{CO}_2\text{R.C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C.CO}_2\text{R}$  aus Resorcin und Chloracetessigester,  $\alpha$ -Verbindg., Schmp. 186°,  $\beta$ -Verbindung, Schmp. 141°; Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäureester  $\text{C}_6 \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{C.CO}_2\text{R}$  Schmp. 297° u. Z., ebenso aus Phloroglucin. Naphtomethylfurfurancarbonsäureester  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{C.CO}_2\text{R}$  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 Furfuro 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 *Phenylglycocol*  $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot COOH$  und Calciumformiat (B. 23, R. 654), indem sich aus dem Phenylglycocol 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.

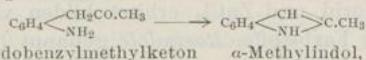
Verhalten: Indol krystallisiert aus Wasser in glänzenden Blättchen, riecht eigenthümlich, dem Naphtylamin ähnlich und ist mit  $H_2O$ -Dämpfen flüchtig. Die Dampfdichte im luftverdünnten Raum entspricht der Formel  $C_8H_7N$ . Die Lösungen sowohl wie der Dampf färben einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten 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:

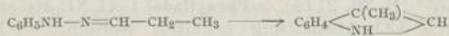


o-Amidobenzylmethylketon       $\alpha$ -Methylindol,

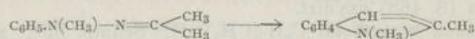
ähnlich entsteht aus o-Amidodesoxybenzoïn (S. 370):  $\alpha$ -Phenylindol, aus o-Methylamido- $\omega$ -chlorstyrol: n-Methylindol.

2) Durch Erhitzen von Anilinen mit Verbindungen, welche die Gruppe,  $CO.CHCl$  enthalten; aus Anilin mit Chloraceton entsteht so  $\alpha$ -Methylindol, mit Acethophenonbromid:  $\alpha$ -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.

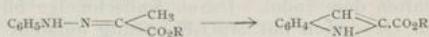
3) Eine bemerkenswerthe Reaction ist die Bildung von Alkylindolen durch Condensation der Phenylhydrazone von Aldehyden, Ketonen und  $\alpha$ -Ketonsäuren unter  $NH_3$ -Abspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure oder Chlorzink (E. Fischer, B. 19, 1563; 22, R. 14):



Propylidenphenylhydrazon       $\beta$ -Methylindol



Aceton-phenylmethylhydrazon      n- $\alpha$ -Dimethylindol



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

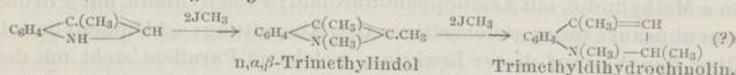
Besonders leicht reagirt Brenztraubensäure mit  $\alpha$ -Alkylphenylhydrazinen beim Erwärmen mit verd.  $HCl$ ,  $SO_4H_2$  oder  $PO_4H_3$  unter Bildung von n-Alkylindolcarbonsäuren. Die Phenylhydrazone von  $\beta$ -Ketonen, wie Acetessigester u. a., geben meist Pyrazolone (S. 478), einige bilden 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).

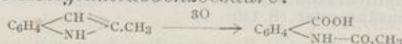
Bemerkenswerth ist die dem Uebergang von Pyrrol- in Pyridinderivate ähnliche Umwandlung des Indols und der Methylindole in Chinolinderivate beim Erhitzen mit Jodalkylen; der Pyrrolring des Indols wird dabei zunächst alkylirt, worauf sich ein C-Atom in denselben einschleibt; so entsteht aus Indol,  $\alpha$ - 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 Tetramethyl-dipyrrol (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):

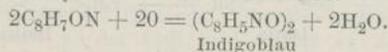
*n*-Methylindol- $\alpha$ -sulfosäure  $C_8H_7N(CH_3)C(SO_3H)$  geht beim Kochen mit Salzsäure, unter Abspaltung von  $SO_2$ , leicht in *n*-Methyloxindol (S. 467) über. Wie die Alkylaniline reagieren auch die Naphtylamine und alkylirten Naphtylamine mit Glyoxalbisulfid.

