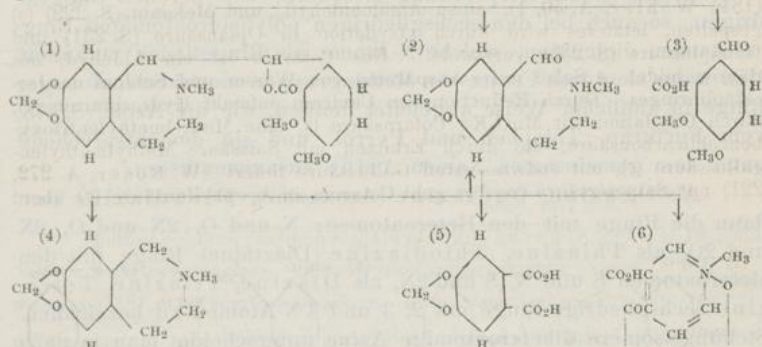
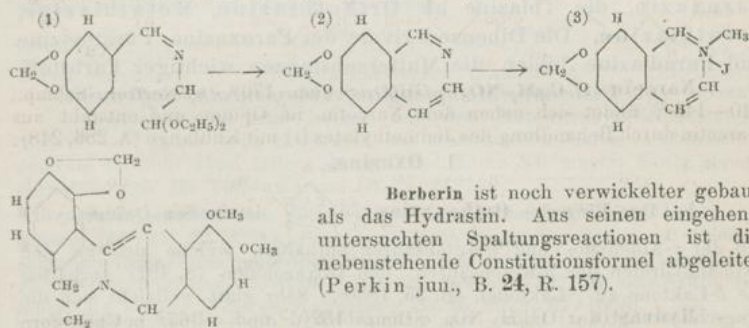


Apophyllensäure (6) oxydirt. In den Salzen des Cotarmins und Hydrastins ist der Isochinolinring vorhanden, die Salzbildung erfolgt unter Wasserabspaltung (W. Roser, A. 249, 172; Freund, A. 271, 311):



Die Synthese gelang auf folgendem Weg: Piperonalacetalamin (1) condensirt sich mit conc. Schwefelsäure zu Bz2,3-Methylenedioxyisochinolin, Schmp. 124<sup>o</sup>, Sdep. 215<sup>o</sup> (50 mm), das durch Reduction seines bei 244<sup>o</sup> schmelzenden Jodmethylenates (3) mit Zinn und Salzsäure in Hydrohydrastinin (s. o.), Schmp. 60–61<sup>o</sup>, übergeht. Letzteres wandelt sich mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Hydrastinin um (Fritsch, A. 286, 18):



Berberin ist noch verwickelter gebaut als das Hydrastin. Aus seinen eingehend untersuchten Spaltungsreactionen ist die nebenstehende Constitutionsformel abgeleitet (Perkin jun., B. 24, R. 157).

## B. Polyheteroatomige sechsgliedrige Ringe.

### Azine.

Polyheteroatomige sechsgliedrige Ringe, welche Sauerstoff und Schwefel als Ringglieder enthalten, finden sich in einer Reihe von Substanzen, die im Anschluss an verwandte Körper schon besprochen wurden. Ringe die aus 4 C- u. 2 O-Atomen gebildet werden, liegen in den Dialkylenäthern vor, wie *Diäthylenoxyd* (I, 293), ferner in den Anhydriden von  $\alpha$ -Oxysäuren, wie *Glycolid*, *Diglycolsäureanhydrid* (I, 333, 334), 2 S-Atome enthält der sechsgliedrige Ring des *Diäthylendisulfids* (I, 298), 3 O-Atome oder 3 S-Atome: die polymeren Aldehyde und die Thioalde-

hyde, wie *Trioxymethylen*, *Trithiomethylen*, *Paraldehyd*, *Trithioaldehyd* (I, 193, 194, 201) u. a. m. (vgl. S. 438).

Eingehendere Besprechung erfordern, wie bei den fünfgliedrigen, so auch bei den sechsgliedrigen polyheteroatomigen Ringsubstanzen diejenigen, welche N-Atome als Ringglieder enthalten. Man kann sie durch Ersatz von Methingruppen monoheteroatomiger Ringe in ähnlicher Weise abgeleitet denken, wie die Azole (S. 475) vom Furfuran, Thiophen und Pyrrol, und sie dementsprechend unter dem gemeinsamen Namen *Azine* zusammenfassen.

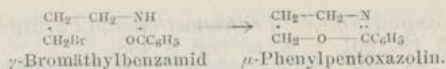
Als Oxazine, Oxdiazine (Azoxazine), Dioxdiazine sind dann die Ringe mit den Heteroatomen: N und O, 2N und O, 2N und 2O, als Thiazine, Thiodiazine (Diazthine) Ringe mit den Heteroatomen S und N, S und 2N, als Diazine, Triazine, Tetrazine sechsgliedrige Ringe mit 2, 3 und 4 N-Atomen zu bezeichnen. Stellungsisomere diheteroatomige Azine unterscheidet man je nach der Stellung der Heteroatome zu einander durch die Vorsilben: Ortho-, Meta-, Para-, z. B. die drei möglichen Diazine als Orthodiazin  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{N}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{C}-\text{N} \end{array}$ , Metadiazin  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{N}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{C}-\text{N} \end{array}$ , Paradiazin  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{N}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{N}-\text{C} \end{array}$  (B. 22, 2083; A. 249, 1; J. pr. Ch. 38, 185); die Oxazine als Orthoxazin, Metoxazin, Paroxazin, die Thiazine als Orthothiazine, Metathiazine, Parathiazine. Die Dibenzoderivate der Paroxazine, Parathiazine und Paradiazine bilden die Muttersubstanzen wichtiger Farbstoffklassen, vgl. *Resorufin*, *Methylenblau*, *Toluylenroth*, *Saffranine*.

### 1. Oxazine.

A. Der Ring des **Orthoxazins**  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{C}-\text{O} \end{array}$  ist in den Oximanhydriden der  $\gamma$ -Aldehydo- und  $\gamma$ -Ketonsäuren enthalten, welche sich zu den Oximanhydriden der  $\beta$ -Ketonsäuren, den Isoxazolonen (S. 491) verhalten wie  $\delta$ -Laktone zu  $\gamma$ -Laktonen (B. 25, 1930). Sehr glatt vollzieht sich die Ringschliessung der Oxime von *o*-Benzaldehyd- und *o*-Benzoketoncarbonsäuren: es entstehen Derivate des Benzorthoxazins: **Benzorthoxazinon**, *o*-Benzaldoximcarbonsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{O} \end{array}$ , aus Phtalaldehydsäure (S. 230), lagert sich leicht in das isomere Phtalimid um (B. 24, 2347) unter Zwischenbildung von *o*-Cyanbenzoesäure (vgl. Indoxazenen S. 491). **Benzo-methylorthoxazinon**, *o*-Acetophenonoximcarbonsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)=\text{N} \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{O} \end{array}$ , Schmp. 179°, (B. 16, 1995 und S. 232).

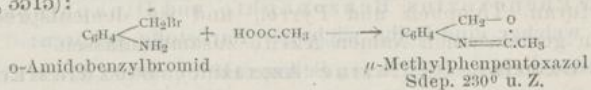
B. Den **Metoxazininring**  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{N}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{C}-\text{O} \end{array}$  enthalten I. die sog. **Pentoxazoline**, welche aus  $\gamma$ -Bromalkylamiden durch HBr-Abspaltung ähnlich wie die fünfgliedrigen Oxazoline (S. 498) aus den  $\beta$ -Bromalkylamiden entstehen (B. 24, 3213):





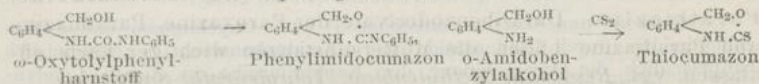
$\mu$ -Amidobrompentoxazolin, *Brompropylen- $\psi$ -Harnstoff*  $\begin{array}{c} \text{BrHC}-\text{CH}_2-\text{N} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$   
aus  $\beta$ - $\gamma$ -Dibrompropylharnstoff (B. 24, 4253).

II. Derivate des Benzometoxazins oder Phenpentoxazolins bilden sich aus  $o$ -Amidobenzylhalogeniden (S. 170) mit Säureanhydriden (B. 27, 3515):



Hierher gehören auch die sog. Cumazonsäuren (S. 229 u. B. 16, 2585) wie  $\mu$ -Methylcumazonsäure, *Benzotrimethylmetoxazin*  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O} \\ | \quad | \\ \text{N}=\text{C}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$ , Schmp. 218°,  $\mu$ -Phenylcumazonsäure, *Benzodimethyl- $\mu$ -phenylmetoxazin*  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O} \\ | \quad | \\ \text{N}=\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , Schmp. 220°, welche aus 3-Amido-4-oxypentylbenzoesäure mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung gewonnen werden.

Abkömmlinge des Dihydrobenzometoxazins sind die Imido- und Thiocumazone; die ersteren werden aus den Harnstoffderivaten des  $o$ -Amidobenzylalkohols (S. 170) durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung, die letzteren durch Einwirkung von  $\text{CS}_2$  auf die alkoholische Lösung von  $o$ -Amidobenzylalkohol und ähnlichen Körpern gewonnen:



Imidocumazone sind isomer mit den Ketotetrahydrochinazolinen (S. 582) und gehen beim Erwärmen mit aromatischen Aminen in Chinazolin-derivate (S. 583) über, indem das O-Glied durch NR ersetzt wird; ebenso verhalten sich die Thiocumazone (B. 27, 2424):

Phenylimidocumazon, *Benzodihydrometoxazinanil*  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}:(\text{NC}_6\text{H}_5)$ , Schmp. 146° (B. 22, 2938), giebt mit Säuren beständige Salze, mit Carbon säureanhydriden und -chloriden liefert es Additionsprodukte. Thiocumazon, *Benzodihydrothiometoxazin*  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}:\text{S}$ , Schmp. 142°, ist eine Säure und bildet ein schwer lösliches Kaliumsalz (B. 25, 2979; 27, 1866).

C. Paroxazine  $\begin{array}{c} \beta \quad \alpha \\ \text{N}-\text{C}-\text{C} \\ | \quad | \\ \beta \quad \alpha \\ \text{C}-\text{C}-\text{O} \end{array}$ : I. Von dem einfachen Kern sind nur ge-

sättigte Abkömmlinge bekannt. Tetrahydroparoxazine sind das Morpholin  $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \end{array}$  (I, 304) und dessen Alkylderivate.  $n$ -Benzylmorpholin  $\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}(\text{C}_7\text{H}_7)$  entsteht aus Chloräthylbenzylamin beim Erhitzen mit Schwefelsäure (B. 24, R. 821). Diketotetrahydroparoxazine sind Diglycolsäureimid  $\text{O}(\text{CH}_2\cdot\text{CO})_2\text{NH}$  (I, 344) und die Derivate des isomeren Diglycolamidsäureanhydrids  $\text{O}(\text{CO}\cdot\text{CH}_2)_2\text{NH}$  (B. 25, 2272).

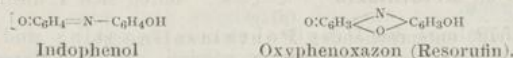
II. Vom Benzoparoxazin leiten sich ab:  $\beta$ -Phenylbenzoparoxazin  $\begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{N}=\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , Schmp. 103°, welches durch Reduktion von  $o$ -Nitrophenol-

phenacyläther  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} O, CH_2, COC_6H_5 \\ NO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$  entsteht (B. 23, 172); Benzomorpholin  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} O-CH_2 \\ NH-CH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$ , Sdep. 268<sup>o</sup>, welches aus o-Oxaethylamidophenol (S. 141) gewonnen wird, und Benzoketomorpholin  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} O-CO \\ NH-CH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$ , durch Reduktion von Glycol-o-nitrophenyläthersäure  $C_6H_4(NO_2)OCH_2COOH$  (B. 20, 1943) dargestellt.

III. Reicher entwickelt ist die Gruppe des Dibenzoparoxazins oder Phenoxazins, Benzonaphto- und Dinaphtoparoxazins, zu welcher eine Reihe wichtiger Farbstoffe gehören:

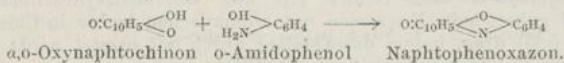
**Phenoxazin**  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$ , Schmp. 148<sup>o</sup>, entsteht durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Brenzcatechin (S. 148).

