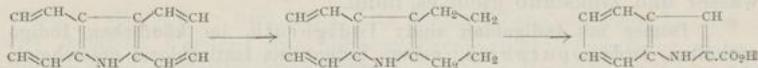


Verhalten: Das Carbazol zeigt die *Fichtenspahnreaction* (S. 454) und die Blaufärbung mit Isatin und Schwefelsäure (S. 444), wie die Pyrrol- und meisten Indolkörper und berechtigt auch durch sein sonstiges Verhalten zu der Auffassung als Dibenzopyrrol oder Benzoindol; z. B. lässt sich Tetrahydrocarbazol (s. u.) durch Kalischmelze zu α -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 $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N.NO}$, Schmp. 84°. Beim Erhitzen mit Kali bildet sich Carbazolkalium $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NK}$, welches mit Jodalkylen: *n*-Methylcarbazol $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N.CH}_3$, Schmp. 87°, und *n*-Aethylcarbazol $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N.C}_2\text{H}_5$, Schmp. 65°, liefert. Aus Carbazol und Acetanhydrid entsteht *n*-Acetylcabazol $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N.COCH}_3$, 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 $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_7.\text{COOH}$, Schmp. 230°, bildet sich aus dem Phenylhydrazon der Ketohexahydrobenzoösäure (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 $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_{10}\text{H}_6$, α -Verbindung, Schmp. 216°, β -Verbindung, Schmp. 170° (B. 19, 2242).

B. Polyheteroatomige fünfgliedrige Ringe.

Azole.

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

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

Auch von der Phosphorsäure leiten sich einige fünfgliedrige cyclische Ester- und Amidoderivate ab, z. B. *Lacton der Benzoylphenylhydrazidophosphorsäure* $\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{O} \end{array} \text{POOH}$, welche aus dem Einwirkungsproduct von PCl_5 auf Benzoylphenylhydrazin durch Behandeln mit Methylalkohol entsteht; aus *o*-Toluyldiamin und PCl_5 oder PCl_3 entstehen Körper, wie $\text{C}_7\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{PO.NH.C}_7\text{H}_6.\text{NH}_2$.

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

gruppen des Furfurans u. s. w., mit [a], [a₁], [b], [b₁] $\begin{array}{c} [b]\text{CH}=\text{CH}[a] \\ | \\ [b_1]\text{CH}=\text{CH}[a_1] \end{array} \text{>R}$ (ent-

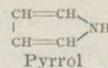
sprechend der Benennung der Substituenten als α , α_1 , β , β_1 S. 445) und unterscheidet *Furo-[a]-monazol*, *Furo-[b]-monazol*, *Pyrrro-[aa₁]-diazol*, *Pyrrro-[a,b]-diazol*, *Pyrrro-[a,b₁]-diazol* u. s. w. Unter Beibehaltung der von den Entdeckern der einzelnen Körper und Körperklassen eingeführten Namen als Hauptbezeichnung, werden im folgenden an der Spitze jeder Körperklasse die nach der obigen Nomenklatur sich ergebenden Namen aufgeführt werden, wodurch die Constitution und die Stellung der Azole in dem folgenden System klar gelegt wird:



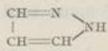
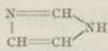
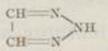
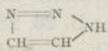
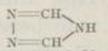
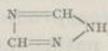
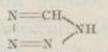
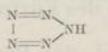
Furfuran

Furo-[a]-monazol,
Isoxazole (S. 490)Furo-[b]-monazol,
Oxazole (S. 498)Furo-[aa₁]-diazol,
Furazane (S. 508)Furo-[ab]-diazol,
Anhydride der o-Di-
azophenole (S. 141, 510)Furo-[bb₁]-diazol,
Oxybiazole (S. 509)Furo-[ab₁]-diazol,
Azoxime (S. 509)

Thiophen

Thio-[a]-monazol,
vgl. Saccharin (S. 208)Thio-[b]-monazol,
Thiazole (S. 500)Thio-[aa₁]-diazol,
Piazthiole (S. 511)Thio-[ab]-diazol,
Phenylendiazosul-
fide (S. 145, 511)Thio-[bb₁]-diazol,
Thiobiazoline (S. 510)Thio-[ab₁]-diazol,
Azosulfime (S. 510)

Pyrrol

Pyrro-[a]-monazol,
Pyrazol (S. 477)Pyrro-[b]-monazol,
Imidazole, Gly-
oxaline (S. 492)Pyrro-[aa₁]-diazol,
Osotriazole (S. 504)Pyrro-[ab]-diazol,
Triazole (S. 505)Pyrro-[bb₁]-diazol,Pyrro-[ab₁]-diazol
Triazole (S. 506)Pyrro-[aa₁b]-triazol,
Tetrazole (S. 512)Pyrro-[abb₁]-triazol
Tetrazole (S. 513)

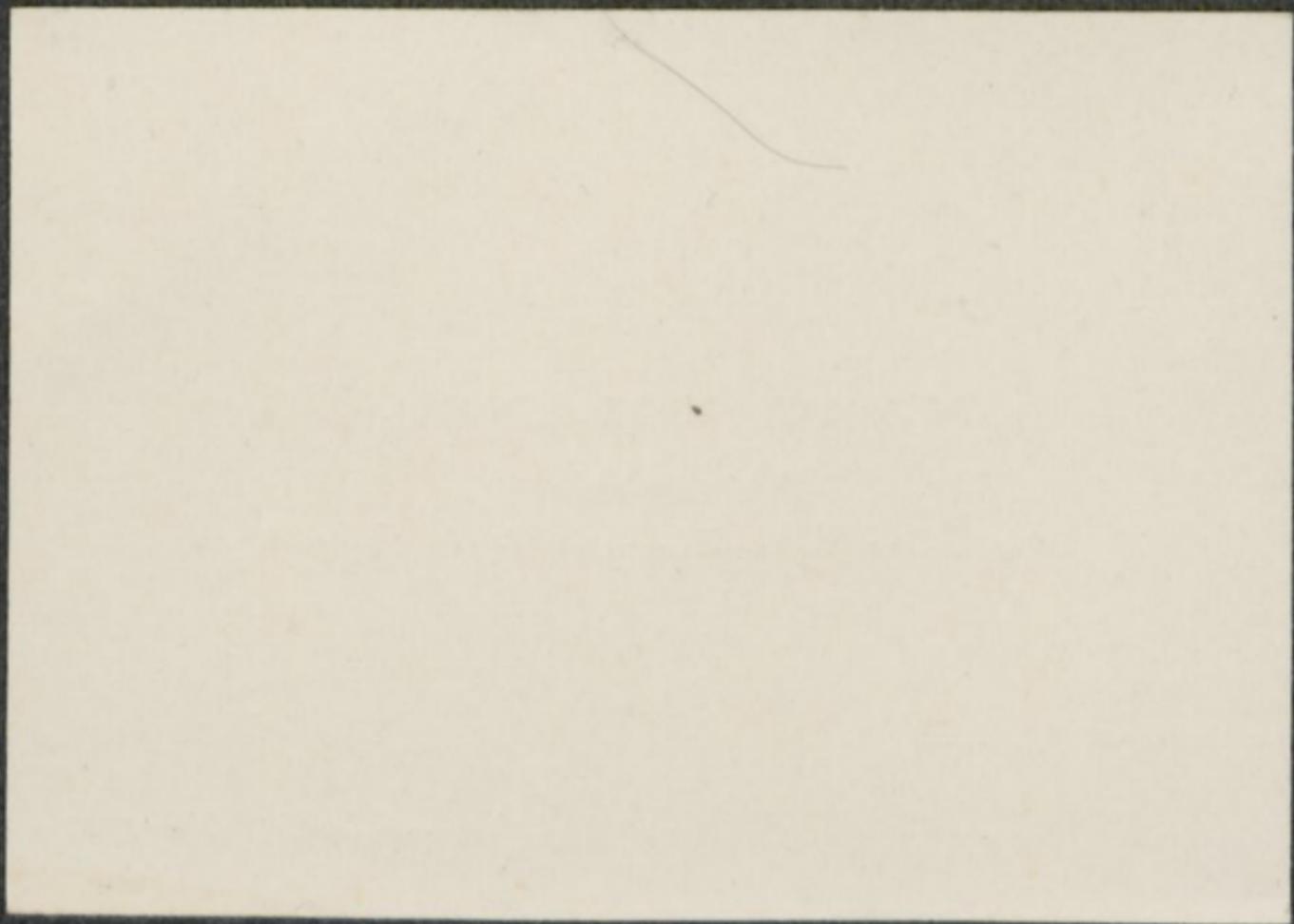
Nicht von allen hier angeführten Ringen sind die Stammkörper dargestellt worden, in den meisten Fällen kennt man aber deren nächste Homologe, von einigen nur *Benzoderivate*. Von den Furo- und Thio-triazolen, den Analogen der Tetrazole sind keine Vertreter bisher bekannt geworden; es ist jedoch nicht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

MARC ROLAND I. 

Administrateur

des Films Luitz-Morat et Pierre Regnier

16, Rue Jacquemont, Paris - XVII^e

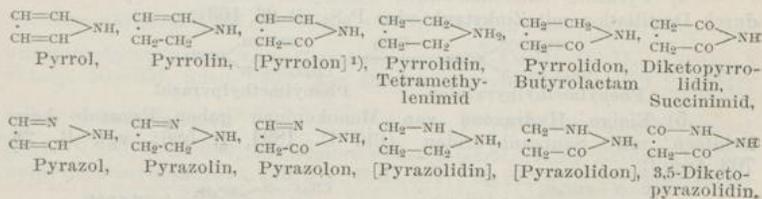


Stickstoffchemie aus würde man dann die C-haltigen Ringe von dem Stickstoffring durch Ersatz der N-Atome durch CH Gruppen ebensowohl ableiten können, wie oben der umgekehrte Weg eingeschlagen wurde.

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

1. Pyrazolgruppe.

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



Pyrazol $C_3H_4N_2$, Schmp. 70°, Sdep. 187°, entsteht aus Epichlorhydrin und Hydrazinhydrat mit Chlorzink (B. 23, 1105), besser aus seinen Carbonsäuren durch CO_2 -Abspaltung (B. 26, R. 282). Es ist eine schwache

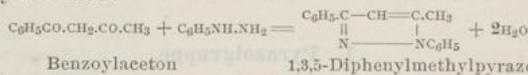
¹⁾ Die in eckige Klammern eingeschlossenen Stammkörper sind nur in ihren Derivaten bekannt.