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).

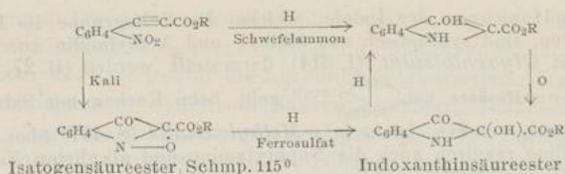
$\beta$ -Indolcarbonsäure  $C_8H_6N.CO_2H$ , Schmp.  $218^0$  u. Z., aus Skatol durch Kalischmelze und aus Indol mit  $CO_2$  und Na, bilden kein Imidanhydrid (B. 23, 2296). *n*, $\alpha$ -Dimethylindol- $\beta$ -carbonsäure  $C_8H_4(CH_3)_2N(CH_3)COOH$ , Schmp.  $200^0$ , aus Acetessigestermethylphenylhydrazid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

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).

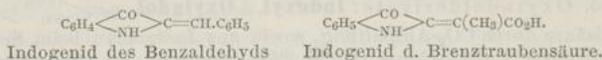
Eine Carbonsäure des Indoxyls ist die *Indoxylsäure*  $C_8H_4\langle\begin{smallmatrix} C(OH) \\ NH \end{smallmatrix}\rangle_{C.CO_2H}$ , Schmp.  $123^0$  u. Z.; sie entsteht durch Schmelzen mit Aetznatron (B. 17, 976) aus ihrem Aethylester, welcher durch Reduction mit Schwefelammon aus *o*-Nitrophenylpropionsäureester (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:



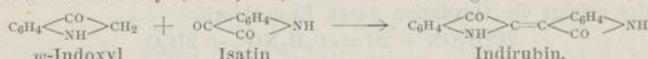
Beim Erwärmen mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  entsteht aus Indoxylsäureester quantitativ *Indigosulfosäure* (S. 472).

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).

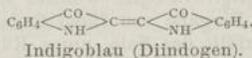
Bei manchen Reactionen liefert Indoxyl, sowie die Indoxylsäure, Producte, die sich von einem dem Indoxyl isomeren *Pseudoindoxyl* oder *Dihydro- $\beta$ -ketoindol* ableiten, so dass man annehmen muss, dass sich in diesen Fällen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}$  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.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ :

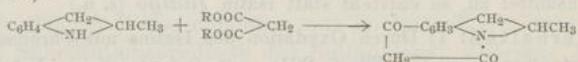


und giebt durch Reduction leicht  $\beta$ -Phenylindol (B. 28, 585).

$\beta$ -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  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \langle CH_2 \\ NH \rangle \end{smallmatrix} CH_2CH_3$ , 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):



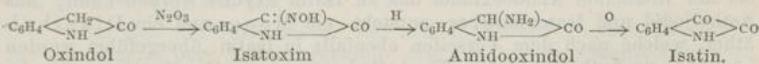
welches man auch als Derivat eines Diketotetrahydrochinolins (s. d.) auffassen kann.

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

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:

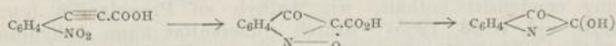
1. *Oxindol*  $C_8H_5NO = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \langle CH_2 \\ NH \rangle \end{smallmatrix} CO$ , Eigenschaften vgl. S. 206, ist zuerst durch Reduction von *Dioxindol* erhalten worden und oxydirt sich im feuchten Zustande an der Luft bald wieder zu diesem; es reducirt daher ammoniakalische Silberlösung. Mit  $N_2O_2$  bildet es *Isatoxim* (S. 468), letzteres wird durch Reduction in *Amidooxindol* und dieses durch Oxydation in *Isatin* verwandelt:



2. *Dioxindol*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \langle CH.OH \\ NH \rangle \end{smallmatrix} CO$ , 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*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \langle CO \\ NH \rangle \end{smallmatrix} CO$  oder  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \langle CO \\ N \rangle \end{smallmatrix} C.OH$ , 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

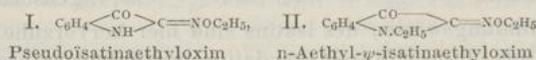
Isatogensäure

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*  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{COOH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$  (S. 204), mit Salpetersäure *Nitrosalicylsäure* (S. 217), 2) durch Reduktion zunächst *Isatid* C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (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* C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, 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* (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>+C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S-H<sub>2</sub>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* C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(OAg)NO fällt; letzteres giebt mit Jodalkylen O-Alkylisatine: *Methylisatin* C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)NO, Schmp. 102°, *Aethylisatin* C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)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*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:(C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 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* C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:(C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O) (S. 254), aus Isatin und Acetanhydrid. 8) Ebenso leiten sich vom Isatin 2 *isomere Isonitrosoverbindungen* ab: Isatoxim

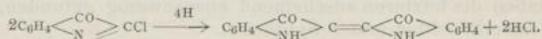
und Pseudoisatoxim. *Isatoxim*  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}=\text{NOH} \\ \text{COH} \end{array} \right\rangle$ , Schmp. 202° u. Z., entsteht aus Isatin mit Hydroxylamin oder aus Oxindol mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S. 467) und bildet bei der Reduction Amidooxindol 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.

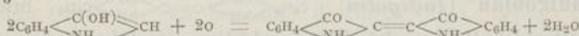
Der käufliche Indigo enthält neben Indigoblau (20–90 pct.) noch verschiedene andere wenig untersuchte Substanzen, wie *Indigoleim, Indigobraun, Indigoroth*, die durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verdünnter Essigsäure, Kalilauge und heissem Alkohol entfernt werden können. Vortheilhafter gewinnt 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: *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.

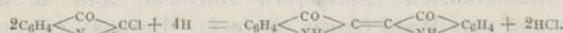
Zur Zeit der Alchymisten hat man in Europa vielfach den Indigo für ein Mineral oder Metall gehalten (vgl. Schultz: Steinkohlentheer, 2. Aufl. II, 883), vermuthlich seines kupferfarbenen Glanzes wegen. Nähere Untersuchungen der chemischen Natur des Indigo haben erst in diesem Jahrhundert stattgefunden. 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-Amidophenyllessigsäurelactams, 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.

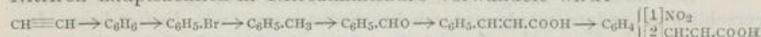
**Synthesen des Indigoblau:** Verschiedene Bildungsweisen des Indigoblau wurden im Vorhergehenden bereits erwähnt, besonders glatt verläuft die Bildung 1) durch Oxydation von *Indoxyl* (S. 465) mit  $\text{FeCl}_3$  und Salzsäure:



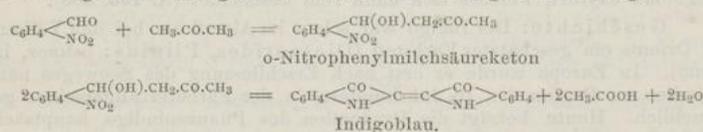
sowie 2) durch Reduction des *Isatinchlorids* (S. 469):



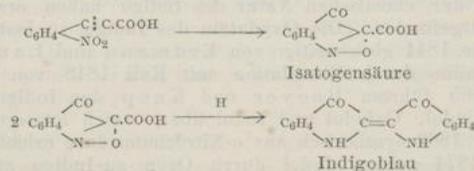
Die Synthesen 3), 4) und 5) nehmen ihren Ausgang von der o-Nitrozimmtsäure, welche man auf folgendem Wege aus den Elementen darstellen kann: Acetylen, aus C und H synthetisirt, polymerisirt sich zu Benzol, Brombenzol giebt mit Jodmethyl und Na Toluol, welches mittels Chromylchlorid oder dergl. (S. 171)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