Die Farbstoffe der Phenoxazinreihe enthalten Chinonbindungen (S. 155). Sie können auch aufgefasst werden als Chinonanile, Indophenole oder Indamine (S. 163), in denen die beiden Kerne noch durch ein O-Atom, in Orthostellung zum tertiären Stickstoff, verbunden sind:

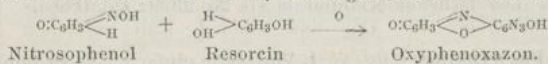


Je nachdem Chinonmonimid- oder Chinondimidderivate vorliegen, unterscheidet man die Grundkörper der Phenoxazinfarbstoffe als Phenoxazone oder Phenoxazine (B. 25, 2995).

Oxazone und Oxazine entstehen 1) aus o-Oxychinonen und o-Oxychinonimiden durch Condensation mit o-Amidophenolen; es eignen sich hauptsächlich die Oxy-p-chinone der Naphtalinreihe zu diesen Condensationen (B. 26, 2375; 28, 353):



2) Durch Condensation von Chinondichlorimiden, Nitrosophenolen und Nitrosodimethylanilin mit mehrwertigen Phenolen und tertiären Amidophenolen entstehen Oxy- und Amidoderivate der Phenoxazone und Phenoxazine, die eigentlichen Farbstoffe:



**Naphtophenoxazon**  $O=C_{10}H_5(NO)C_6H_4$ , Schmp. 192<sup>o</sup>, **Naphtophenoxazin**  $NH:C_{10}H_5(NO)C_6H_4$ , Schmp. 243<sup>o</sup>, aus Oxynaphtochinonimid (S. 404) mit o-Amidophenol.

**Resorufin**, **Oxydiphenoxazon**  $O:C_6H_3(NO)C_6H_3(OH)$  bildet sich durch Einwirkung  $N_2O_3$  haltiger Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Resorecin (S. 148), (Weselsky A. 162, 273), ferner aus Nitrosoresorecin mit Resorecin (B. 24, 3366). Als Zwischenproduct tritt das sog. Resazurin  $O:C_6H_3 \left\langle \begin{smallmatrix} N \\ (NO) \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_3(OH)$  auf. Die Lösungen des Resorufins in Alkalien sind rosenroth mit prachtvoll zinnberrother Fluorescenz. **Orcin** entsteht wie Resorufin aus Orcin (S. 149). **Gallocyanin**, **Dimethylamidooxyphen-**



*oxazoncarbonsäure*  $N(CH_3)_2C_6H_3(NO)C_6H(OH)(COOH):O$  entsteht aus Gallussäure (S. 223) mit Nitrosodimethylanilin und bildet mit Beizen, namentlich Chromoxyd, violette beständige *Lacke* (Kattundruckerei). *Chloroxydiphnoxazon*  $C_6H_4(NO)C_6HCl(OH):O$ , Schmp. 235° u. Z. aus p-Dioxychlorochinon mit Amidophenol (B. 26, 2375).

*Dimethylnaphtophnoxazimchlorid*  $C_{10}H_6(NO)C_6H_3:N(CH_3)_2Cl$ , aus  $\beta$ -Naphthol mit Nitrosodimethylanilin, ist das sog. Naphtolblau, das mit Tannin gebeizte Baumwolle violettblau färbt (B. 23, 2247). Ein Amidoderivat des Naphtolblau ist das Nilblau, ein Anilinderivat: das Cyanamin.

Durch Oxydation von o-Amidophenol entsteht Oxyphenoxazim  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{matrix} \begin{matrix} \diagup C_6H_3 \\ \diagdown OH \\ \diagdown NH \end{matrix}$ , welches sich mit einem weiteren Mol. Amidophenol zu *Triphenioxazin*  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{matrix} \begin{matrix} \diagup C_6H_2 \\ \diagdown N \end{matrix} \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N \end{matrix} \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown O \end{matrix}$  condensirt (S. 141; B. 23, 182; 27, 2784).

## 2. Thiazine.

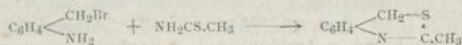
**A, Orthothiazine:**  $\begin{matrix} C-C-N \\ C-C-S \end{matrix}$  sind bisher nicht bekannt geworden.

**B. Vom Metathiazin**  $\begin{matrix} C-C-N(\mu) \\ C-C-S \\ (\beta) (\gamma) \end{matrix}$  leiten sich **I.** die den Pentoxazolen (S. 572) entsprechenden *Penthiazoline* ab.

$\mu$ -Phenylpenthiazolin  $\begin{matrix} CH_2-CH_2-N \\ CH_2-S-C_6H_5 \end{matrix}$ , Schmp. 45° entsteht aus Thio-benzamid (S. 195) mit Trimethylenchlorobromid (B. 26, 1077).

*Diketopenthiazolidin*, *Sinapanpropionsäure*  $\begin{matrix} CH_2-CO-NH \\ CH_2-S-CO \end{matrix}$ , Schmp. 159°, wird aus Xanthogenamid mit  $\beta$ -Jodpropionsäure gewonnen (B. 24, 3848).

**II.** Derivate des Benzometathiazins oder Phenpenthiazols entstehen aus o-Amidobenzylhalogeniden mit Carbonsäurethiamiden (vgl. S. 171 u. 195) (B. 27, 3519):



$\mu$ -Methylphenpenthiazol, Schmp. 46°, entsteht auch aus  $\mu$ -Methylphenpentoxazol mit  $P_2S_5$  und ebenso aus o-Acetylamidobenzylalkohol, sowie aus o-Acetylamidobenzylsulfid mit  $PCl_5$ .

Es gehören ferner hierher die den Imido- und Thiocumazonen (S. 573) entsprechenden Imido- und Thiocumothiazone, welche, jenen ähnlich, aus Thioharnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols bez. aus Amidobenzylalkoholen mit  $CS_2$  und alkohol. Kali entstehen (S. 170):

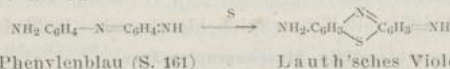
*Thiocumothiazon*, *Benzodihydrothiothiazin*  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH-CS \\ \diagdown CH_2-S \end{matrix}$ , Schmp. 166°, ist eine Säure; beim Kochen mit Anilin giebt es n-Phenylthiotetrahydrochinazolin (vgl. S. 573 u. 583). *Phenylimidocumothiazon*, *Benzodihydrothiazinanil*  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH-C.NC_6H_5 \\ \diagdown CH_2-S \end{matrix}$ , Schmp. 197°, aus o-Oxytolyphenylthioharnstoff durch Wasserabspaltung (B. 22, 2933; 27, 2429).

**C.** Der Ring des *Parathiazins*  $\begin{matrix} C-N-N \\ C-S-C \end{matrix}$  ist enthalten im Di-benzo- und Dinaphtoparathiazin oder Thiodiphenylamin (S. 65) und Thiodinaphtylamin (S. 393). Das Thiodiphenylamin entspricht dem Phenoxazin oder Dibenzoparoxazin (S. 574) und ist

gleich diesem die Muttersubstanz einer Reihe wichtiger Farbstoffe, zu denen das werthvolle Methylenblau gehört.

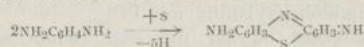
**Thiodiphenylamin**  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C_6H_4$ , Schmp. 150<sup>o</sup>, Sdep. 370<sup>o</sup>, wird analog dem Phenoxazin aus o-Amidothiophenol mit Brenzcatechin (S. 148) bei 220<sup>o</sup> gewonnen; leichter bereitet man es durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel auf 250<sup>o</sup> oder mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (B. 21, 2063). Es ist ein neutraler Körper, dessen Imidwasserstoff durch Alkyl- und Säureradikale ersetzt werden kann; Harnstoffderivate s. B. 24, 2910. Durch Oxydation mit Salpetersäure liefert es Nitrodiphenylaminsulfoxyd  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C_6H_4NO_2$ , das zu Amidothiodiphenylamin, und Dinitrodiphenylsulfoxyd, das zu Diamidothiodiphenylamin, *Leukothionin*  $NH_2 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C_6H_3 \cdot NH_2$  reducirt werden kann; letzteres entsteht auch durch Erhitzen von p<sub>2</sub>-Diamidodiphenylamin (NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NH mit Schwefel. Es ist die Leukobase des einfachsten Thioninfarbstoffes, in welchen es durch Oxydation mit FeCl<sub>3</sub> übergeführt wird. Das Tetramethylderivat des Leukothionins ist die Leukobase des Methylenblaus (s. u.).

Die Farbstoffe der Thiodiphenylamingruppe enthalten Chinonbindungen. Sie sind ebenso wie die Paroxazinfarbstoffe (S. 574) als Indophenol- und Indaminabkömmlinge zu betrachten, in welchen die beiden Phenylgruppen noch durch Schwefel mit einander verkettet sind:



Entsprechend den Phenoxazinen und Phenoxazonen unterscheidet man Phenthiazime und Phenthiazone, je nachdem Chinondiimid- oder -monimidabkömmlinge vorliegen.

Zu den Phenthiazimen gehören die sog. Lauth'schen Farbstoffe (Bernthsen, A. 230, 73; 251, 1). Sie entstehen durch Oxydation von Paraphenylendiamin bei Gegenwart von H<sub>2</sub>S; als Zwischenproducte sind dabei Indamine (S. 161) anzunehmen:



Ein anderes Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe beruht darauf, dass Indamine mit Thioschwefelsäure Thiosulfonsäuren liefern, die beim Kochen mit verdünnten Säuren in die Leukobasen der Thiazimfarbstoffe übergehen; man kann daher die Farbstoffe durch Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. p-Diamin mit 1 Mol. Monamin, welche das Indamin bilden, bei Gegenwart von Thiosulfat gewinnen.

Thiazone entstehen durch Oxydation von p-Amidophenolen bei Gegenwart von H<sub>2</sub>S.

**Amidophenthiazim, Thionin, Lauth'sches Violett** NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NS)·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>:NH wird aus p-Phenylendiamin (s. o.), ferner aus seiner Leukobase, dem Diamidothiodiphenylamin (s. o.) durch Oxydation gewonnen.

**Methylenblau, Tetramethylamidophenthiazimiumchlorid** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NS)·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>:N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl (Caro 1877) wird durch Oxydation von 2 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin in H<sub>2</sub>S-haltiger Lö-



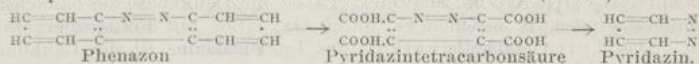
sung oder von 1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin mit 1 Mol. Dimethylanilin und Thiosulfat dargestellt; es färbt Seide und mit Tannin gebeizte Baumwolle schön lichteucht blau.

**Phenthiazon**  $C_6H_4(SN)C_6H_3O$  entsteht aus Oxythiodiphenylamin durch Oxydation; **Oxyphenthiazon**, **Thionol**  $HO.C_6H_3(NS)C_6H_3O$ , aus Thionin beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien.

3. Diazine.

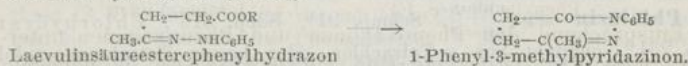
**A. Orthodiazine**  $\begin{matrix} (4) & (3) \\ | & | \\ C-C-N & (2) \\ | & | \\ C-C-N & (1) \\ (5) & (6) \end{matrix}$ ; **I. Orthodiazin** oder **Pyridazin**  $C_4H_4N_2$ ,

Schmp. 80°, Sdep. 208° entsteht aus seiner Tetracarbonsäure, dem Oxydationsproducte von Dibenzorthodiazin oder Phenazon (S. 579):

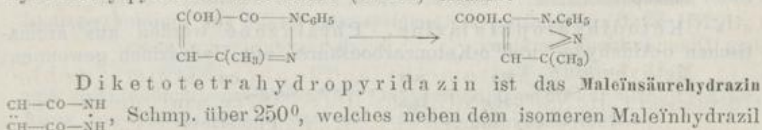


Pyridazin ist ein Oel von pyridinähnlichem Geruch bildet sehr leicht lösliche Salze, mit  $AuCl_3$ ,  $HgCl_2$  u. a. additionelle Verbindungen. **Pyridazindicarbonsäure**  $C_4H_2N_2(CO_2H)_2$ , Schmp. 205° u. Z., entsteht aus dem Dikaliumsalz der Tetracarbonsäure.