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

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

1. Homologe Pyrazole bilden sich nach folgenden Methoden:

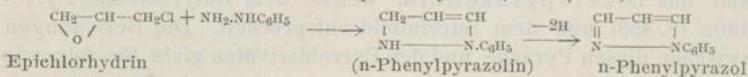
1) Aus den Hydrazonen von β -Diketonen und β -Ketaldehyden oder Oxymethylenketonen. Die Reactionen verlaufen unter Wasserabspaltung meist sehr glatt, beim Erwärmen der Ketone mit den Hydrazinen:



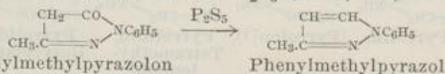
Aus den unsymmetrischen β -Diketoverbindungen entstehen dabei 2 isomere Pyrazole nebeneinander, indem sich zunächst die beiden möglichen Hydrazone bilden; in dem gewählten Beispiel entsteht neben 1,3,5-Diphenylmethylpyrazol die 1,5,3-Verbindung. Aus Oxalyldiketonen (I, 501; II, 380) wurden mit Phenylhydrazin *Bisphenylalkylpyrazole*: $\begin{array}{c} \text{RC}=\text{CH}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CR} \\ | \quad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \quad \quad \quad \text{N} \quad \quad \quad \text{N} \quad \quad \quad \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ erhalten (A. 278, 295).

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

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

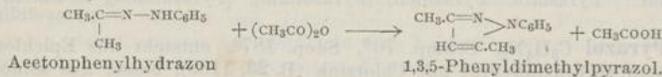


4) Pyrazole entstehen auch aus Pyrazolonen oder Pyrazolidonen durch Destillation mit Zinkstaub oder P_2S_5 (B. 26, 103):



Phenylmethylpyrazolon Phenylmethylpyrazol

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



Acetonphenylhydrazon

1,3,5-Phenyltrimethylpyrazol.

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

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

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

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

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

pyrazol $C_4H_6N_2 = \begin{array}{c} CH_3-C-N \\ | \quad | \\ CH \quad CH \end{array} \begin{array}{c} H \\ | \\ N \end{array}$ (s. u.) Oel, Sdep. 204^o, entsteht 1) aus Oxymethylenaceton und Hydrazin, 2) aus seinen Carbonsäuren, 3) ferner sowohl aus 1,3- als aus 1,5-Phenylmethylpyrazol (s. d.) durch oxydative Abspaltung der Phenylgruppe (A. 279, 217—225). Aus diesen letzten beiden Bildungsweisen geht hervor, dass 3-Methylpyrazol und 5-Methylpyrazol identisch sind. Es ist daraus gefolgert worden, dass das Pyrazol gleich dem Benzol „*fließende Bindungen*“ besitzt, wobei das Imidwasserstoffatom zwischen den beiden Bildungsweisen N-Atomen zu oscilliren vermag (vgl. S. 23) (Knorr, A. 279, 188), ein Verhalten, welches durch die obige Formulirung des Methylpyrazols ausgedrückt werden soll. 3,5-Dimethylpyrazol $NH-N=C(CH_3)-CH=C(CH_3)$, Schmp. 107^o, Sdep. 220^o, aus Acetylaceton und aus 1,3,5-Phenyltrimethylpyrazol durch Reduction (*Abspaltung der C₆H₅-Gruppe* B. 25, R. 163, 744).

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

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

2) n-Alkylpyrazole: n-(od. 1-) Methylpyrazol $C_5H_3N_2.CH_3$, Sdep. 127^o, aus Pyrazolsilber und Jodmethyl (B. 26, R. 281; 28, 716); 1,3-Dimethylpyrazol $C_3H_2(CH_3)_2N_2$, Sdep. 150^o (A. 279, 231); 1,3,5-Trimethylpyrazol $C_3H(CH_3)_3N_2$, Schmp. 37^o, Sdep. 170^o, aus Chloroform mit 1 Mol. Krystallchloroform krystallisirend, und 1,3,4,5-Tetramethylpyrazol $C_6(CH_3)_4N_2$, Sdep.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

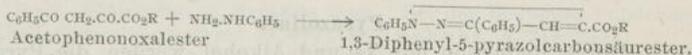
n-Phenyl-5-aethoxyppyrazol $C_6H_5N.N:CH.CH:C(OC_2H_5)$ entsteht aus seinem Carbonsäureester, der durch Condensation von Oxalessigesterphenylhydrazon mittelst $ZnCl_2$ gewonnen wird, durch Verseifen und CO_2 -Abspaltung (B. 26, R. 550); durch Verseifen der Aethoxygruppe mit HCl geht es in n-Phenylpyrazolon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

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

5. Pyrazolcarbonsäuren bilden sich

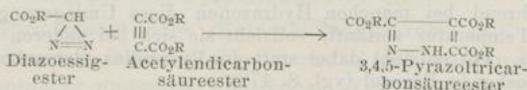
1) durch Oxydation von Alkylpyrazolen mit Kaliumpermanganat. Sind mehrere Alkylgruppen vorhanden so werden sie schrittweise alle in Carboxyl übergeführt.

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



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

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



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

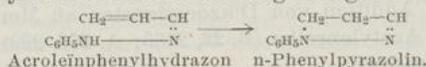
Die Pyrazolcarbonsäuren geben beim Erhitzen CO_2 ab und bilden Pyrazole. Am leichtesten wird die Carboxylgruppe in 3-Stellung abgespalten, darauf die in 5-Stellung befindliche und am festesten gebunden ist die COOH Gruppe in 4-Stellung (A. 278, 273), welche keinem N-Atom benachbart ist.

3- (od. 5-) Pyrazolcarbonsäure $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{COOH}$, Schmp. 209⁰ u. Z., entsteht aus 3-Methylpyrazol (S. 479), sowie aus 3,5-Pyrazolindicarbonsäure durch CO_2 - und H_2 -Abspaltung (A. 273, 237). 4-Pyrazolcarbonsäure, Schmp. 275⁰, aus Pyrazoltricarbonsäure. 3,5-Pyrazoldicarbonsäure $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2(\text{COOH})_2$, Schmp. 289⁰, aus Methylpyrazolcarbonsäure, Dimethylpyrazol (A. 279, 218; B. 25, R. 744), sowie aus Diazoessigester mit Dibrompropionsäureester. 3,4,5-Pyrazoltricarbonsäure $\text{C}_3\text{HN}_2(\text{COOH})_3$, Schmp. 233⁰, nach Bildungsweisen 1) und 3) (S. 481).

3-Methyl-5-pyrazolcarbonsäure $\text{C}_3\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{COOH}$, Schmp. 236⁰ (B. 25, R. 744; A. 279, 217). 3,5-Dimethyl-4-pyrazolcarbonsäure $\text{C}_3\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$, Schmp. 290⁰ u. Z., aus Acetyl- oder Aethylidenacetessigester (A. 279, 239). Zwei isomere *c*-Phenylpyrazoldicarbonsäuren $\text{C}_9\text{H}_5\text{HN}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 235⁰ und 243⁰, sind aus Diazoessigester mit Phenylpropion- und α -Bromzimmtsäure erhalten worden (B. 27, 3247). *n*-Phenylpyrazolcarbonsäuren $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$, 3-Säure, Schmp. 146⁰, und 5-Säure, Schmp. 183⁰ (B. 24, 1888), 4-Säure, Schmp. 220⁰, aus *n*-Phenylpyrazoltricarbonsäure (B. 22, 179). *n*-Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren $\text{C}_9\text{H}(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})$ sind fünf Isomere bekannt geworden: 1) die 1,5,3-Säure, Schmp. 136⁰, entsteht aus Acetonylacetessigester mit Diazobenzolchlorid (s. S. 481 Bildungsweise 2), sowie aus Acetonoxalester mit Phenylhydrazin neben 2) der 1,3,5-Säure, Schmp. 190⁰, welche auch durch eine eigenthümliche Umlagerung des Phenylmethylxyppyridazons (s. d.) gewonnen wird (A. 253, 54); 3) die 1,5,4-Säure, Schmp. 166⁰, wird aus Oxymethylenacetessigester (A. 278, 270) erhalten; 4) die 1,4,3-Säure, Schmp. 134⁰, und 5) die 1,3,4-Säure, Schmp. 192⁰, wurden durch halbseitige Oxydation von Phenylmethylpyrazol dargestellt (B. 25, R. 943; 26, R. 245). 1,5-Diphenyl-3-pyrazolcarbonsäure $\text{C}_8\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})$, Schmp. 185⁰, aus Phenacylacetessigester (S. 481); 1-Phenyl-3,4,5-tricarbonsäure $\text{C}_3\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})_3$, Schmp. 184⁰ (B. 22, 172).

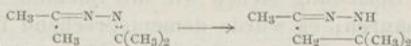
Pyrazoline.

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



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

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

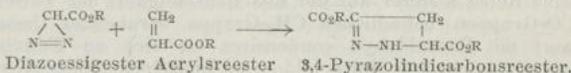
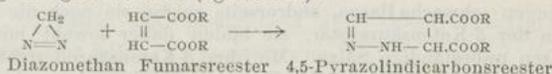


Bisdimethylazimethylen 3,5,5-Trimethylpyrazolin.

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

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

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



4,5-Pyrazolindicarbonsreester 3,4-Pyrazolindicarbonsreester.

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

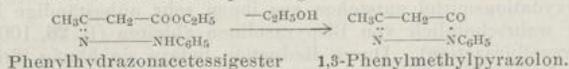
Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2(\text{COOH})_2$, Schmp. 242° u. Zers.; Pyrazolin-1,5-dicarbonsäureester (B. 27, 1890) (s. o.); Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuremethylester $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2(\text{COOCH}_3)_3$, Schmp. 61° und Pyrazolin-3,4,5,5-tricarbonsäuretrimethylester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

Pyrazolone.

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

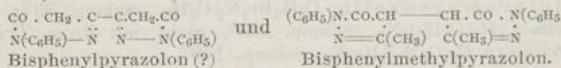
sind bereits im Anschluss an die Hydrazone von β -Ketonsäuren besprochen worden, deren innere Anhydride sie sind, und zu denen sie in ähnlicher Beziehung stehen wie die Lactame zu den entsprechenden Amidosäuren; es wurde dementsprechend für die Pyrazolone die Bezeichnung: Lactazame in Vorschlag gebracht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

Pyrazolone entstehen 1) aus den Hydrazonen von β -Keton säureestern durch Alkoholabspaltung:



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

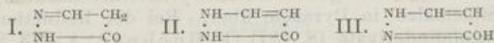
Durch Condensation von Hydrazinen mit β,β -Diketondicarbon säureestern, wie Diacethbernsteinsäureester, Oxaldiessigester entstehen Bispyrazolone (B. 28, 68 u. S. 485) wie:



2) Durch Oxydation der entsprechenden Pyrazolidone.

Verhalten: Die Pyrazolone sind gleich den anderen Pyrazolabkömmlingen schwache Basen, andererseits zeigen sie noch die sauren Eigenschaften der β -Keton säureester, sie bilden daher sowohl mit Säuren wie mit Basen unbeständige Salze. Mit den β -Keton säurederivaten haben sie auch eine Reihe anderer auf der Reaktionsfähigkeit der zwischen den beiden CO-Gruppen befindlichen CH_2 -Gruppe beruhender Umsetzungen gemeinsam: mit Benzaldehyd condensiren sie sich zu *Benzylidenverbindungen*, mit salpetriger Säure bilden sie *Isonitroso-* oder *Nitrosoderivate*, mit Diazobenzolsalzen mehr oder weniger stark gefärbte *Azoverbindungen* u. a. m. (vgl. B. 27, 782; 28, 625).