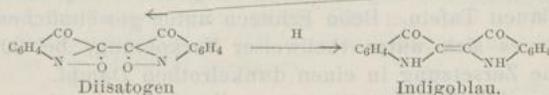
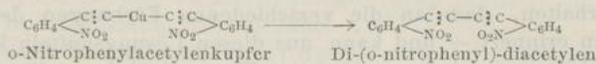
3) Aus o-Nitrozimmtsäure durch Oxydation mit Permanganat entsteht o-Nitrobenzaldehyd, der sich mit Aceton zu o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon (S. 243) condensirt; dieses Keton wird durch Alkalien glatt in Essigsäure Wasser und Indigoblau zerlegt:



4) o-Nitrozimmtsäure wird mittelst des Dibromides in o-Nitrophenylpropionsäure übergeführt, welche durch alkalische Reducionsmittel 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 Reductionsmittel 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 Benzoëssäure (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-toluyaldehyd* (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* ( $\text{C}_{10}\text{H}_6:\text{C}_2\text{ONH}$ )<sub>2</sub> 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.

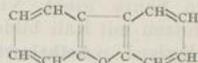
*Indigodicarbonsäure*  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2(\text{COOH})_2$  entsteht aus *o-Nitroptalaldehydsäure*  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})\text{C}(\text{OH})\text{NO}_2$ .

*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:  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C(OH) \\ \backslash \\ NH \end{smallmatrix} \rangle - C - C \langle \begin{smallmatrix} C(OH) \\ \backslash \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$ . An der Luft oxydirt es sich wieder zu Indigo; beim Erhitzen mit Barytwasser und Zinkstaub giebt es Indol.

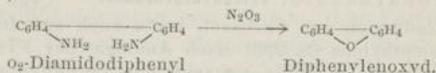
Isomer mit Indigoblau sind: Indigoroth, im käuflichen Indigo enthalten, Indigopurpurin, neben Indigo aus Isatinchlorid entstehend; als identisch mit Indigopurpurin (B. 28, 540) hat sich Indirubin, das Indogenid des Pseudoisatins (S. 468) erwiesen; Indin, aus Isatid (S. 466) mit Kali oder aus Dioxindol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

**8. Dibenzofurfuran, Diphenylenoxyd**



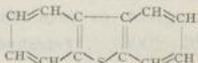
Schmp.

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.

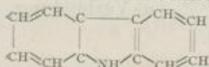
**9. Dibenzothiophen, Diphenylsulfid**



Schmp.

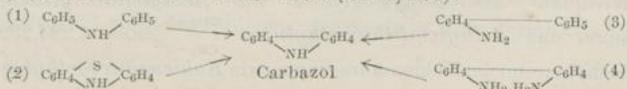
97<sup>0</sup>, Sdep. 333<sup>0</sup>, entsteht aus Phenyldisulfid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und aus Phenylsulfid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S beim Destilliren durch glühende Röhren. Durch Chromsäure wird es, im Gegensatz zum Thiophen (S. 450), zu *Diphenylsulfon* (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 =**

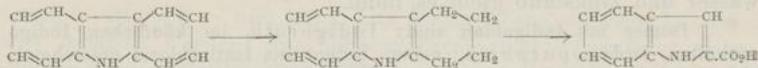


Schmp. 238<sup>0</sup>, Sdep. 351<sup>0</sup>, findet sich im Roh-

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*  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  und *Aethylendithioaethyliden*  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{S} \end{array} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  (I, 294, 299); ferner die Aethylenester der Kohlensäuregruppe, wie *Kohlensäureaethylenester*