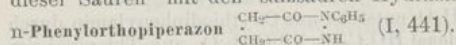
**Ketotetrahydropyridazine** oder **Pyridazinone** (B. 28, R. 68) sind die Ringhomologen der Pyrazolone (S. 483), wie diese aus den Hydrazonen von  $\beta$ -Keton säureestern, bilden sich Pyridazine aus  $\gamma$ -Keton säureesterhydrazonen (S. 114):



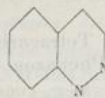
Die Pyridazinone sind nicht so beständig wie die Pyrazolone: **Pyridazinon**  $C_4H_4ON_2$ , Oel, Sdep. 170°, entsteht durch Verseifen und  $CO_2$ -Abspaltung aus **Pyridazinon-3-carbonsäureester**  $C_4H_5ON_2.CO_2R$ , Schmp. 172°, dem Condensationsproduct von Hydrazin mit Succinylameisensäureester oder Formylbernsteinsäureester (B. 28, R. 239); beim Kochen mit Alkalien zerfällt Pyridazinon leicht unter Hydrazinabspaltung. **3-Methylpyridazinon**, Schmp. 94°. **3-Phenylpyridazinon**, Schmp. 149°, entstehen aus Laevulinsäureester und Benzoylpropionsäureester, **3-Phenylpyridazinon-5-carbonsäureester**, Schmp. 156°, aus Benzoylisobernsteinsäureester mit Hydrazinhydrat (B. 28, R. 68). **1-Phenyl-3-methylpyridazinon**  $C_4H_4(CH_3)ON_2C_6H_5$ , Schmp. 107°, Sdep. 340–350°, giebt durch Behandlung mit  $PCl_5$  und Eiswasser das um 2H-Atome wärmere **1-Phenyl-3-methylpyridazon**  $\begin{array}{c} CH-CO-N.C_6H_5 \\ | \\ CH-C(CH_3)=N \end{array}$  Schmp. 82°, daneben entsteht Phenylmethylchlorpyridazon, welches durch  $NaOC_2H_5$  in Aethoxyphenylmethylpyridazon übergeführt werden kann; durch Verseifen bildet das letztere **Oxyphenylmethylpyridazon**, das durch Erhitzen mit HCl auf 170° Umlagerung in **1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäure** (S. 482) erfährt:



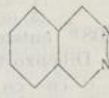
aus Maleinsäureanhydrid und Hydrazin entsteht (B. 25, R. 429). Diketohexahydropyridazine oder Orthopiperazone sind die cyclischen Hydrazide der Bernsteinsäurereihe, welche durch Erhitzen der Chloride dieser Säuren mit den salzsauren Hydrazinen gebildet werden (S. 116):



**II. Benzorthodiazine:** Es sind zwei isomere Benzorthodiazine denkbar, je nachdem sich der Benzolring an die C-Atome (3) und (4) oder (4) und (5) (S. 577) des Orthodiazins anschliesst; es entsprechen diesen beiden Isomeren: die **Cinnolin-** und die **Phtalazinderivate:**



Cinnolin



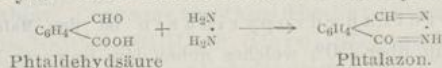
Phtalazin.

Das einfachste Cinnolin ist nicht bekannt.

**Oxycinnolincarbonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C(OH)=C.COOH} \\ | \\ \text{N=N} \end{array}$ , Schmp. 260°, entsteht aus Phenylpropioisäure-o-diazochlorid (S. 281) beim Erwärmen mit Wasser; durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung entsteht aus der Oxycinnolincarbonsäure Oxycinnolin  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{C}_2(\text{OH})\text{HN}_2]$ , Schmp. 225°; dieses liefert mit  $\text{PCl}_5$  Chloreinnolin  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{C}_2(\text{CHN}_2)]$ , dessen Chloratom sich leicht durch OH,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  u. dergl. ersetzen lässt (B. 25, 2847).

**Phtalazin**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH=N} \\ | \\ \text{CH=N} \end{array}$ , Schmp. 91°, Sdep. 316°, Chlorhydrat Schmp. 231°, entsteht aus  $\omega$ -Tetrachlor- oder besser Tetrabrom-o-xylyl (S. 227) mit Hydrazinlösung:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CHBr}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH=N} \\ | \\ \text{CH=N} \end{array}$ ; mit Jodmethyl liefert Phtalazin ein Jodmethylat  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{JCH}_3$ , Schmp. 235° bis 240°, aus welchem mit Silberoxyd: n-Methylphtalazon (s. u.), mit Kalilauge: n-Methylphtalazon und Dihydro-n-methylphtalazin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH=N} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NCH}_3 \end{array}$  entsteht, das sich schon an der Luft sehr bald zu n-Methylphtalazon oxydirt (vgl. auch die ähnlichen Umsetzungen der Alkylehinoliniumjodide S. 537 u. a. m.). Durch Reduction mit Natriumamalgam giebt Phtalazin: Tetrahydrophtalazin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{NH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NH} \end{array}$  mit Zinkstaub und Salzsäure o-Xylylendiamin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$  (S. 226) (B. 26, 2210; 28, 1830, 2210). Chlorphtalazin  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{C}_2\text{HClN}_2]$ , Schmp. 113°, und Methylchlorphtalazin  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{C}_2(\text{CH}_3)\text{ClN}_2]$ , Schmp. 130°, entstehen aus Phtalazon und Methylphtalazon mit  $\text{POCl}_3$ . Bei der Reduction geben diese Chloride Derivate des Isoindols (S. 460), Chlorphtalazin liefert: Dihydroisoindol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$  (S. 226), Methylchlorphtalazin: Methylisoindol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C(CH}_3\text{)} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{N}$ , das durch weitere Reduction Dihydromethylisoindol bildet.

**Ketodihydrophtalazine, Phtalazone** werden aus aromatischen o-Aldehyd- und o-Ketoncarbonsäuren mit Hydrazinen gewonnen:





**Phthalazon**  $C_8H_5ON_2$ , Schmp. 183<sup>0</sup>, Sdep. 337<sup>0</sup>, bildet mit alkoholischem Kali Phthalazonkalium  $C_8H_5ON_2K$ , mit Acetylchlorid: n-Acetylphthalazon, mit Jodmethyl: n-Methylphthalazon, welches auch aus Phthalazinjodmethylat (s. o.) gewonnen werden kann.

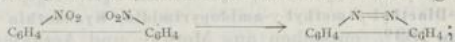
**c-Methylphthalazon**  $C_9H_7$   $\begin{matrix} C(CH_3)=N \\ \diagdown \\ CO-NH \end{matrix}$ , Schmp. 220<sup>0</sup>, Sdep. 348<sup>0</sup>, aus o-Acetophenoncarbonsäure (B. 26, 524, 535).

Diketophthalazine sind die cycl. Hydrazide der o-Phthalsäuren, sie entsprechen den Orthopiperazonen (S. 578), können daher auch als Benzorthopiperazone bezeichnet werden: **Phталylhydrazin**  $C_6H_4$   $\begin{matrix} CO-NH \\ \diagdown \\ CO-NH \end{matrix}$  bei 200<sup>0</sup> sublimierend, entsteht aus Phthalsäureanhydrid mit Hydrazin, **Phталylphenylhydrazin** (S. 235) aus Phталylphenylhydrazid beim Erhitzen (B. 28, R. 429).

III. Dibenzooorthodiazin ist das

**Phenazon**  $\begin{matrix} CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH=CH \end{matrix}$  gelbe Nadeln, Schmp. 156<sup>0</sup>;

es entsteht aus o<sub>2</sub>-Dinitrodiphenyl (S. 232) durch Reduction mit Natriumamalgam und Methylalkohol, eine intramolekulare Bildung der Azogruppe:



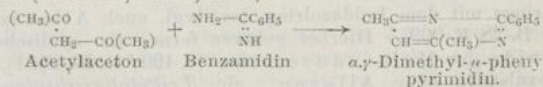
als Zwischenproducte entstehen dabei Phenazondioxyd und Phenazonmonoxyd. Durch Reduction von Phenazon mit HCl und Zinn entsteht Dihydrophenazon  $C_{12}H_8(N_2H_2)$  (B. 24, 3083). Phenazon ist isomer mit Phenazin (S. 587); man kann es auch abgeleitet denken vom Phenanthren (S. 411) durch Ersatz der mittleren CH-Gruppen durch N-Atome, wobei als Zwischenstufe das Phenanthridin (S. 550) auftreten würde. Die Beziehungen des Phenazons zum Orthodiazin oder Pyridazin ergeben sich aus seiner Oxydation mittelst  $MnO_3K$  zu Pyridazintetrazintetracarbonsäure (S. 577).

**Tolazon**  $C_7H_6$   $\begin{matrix} \nearrow N=N \\ \searrow \end{matrix} C_7H_5$ , Schmp. 187<sup>0</sup>, entsteht aus α-Dinitroditolyl (B. 26, 2239).

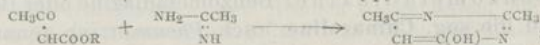
**B. Metadiazine**  $\begin{matrix} (\beta) \quad (\alpha) \\ C-C-N \\ \diagdown \quad \diagup \\ C-N-C \\ (\gamma) \quad (\delta) \end{matrix}$ : I. Metadiazine oder Pyrimidine sind die

Analoga der Imidazole oder Glyoxaline (S. 492) und können wie diese als cyclische Amidine betrachtet werden. Pyrimidine entstehen:

1) Aus Amidinen fetter oder aromatischer Carbonsäuren mit β-Diketonen (Pinner, B. 26, 2125):



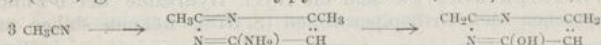
Aehnlich entstehen aus Amidinen und Trimethylenbromid: Tetrahydropyrimidine, mit β-Ketonsäureestern: Oxyypyrimidine (B. 23, 3820):



mit β-Ketondicarbonsäureestern: Oxyypyrimidincarbonsäureester; (Einwirkung von Acetmalonsäureester auf Amidine vgl. B. 23, 161).



2) Merkwürdig ist die Bildung von Pyrimidinen durch Polymerisation von Nitrilen (Cyanalkylen) beim Erhitzen mit Natrium auf 150° (I, 264); die dabei entstehenden sogenannten Kyanalkine sind Alkylamidopyrimidine, da sie durch salpetrige Säure in Oxyrimidine übergehen, welche identisch sind mit den nach Bildungsweise 1) (s. o.) gewonnenen Oxyrimidinen (B. 22, R. 327):



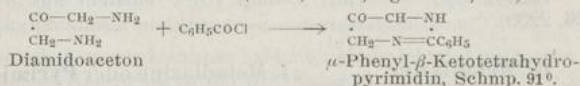
Der Verlauf der Reaktion ist noch nicht genügend aufgeklärt, vielleicht entstehen zunächst Dicyanalkyle (I, 264). Auch aus Gemengen zweier Alkylcyanide entstehen mit Natrium oder Natriumalkoholat Kyanalkine.

*μ,α,γ-Phenyldimethylpyrimidin*  $\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2$ , Schmp. 83°, Sdep. 276° (B. 25, 2125); *α,μ-Diaethyl-β-methylpyrimidin*, *Kyanconin*  $\text{C}_4\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{N}_2$ , Sdep. 205°, riecht narkotisch und wirkt ähnlich wie Coniin (s. d.); es wird aus Kyanäthin (s. u.) durch aufeinanderfolgende Umwandlung in das betreffende Oxyrimidin, Chlorpyrimidin und Reduction des letzteren (B. 22, R. 328) erhalten. Weitere Alkylpyrimidine s. B. 28, 476, R. 67.

*μ,α-Dimethyl-γ-amidopyrimidin*, *Kyanmethin*  $\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)\text{N}_2$ , Schmp. 180°, und *μ,α-Diaethyl-β-methyl-γ-amidopyrimidin*, *Kyanaethin*  $\text{C}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{N}_2$ , Schmp. 189°, entstehen aus Methyl- und Aethylecyanid und sind gleich den anderen Kyanalkinen stark alkalisch reagierende Basen.

Oxyrimidine besitzen zugleich Phenol- und Basencharakter; mit  $\text{PCl}_5$  gehen sie in Chlorpyrimidine über: *μ,α-Dimethyl-γ-oxyrimidin*  $\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{N}_2$ , Schmp. 192°, entsteht aus Acetessigesther mit Acetamidin oder aus Kyanmethin mit salpetriger Säure (s. o.)

**Hydropyrimidine:** *μ-Phenyltetrahydropyrimidin*  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{N}=\text{CC}_6\text{H}_5 \end{array}$  entsteht aus Benzamidin mit Trimethylenbromid (B. 26, 2122). Ketotetrahydropyrimidine werden durch Condensation von Diamidoacetone (I, 466) mit Säurechloriden erhalten (B. 25, 1564; vgl. B. 27, 277):



Ketoderivate hydrirter Pyrimidine sind ferner die sog. *Urazilderivate*, die in genetischer Beziehung zur Harnsäure stehen und im Anschluss an diese bereits abgehandelt wurden. Die Harnsäure (I, 493) ist als das Ureid der Isodialursäure, eines *Diketodioxetetrahydropyrimidins*, aufzufassen:  $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{NH}-\text{C}-\text{NH} \\ | \quad \quad | \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{C}-\text{NH} \end{array} > \text{CO}$ , sie stellt die naphthalinartige Vereinigung des Pyrimidinrings mit dem Imidazolring dar (vgl. auch Alloxazine B. 28, 1968 und B. 28, R. 909). Hierher gehören ferner die cyclischen Ureide und Guanide der Malonsäurereihe (I, 490; B. 26, 2551), das Ureid der Mesoxalsäure oder Alloxan, ein *Triketohexahydropyrimidin*, (I, 491) u. a. m.