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



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

Pyrazolon $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH}$ (?), Sdep. 156⁰ entsteht aus Propion säureester oder Cumalinsäure (I, 481) mit Hydrazin, ferner aus der *t*-Py-

razoloncarbonsäure (S. 485) u. a. m. (B. 27, 791; J. pr. Ch. 51, 43). Das isomere sog. Isopyrazolon CO.CH:CH.NH.NH (?) Schmp. 165⁰ wird aus der 3-Pyrazoloncarbonsäure gewonnen (B 27, 1662; 28, 988).

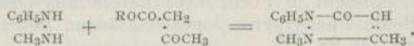
3-Methylpyrazolon $\text{C}_3(\text{CH}_3)\text{H}_3\text{ON}_2$, Schmp. 215⁰, wird aus Acetessigester oder Dehydracetsäure mit Hydrazin erhalten (J. pr. Ch. 39, 132).

n-Phenylpyrazolone: $\text{CO.CH}_2\text{CH:N.NC}_6\text{H}_5$, Schmp. 118⁰, entsteht aus n-Phenyl-3- und -4-pyrazoloncarbonsäure, sowie aus 1-Phenyl-5-pyrazolidon, $\text{CH:CH.CO.NH.NC}_6\text{H}_5$, Schmp. 154⁰, aus 1-Phenyl-3-pyrazolidon, aus n-Phenylpyrazolin durch aufeinander folgende Behandlung mit Brom und Kalilauge, u. a. m. (B. 28, 35, 630; J. pr. Ch. 52, 138).

n-Phenyl-3-methylpyrazolon $\text{CO.CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{N.NC}_6\text{H}_5$, Schmp. 127⁰, aus Acetessigester oder Tetrolsäure (I, 284) mit Phenylhydrazin, ist das längst- und bestbekannte Pyrazolderivat (A. 238, 147). Es giebt mit Benzaldehyd die Benzylidenverbindung $\text{CO.C}(\text{CHC}_6\text{H}_5).\text{C}(\text{CH}_3):\text{N.NC}_6\text{H}_5$, Schmp. 107⁰ mit N_2O_3 ein Isonitrosoderivat $\text{CO.C}(\text{NOH}).\text{C}(\text{CH}_3):\text{N.NC}_6\text{H}_5$, Schmp. 157⁰, das durch Oxydation Nitro- durch Reduction Amidophenylmethylpyrazolon liefert; letzteres wird auch durch Reduction von Phenylmethylpyrazolonazobenzol gewonnen, durch Oxydation giebt das Amidoderivat sog. Rubazonsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$, Schmp. 181⁰, eine roth gefärbte Verbindung, die im Verhalten an die Purpursäure (I, 493) in der Harnsäuregruppe erinnert. Ueberführung des Amidopyrazolons in Keto- und Oxyphenylmethylpyrazolon s. B. 27, R. 813.

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

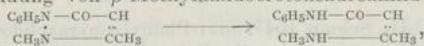
Antipyrin, 1,2,3-Phenylmethylpyrazolon $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CO}-\text{CH}$
 $\text{CH}_3\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$ Schmp. 114⁰ wird als jodwasserstoffsäures Salz durch Erhitzen von Phenylmethylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100⁰ gewonnen. Es entsteht auch durch Condensation von sym. Methylphenylhydrazin mit Acetessigester (A. 238, 160; B. 20, R. 609):



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

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

Vom Antipyrin aus sind ganz ähnliche Derivate erhalten worden wie von Phenylmethylpyrazolon (vgl. auch B. 28, 623). Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird Antipyrin unter Rückbildung von Phenylmethylhydrazin gespalten. Beim Erhitzen von Antipyrin mit Natrium in Toluol, unter Durchleiten von CO_2 wird die Bindung zwischen den beiden N-Atomen gelöst unter Bildung von β -Methylamidocrotonsäureanilid (B. 25, 769):

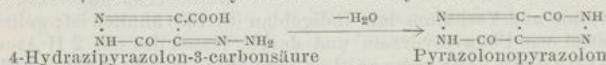


also eine ähnliche Ringspaltung wie die der Pyrazoline zu Trimethylen-diaminen (S. 483).

Isomer mit 1-Phenyl-3-methylpyrazolon ist das **1-Phenyl-5-methylpyrazolon** $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NC}_6\text{H}_5$, Schmp. 167⁰, welches durch Oxydation mit FeCl_3 aus dem entsprechenden Pyrazolidon (S. 487) gewonnen wird; (vgl. auch B. 28, R. 78), durch Methylierung giebt es das mit Antipyrin isomere *giftige* **Isantipyrin**, (B. 25, R. 376; 28, 629).

Pyrazoloncarbonsäuren: Ihre Ester entstehen aus den Hydrazonen von β -Keto- oder Aldehydicarbonsäureestern; die Säuren zerfallen leicht in CO_2 und Pyrazolone.

Pyrazolon-3-carbonsäure $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOH})=\text{N}-\text{NH}$, Zers. 250⁰, der Methyl ester, Schmp. 227⁰, aus Oxallessigsäuremethyl ester oder Acetylcrotoncarbonsäureester mit Hydrazin (B. 25, 3442; 26, 1722), giebt mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung $\text{CO}-\text{C}(\text{NOH})-\text{C}(\text{COOH})=\text{N}-\text{NH}$, Schmp. 201⁰, welche mit Hydrazinhydrat behandelt, das Hydrazid der Hydrazipyrazoloncarbonsäure liefert. Das Anhydrid dieser Säure, Zers. 126⁰, stellt einen symmetrischen bicyclischen Kern dar:



den man auch als Dilactazams des Dioxobernsteinsäureosazons auffassen kann (B. 26, 2057). Durch CO_2 -Abspaltung giebt die Pyrazolon-3-carbonsäure das auch auf verschiedenen anderen Wegen (S. 484) erhaltene Pyrazolon (Sdep. 156⁰). **Pyrazolon-4-carbonsäure** $\text{CO}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}$, der Aethylester, Schmp. 181⁰, entsteht aus Dicarboxyglutaconsäureester $(\text{CO}_2\text{R})_2\text{CH}:\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$ mit Hydrazinhydrat neben Malonylhydrazid; die Säure giebt leicht durch CO_2 -Abspaltung ein mit dem aus der 3-Säure gewonnenen isomeres Pyrazolon, Schmp. 165⁰ (S. 485) (B. 28, 988).

1-Phenylpyrazolon-4-carbonsäure $\text{CO}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_5$, Schmp. 93⁰ u. Z., ihr Aethylester, Schmp. 118⁰, entsteht aus Dicarboxyglutaconsäureester mit Phenylhydrazin, sowie aus Aethoxymethylenmalonsäureester (I, 480) und Phenylhydrazin. Die isomere **1-Phenyl-3-pyrazoloncarbonsäure**, Schmp. 181⁰, entsteht in Form ihres Esters aus Oxallessigester und Phenylhydrazin. Beide Phenylpyrazoloncarbonsäuren geben dasselbe Phenylpyrazolon (S. 485) (B. 28, 41).

Pyrazolidine.

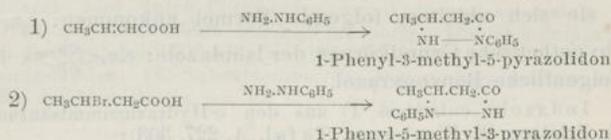
Die Derivate des Tetrahydropyrazols oder Pyrazolidine gehen meist sehr leicht in Pyrazolinderivate über, haben

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

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

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

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



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

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

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

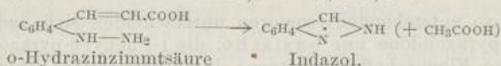
2) Diketopyrazolidine sind die cyclischen Hydraside der Malonsäuren: 3,5-Diketopyrazolidin, *Malonylhydrazin* $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}$ Oel, aus Malonestersäure mit Hydrazin (B. 28, R. 159); 1-Phenyl-3,5-diketopyrazolidin, *Malonylphenylhydrazin*, Schmp. 192°,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

2. Indazole.

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

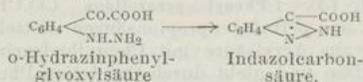
Es giebt zwei isomere Reihen von N-alkylieren Indazolen, die einen bilden sich durch Einwirkung von Jodalkylen auf Indazol und dessen Homologe; die anderen, Isindazole genannt, durch Synthese aus orthosubstituirten α -Alkylphenylhydrazinen, haben daher den Alkylrest an dem dem Benzolkern benachbarten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

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

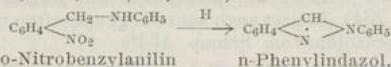


Es ist bemerkenswerth, dass sich bei dieser Reaction nicht ein lactamartiges Anhydrid der Hydrozimmtsäure bildet; dieses würde einen sieben-gliedrigen Ring enthalten (vgl. S. 434). Durch gelinde Oxydation von o-Hydrazinzimmtsäure bildet sich Indazolessigsäure (s. u.).

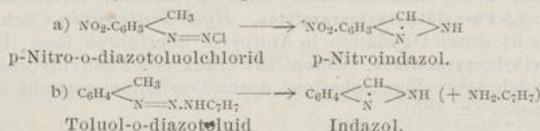
2) Aus o-Hydrazinacetophenonen oder o-Hydrazinphenylglyoxylsäuren durch H_2O -Austritt:



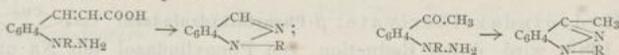
3) Durch Reduction von o-Nitrobenzylanilinen (S. 171) entstehen n-Phenylindazole (B. 24, 961; 27, 2899):



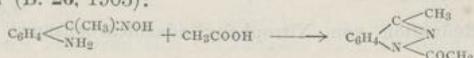
4) Ferner entstehen Indazole aus o-Diazotoluolverbindungen (B. 26, 2349) durch vorsichtige Zersetzung:



Isindazole entstehen 1) aus *o*, α -Alkylhydrazinaceto-phenonen:



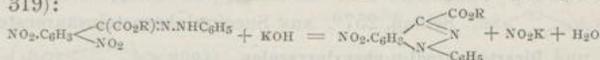
2) Aus *o*-Amidoketoximen durch Einwirkung von Eisessig und Essigsäureanhydrid (B. 26, 1903):



o-Amidoacetophenonoxim

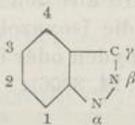
α , γ -Acetylmethylisindazol.

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



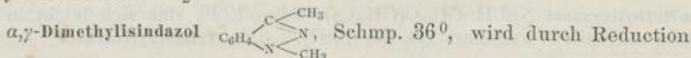
2-Nitro-*n*-phenyl- γ -isindazolcarbonsäureester.