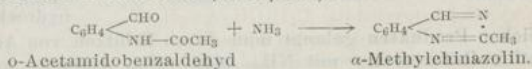
**II. Benzometadiazine:** Benzometadiazine oder Benzopyrimidine sind die sog. *Chinazoline*, auch *Phenmiazine* genannt. Die Chinazoline sind metamer mit den Phtalazinen und den Cinnolinen (S. 578) einerseits und den Chinoxalinen (S. 585) andererseits; man



kann sie sich auch abgeleitet denken von den Chinolinen oder Isochinolinen durch Azoringsubstitution:



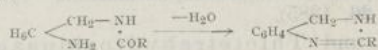
Das einfachste Chinazolin ist nicht bekannt; Derivate desselben entstehen aus den Acidylderivaten des *o*-Amidobenzaldehyds und der *o*-Amidobenzoketone (S. 171, 180) durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak (B. 28, 279):



Die Chinazoline sind beständige, unzersetzt destillierende tertiäre Basen, welche Jodalkyl addiren; durch Natrium und Alkohol werden sie zu Dihydrochinazolinen reducirt (B. 26, 1385); durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig werden Chinazoline, in denen die dem Benzolkern benachbarte CH Gruppe frei ist, in Ketodihydrochinazoline (oder Oxychinazoline, s. u.) übergeführt.

$\alpha$ -Methylchinazolin  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}_2$ , Schmp. 35°, Sdep. 238°;  $\alpha,\beta$ -Dimethylchinazolin, Oel, Sdep. 249°; aus *o*-Acetamidoacetophenon mit  $\text{NH}_3$ .  $\alpha$ -Phenylchinazolin  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2$ , Schmp. 101°, Sdep. über 300°, entsteht aus *o*-Benzoylamidobenzaldehyd mit  $\text{NH}_3$ , sowie aus *o*-Amidobenzylbenzamid statt des zu erwartenden Dihydroderivats (s. u.).  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylchinazolin  $\text{C}_9\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2$ , Schmp. 48°, aus *o*-Acetamidobenzophenon, giebt mit Chromsäure  $\beta$ -Phenylchinazolin- $\alpha$ -carbonsäure.

Dihydrochinazoline, welche dieselbe Atomgruppierung  $\begin{array}{l} -\text{N}=\text{CR} \\ -\text{NH} \end{array}$  wie die Anhydrobasen der *o*-Phenylendiamine oder Benzimidazole (S. 495) enthalten, sind als Ringhomologe der letzteren: als Anhydrobasen der *o*-Amidobenzylamine (S. 170), zu betrachten. Sie entstehen aus Acidylderivaten des *o*-Amidobenzylamins und dessen Substitutionsproducten durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung (B. 24, 3096; 25, 3037; 27, R. 74):



Die Reaktion verläuft ebenso, wenn die Acidylgruppe den aromatischen  $\text{NH}_2$ -Rest substituirt; übrigens vermögen sich *o*-Amidobenzylacidylamine in *o*-Acidylamidobenzylamine umzulagern (B. 26, 1891, R. 374). Zu denselben Anhydrobasen gelangt man auch durch Reduktion der entsprechenden *o*-Nitrobenzylamine.

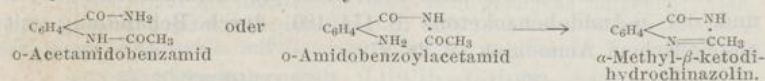
Die Dihydrochinazoline sind ziemlich starke Basen, die beständige Salze bilden; freier Imidwasserstoff lässt sich leicht durch Alkyl ersetzen. Durch Oxydation gehen sie wie die Chinazoline in Ketodihydrochinazoline über. Durch Destillation mit Zinkstaub werden sie zersetzt, mit Natrium und Alkohol bilden sie Tetrahydrochinazoline.



Dihydrochinazolin  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{CH} \end{matrix}$  Schmp. 127°, entsteht aus o-Nitrobenzylformamid durch Reduktion (B. 24, 3097).

n-Phenylidihydrochinazolin  $C_8H_7(C_6H_5)N_2$ , Schmp. 95°, aus o-Nitrobenzylformamid, wird unter dem Namen *Orexin* als hungererregendes Mittel empfohlen.  $\alpha$ -Methylidihydrochinazolin  $C_8H_7(CH_3)N_2$ , aus o-Amidobenzylacetamid, u. a. m.

$\beta$ -Ketodihydrochinazoline entstehen ganz ähnlich den Dihydrochinazolinen aus Acidylderivaten des o-Amidobenzamids:



Zu gleichen Produkten gelangt man durch Erhitzen von Acidylderivaten des Anthranilsäureesters mit  $NH_3$  oder prim. Aminen, sowie von Anthranilsäure mit Fettsäureamiden (B. 27, R. 516; 28, R. 783) (S. 205). Ausser nach diesen synthetischen Methoden entstehen Ketodihydrochinazoline, wie erwähnt, durch Oxydation von Chinazolinen und Dihydrochinazolinen. Sie haben zugleich schwachen Phenol- und Basencharakter, können daher auch als Oxychinazoline betrachtet werden, mit Jodalkylen geben sie n-Alkylderivate der Ketoform, die isomeren Alkoxychinazoline entstehen aus Chlorchinazolinen, den Einwirkungsprodukten von  $PCl_5$  auf Ketodihydrochinazoline.

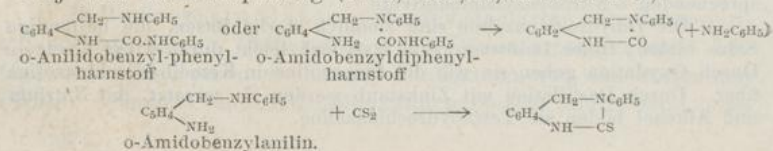
$\beta$ -Ketodihydrochinazolin,  $\beta$ -Oxychinazolin  $C_8H_6ON_2$ , Schmp. 214°, aus Anthranilsäure mit Formamid u. a. m. (J. pr. Ch. 43, 215; 51, 564) giebt mit Jodmethyl n-Methylketodihydrochinazolin  $C_8H_5ON_2 \cdot CH_3$ , Schmp. 71°.

$\alpha$ -Methylketodihydrochinazolin, Schmp. 232°, wird auch durch Oxydation von  $\alpha$ -Methylchinazolin (B. 28, 279),  $\alpha$ -Phenylketodihydrochinazolin  $C_8H_5(C_6H_5)NO_2$ , Schmp. 236°, durch Oxydation von Phenylchinazolin oder aus o-Benzoylamidobenzamid, n-Phenylketodihydrochinazolin, Schmp. 139°, durch Oxydation von n-Phenylidihydrochinazolin (B. 24, 3055) gewonnen.

Tetrahydrochinazoline sind durch Reduction von Chinazolinen, Dihydrochinazolinen und Thiotetrahydrochinazolinen (s. u.) erhalten worden; sie lassen sich leicht zu Orthoderivaten des Benzols aufspalten:

$\alpha$ -Phenyltetrahydrochinazolin  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}-\text{CHC}_6H_5 \end{matrix}$ , Schmp. 100° (B. 25, 3033), n-Phenyltetrahydrochinazolin  $C_6H_4(C_2H_5N_2 \cdot C_6H_5)$ , Schmp. 119° (B. 25, 2858), n-Dibenzoyl- $\alpha, \beta$ -dimethyltetrahydrochinazolin  $C_8H_8(CH_3)_2N_2(COC_6H_5)_2$ , Schmp. 155° (B. 26, 1385).

$\alpha$ -Keto- und Thiotetrahydrochinazoline entsprechen den cyclischen Phenylharnstoffen und -thioharnstoffen (S. 497) und entstehen diesen ähnlich aus o-Amidobenzylaminen mit  $COCl_2$  oder  $CS_2$  oder aus Harnstoffderivaten der o-Amidobenzylamine durch  $NH_3$ - oder Amin-Abspaltung (B. 25, 2856; 27, R. 74 u. a. O.):





Fratrichlorid F 9.180 S. 469

Dipeto tetrahydro chinazolin

(F 9.180) (S. 469)  
Beridon

Nitro-  
roben-  
Mittel  
lacet-  
n den  
ds:  
NH  
cch<sub>3</sub>  
cetodi-  
zolin.  
ylderi-  
e von  
205).  
inazo-  
china-  
önnen  
geben  
oline  
n PCl<sub>5</sub>  
214°,  
564)  
p. 71°.  
Oxyda-  
nazolin  
n oder  
139°,  
onnen.  
China-  
(s. u.)  
Ben-  
B. 25,  
B. 25,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>,  
rechen  
) und  
oder  
durch  
NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

l,  
t  
n  
x  
y-  
d  
e  
n  
n  
2,  
ch  
nit  
g  
he  
ll-  
a-  
en

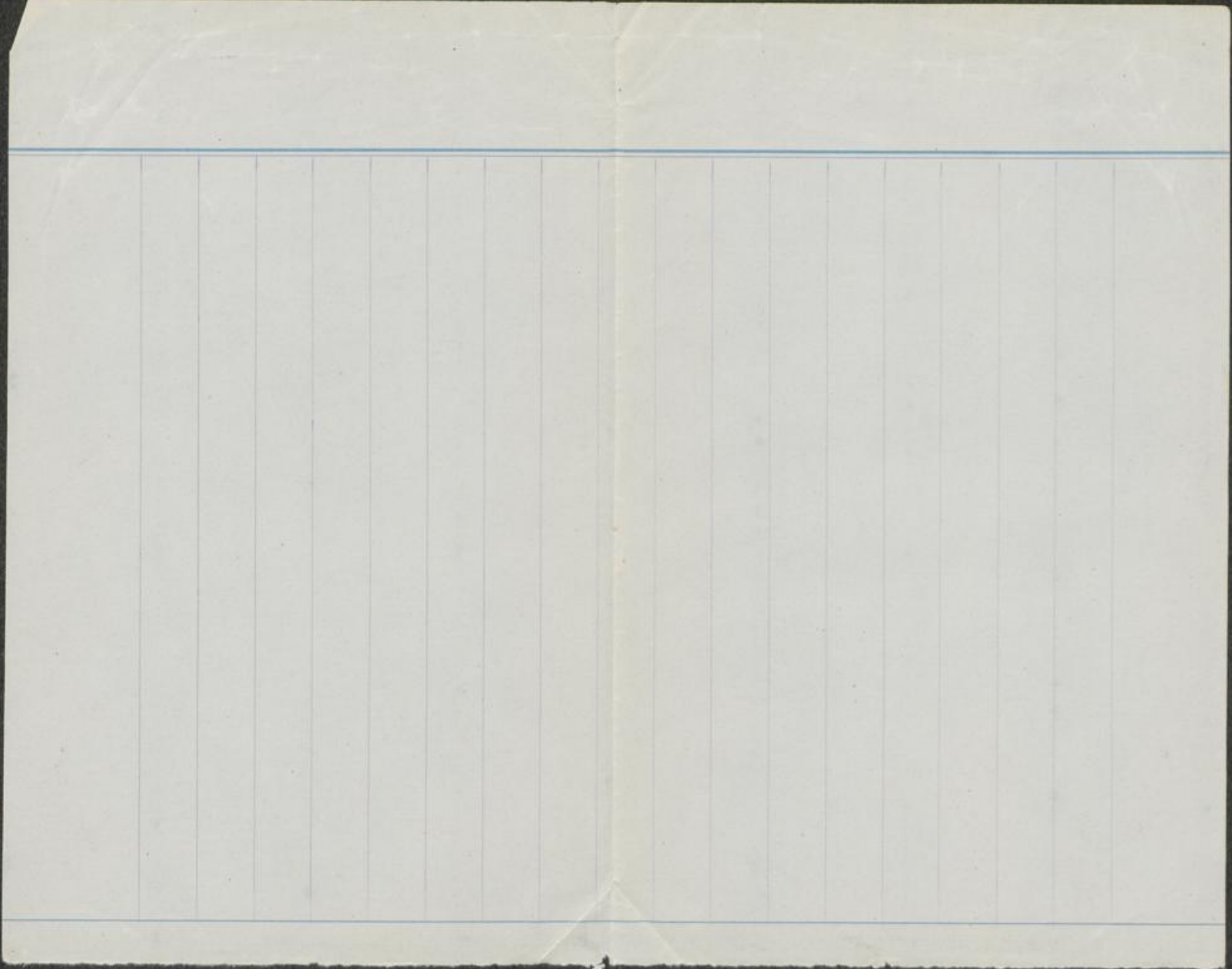
Ferrous chloride F.F. 180 p. 469

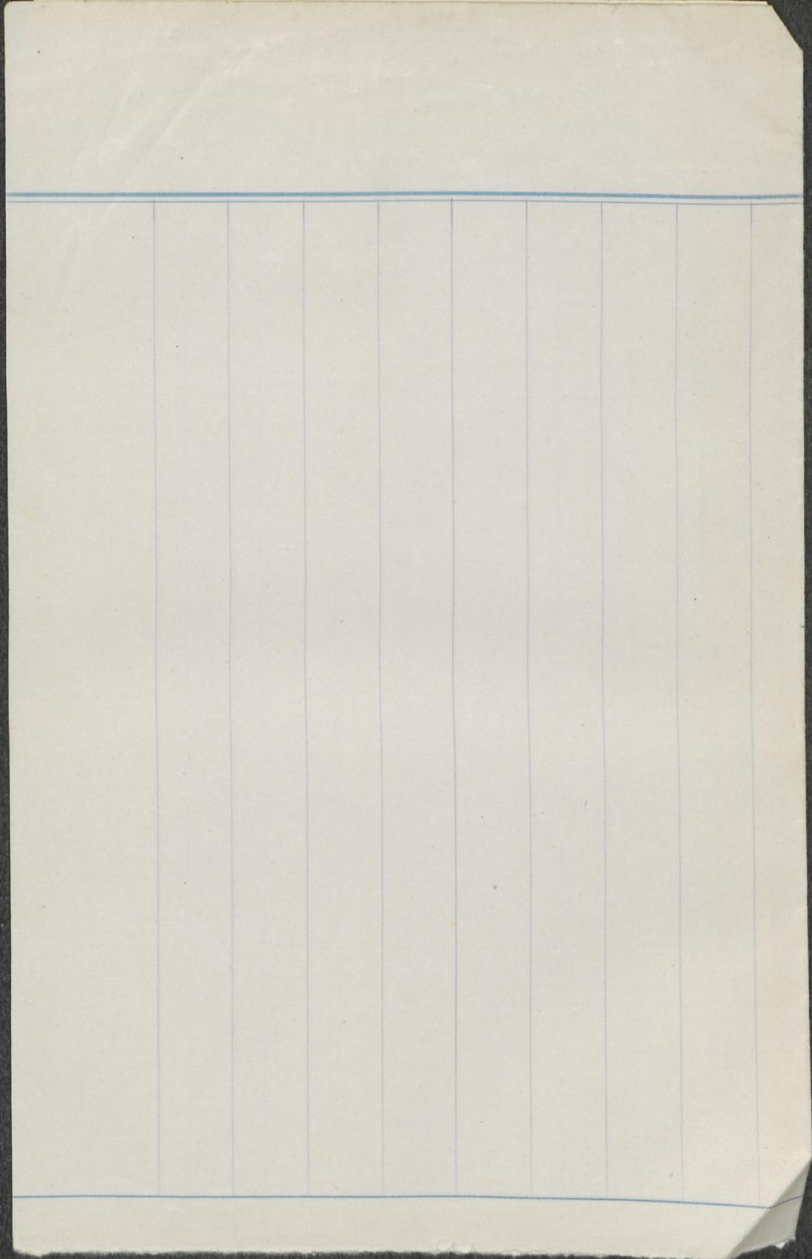
Diketo tetrahydro chinazolin

(F.F. volume 360  
bibliography) p. 205

Peridone

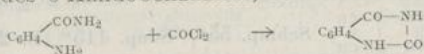








Aehnlich entstehen Diketotetrahydrochinazoline aus o-Amidobenzamiden mit  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{ClCO}_2\text{R}$  und dergl. oder aus Harnstoffderivaten des o-Amidobenzamids, sowie der Anthranilsäuren:



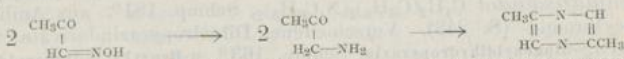
Keto- und Thiotetrahydrochinazoline sind indifferente Körper; ihre Bildung aus Benzometoxazinderivaten, den Imido- und Thiocumazonen, durch Erhitzen mit aromatischen Aminen wurde bereits S. 573 erwähnt. Durch Oxydation liefern sie Diketotetrahydrochinazoline, die auch durch Oxydation von Imidocumazonen entstehen (B. 27, 2420); die Diketotetrahydrochinazoline haben saure Eigenschaften und lösen sich nur in Alkalien, mit  $\text{PCl}_5$  geben sie Dichlorchinazoline.

n-Phenyl- $\alpha$ -ketotetrahydrochinazolin  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $189^\circ$  (B. 27, 74).  $\alpha$ -Thiotetrahydrochinazolin  $\text{C}_8\text{H}_7\text{SN}_2$ , Schmp.  $211^\circ$ , n-Phenyl- $\alpha$ -thio-tetrahydrochinazolin  $\text{C}_8\text{H}_7\text{SN}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $260^\circ$  (B. 27, 2432). Diketotetrahydrochinazolin, Benzoylenharnstoff  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2)$ , Schmp. über  $360^\circ$ , sublimierbar; n-Phenyldiketotetrahydrochinazolin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{O}_2\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $272^\circ$  (B. 27, 974, 2410, R. 392).

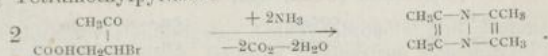
**C. Paradiazin**  $\begin{array}{l} (\gamma) \text{c}-\text{n}-\text{c} (\beta) \\ (\delta) \text{c}-\text{x}-\text{c} (\alpha) \end{array}$ : I. Paradiazine sind die sog. **Pyrazine**, auch **Piazine** genannt, die als Pyridine aufgefasst werden können, deren Methingruppe in  $\gamma$ -Stellung durch N ersetzt ist; meist nimmt man indessen an, dass in den Pyrazinen „Parabindung“ zwischen den beiden N-Atomen besteht, entsprechend der Formel  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$  (Wolff, B. 26, 722).

Pyrazine entstehen: 1) Aus  $\alpha$ -Amidoaldehyden und  $\alpha$ -Amidoketonen durch Condensation zweier Moleküle unter Wasser- und Wasserstoffaustritt, sie werden daher auch als **Aldine** oder **Ketine** bezeichnet.

Statt die Amidoketone zu isoliren, kann man die durch Reduktion von Isonitrosoketonen (I, 313) gewonnenen Lösungen von Amidoketonen unter Zusatz von  $\text{HgCl}_2$  als Oxydationsmittel destilliren (B. 26, 1832, 2207):



2) Auf der intermediären Bildung von o-Amidoketonen beruht auch die Synthese von Pyrazinen aus  $\alpha$ -Chlor- oder Bromketoverbindungen mit Ammoniak. Aus  $\beta$ -Bromlävulinsäure und Ammoniak entsteht unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung Tetramethylpyrazin:



Die Pyrazine sind auf Lakmus neutral reagierende, schwache Basen, mit Säuren bilden sie leicht dissociirende Salze. Mit Metallsalzen, wie  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{AuCl}_3$ , liefern sie wie die Pyridine (S. 522) charakteristische Verbindungen.

Durch Reduction mit Natrium werden die Pyrazine in die den



Piperidinen entsprechenden Piperazine oder Hexahydropyrazine übergeführt. Alkylierte Pyrazine werden durch Kaliumpermanganat zu Pyrazincarbonsäuren oxydirt, welche leicht  $\text{CO}_2$  abspalten.

**Pyrazin**  $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{N}-\text{CH} \\ || \quad | \quad || \\ \text{CH}-\text{N}-\text{CH} \end{array}$ , Schmp.  $55^\circ$ , Sdep.  $115^\circ$  (B. 27, R. 396), ist eine schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirende, heliotropartig riechende Substanz. Es entsteht aus Amidoacetaldehyd oder Amidoacetal (I, 310) durch Destillation mit Sublimatlösung, ferner aus den Pyrazincarbonsäuren, am besten der Dicarbonsäure, durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, aus Piperazin (s. u.), durch Destillation mit Zinkstaub (B. 26, R. 441).

**$\alpha,\gamma$ -Dimethylpyrazin**, *Ketin*  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$ , Oel, Sdep.  $153^\circ$ , wird durch Reduktion von Isonitrosoaceton gewonnen und bildet sich auch beim Erhitzen von Glycerin mit Ammoniaksalzen neben Pyridinbasen (S. 521) und anderen alkylierten Pyrazinen wie  $\alpha,\gamma,\delta$ -Methyldiäthylpyrazin, Sdep.  $179^\circ$  (B. 24, 4105; 26, R. 442). **Tetramethylpyrazin**  $\text{C}_4(\text{CH}_3)_4\text{N}_2(+3\text{H}_2\text{O})$ , Schmp.  $86^\circ$  ( $75^\circ$ ), Sdep.  $190^\circ$ , aus  $\beta$ -Bromlävulinsäure (I, 375) mit  $\text{NH}_3$  (s. o.) oder  $\beta$ -Isonitrosolävulinsäure durch Reduktion (B. 25, 1723).

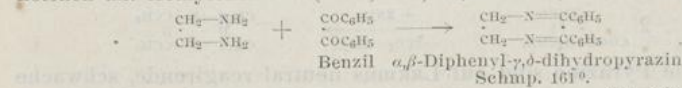
**$\alpha,\gamma$ -Diphenylpyrazin**  $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{N}_2$ , Schmp.  $196^\circ$ , entsteht aus Amidoacetophenon, ferner aus *n*-Dibenzylidihydro- $\alpha,\gamma$ -diphenylpyrazin  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N} \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{NC}_6\text{H}_5$ ; durch Abspaltung von Toluol (B. 27, R. 135), ähnlich entsteht das isomere  $\alpha,\delta$ -Diphenylpyrazin, Schmp.  $89^\circ$ , aus *n*-Benzylidihydro- $\alpha,\delta$ -diphenylpyrazin (s. u.), durch Toluolabspaltung. **Tetraphenylpyrazin**, *Tetraphenylaldin*  $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}_2$ , Schmp.  $246^\circ$ , wird durch Reduktion der Benzilmonoxime oder -dioxime (S. 372) erhalten (B. 27, 213).

**Pyrazindicarbonsäure**  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{COOH})_2\text{N}_2(+2\text{H}_2\text{O})$ , Schmp.  $256^\circ$ , und **Pyrazintetracarbonsäure**  $\text{C}_4(\text{COOH})_4\text{N}_2$ , Schmp.  $205^\circ$  u. z., entstehen aus Dimethylpyrazin und Tetramethylpyrazin durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ ; weitere Pyrazincarbonsäuren s. B. 26, R. 442.

Dihydropyrazine, welche 2 Imidgruppen enthalten, werden aus substituirten  $\alpha$ -Amidoketonverbindungen  $\text{RHNCH}_2\text{CO}$ , oder aus  $\alpha$ -Bromketonen mit primären Aminen, bei Anwendung von Anilinen neben den isomeren Indolen (S. 463), gewonnen.

***n*-Dibenzosulfondihydropyrazin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $163^\circ$ , aus Benzolsulfamidoacetal (B. 26, 98). ***n*-Diphenylidihydro- $\alpha,\gamma$ -diphenylpyrazin**, *Diphenylidisoindol*  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $181^\circ$ , aus Anilin und Phenacylbromid (S. 243). Verschiedene Dihydropyrazinderivate wie ***n*-Dibenzyl- $\alpha,\gamma$ -diphenylidihydropyrazin**, Schmp.  $163^\circ$ , ***n*-Benzyl- $\alpha,\delta$ -diphenylidihydropyrazin** u. a. werden durch Condensation von Benzylamin mit Phenacylbromid erhalten (B. 27, R. 134).

Dihydropyrazine, mit tertiären N-Atomen entstehen aus 1,2-Diketonen mit Aethylendiamin (B. 22, 346, 26, R. 1009).



Ähnlich entsteht ***n*-Diphenyltetrahydrophenylpyrazin**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CC}_6\text{H}_5 \end{array}$  aus Aethylendiphenyldiamin mit Phenacylbromid (B. 26, R. 93).

Hexahydropyrazine, Piperazine sind als cycl. Dialkylenimide bereits I, 307 besprochen worden. Ausser nach den dort erwähnten

synthetis  
Pyrazin

n-  
bromid u

$\alpha,\gamma$ -  
im Ansc  
abgehand  
 $\text{CH}_3-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$   
 $\text{CO}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$   
Diacipipe

$\alpha,\gamma$ -  
säure mi

durch O  
traktet

II

Die Chi  
von o-I

1  
ketover

A  
Chinoxal  
und bei

$\alpha$

Oxychi

$\text{C}_6\text{H}_5$

$\text{C}_6\text{H}_5$

Wie o-P

Bildung  
dipara

2  
wie Ben  
diamine

mit mor  
line, we  
übergef

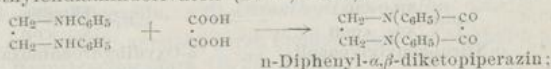


synthetischen Methoden entstehen Piperazine auch durch Reduktion der Pyrazine mit Na und Alkohol (B. 26, 724).