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



Indazol $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$, Schmp. 146°, Sdep. 270°, entsteht ausser nach den oben angegebenen Reactionen auch durch Diazotiren von *o*-Amidobenzaldehyd (B. 25, 1754); mit NO_2Na giebt es Nitrosoindazol $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{NO}$, Schmp. 74°. γ -Methylindazol $\text{C}_7\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}_2$, Schmp. 113°, Sdep. 281°, aus *o*-Hydrazinacetophenon giebt mit Acetylchlorid β -Acetyl- γ -methylindazol $\text{C}_7\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{COCH}_3$, Schmp. 72° (B. 24, 2380), mit Jodmethyl β , γ -Dimethylindazol $\text{C}_7\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$, Schmp. 80°. β -Phenylindazol $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 84°, Sdep. 345°, liefert mit JCH_3 ein Jodmethylat, Schmp. 188°, und wird durch CrO_3 zu Azobenzolcarbonsäure oxydirt (B. 24, 3058, 27, 48). Bz-2-Nitroindazol $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CN}_2\text{H}_2)$, Schmp. 181°, entsteht beim Diazotiren von Nitro-*o*-toluidin neben Nitrokresol (B. 26, 2349).

γ -Indazolcarbonsäure $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{COOH}$, Schmp. 259° u. Z., entsteht aus *o*-Hydrazinphenylglyoxylsäure, die aus Isatinsäure (S. 254) gewonnen wird, und somit den Uebergang von der Indol- zur Indazolgruppe bildet (B. 26, 217); die Indazolcarbonsäure zerfällt beim Erhitzen in Indazol und CO_2 . γ -Indazolessigsäure $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 169° u. Zers., entsteht durch gelinde Oxydation von *o*-Hydrazinaceto-phenon und giebt beim Erhitzen γ -Methylindazol und CO_2 .



von Nitroso-*o*-äthylamidoacetophenon erhalten; α , β -Acetylmethylisindazol C_7H_4

$(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{COCH}_3$, Schmp. 103° (B. 26, 1903), α -Aethyl- γ -isindazolessigsäure $\text{C}_7\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 132° , aus Nitroso-o-äthylamidozimtsäure.

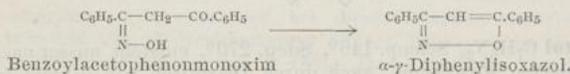
Hydroindazolderivate: β -Phenylidihydroindazol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix} > \text{NC}_6\text{H}_5$, Schmp. 138° , wird durch Reduction von Phenylindazol mit Na und Alkohol, Bz-Nitro- α -phenylidihydroindazol- γ -carbonsäure $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3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

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

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

3. Isoxazolgruppe.

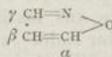
Isoxazol ist das dem Pyrazol oder Pyrro-[α]-monazol entsprechende Azol des Furfurans: *Furo-[α]-monazol*. Gemäss der ähnlichen Structur haben die Isoxazole ähnliche Bildungsweisen wie die Pyrazole; wie letztere aus den Hydrazonen von β -Diketoverbindungen, so entstehen die Isoxazole aus den Monoximen von β -Diketonen und β -Ketonaldehyden oder Oxymethylenketonen durch H_2O -Abspaltung (Claisen, B. 24, 3906):



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



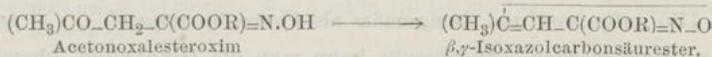
Gleich den Pyrazolen sind die Isoxazole schwache Basen. Die Substituenten des hypothetischen einfachsten Isoxazols bezeichnet man nach folgendem Schema:



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

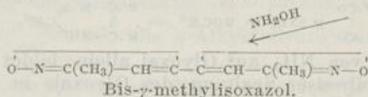
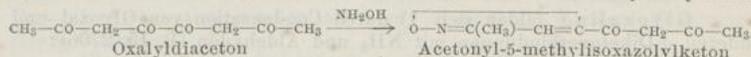
oxim, sowie aus Nitroäthan durch Alkali (J. Ch. Soc. 1891, 410); über Ringspaltungen durch Reduction s. B. 24, 3912.

Isoxazolcarbonsäuren: Ihre Ester entstehen aus den Oximen von Ketonoxalestern:



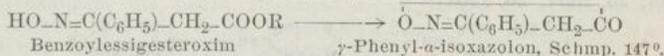
Die freien Säuren können nicht in CO₂ und Isoxazole gespalten werden, sondern zersetzen sich vollkommen beim Erhitzen (B. 24, 3908).

Bisoxazole entstehen aus Oxalyldiketonen mit Hydroxylamin:



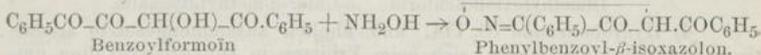
Das hierbei als Zwischenproduct auftretende Acetonyl- γ -methylisoxazolyketon wird auch durch Condensation von γ -Methylisoxazol- α -carbonsäureester mit Aceton gewonnen (B. 24, 3910).

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



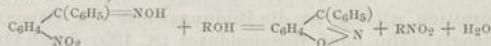
γ -Methylisoxazolone $\overset{\cdot}{\text{O}}\text{-N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O}$, Schmp. 170^o, aus Acetessigesteroxim.

γ -Phenyl- α -imidoisoxazolin $\overset{\cdot}{\text{O}}\text{-N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{NH})$, Schmp. 111^o, entsteht aus Cyanacetophenon C₆H₅.CO.CH₂.CN oder Benzodiacetonitril und Hydroxylamin (B. 27, 1095; J. pr. Ch. 47, 124). γ -Phenyl- α -benzoyl- β -isoxazolone, Schmp. 175^o, entsteht aus Benzoylformoïn (S. 379) und Hydroxylamin (B. 25, 3468):



4. Indoxazen- oder Benzisoxazolgruppe.

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

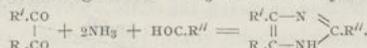


Das einfachste Indoxazen, welches sich aus Brom- oder o-Nitrobenzaldoxim bilden sollte, scheint nicht beständig zu sein, sondern sich sofort in Sali-cylnitril umzulagern (vgl. Isoxazole S. 490) (B. 26, 1253). Phenylindoxazen C₁₃H₉NO₂, Schmp. 84^o, Sdep. 331—336^o, ist sehr beständig; mit rauchender Salpetersäure liefert es ein Dinitroderivat. Durch Reduction mit Na und Alkohol wird es gespalten zu o-Phenobenzylamin C₆H₄ $\begin{array}{l} \nearrow \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2 \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ (B. 28, R. 604). Weitere Indoxazenderivate s. B. 27, 1452; 28, 1872. R. 290.

5. Glyoxaline oder Imidazole.

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

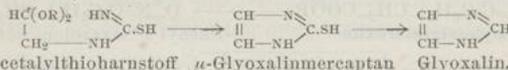
Glyoxaline bilden sich 1) durch Condensation von Glyoxal und anderen o-Diketoverbindungen mit NH_3 und Aldehyden (B. 15, 2706):



Bei der Einwirkung von NH_3 auf Glyoxal allein bildet sich schon Glyoxalin, was auf theilweiser Spaltung des Glyoxals in Formaldehyd und Ameisensäure beruht.

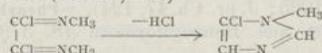
Verwandt mit dieser Reaction ist auch die Bildung von Glyoxalinen aus 1,2-Diketonen und Aminen der Formel RCH_2NH_2 ; aus Benzil mit Benzylamin entsteht *Triphenyl-n-benzylglyoxalin*, mit Aethylamin *Diphenyl- μ -methyl-n-aethylglyoxalin* (B. 28, R. 302).

2) Aus Acetyl- und Acetylthioharnstoffen und ähnlichen Körpern entstehen durch innere Condensation Mercaptane von Glyoxalinen, die durch Oxydation unter Abspaltung von SO_4H_2 Glyoxaline liefern (B. 22, 1353; 25, 2354; 26, 2204):



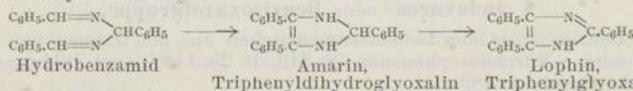
Acetylthioharnstoff μ -Glyoxalinmercaptan Glyoxalin.

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

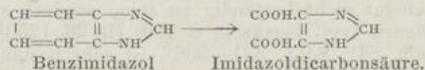


Dimethyloximidchlorid α -Chlor-n-methylglyoxalin.

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

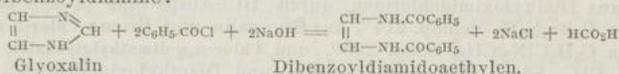


5) Theoretisch wichtig ist die Bildungsweise der Glyoxalindicarbonsäure aus Benzoglyoxalin oder Benzimidazol (S. 495) durch Oxydation mit MnO_4K (A. 273, 339):



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

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



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

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

sie hauptsächlich aus Glyoxal mit NH_3 und Aldehyden gewonnen werden, je nach dem zur Synthese angewandten Aldehyd als *Glyoxalaethylin*, *Glyoxalpropylin* u. s. w.

Geschichte: Entdeckt wurde das Glyoxalin von Debus 1856 als Einwirkungsproduct von NH_3 auf Glyoxal, eine Reaction, die Radziszewski 1882 aufklärte und auf andere Diketone ausdehnte. Die von Wallach 1876 aus Dialkylloximidchloriden dargestellten eigenthümlichen Basen, *Oxaline*, erwiesen sich später ebenfalls als Glyoxaline. 1882 stellte Japp besonders auf Grund der Erkenntniss der Beziehungen zwischen Lophinen und Glyoxalinen, die heute allgemein angenommene Constitutionsformel für Glyoxalin auf, die durch neuere Synthesen von Wohl und Markwaldt und von Bamberger bestätigt wurde.

Glyoxalin, Imidazol $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, Schmp. 90°, Sdep. 263°, neben *Glycosin* aus Glyoxal und NH_3 , besser unter Zusatz von Formaldehyd (A. 277, 336), ferner aus Imidazolyl- μ -mercaptan, sowie aus seiner Dicarbonsäure gewonnen, ist löslich in Alkohol, Aether und Wasser; die mit Alkali versetzten Lösungen phosphoresciren an der Luft (vgl. Lophin). Es bildet Salze mit allen Säuren ausser Kohlensäure: Silbernitrat fällt *Glyoxalin-silber* $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{Ag}$, Jodmethyl bildet n-Methylglyoxalin $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{CH}_3$, Schmp. -6°, Sdep. 199°, spec. Gew. 1,0363, welches auch aus Dimethyloximidchlorid nach Bildungsweise 3) (S. 492) entsteht. n-Phenylglyoxalin $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 13°, Sdep. 276°, entsteht aus seinem Mercaptan nach Bildungsweise 2) (S. 492).

μ -Methylglyoxalin, *Glyoxalaethylin*, *Paraglyoxalmethylin* $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}_2$, Schmp. 137°, Sdep. 267°, wird durch Umlagerung von n-Methylglyoxalin (s. o.) oder aus Glyoxal, Aethylaldehyd und NH_3 gewonnen; mit Jodaethyl bildet es μ -Methyl-n-aethylglyoxalin $\text{C}_3\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 213°, das auch aus Diaethylloximidchlorid entsteht und dem *Atropin* (s. d.) ähnliche physiologische Wirkungen zeigt. μ -Aethylglyoxalin, *Glyoxalpropylin* $\text{C}_3\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_2$, Schmp. 80°, Sdep. 268°.