**n-Diphenylpiperazin**  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2 \end{matrix}$  Schmp. 163<sup>o</sup>, wird aus Aethylenbromid und Anilin erhalten (B. 22, 1777).

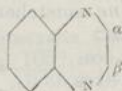
$\alpha,\gamma$ -Diketopiperazine sind die cycl. Doppelsäureamide, welche im Anschluss an die  $\alpha$ -Amidocarbonsäuren ebenfalls früher (I, 353) abgehandelt wurden. **Diphenyldiketopiperazin**, **Diphenyldiacipiperazin**  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CO} \\ \text{CO}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2 \end{matrix}$  aus Anilidoessigsäure, vgl. S. 69. Ueber stereoisomere Diacipiperazine vgl. B. 25, 2919, 3275 u. a.

$\alpha,\beta$ -Diketopiperazine erhält man durch Condensation von Oxalsäure mit Aethylendiaminderivaten (B. 23, 2028):



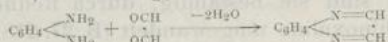
durch Oxydation mit Chromsäure wird dieses Diketopiperazin in ein Tetraketopiperazin übergeführt.

## II. Benzoparadiazine: Chinoxaline.



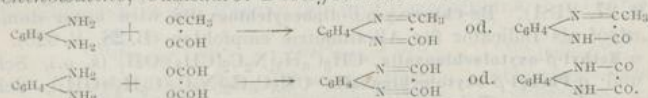
Die Chinoxaline sind wie die Benzimidazole Condensationsproducte von o-Diaminen (S. 82); sie entstehen:

1) Aus o-Phenylendiaminen mit Glyoxal und anderen 1,2-Diketoverbindungen (Hinsberg, A. 237, 327):



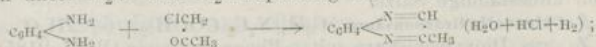
Aehnlich giebt Benzil  $\alpha,\beta$ -Diphenylchinoxalin, Dioxyweinsäure,  $\alpha,\beta$ -Chinoxalincarbonsäure u. s. w.; die Reaktionen vollziehen sich sehr glatt und bei niederen Temperaturen.

$\alpha$ -Ketoncarbonsäuren, wie Brenztraubensäure, Mesoxalsäure, liefern **Oxychinoxaline**, Oxalsäure: **Dioxychinoxaline**:

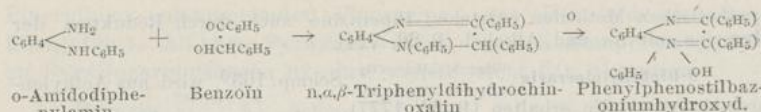


Wie o-Phenylendiamine reagieren auch o-Naphtylendiamine (S. 394) unter Bildung von **Naphtochinoxalinen**; sym. Tetraamidobenzole liefern **Benzodiparadiazine**.

2)  $\alpha$ -Chlorketoverbindungen, Aldehydalkohole und Ketonalkohole, wie Benzoin, Furoin, Arabinose, Glucose condensiren sich mit o-Phenylendiaminen unter  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{H}_2$ -Abspaltung ebenfalls zu Chinoxalinen:



mit monalkylirten o-Phenylendiaminen entstehen dagegen Dihydrochinoxaline, welche durch Oxydation mit  $\text{FeCl}_3$  in Azoniumbasen der Chinoxaline übergeführt werden (B. 24, 719, 1875; 25, 1627):

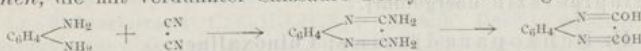


Durch Einwirkung von monalkylirten oder phenylirten o-Diaminen auf 1,2-Diketone entstehen sogleich die Azoniumbasen (B. 25, 1010; 27, 2355); eine Ausnahme macht Diacetyl, welches mit o-Amidodiphenylamin n-Phenyl- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -methylidihydrochinoxalin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} = \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{C} = \text{CH}_2 \end{array}$  giebt (B. 25, 1627).

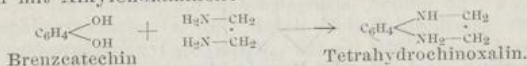
3) o-Nitrophenylsubstituirte  $\alpha$ -Amidofettsäuren geben durch Reduktion *Oxydihydrochinoxaline*:



4) Mit Cyan condensiren sich o-Phenylendiamine zu *Diamidochinoxalinen*, die mit verdünnter Salzsäure Dioxychinoxaline geben:



5) *Tetrahydrochinoxaline* entstehen durch Condensation von Dioxychinoxalinen mit Alkylendiaminen:



Verhalten: Die Chinoxaline sind schwache einsäurige Basen von chinolin- oder piperidinartigem Geruch, in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Gegen Oxydationsmittel sind sie beständig, durch Reduction werden sie meist in Hydrochinoxaline umgewandelt (B. 27, 2181).

**Chinoxalin**  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$ , Schmp. 27°, Sdep. 229°, entsteht aus o-Phenylendiamin mit Glyoxalbisulfid in wässriger Lösung bei 60°; **Toluchinoxalin**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3[\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2]$ , Sdep. 245°, ebenso aus Toluylen-o-diamin.  $\alpha,\beta$ -**Dimethyltoluchinoxalin**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3[\text{N}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_2]$ , Schmp. 54°, Sdep. 270°, aus Toluylendiamin mit Diacetyl.  $\alpha,\beta$ -**Diphenylchinoxalin**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp. 124° (B. 27, 2181). Bz-Chloroxy- $\alpha,\beta$ -diphenylchinoxalin wird unter dem Namen *Luteol* als Indicator für Alkalimetrie empfohlen (B. 28, R. 628).

$\alpha$ -**Methyl- $\beta$ -oxytoluchinoxalin**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3[\text{N}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})]$  (s. o.), Schmp. 220°, und  $\alpha$ -**Phenyl- $\beta$ -oxytoluchinoxalin**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3[\text{N}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})]$ , Schmp. 196°, entstehen aus Toluylendiamin mit Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure und sind in Alkalien sowohl als in Säuren löslich, in ersteren farblos, in letzteren mit gelber Farbe.  $\alpha,\beta$ -**Dioxytoluchinoxalin**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3[\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2]$ , Schmp. über 360°, entsteht aus o-Toluylendiamin mit Oxalsäure oder aus dem entsprechenden Diamin, dem Condensationsprodukt von Toluylendiamin und Cyan, mit verdünnter Salzsäure; es bildet nur mit Basen unbeständige Salze.

$\alpha,\beta$ -**Chinoxalindicarbonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}_2\text{C}_2(\text{COOH})_2]$  (+ 2H<sub>2</sub>O), Schmp. 190° u. Z., aus Dioxychinoxalin mit o-Phenylendiamin (B. 27, 2185), bildet ein Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} = \text{C} - \text{CO} \\ \text{N} = \text{C} - \text{CO} \end{array} \text{O}$ , Schmp. 251°; die aus letzteren mit NH<sub>3</sub> entstehende Chinoxalindicarbonaminsäure kann mit Brom und Natronlauge



in  $\alpha$ -Amidochinoxalin- $\beta$ -carbonsäure  $C_6H_4[N_2C_2(NH_2)COOH]$ , Schmp. 210° u. Z., übergeführt werden (B. 28, 1657);  $\alpha$ -Oxychinoxalin- $\beta$ -carbonsäure  $C_6H_4[N_2C_2(OH)(COOH)]$ , Schmp. 200° u. Z. (B. 24, 2368).

Hydrochinoxaline: Dihydrochinoxaline zeichnen sich durch intensiv gelbgrüne Fluorescenz aus: Dihydro- $\alpha,\beta$ -diphenylchinoxalin  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}=\text{CC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}-\text{CHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ , Schmp. 146°, entsteht durch Reduktion von Diphenylchinoxalin mit Zinnchlorür, oder aus Benzoin mit *o*-Phenylendiamin (B. 24, 1870, 27, 2182). *n*-Methyldihydro- $\alpha,\beta$ -diphenylchinoxalin (B. 25, 1632) giebt durch Oxydation:

Methylphenostilbazoniumhydroxyd  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}=\text{CC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$  (vgl. S. 586). *n*-Methyl-

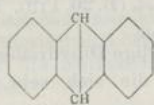
ketodihydro- $\beta$ -methylchinoxalin, *n,\beta*-Dimethylchinoxalon  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}=\text{CCH}_3 \\ \text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO} \end{matrix}$  Schmp. 78°, Sdep. 308°, entsteht durch Condensation von Methyl-*o*-phenylendiamine mit Brenztraubensäure (B. 25, 1630).

Tetrahydrochinoxalin  $C_8H_{10}N_2$ , Schmp. 97°, Sdep. 289°, wird aus Brenzcatechin mit Aethylendiamin (B. 21, 378) oder durch Verseifen seines Dibenzosulfonderivats  $C_6H_4 \langle (\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rangle (\text{CH}_2)_2$ , des Einwirkungsproduktes von Aethylenbromid auf Dibenzolsulfon-*o*-phenylendiamin erhalten (B. 28, R. 756).

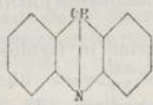
$\alpha,\beta$ -Diphenyltetrahydrochinoxalin  $C_8H_8N_2(C_6H_5)_2$  entsteht in zwei isomeren Modifikationen, Schmp. 105° und 142°, durch Reduktion von Diphenylchinoxalin mit Na und Alkohol (B. 27, 2184).

### III. Dibenzoparadiazine: Phenazingruppe.

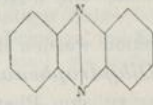
Das Phenazin hat eine ähnliche Constitution wie Anthracen und Acridin:



Anthracen

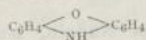
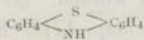


Acridin



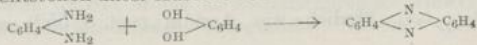
Phenazin.

Andererseits steht es durch Bildungsweisen und Verhalten den Dibenzoderivaten des Paroxazins und Parathiazins (S. 574, 575) nahe:

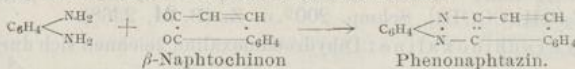
Dibenzoparoxazin,  
PhenoxazinDibenzoparathiazin,  
ThiodiphenylaminDibenzoparadiazin,  
Phenazin.

Wie Phenoxazin und Thiodiphenylamin ist das Phenazin Muttersubstanz ausgedehnter und zum Theil technisch wichtiger Farbstoffklassen, zu denen die Eurhodine, das Toluylenroth, die Induline, Safranine u. a. gehören, die sich theils vom Phenazin selber, theils von höher condensirten Paradiazinen, wie Naphtophenazin, Naphtazin u. s. w. ableiten.

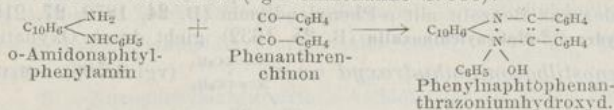
Bildungsweisen: 1) Durch Condensation von *o*-Diaminen mit *o*-Dioxybenzolen entstehen unter Austritt von Wasser und Wasserstoff Phenazine:



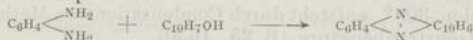
2) Aus o-Diaminen mit o-Chinonen wie  $\beta$ -Naphtochinon, Phenanthrenchinon, Krokonsäure entstehen ebenfalls Azine:



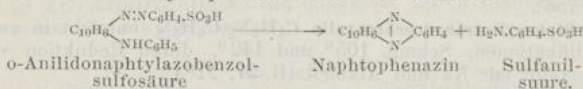
Dagegen entstehen *Azoniumbasen*, wenn man monosubstituierte o-Diamine mit o-Chinonen condensirt (vgl. Chinoxaline S. 586):



Ferner entstehen Azine 3) durch Oxydation eines Gemenges von o-Diaminen mit  $\alpha$ -Naphtol:



4) Durch Spaltung von o-Anilido- (Toluido- u. s. w.)-azokörpern: o-Anilido-naphtylazobenzolsulfosäure, durch Vereinigung von Naphtylphenylamin mit Diazobenzolsulfosäure gewonnen, zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Naphtophenazin und Sulfanilsäure:



Verhalten: Die Phenazine sind meist gelbliche, unzersetzt destillierende, sehr schwach basische Körper, deren Lösungen in conc. Säuren schon durch Wasserzusatz gefällt werden; mit Jodalkyl liefern sie Azoniumjodide, wie *n-Aethylphenazoniumjodid*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{J}$  (B. 26, 179). Durch

Reduction werden die Phenazine in farblose unbeständige Dihydroderivate, wie *Dihydrophenazin*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  übergeführt, die sich sehr leicht wieder zu den Phenazinen oxydiren. In ihrer Zusammensetzung unterscheiden sie sich von den Azokörpern, mit denen sie auch die chromogene Natur gemeinsam haben, nur durch ein Weniger von 2 H-Atomen:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2$  Azobenzol,  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_2$  Phenazin; manche Phenazinkörper sind daher lange Zeit für Azoderivate gehalten worden.

**Phenazin**  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ , Schmp. 171<sup>0</sup>, hellgelbe Nadeln, ist zuerst 1) durch Destillation von azobenzoësaurem Kalk gewonnen und für *Azodiphenylen* (Phenazon vgl. S. 579) gehalten worden; es entsteht ferner 2) aus o-Phenylendiamin und Brenzcatechin (s. o.), 3) aus Amidophenazinen (s. u.) durch Entamidiren, 4) beim Leiten von Anilindampf durch glühende Röhren, 5) aus Formazylicarbonsäureester  $\text{CO}_2\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  beim Kochen mit conc. Säuren (B. 25, 3205), 6) aus o-Amidodiphenylamin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$  durch Oxydation (B. 26, 383), neben verschiedenen andern Producten.

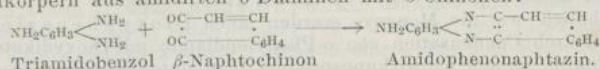
**Toluphenazin**  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp. 117<sup>0</sup>, aus Tölylendiamin und Brenzcatechin,  $\alpha, \beta$ -Naphtophenazin  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp. 142<sup>0</sup>, entsteht ausser nach den allgemeinen Methoden (s. o.), auch aus Naphtylphenylnitrosamin  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \begin{array}{l} \text{NO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ , ähnlich wie Acridin (vgl. S. 552) aus Formyldi-



phenylamin; ebenso entsteht  $\beta, \beta$ -Naphthazin  $C_{16}H_6N_2C_{10}H_6$ , Schmp. 243<sup>0</sup>, aus  $\beta, \beta$ -Dinaphtylnitrosamin (B. 26, 185).  $\alpha, \beta$ -Naphthazin, Schmp. 283<sup>0</sup> (l. c.) ist zuerst aus Nitronaphtalin durch Glühen mit Kalk erhalten (Naphthase, Laurent 1840), wurde daher lange Zeit für Azonaphtalin gehalten; am leichtesten erhält man es durch Condensation von Nitroso- $\beta$ -naphtylamin mit  $\alpha$ -Naphthylamin. Phenanthrophenazin  $C_{14}H_8N_2C_6H_4$ , Schmp. 217<sup>0</sup>, aus Phenanthrenchinon und o-Phenylendiamin.

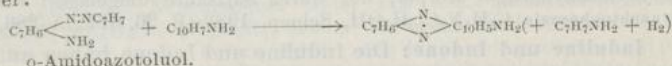
**Amidophenazine:** Durch Eintritt salzbildender Gruppen, wie  $NH_2$  und OH, werden die Phenazine in Farbstoffe verwandelt.

a. Monamidophenazine, Eurhodine entstehen: 1) analog den Grundkörpern aus amidirten o-Diaminen mit o-Chinonen:



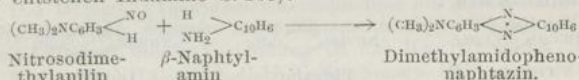
Triamidobenzol  $\beta$ -Naphthochinon Amidophenonaphthazin.

2) Durch Einwirkung von aromatischen Monaminen auf o-Amidoazokörper:



o-Amidoazotoluol.

3) Durch Condensation von Chinondichlorimiden oder p-Nitrosodimethylanilin mit Monaminen, in denen die p-Stellung besetzt ist (ist diese frei, so entstehen Indamine S. 163):



Nitrosodimethylanilin

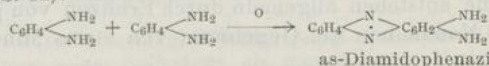
$\beta$ -Naphthylamin

Dimethylamidophenonaphthazin.

Die Eurhodine sind schwache Basen, ihre Salze sind scharlachroth. Die rothe Lösung in conc.  $SO_4H_2$  wird beim Verdünnen schwarz, grün, schliesslich wieder roth, eine Erscheinung, die auf allmählicher Dissociation mehrbasischer nur bei Gegenwart conc. Säuren beständiger Salze beruht. Die ätherischen Lösungen fluoresiren gelbgrün. Beim Erhitzen mit Säuren geben die Eurhodine Oxyphenazine (s. u.); technisch sind sie nicht verwendbar.

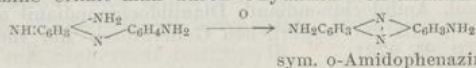
**Amidophenazin**  $C_6H_4N_2C_6H_3NH_2$ , Schmp. 265<sup>0</sup>, ist aus Diamidophenazin durch Erhitzen mit Zinkstaub erhalten worden,

b. Unsym. Diamidophenazine entstehen durch Oxydation von o-Diaminen (S. 81):



as-Diamidophenazin.

c. Sym. Diamidophenazine, Toluylenrothgruppe: Sym. Diamidophenazine erhält man durch Oxydation von Indaminen (S. 163):



sym. o-Amidophenazin.

Statt des fertigen Indamins kann man auch das Gemisch eines p-Diamins mit einem m-Diamin oxydiren oder Chinonchlorimide auf ein m-Diamin einwirken lassen.

So entsteht **Toluylenroth**, sym. Dimethyldiamidotoluphenazin  $NH_2C_7H_7N_2C_6H_3N(CH_3)_2$  durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit m-Toluyldiamin (S. 81), wobei als Zwischenproduct Toluylenblau (S. 164) auftritt. Toluylenroth bildet orangerothe Nadeln, färbt Seide und

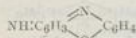
tannirte Baumwolle mit scharlachrother Nuance, und ist unter dem Namen *Neutralroth* technisch. Die einsäurigen Salze sind roth, die 2- und 3-säurigen, nur bei Gegenwart conc. Säuren beständigen Salzen blau bis grün gefärbt. Durch Entamidirung bildet es Dimethylmonamidotoluphenazin.

**Oxyphenazine**, *Eurhodole* bilden sich 1) aus den Amidophenazinen durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180°; 2) synthetisch durch Condensation von o-Diaminen mit hydroxylierten o-Chinonen. Die Eurhodole gleichen in Farbe und Fluorescenz den Eurhodinen.

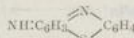
$\alpha$ -Oxynaphtophenazin  $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4$  aus Amidonaphtophenazin oder durch Condensation von Oxy- $\beta$ -naphtochinon mit o-Phenylendiamin erhalten bildet zwei isomere Methyläther (B. 24, 2167).

Aehnlich wie die Monoxy- werden auch Dioxypheazine gewonnen. Durch Condensation von o-Phenylendiamin mit Dioxydiketotetrahydronaphtalin, einem Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf  $\beta$ -Naphtochinon (S. 402), entsteht: Naphtophenazinoxid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}$ , ein aethylenoxydartiger Körper, der durch Salzsäure umgelagert wird in  $\beta$ -Oxynaphtophenazin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{OH}$ , Schmp. 198° (B. 26, 617; A. 286, 61).

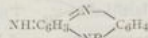
**Induline und Indone**: Die Induline und Indone haben zu den Phenazinen ähnliche Beziehung, wie die Oxazime und Oxazone (S. 574) zum Phenoxazin und die Thiazime und Thiazone zum Thiodiphenylamin (S. 576):



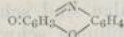
Oxazim



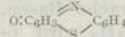
Thiazim



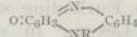
Indulin



Oxazon



Thiazon



Indon.

Die Induline und Indone sind als Chinonanile, Indamine und Indophenole (S. 164) zu betrachten, in denen die beiden aromatischen Kerne noch durch die Gruppe NR mit einander verknüpft sind. Das Radikal (R) kann eine Alkyl- oder eine Alkylgruppe sein. Näher erforscht sind nur die phenylirten Derivate (A. 286, 187; B. 28, 1579).

Induline entstehen allgemein durch Erhitzen von p-Amidoazokörpern mit Monaminen bei Gegenwart von etwas Mineralsäure:



Als Zwischen- und Nebenproducte treten dabei p-Chinondiimidderivate auf, wie Chinondianil, Anilidochinondianil, Dianilidochinondianil oder Azophenin (S. 162) u. a., die als die eigentlichen Generatoren der Induline zu betrachten sind (B. 25, 2731).

Indone entstehen aus den Indulinen beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren, sowie synthetisch durch Condensation von o-Oxyparachinonen mit o-Diaminen (B. 28, 1714; vgl. Eurhodole).

Die Induline gehören zu den am längsten bekannten Anilinfarbstoffen (Caro und Dale 1865, Griess und Martius 1866), ihre Constitution wurde aber erst kürzlich aufgeklärt (O. Fischer und E. Hepp, A. 272, 306; vgl. B. 28, 1709, 2283).



Man theilt die Induline ein in:

- 1) **Benzolinduline**,  $\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$ , welche vom Phenazin,
- 2) a. **Isorosinduline**,  $\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_{10}\text{H}_5$ ,  
 b. **Rosinduline**,  $\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$ , welche vom Naphtophenazin,
- 3) **Naphtinduline**,  $\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_{10}\text{H}_6$ , welche vom Naphtazin  
 abgeleitet sind.

Als Abkömmlinge des p-Benzochinons haben die Benzolinduline und Isorosinduline einerseits, als Abkömmlinge des  $\alpha$ -Naphtochinons die Rosinduline und Naphtinduline andererseits unter sich grosse Aehnlichkeit. Die ersteren beiden Gruppen bilden violett bis blau gefärbte, schwer lösliche Salze; ihre Anwendung in der Kattundruckerei beruht auf ihrer Löslichkeit in Acetin (I, 464) (Acetindruck). Die Ros- und Naphtinduline sind starke Basen, deren Salze lebhaft rothe Färbung und Fluorescenz, sowie beim Verdünnen stark saurer Lösungen einen ähnlichen Farbenwechsel zeigen, wie die Safranine (s. d.).

**Benzolindulin**  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3$ , Schmp. 215<sup>0</sup>, entsteht aus p-Amidoazobenzol und Anilin, als Nebenproduct bildet sich u. a. **Amidophenylbenzolindulin**  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp. 150<sup>0</sup>, das durch Entamidiren Phenylbenzolindulin liefert. Erhitzt man das p-Amidoazobenzol mit p-Phenylendiamin, so entsteht ein Gemenge verschiedener amidirter Induline, welches das Paraphenylenblau, einen geschützten Baumwollfarbstoff bildet (vgl. A. 286, 195).

Die Dimethylammoniumverbindung des Isorosindulins  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_{10}\text{H}_6$  entsteht aus p-Nitrosodimethylanilin mit  $\alpha$ -Naphtylamin; ein Anilinderivat dieser Verbindung ist das Basler Blau (A. 272, 311).

**Rosindulin**  $\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp. 199<sup>0</sup>, entsteht aus Benzolazo- $\alpha$ -naphtylamin mit Anilin oder aus o-Oxy- $\alpha$ -naphtochinonimid mit o-Amidodiphenylamin (B. 24, 2167). **Phenylrosindulin**, Schmp. 235<sup>0</sup>; seine Disulfosäure ist das Azocarmin (D. R. P. 45370).

**Naphtindulin**  $\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_{10}\text{H}_6$ , Schmp. 250<sup>0</sup>, wird aus Benzolazo- $\alpha$ -naphtylamin mit Naphtylamin und Anilin gewonnen (A. 262, 262; 272, 311); sein Anilinderivat ist das Naphtylviolett; das Anilinderivat des Phenylnaphtindulins, das Naphtylblau, entsteht u. a. durch innere Condensation von Benzolazo- $\alpha$ -naphtylphenylamin.

Den Naphtindulinen schliesst sich das **Magdalaroth** an (Hofmann, B. 2, 412), das aus Amidoazonaphtalin mit salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin entsteht und wahrscheinlich folgende Constitution hat:  $\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_5 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_5\text{NH}_2$  (B. 26, 2235).

Von den Indonen (vgl. 286, 242) findet das **Rosindon**  $\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$ , in Form seiner Sulfosäure als ponceaurother Farbstoff technische Verwendung (vgl. auch Safraninone und Safranole).