α -Methylglyoxalin $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}_2$, Sdep. 263°, aus seinem Mercaptan nach Bildungsweise 2) (S. 492) (B. 26, 2204). α, β, μ -Trimethylglyoxalin $\text{C}_3(\text{CH}_3)_3\text{N}_2\text{H}$, Schmp. 183°, Sdep. 271°, aus Diacetyl, NH_3 und Aldehyd. α, β, μ -Triphenylglyoxalin, *Lophin*, Schmp. 275°, entsteht 1) aus Benzil, Benzaldehyd und NH_3 , 2) aus Hydrobenzamid durch Destillation oder Amarin durch Oxydation, 3) aus Triphenylcyanidin oder Triphenyltricyan (s. d.)

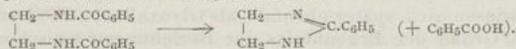
durch Reduktion unter NH_3 -Abspaltung. Das Lophin (von *λόφος*, Federbusch, in Bezug auf seine büschelige Krystallform) besitzt in hohem Maasse die Eigenschaft, beim Schütteln mit alkoholischer Kalilauge zu leuchten; es spaltet sich dabei in NH_3 und Benzoesäure.

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

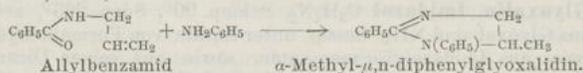
Sulphydroderivate entstehen aus Acetalyl- oder Acetylthioharnstoffen und ähnlichen Körper durch Condensation (S. 492): **μ -Imidazolylmercaptan** $\text{C}_3\text{H}_3(\text{SH})\text{N}_2$, Schmp. 222° u. Z., giebt mit Jodmethyl **Imidazolyl- μ -methylsulfid** $\text{C}_3\text{H}_3(\text{SCH}_3)\text{N}_2$,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

α, β -Glyoxalindicarbonsäure $\text{C}_3\text{H}_2(\text{COOH})_2\text{N}_2$ aus Dioxyweinsäure, NH_3 und Formaldehyd (A. ch. ph. 24, 525) und durch Oxydation von Benzoglyoxalin gewonnen (A. 273, 339), zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Glyoxalin.

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



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



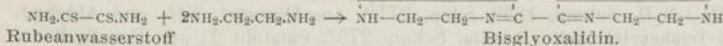
μ -Methylglyoxalidin, Lysidin $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NH} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, Schmp. 105° , Sdep.

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

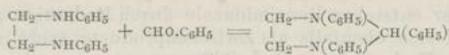
μ -Phenylglyoxalidin, Aethylenbenzamidin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2$, Schmp. 101° , entsteht auch aus Aethylendiamin und Thiobenzamid (B. 25, 2135).

α, β, μ -Triphenyldihydroglyoxalin, Amarin $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{NH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{NH} \end{array} \text{CHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 113° , aus Hydrobenzamid durch Umlagerung, bildet mit Jodalkylen: Dialkylderivate, besitzt daher zwei Imidgruppen; durch Oxydation bildet es Lophin (S. 493). Analog zusammengesetzt ist das Furfurin oder Trifuryldihydroglyoxalin (S. 493).

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



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



Triphenyltetrahydroglyoxalin. Schmp. 137°.

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

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

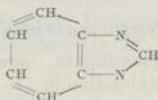
2) Keto- und Thiotetrahydroglyoxaline sind die cyclischen Alkylenharnstoffe und -thioharnstoffe, wie *Aethylenharnstoff* und *-thioharnstoff* u. a. (I, 392, 400).

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

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

6. Benzoglyoxaline oder Benzimidazole.

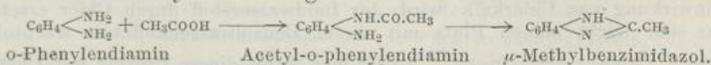
Die Benzimidazole, auch cyclische Amidine, Anhydrobasen und Aldehydine genannt, enthalten den Glyoxalin- oder Imidazolring in Vereinigung mit einem Benzolring:



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

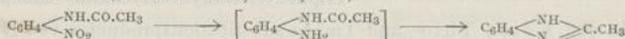
Bildungsweisen der Benzimidazole (vgl. S. 82):

1) Durch Condensation von *o*-Phenylendiaminen mit Carbonsäuren, bez. deren Anhydriden oder Chloriden, unter Austritt von H_2O (Ladenburg, B. 8, 677; 11, 826), als Zwischenproducte entstehen dabei Acidylverbindungen:

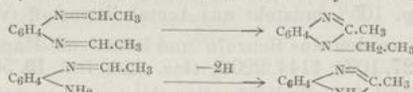


Auch Diacidyl-*o*-phenylendiamine geben Benzimidazole (B. 23, 1876; 25, 1992); wie einbasische reagiren auch die Anhydride zweibasischer Carbonsäuren, z. B. entsteht aus Bernsteinsäureanhydrid und *o*-Phenylendiamin *Benzimidazol- μ -propionsäure* (B. 27, 2773). Wie die *o*-Phenylendiamine reagiren auch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

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



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



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

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

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

Benzimidazol, o-Phenylformamidin $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}$, Schmp. 167°, aus Ameisensäure und o-Phenylendiamin, sowie durch Einwirkung von Chloroform und Kali auf o-Phenylendiamin (B. 28, R. 392) gewonnen, wird durch MnO_4K z. Th. zu Glyoxalindicarbonsäure oxydirt. ***μ*-Methylbenzimidazol, o-Phenylacetamidin** $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \text{C.CH}_3$, Schmp. 176°. ***μ*-Phenylbenzimidazol, Phenylbenzamidin** $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \text{C.C}_6H_5$, Schmp. 291°, entsteht auch durch Umlagerung von o-Amidobenzophenonoxim (S. 343), B. 24, 2386).

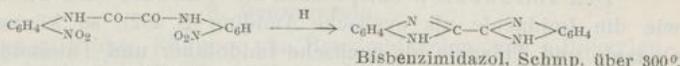
***μ*-Methyltolimidazol, o-Tolylacetamidin** $CH_3.C_6H_3 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \text{C.CH}_3$, Schmp. 199°, aus m,p-Tolylendiamin mit Eisessig oder Acetaldehyd, giebt mit Jodmethyl n,*μ*-Dimethyltolimidazol, Schmp. 142°, dann dessen Jodmethylat, Schmp. 221°; Silbernitrat fällt das Silbersalz $C_7H_6(C_2H_3N_2Ag)$; durch Einwirkung von Chlorkalk wird der Imidwasserstoff durch Chlor ersetzt, das sehr leicht seinen Platz mit einem Benzolwasserstoffatom wechselt: $C_7H_6 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NCl} \end{array} \text{C.CH}_3 \longrightarrow C_7H_5Cl \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \text{C.CH}_3$; man kann diesen Prozess der Chlorirung fortsetzen, bis alle H-Atome des Benzolkerns durch Chlor ersetzt wird und erhält schliesslich n-Chlor-*μ*-methyltrichlortolidimidazol $CH_3.C_6Cl_5 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NCl} \end{array} \text{C.CH}_3$.

n-Acetyl-*μ*-methylimidazol $C_7H_6(C_2H_3N_2.COCH_3)$ bildet sich aus dem Silbersalz mit Acetylchlorid, das n-Benzoylderivat, Schmp. 92°.

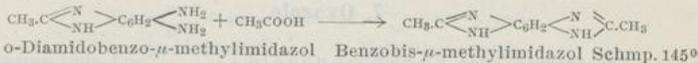
aus der Base mit Benzoylchlorid, Benzoylchlorid und Natronlauge giebt Dibenzoyltolylendiamin. Mit Benzaldehyd kondensirt sich das μ -Methyltolimidazol zu Cinnamyltolimidazol $C_7H_6 \langle \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C:CH:CHC_6H_5$, mit Phtalsäureanhydrid zu einem *Phtalon*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

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

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

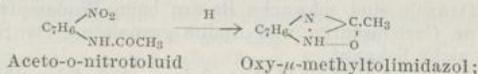


Benzobisimidazole bilden sich aus o-Diamidobenzimidazolen mit Carbonsäuren (B. 22, 1652):



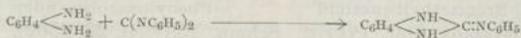
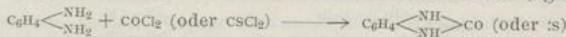
Hydrirte Benzimidazole, Benzimidazoline sind nicht mit Sicherheit bekannt; man fasst als solche die aus monalkylirten o-Diaminen und Aldehyden gewonnenen primären Einwirkungsproducte auf, welche leicht unter H-Abgabe in Benzimidazole übergehen (B. 25, 2827); ähnlich verhalten sich Condensationsproducte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

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



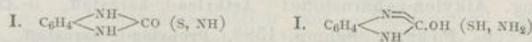
es sind sehr beständige Körper, die durch Zinkstaubdestillation Benzimidazole liefern.

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



Carbodiimid Phenylphenylguanidin.

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



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

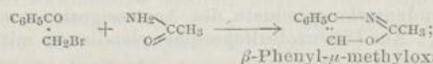
o-Phenylharnstoff, *Benzimidazon* $C_6H_4(N_2H_2CO)$, Schmp. 308⁰, entsteht auch aus *o*-Amidophenylurethan (B. 12, 1296; 23, 1047). *o*-Tolylharnstoff, $C_7H_6(N_2H_2)CO$, Schmp. 290⁰, entsteht auch aus *μ*-*Aethoxytolimidazol* $C_7H_6(N_2H):COC_2H_5$, Schmp. 163⁰, dem Einwirkungsproduct von Imidokohlensäureester auf *o*-Tolylendiamin, durch Verseifen.

o-Phenylsulfoharnstoff, *Thiobenzimidazolin* $C_6H_4(N_2H_2CS)$, Schmp. 298⁰ u. Z., aus Phenylendiaminrhodanit (A. 221, 9; 228, 244). *o*-Phenylphenylguanidin, *μ*-*Anilidobenzimidazolin* $C_6H_4(CN_2H_2.C_6H_5)$, Schmp. 188⁰, aus Carbodiphenylimid und *o*-Phenylendiamin (B. 23, 2498).

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

7. Oxazole.

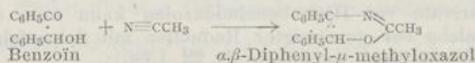
Die Oxazole der Furo[b]monazole ($\begin{matrix} \mu \\ \text{N}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}-\text{CH} \\ | \\ \beta \quad \alpha \\ \text{O} \end{matrix}$) sind isomer mit den Isoxazolen (Furo[a]monazolen S. 490). Oxazole entstehen 1) durch Condensation von α -Halogenketonen mit Carbonsäureamiden (B.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



β-Phenyl-*μ*-methyloxazol

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

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

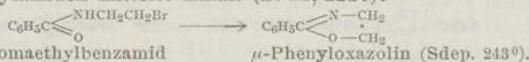


α,β-Diphenyl-*μ*-methyloxazol

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

β-Phenyloxazol $C_8H_7(C_6H_5)NO$, Schmp. 46⁰, Sdep. 222⁰, entsteht aus Formamid und Bromacetophenon; *β*-Phenyl- und *α,β*-Diphenyl-*μ*-methyloxazol, Schmp. 45⁰, Sdep. 242⁰ und Schmp. 44⁰, Sdep. 192—195⁰ (15 mm), s. o. *α*-Methyl-*μ*-phenyloxazol, Sdep. 240⁰, aus Benzamid und Chloraceton, geht durch alkohol. NH_3 in *Phenylmethylglyoxalin* über.

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



β-Bromäthylbenzamid

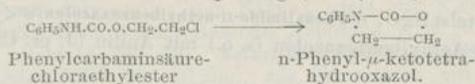
μ-Phenyloxazolin (Sdep. 243⁰).

μ-Methyloxazolin, Oel, *Pikrat*, Schmp. 159⁰ (B. 23, 2502). *β*-Methyl-*μ*-phenyloxazolin, Sdep. 244⁰, entsteht aus *β*-Brompropylbenzamid, ferner aus Allylbenzamid $C_6H_5CO.NH.CH_2.CH:CH_2$ mit conc. SO_4H_2 (B. 26, 2840) (vgl. Glyoxalidine S. 494).

Amidooxazoline oder Imidotetrahydrooxazole sind die sog. Alkylen-*ψ*-harnstoffe: Äthylen-*ψ*-harnstoff, *μ*-*Amidooxazolin* $\begin{matrix} CH_2-N \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} \text{C}=\text{CH}_3$, *Pikrat*, Schmp. 158⁰, Propylen-*ψ*-harnstoff, *μ*-*Amido*

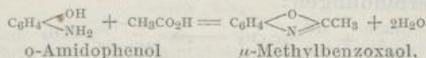
α-methylloxazolin, Pikrat, Schmp. 186⁰, entstehen aus *β*-Bromäthyl- und -propylamin mit Kaliumcyanat. *α,β*-Diphenyl-*μ*-amidoxazolin, Schmp. 154⁰, aus Diphenylxoäthylamin (S. 371) mit Kaliumcyanat (B. 28, 1899).

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



S. Benzoxazole.

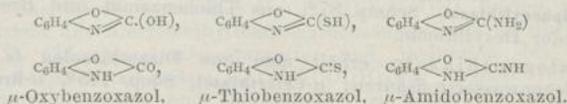
Aehnlich der Bildung von Benzimidazolen aus o-Phenylendiaminen entstehen Benzoxazole aus o-Amidophenolen durch Erhitzen mit Carbonsäuren (S. 141):



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

Benzoxazol, Methenylamidophenol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{CH}$, Schmp. 31⁰, Sdep. 183⁰; ***μ*-Methylbenzoxazol, Aethenylamidophenol** Sdep. 201⁰. ***μ*-Phenylbenzoxazol**, Schmp. 103⁰, Sdep. 314—317⁰ wird auch durch Reduction von Benzoyl-o-nitrophenol erhalten (B. 9, 1526; A. 210, 384). ***μ*-Amidophenyltoluoxazol** $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, Schmp. 188⁰ entsteht durch Reduction von p-Nitrobenzoyl-m-nitro-p-kresol und bildet durch Combination seiner Diazoverbindung mit *β*-Naphthol u. dergl. carmoisinrothe, säurebeständige substantive Baumwollfarbstoffe.

Oxy- und Thioderivate der Benzoxazole entstehen aus o-Amidophenolen mit COCl_2 oder ClCO_2R und CS_2 oder CSCl_2 ; Amidoderivate aus den Thio- oder Oxyverbindungen durch Erhitzen mit Aminen. Wie für die analogen Benzimidazolverbindungen (S. 497) kommen für diese Körper je 2 Formeln in Betracht:



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

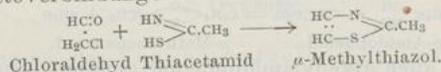
***μ*-Oxybenzoxazol, Carbonylamidophenol** $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2$, Schmp. 137⁰, ist löslich in Alkalien, mit Jodaethyl giebt es ein n-Aethylderivat n-Aethylbenzoxazol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{CO}$, Schmp. 29⁰, ***μ*-Aethoxybenzoxazol** $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{COC}_2\text{H}_5$ entsteht aus Imidokohlensäureäther mit o-Amidophenol (B. 19, 2655); ***μ*-Thiobenzoxazol** $\text{C}_7\text{H}_5\text{NSO}$, Schmp. 193—196⁰, löslich in Alkalien und

Ammoniak, entsteht aus HCl-Amidophenol mit Kaliumxanthogenat, ferner aus o-Oxyazobenzol mit CS₂ neben μ -Anilidobenzoxazol C₇H₅N₂O.(C₆H₅), Schmp. 137°, das sich auch aus dem Thiobenzoxazol durch Erhitzen mit Anilin bildet. μ -Amidobenzoxazol C₇H₅N₂O, Schmp. 130°, isomer mit o-Phenylenharnstoff (S. 498) entsteht aus o-Oxyphenylsulfoharnstoff durch H₂S-Abspaltung mittelst HgO. μ -Phenylimido-n-ethylbenzoxazol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{matrix} \text{C}:\text{NC}_6\text{H}_5$ entsteht aus n-Ethylbenzoxazol (s. o.) mit Anilin (J. pr. Ch. 42, 450).

9. Thiazole.

Wie die Oxazole aus Carbonsäureamiden, so entstehen die

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



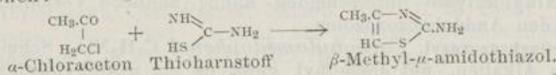
Ferner entstehen Thiazol und seine Homologen aus μ -Amidothiazolen (s. u.) durch salpetrige Säure und Alkohol, wie aus den Anilinen die Benzolkohlenwasserstoffe (S. 35).

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

Thiazol C₃H₃NS, Sdep. 117°, Geruch wie Pyridin, entsteht aus μ -Amidothiazol mit N₂O₃ und Alkohol; C₃H₃NS.HCl.AuCl₃, Schmp. 248—250° u. Z.; C₃H₃NS.HgCl₂, Schmp. 202—204°. α -Methylthiazol C₃H₂(CH₃)NS, Sdep. 232°, aus der Amidoverbindung sowie aus Methyloxythiazol durch Zinkstaubdestillation (A. 250, 279); das isomere μ -Methylthiazol, Sdep. 128°, Geruch wie Picolin (s. d.), entsteht aus Monochloracetone und Thiacetamid. **Trimethylthiazol** C₃(CH₃)₃NS, Sdep. 167°, α -Phenylthiazol, Schmp. 52°, Sdep. 273°. **Tripheylthiazol**, Schmp. 87°, aus Thiobenzamid und Bromdesoxybenzoïn oder Desylbromid.

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

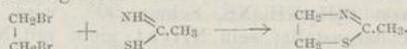
μ -Amidothiazole entstehen aus α -Halogenketoverbindungen mit Thioharnstoffen:



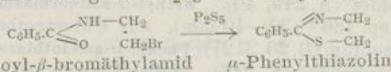
Mit sym. Dialkylthioharnstoffen bilden sich Substanzen, die vom *Imidothiazolin* abzuleiten sind; über isomere Monakylamidothiazole s. A. 265, 110.

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

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



2) Durch Einwirkung von P_2S_5 auf Acetyl- β -bromalkylamide:



Benzoyl- β -bromäthylamid μ -Phenylthiazolin

(B. 26, 1328).

Die Thiazoline werden viel leichter aufgespalten als die Thiazole. μ -Methylthiazolin, Sdep. 145°, giebt beim Eindampfen mit Salzsäure β -Amidoäthylmercaptan:



μ -Phenylthiazolin, Sdep. 276°, liefert, bei der Oxydation Benzoylthaurin: $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{N} \quad \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \xrightarrow{\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{H} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NH}-\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (B. 23, 158). α -Methyl- μ -tolylthiazolin $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{NS}$, Sdep. 295°, aus β -Brompropyltolylamid und P_2S_5 .

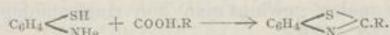
Thiazolin- μ -mercaptan $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{S} \quad \text{CSH} \end{array}$, Schmp. 107°, entsteht aus Bromäthylamin und CS_2 (B. 22, 1152), sowie durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Vinylamin $\text{CH}_2\text{:CH.NH}_2$ (B. 28, 2932).

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

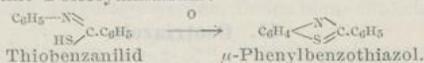
Derivate des Tetrahydrothiazols sind β,μ -Diketotetrahydrothiazol oder Senfölessigsäure $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CO}-\text{NH} \end{array} > \text{CO}$, Schmp. 112°, welche aus Rhodanessigsäure oder Rhodanacetamid beim Eindampfen mit Säuren entsteht (B. 26, R. 324; I, 415), β,μ -Ketoimidotetrahydrothiazol $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{array} > \text{CNH}$, Schmp. 71°, aus Rhodanacetamid und concentr. SO_4H_2 und β,μ -Diketotetrahydrothiazolelessigsäure, Schmp. 169°, welche sich aus β,μ -Imidoketotetrahydrothiazolelessigsäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ | \quad \diagdown \\ \text{OC}-\text{NH} \end{array} > \text{CNH}$, Schmp. 216° u. Z., bildet, dem Condensationsprodukt von Chlorbernstensäure mit Thioharnstoff (B. 27, R. 742).

10. Benzothiazole.

Benzothiazole, die Analoga der Benzimidazole und Benzoxazole (Anhydrobasen) werden 1) aus o -Amidothiophenolen (S. 145) und Carbonsäuren (deren Chloriden oder Anhydriden) durch H_2O -Abspaltung gewonnen (A. W. Hofmann, B. 13, 1224):



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



Thiobenzanilid μ -Phenylbenzothiazol.

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

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

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

Isomer mit Benzothiazol ist das **Benzisothiazol** $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{N} \end{array} > S$, Sdep. 242°, das durch Reduktion des o-Nitrobenzylesters der Carbaminthiolsäure (S. 170) entsteht (B. 28, 1028). μ -Methylbenzothiazol $C_6H_4(NSC_6H_3)$, Sdep. 238°, μ -Phenylbenzothiazol, Schmp. 114°. μ ,p-Amidophenyl-toluthiazol, **Dehydrothiitoluidin** $CH_3.C_6H_3 \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_6H_4.NH_2 \end{array}$, Schmp. 191°, entsteht aus Thiitoluidin (S. 146) beim Erhitzen mit Schwefel; sein *Trimethylammoniumchlorid*-derivat ist der Farbstoff **Thioflavin**; durch weiteres Erhitzen mit Thiitoluidin und Schwefel entsteht aus Dehydrothiitoluidin der Körper: $CH_3.C_6H_3 \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_6H_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_6H_4.NH_2 \end{array}$, die Base des Farbstoffs **Primulin**.

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

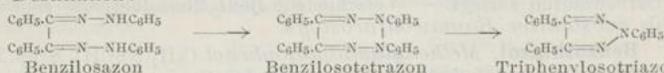
Dem Thiazol entspricht der hypothetische Kern des **Selenazol** $\begin{array}{c} N=CH \\ CH=CH \end{array} > Se$, von welchen einige Derivate auf ganz ähnlichem Wege wie die analogen Thiazolderivate dargestellt worden sind. μ -Methylselenazol $\begin{array}{c} N=C(CH_3) \\ CH_2-CH_2 \end{array} > Se$,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

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

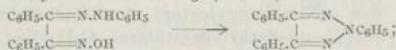
11. Osotriazole.

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

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



2) Aus den Hydrazoximen von o-Diketoverbindungen durch H₂O-Abspaltung mit Acetanhydrid oder PCl₅ (S. 110):



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

Verhalten: Osotriazole sind meist alkaloidartig riechende unzersetzt destillierende, schwach basische Flüssigkeiten; der Imidwasserstoff ist durch Metalle ersetzbar. Aus den n-Phenyltriazolen kann die Phenylgruppe nach Amidirung durch Oxydation abgespalten werden; c-Alkylosotriazole werden durch MnO₄K zu Osotriazolecarbonsäuren oxydiert; überhaupt ist der Osotriazolring gegen die meisten Reagentien beständig.

Osotriazol C₂H₃N₃, Schmp. 22⁰, Sdep. 204⁰, entsteht aus seiner Carbonsäure (s. u.); Silbernitrat fällt aus der wässrigen Lösung Osotriazolsilber C₂H₂N₃Ag, Benzoylchlorid gibt n-Benzoylosotriazol, Schmp. 100⁰. n-Phenylsotriazol C₂H₂N₃.C₆H₅, Sdep. 224⁰, aus seiner Carbonsäure, oder Glyoxalosotetrazon; n-Phenylmethylsotriazol C₂H(CH₃)N₃.C₆H₅, Sdep. 150⁰ (60 mm), aus Methylglyoxal; n-Phenyl-dimethylsotriazol C₂(CH₃)₂N₃.C₆H₅, Sdep. 192⁰ (60 mm), aus Dimethylglyoxal (I, 322, II, 110); Triphenylosotriazol C₂(C₆H₅)₃N₃, Schmp. 122⁰, aus Benzil (B. 21, 2806).

n-Phenyl-c-amido-c-methylsotriazol C₂(CH₃)(NH₂)N₃.C₆H₅, Schmp. 83⁰, entsteht aus Acetylamidrazonphenylhydrazon $\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{C=N.NHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3\text{C=N.NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ (B. 26, 2783;

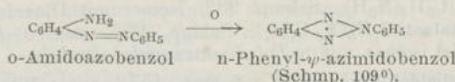
28, 1283); es liefert eine Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser n-Phenylmethylsotriazol C₂(CH₃)(OH)N₃.C₆H₅, Schmp. 141⁰, mit Cyankalium-Cyankupfer n-Phenylmethylcyantriazol giebt.

n-Phenyltriazolaldehyd C₂H(CHO)N₃.C₆H₅, Schmp. 70⁰, wird aus seinem Oxim, Schmp. 115⁰, erhalten, welches aus Diisonitrosoacetophenylhydrazon $\begin{array}{c} \text{HO:N.CH}_3\text{C=N.NHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH=NOH} \end{array}$ (I, 467) entsteht; durch H₂O-Abspaltung bildet das Aldoxim: n-Phenylcyantriazol C(CN)HN₃.C₆H₅, Schmp. 94⁰.

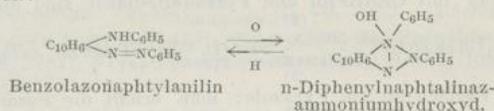
Osotriazolecarbonsäure C₂(COOH)HN₃H, Schmp. 211⁰, entsteht durch Oxydation von n-Amidophenylsotriazolecarbonsäure mit MnO₄K. Letztere Säure wird durch amidieren von n-Phenylsotriazolecarbonsäure C₂(COOH)HN₃.C₆H₅, Schmp. 192⁰, dem Oxydationsprodukt von n-Phenylmethyltriazol, erhalten. Die Phenylsotriazolecarbonsäure wird durch Reduktion mit Natriumamalgam in Blausäure und Phenylhydrazidoessigsäure zerlegt.

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

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



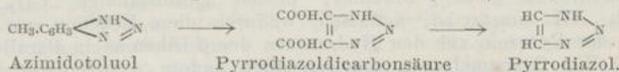
Die Condensation kann auch mittelst Thionylchlorid (B. 28, 2201) bewirkt werden. Ist die Amidogruppe substituiert, so entstehen durch die Oxydation Ammoniumhydroxydverbindungen (B. 20, 1174; 28, 328); bisher sind derartige Verbindungen nur aus Basen der Naphtalinreihe gewonnen worden; durch Reduktionsmittel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



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

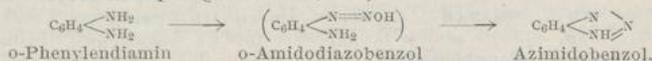
12. Pyrro[a,b]diazole: $\begin{smallmatrix} CH=CH \\ N=N \end{smallmatrix} \rangle NH$.

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

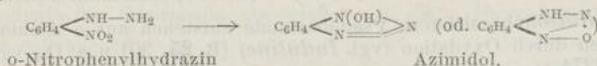


Pyrro[a,b]diazol, Sdep. 209°, *Benzoylderivat*, Schmp. 111°. **Pyrro[a,b]diazoldicarbonsäure**, Schmp. 200° u. Z. — n-Phenylpyrro[a,b]diazoldicarbonsäure $C_2(COOH)_2N_3C_6H_5$, Schmp. 150°, ist wahrscheinlich die Säure, deren Ester, Schmp. 127°, aus Acetylendicarbonsäureester mit Diazobenzolimid entsteht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

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



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



o-Nitrophenylhydrazin

Azimidol.

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

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

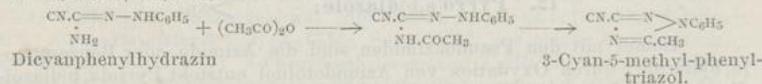
13. Triazole.

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

Pyrro-[ab₁]-diazole $\begin{array}{l} (3) \text{CH}=\text{N} \\ (4) \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{NH} \begin{array}{l} (2) \\ (1) \\ (5) \end{array}$. Die Triazole erinnern in ihrem

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

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



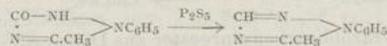
Dicyanphenylhydrazin

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

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

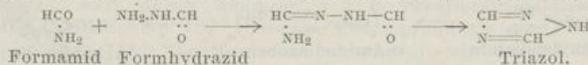
Wie Cyanamidrazon reagieren auch andere *Amidrazone* oder *Hydrazidine* (S. 116) (B. 27, 3273), wie Phenylamidrazonmethylketon (B. 26, 2782), Amidoguanidin (B. 26, 2598), Benzoylbenzenylhydrazidin (B. 27, 989) u. a. m.

2) Aus Triazolonen und Urazolen (s. d.) entstehen Triazole durch Destillation mit P_2S_5 (vgl. S. 478) (B. 25, 225; 27, R. 408):



Phenylmethyltriazolon Phenylmethyltriazol.

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



Formamid Formylhydrazid

Triazol.

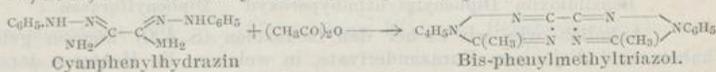
Verhalten: Triazole sind gleich den anderen Pyrroldiazolen schwach basische, fast neutrale Körper; der Imidwasserstoff ist durch Metalle ersetzbar. c-Alkyltriazole geben durch Oxydation Triazolcarbonsäure; in den n-Phenyltriazolen kann die Phenylgruppe, besonders nach Amidirung, durch Oxydation abgespalten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

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

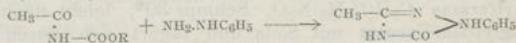
5-Amido-3-methyltriazol $C_2(NH_2)(CH_3)N_3H$, Schmp. 148°, entsteht aus Acetylamidoguanidin $NH_2.C \begin{matrix} <NH \\ <NH \end{matrix} \begin{matrix} NH_2 \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix} >$ (B. 26, 2589), **3-Acetyl-1-phenyl-5-methyltriazol** $C_2(COCH_3)(CH_3)N_3C_6H_5$, Schmp. 89°, aus Phenylamidrazonmethylketon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

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

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



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

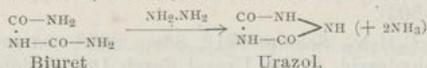


Die Reaction erinnert an die Bildung des Phenylmethylpyrazolons aus Acetessigester und Phenylhydrazin; Acetylurethan ist Acetessigester, in welchem die CH_2 Gruppe durch NH ersetzt ist (s. o.).

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

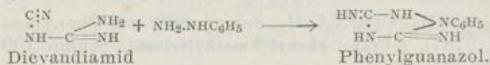
triazol, durch Oxydation mit MnO_4K : 1-Phenyl-5-triazolon-3-carbonsäure $C_2H(COOH)ON_3 \cdot C_6H_5$, Schmp. 174^0 bis 180^0 u. Z.

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



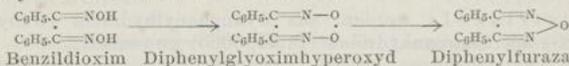
Urazol, 3,5-Diketotriazolidon $C_3H_3O_2N_3$, Schmp. 244^0 , entsteht auch aus Hydrazodicarbonamid $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (A. 283, 16); Urazol ist eine starke einbasische Säure, durch Destillation mit P_2S_5 bildet es Triazol. 1-Phenylurazol $C_6H_5 \cdot N \cdot NH \cdot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

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



14. Furazane.

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



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

Phenylfurazan $C_2H(C_6H_5)N_2O$, Schmp. 30^0 , leicht flüchtig, entsteht aus Phenylglyoximdiacetat mit Soda und lagert sich durch Natronlauge leicht in das Oxim des Benzoylcyanids um: $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C=N \\ | \\ HC=N \end{array} \text{O} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C=NOH \\ | \\ CN \end{array}$

(B. 24, 3503); gegen Säuren ist es beständig. Dimethylfurazan $C_2(CH_3)_2N_2O$, Schmp. -7^0 , Sdep. 156^0 , wird aus Dimethylglyoxim beim Erhitzen mit NH_3 auf $160-170^0$ gewonnen; ebenso entsteht Methylaethylfurazan $C_2(CH_3)(C_2H_5)N_2O$, Sdep. 170^0 , aus Methylaethylglyoxim. Diphenylfurazan $C_2(C_6H_5)_2N_2O$, Schmp. 94^0 , (S. 372) lagert sich bei längerem Erhitzen in das isomere Dibenzylazoxim (s. u.) um (A. 264, 180). Dibenzoylfurazan $C_2(COC_6H_5)_2N_2O$, Schmp. 118^0 , aus Dibenzoyl-glyoximhyperoxyd (B. 26, 529) (S. 379).

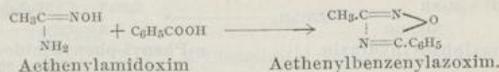
Furazancarbonsäure $C_2H(COOH)N_2O$, Schmp. 107^0 , wird durch Oxydation von Furazanpropionsäure, dem Anhydrid der Dioximidovaleriansäure (I, 470) erhalten; Methylfurazancarbonsäure $C_3(CH_3)(COOH)N_2O(+H_2O)$, Schmp. 74^0 (39%), und Furazandicarbonsäure $C_2(COOH)N_2O$, Schmp. 178^0 u. Z., entstehen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

Ueber eine Oxyfurazancarbonsäure s. B. 28, 753.

15. Azoxime.

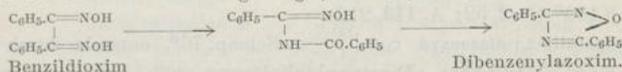
Die Azoxime, *Furo*[a,b₁]diazole $\begin{matrix} CH=N \\ N=CH \end{matrix} > O$, entsprechen den Triazolonen oder Pyrro[ab₁]diazolonen; wie diese aus Amidrazonen (S. 506), entstehen die Azoxime:

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



Mit Aldehyden der Fettreihe bilden die Amidoxime *Hydrazoxime*, die leicht unter H-Abspaltung Azoxime liefern; mit $COCl_2$ und $CSCl_2$ entstehen *Carbonylazoxime* (*Furo*[ab₁]diazolone) und *Azoximthiocarbinole* (B. 19, 1487; 22, 2422; 28, 2231).

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

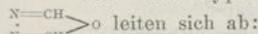


Diaethenylazoxim $C_2(CH_3)_2N_2O$ (B. 17, 2755) ist ein sehr leicht flüchtiger Körper. *Aethenylbenzylazoxim* $C_2(CH_3)(C_6H_5)N_2O$, Schmp. 41^0 . *Dibenzylazoxim* $C_2(C_6H_5)_2N_2O$, Schmp. 108^0 , Sdep. 290^0 . *Oxalenbisazoximäthylen* $\begin{matrix} O < N=C(CH_3) & C & C & N=C(CH_3) > O \\ &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

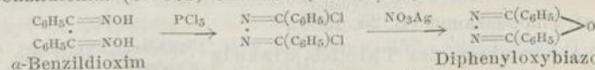
Benzenylcarbonylazoxim $\begin{matrix} C_6H_5C=N > O \\ | \\ NH-CO \end{matrix}$, Schmp. 198^0 , und *Benzenylazoximthiocarbinol* $\begin{matrix} C_6H_5C=N > O \\ | \\ N=C(SH) \end{matrix}$, Schmp. 131^0 , aus Benzenylamidoxim mit $COCl_2$ und $CSCl_2$.

16. Oxybiazole.

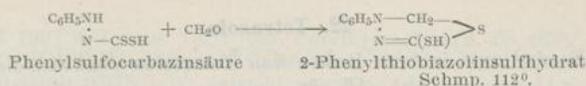
Von dem hypothetischen Oxybiazol oder *Furo*[b,b₁]diazol:



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

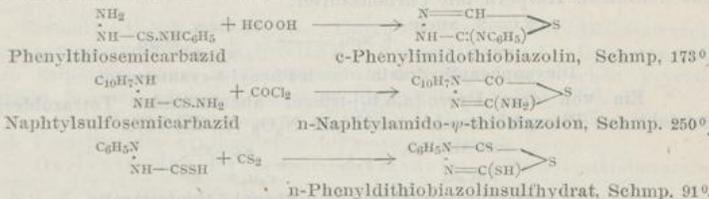


entsteht ferner auch aus Dibenzylhydrazidin (S. 197) mit salpetriger Säure (B. 27, 984):

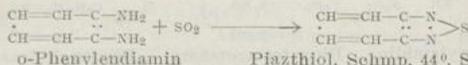


Die so entstehenden Thiobiazolinsulphydrate sind stark sauer, gegen Säuren beständig, durch wässrige Alkalien werden sie gespalten. Sie oxydiren sich leicht zu Disulfiden; über Umsetzungen der letzteren siehe l. c.

Ketothiobiazoline oder Pseudothiobiazoline, Imidothiobiazoline und Dithiobiazoline werden durch Einwirkung von Carbonensäuren, COCl_2 und CS_2 auf Thioharnstoff- und Dithiocarbaminsäurederivate von Hydrazinen (vgl. S. 115) gewonnen (B. 24, 4190; 27, 613, 2512):



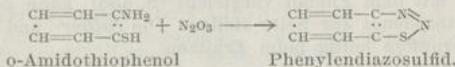
20. Der Ring des Thio[a₁]₁diazols $\begin{array}{c} \text{C}-\text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{N} \end{array} \text{S}$ bildet in Vereinigung mit dem Benzolkern die sog. **Piazhiole**, welche aus o-Phenylendiaminen (S. 81) durch Einwirkung von schwefliger Säure entstehen (B. 22, 2895):



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

Den Piazhiole entsprechen die **Piaselenole**, welche ebenso aus o-Diaminen mit seleniger Säure gewonnen werden, und den Piazhiole an Beständigkeit gleichen: **Piaselenol** $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{N} \end{array} \text{Se}$, Schmp. 76⁰, **Tolupiaselenol** $\text{C}_7\text{H}_6(\text{N}_2\text{Se})$, Schmp. 73⁰, Sdep. 267⁰.

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



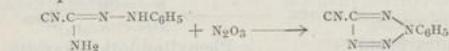
Die Diazosulfide sind viel beständiger als die Diazoxyde, gleichen vielmehr den Azoimiden, indem sie erst bei höherer Temperatur ohne Verpuffung ihren Stickstoff abgeben; sie gehen dabei in Diphenylendisulfide $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{S} \\ | \quad | \\ \text{S} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$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

Phenylendiazosulfid $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$, Schmp. 35⁰, Sdep. 129⁰ (10 mm). **o-Tolupylendiazosulfid** $\text{C}_7\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{S}$, Schmp. 85⁰.

22. Tetrazole.

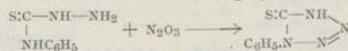
Es sind zwei isomere Reihen von Tetrazolen denkbar, die man als Pyrro-[a,a₁,b]-triazole $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{NH}$ und Pyrro-[a,b,b₁]-triazole $\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{NH}$ unterscheiden kann. Die Synthesen bieten meist keinen ganz

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



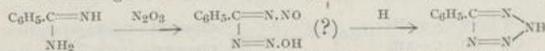
Dicyanphenylhydrazin n-Phenyl-3-cyantetrazol.

Ein von dem Pyrro-[a,b,b₁]-triazol abzuleitendes Tetrazolderivat entsteht aus Phenylthiosemicarbazid mit N₂O₃ (B. 28, 74):



Phenylthiosemicarbazid n-Phenyl-5-thiotetrazolin.

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



Benzenylamidin Dioxytetrazotsäure Benzenyltetrazotsäure.
c-Phenyltetrazol.

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

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

Tetrazol $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{NH}$, Schmp. 156°, sublimirbar, wird durch Behandeln des Diazotetrazols (s. u.) mit Alkohol (A. 287, 243), ferner durch Oxydation von Amidophenyl-tetrazolcarbonsäure, (B. 25, 1412), sowie von Di-p-oxydiphenyl-tetrazoliumbetaïn (S. 513) mit MnO₄K gewonnen. Natriumsalz CN₄HNa + H₂O, Baryumsalz (CN₄H)₂Ba + 3¹/₂H₂O. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird das Tetrazol im CO₂, N₂ und 2NH₃ zerlegt.

c-Phenyltetrazol, Benzenyltetrazotsäure C(C₆H₅)N₄H, Schmp. 219° u. Z., (A. 263, 107), wird aus Dioxytetrazotsäure oder aus Benzenylhydrazidin gewonnen; ähnlich entstehen c-Tolyl- und c-Furyltetrazol, Schmp. 234°

u. Z., und 199⁰ u. Z., aus Toly- bez. Furylhydrazidin (B. 28, 465). n-Phenyltetrazol $\text{CHN}_4\text{C}_6\text{H}_5$ aus seiner Carbonsäure, Oel, verpufft beim Erhitzen.

Bistetrazol $(\text{CHN}_4)_2$ (?) entsteht aus dem Additionsprodukt von Cyan und Hydrazin mit N_2O_9 (B. 26, R. 891).

c-Amidotetrazol, *Amidotetrazolsäure* $\text{C}(\text{NH}_2)\text{N}_3\text{H}$, Schmp. 203⁰, entsteht aus Diazoguanidinnitrat mit salpetriger Säure und giebt durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure *Diazotetrazol*, welches in conc. wässriger Lösung schon bei 0⁰ explodirt, und vielleicht folgende Constitution besitzt:

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

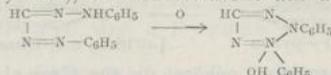
der Formel: $\text{C}(\text{N}:\text{N}:\text{OMe})\text{N}_3\text{Me}$. Durch Reduction des Diazotetrazols entsteht *Tetrazyhydrazin* $\text{CN}_4\text{H}(\text{NHNH}_2)$, Schmp. 199⁰ u. Z. Letzteres wird durch salpetrige Säure in *Tetrazyloimid* $\text{C}(\text{N}_3)\text{N}_4\text{H}$, eine schön krystallisirende, äusserst explosive Substanz übergeführt (A. 287, 238).

n-Phenyltetrazolcarbonsäure $\text{C}(\text{COOH})\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 138⁰, bildet sich durch Verseifen des synthetischen n-Phenylcyanotetrazols (s. o.)

Derivate des Pyrro-[a,b,b₁]-triazols: 1-Phenyl-5-thiotetrazolin $\text{S}:\text{C}:\text{NH}:\text{N}=\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5$ (?), Schmp. 142—145⁰ u. Z., aus Phenylthiosemicarbazid mit salpetriger Säure (s. o.), geht durch Digeriren mit Natron in das

isomere *Phenyltetrazolmercaptan* $\text{HS}:\text{C}:\text{N}:\text{N}=\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 150⁰, über; beide Verbindungen geben das gleiche Silbersalz, aus welchem mit Jodmethyl n-Phenyltetrazolmethylsulfid gebildet wird; Oxydation mit MnO_4K liefert n-Phenyltetrazolsulfosäure $\text{C}(\text{SO}_3\text{H})\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_5$, aus welcher durch Erhitzen mit HCl unter Abspaltung der Sulfogruppe 1-Phenyl-5-oxytetrazol $\text{OH}:\text{C}:\text{N}:\text{N}=\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 186⁰, entsteht.

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

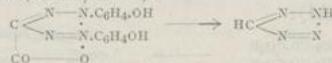


Formazylwasserstoff n-Diphenyltetrazoliumhydroxyd.

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

n-Diphenyltetrazoliumchlorid $\text{CHN}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$, Schmp. 268⁰ u. Z., entsteht auch durch CO_2 -Abspaltung aus der *Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure* $\text{CN}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 257⁰ u. Z.; der Ester dieser Säure entsteht aus Formazylcarbonsäureester (S. 117) und geht ebenso wie die Säure leicht in ein Betaïn: $\begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ | \\ \text{CO}-\text{O} \end{array}$ über. Das auf analogem Wege

gewonnene p₂-Dioxydiphenyl-tetrazoliumbetaïn, Schmp. 179⁰ u. Z., lässt sich zu Tetrazol oxydiren (B. 28, 1693):



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