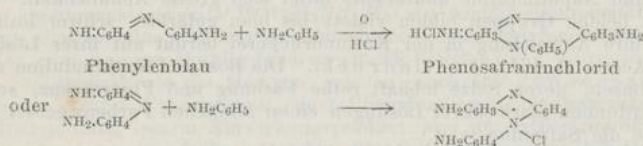
**Safranine**. Als Amidoderivate von Indulinen sind wahrscheinlich die Safranine zu betrachten, jedoch ist ihre Constitution noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Ihre starke Basicität, die durch Einführung von Acetylgruppen in den  $\text{NH}_2$ -Rest nicht herabgemindert wird, sowie der Umstand, dass aus dem Phenosafraninsalz eine anscheinend hydroxylhaltige Base erhalten wurde, führten zur Annahme einer ammoniumhydroxydartigen Structur der Safranine, welche sich derjenigen der Stilbazonium- und Phenazoniumbasen (S. 586, 588) anschloss. Neuere Arbeiten (B. 28, 1582) machen diese Auffassung unwahrscheinlich; man sieht vielmehr die Ursache der Basicität in der

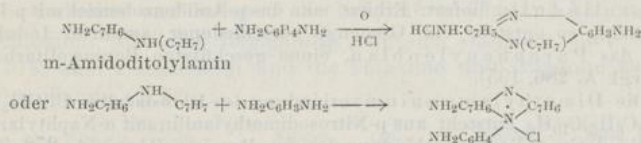


Chinonimidgruppe, welche in den Salzen, ähnlich wie bei den Rosanilin-farbstoffen (S. 354) durch Aufnahme von HCl u. s. w. fünfwerthig wird. Strittig ist ferner auch die Frage nach der Stellung der Amidogruppe in den Safraninen, da die Bildungsweisen sowohl die Annahme zulassen, dass die Amidogruppe den mittleren Phenylkern substituirt, als auch die, dass sie an dem äusseren Benzolkern steht.

Bildungsweisen der Safranine: 1) Oxydation des Gemenges von einem Indamin und einem Monamin:



2) Oxydation eines Gemenges von m-Amidoderivaten des Diphenylamins mit p-Diaminen oder Chinondichlorimiden:



Da indessen nach der letzteren Bildungsweise auch m-Amidotolylamin mit p-Phenylendiamin zu einem Farbstoff mit Safranineigenschaften oxydirt wird, dem nur die Constitution:  $\text{NH}_2\text{C}_7\text{H}_5 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \end{array} \text{N}(\text{CH}_2) \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  zukommen kann (B. 28, 1579), ist wohl die erstere Formulirung und damit die Annahme der symmetrischen Stellung der Amidogruppe in den Safraninen vorzuziehen.

Die Safranine bilden beständige meist roth gefärbte einsäurige Salze. Die Lösungen in conc. Schwefelsäure oder Salzsäure sind grün und werden beim Verdünnen blau, dann roth (Dissociation unbeständiger, mehrsauriger Salze; vgl. Eurhodine S. 589), der umgekehrte Farbenwechsel erfolgt beim Säurezusatz zu verdünnten Salzlösungen. Eigenthümlich ist die Schwerlöslichkeit der Nitrate. Die alkoholischen Lösungen der Safranine zeigen starke gelbrothe Fluorescenz. Ueber die Structur der freien Basen s. o. Durch Reduction der Safranine entstehen Leukobasen, die bei Gegenwart von Alkali sehr schnell die Farbstoffe regeneriren.

**Phenosafraninchlorid**  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$ , grünlänzende Blättchen oder stahlblaue Nadeln, bildet beim Kochen mit Baryt: Safranol (S. 593). Durch Kochen seiner Monodiazoverbindung mit Alkohol entsteht: **Aposafraninchlorid**  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$ , das beim Erwärmen mit Anilin in **Anilidoaposafranin** ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{NH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$ ) übergeht (B. 28, 1709). **as-Dimethyl- und Diaethylphenosafranin** (B. 28, 1356) werden aus Dimethyl- und Diaethyl-p-phenylen-diamin mit 2 Mol. Anilin gewonnen; das Dimethylphenosafranin liegt dem Farbstoff Fuchsia zu Grunde; ein Homologes desselben ist das Girofflé des Handels. **n-Tetraethylphenosafranin** ist der violette Farbstoff Amethyst.

**Tolusafranin**  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{Cl}$  bildet den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Safranins, welches in der Baumwoll- und

Seiden  
Töne  
1 Mol.  
öl für  
in p-A  
p-Tolu

Farbsto  
Diphen  
aus Ni  
lirte K  
steht z  
Anilinf  
Anilins

Indone  
diphen  
503, 13  
safranin

Homoff

Wie di  
indine  
als Zw

as-D

sehr sc  
Fluores

HCl-Di  
 $\text{C}_6\text{H}_4=($   
Oxydat  
28, 293

welches  
zon ca

gen R  
der e  
stehen  
Ringd  
Rie

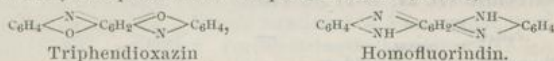


Seidenfärberei zum Hervorbringen scharlachrother und rosenrother Töne dient. Es wird erhalten aus p-Toluyldiamin (S. 592) mit 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Anilin, in der Technik aus dem Anilinöl für Safranin (S. 61), welches durch Diazotirung zum Theil in p-Amidoazotoluol übergeführt und dann durch Reduction in p-Toluyldiamin und o-Toluidin zerlegt wird.

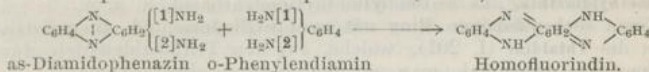
Den Safraninen steht seiner Bildungsweise nach sehr nahe der Farbstoff Indazin  $C_6H_7N:C_6H_3(N_2C_6H_5)C_6H_3N(CH_3)_2$ , Schmp. 218°, der aus Diphenyl-m-phenyldiamin mit Nitrosodimethylanilin entsteht; der analog aus Nitrosoanilin mit Diphenyl-m-phenyldiamin entstehende nicht methylierter Körper ist mit Phenomauvein identisch, welches in naher Beziehung steht zum Mauvein (Perkin 1856), dem ersten technisch dargestellten Anilinfarbstoff. Das Mauvein wurde durch Oxydation toluidinhaltigen Anilins mit Bichromat oder  $PbO_2$  erhalten.

**Safraninone** und **Safranole** sind als Amido- und Oxyderivate der Indone zu betrachten; sie entstehen ähnlich den Safraninen aus m-Oxydiphenylaminen mit Nitrosodimethylanilin oder Nitrosophenol (B. 28, 270, 503, 1354, 1578). Safranol  $C_{18}H_{12}N_3O_2$  wird auch durch Kochen von Phenosafranin mit Barytwasser oder Kali gewonnen.

**Fluorindine:** Der einfachste Vertreter dieser Farbstoffklasse, das Homofluorindin, entspricht dem Triphendioxazin (S. 575):



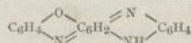
Wie dieses durch Oxydation von o-Amidophenol, so entstehen die Fluorindine durch Oxydation oder Erhitzen der Salze von o-Diaminen, wobei als Zwischenprodukte as-Diamidophenazine (S. 589) auftreten:



Die Fluorindine bilden meist grünlänzende, unzersetzt sublimirende, sehr schwer lösliche Krystalle, deren Lösungen prachtvolle, ziegelrothe Fluorescenz zeigen.

**Methylhomofluorindin**  $C_6H_4=(N_2H) \equiv C_6H_2 \equiv (N_2, CH_3) = C_6H_5$  entsteht aus HCl-Diamidophenazin mit Methyl-o-phenyldiamin (B. 28, 395). **Fluorindin**  $C_6H_4=(N_2, C_6H_5) \equiv C_6H_2 \equiv (N_2, C_6H_5) = C_6H_4$  entsteht aus Azophenin (S. 162) durch Oxydation, sowie aus Phenyldulin (s. o.) durch Sublimation u. a. m. (B. 28, 293).

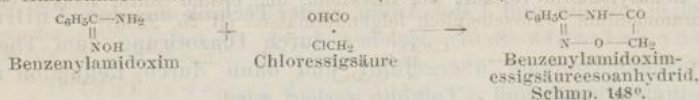
Ein gemischtes Oxazin-Phenazin ist das Triphenazinnoxazin:



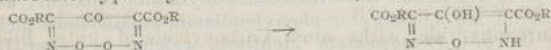
welches aus as-Dioxyphenazin mit o-Amidophenol oder aus Amidophenoxazon  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagdown \text{O} \diagup \\ \diagup \text{NH} \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$  mit o-Phenyldiamin entsteht (B. 28, 299).

4. Substanzen mit triheteroatomigen sechsgliedrigen Ringen, welche ausser Stickstoff noch O- und S-Glieder enthalten, sind nur in geringer Zahl bekannt. Einige entstehen in ähnlichen Reactionen, wie entsprechende fünfgliedrige Ringderivate.

Wie die fünfgliedrigen Azoxime (S. 509) aus den Amidoximen mit Carbonsäurechloriden, so entstehen ihre sechsgliedrigen Ringhomologen aus Amidoximen mit  $\alpha$ -Chlorfettsäuren (B. 22, 3161; 27, 3353; 28, 1374):

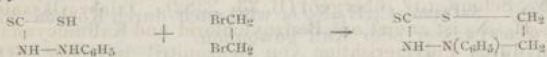


Den fünfgliedrigen Furazanen oder Azoxazolen (S. 508) entsprechen sechsgliedrige Azoxazinderivate. Durch Reduktion des Diisonitrosoaceton-dicarbonsäureesterperoxyds erhält man Oxazoxazindicarbonsäureester:

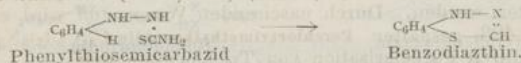


aus welchem durch Umformung eine Reihe weiterer Azoxazinderivate dargestellt worden sind (B. 26, 999).

Den Thio-[b,b<sub>1</sub>]-diazolen (S. 510) homolog sind die *Thiodiazine* oder *Diazthine*; ein *n*-Phenylthiopentahydrodiazthin, Schmp. 94<sup>o</sup>, wird durch Condensation von Phenylsulfocarbaminsäure mit Aethylenbromid erhalten (B. 27, 2516):



*Benzoderivate der Diazthine* entstehen aus Phenylthiosemicarbaziden mit Salzsäure (B. 27, 861) (S. 115):

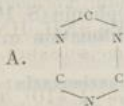


Benzodiazthin, *Phenylsulfocarbazin*, Schmp. 129<sup>o</sup>, wird durch Schmelzen mit Aetzkali zu *o*-Amidothiophenol gespalten. Ähnlich verhalten sich *Benzo-n*-methylthiothiazin, aus *as*-Phenylmethylsemicarbazid, u. a. m.

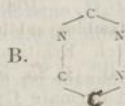
Einen sechsgliedrigen Ring mit zwei S-Gliedern und einem N-Glied enthalten die *Thialdine* (I, 201), welche aus den Thioaldehyden durch Einwirkung von Ammoniak, u. a. m. gewonnen werden.

### 5. Triazine.

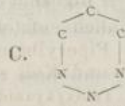
Es sind Derivate aller drei möglichen metameren Triazine bekannt:



sym. Triazin,  
Kyanidin



*as*-( $\alpha$ )-Triazin



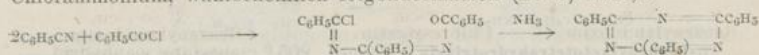
*v*-( $\beta$ )-Triazin.

A. **Sym. Triazine, Kyanidine:** Der Formel des symmetrischen Triazins entspricht der hypothetische *Tricyanwasserstoff*, auf welchen man die Metalloxyanwasserstoffsäuren (I, 228) zurückführt. Derivate dieses Triazins sind ferner eine Reihe polymerer Cyanverbindungen, wie Cyanursäure, Sulfocyanursäure, Cyanurchlorid, Melamin, Isomelamin u. a., die bereits früher abgehandelt wurden.

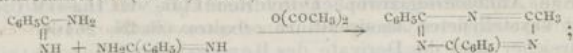
Alkyl- und Phenyl-derivate des sym. Triazins oder Kyanidins erhält man



1) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzotrityl mit Benzoylchlorid oder Fettsäurechloriden; bei Anwendung von Benzoylchlorid verläuft die Reaktion, am besten unter Zusatz von Chlorammonium, wahrscheinlich folgendermassen (B. 25, 2263):



2) Durch Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf aromatische Carbonsäureamide (B. 25, 1624):



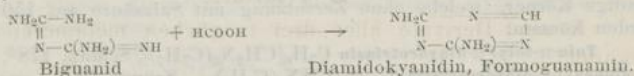
wie Fettsäureanhydride wirkt auch Carbonylchlorid unter Bildung von Oxykyanidinen (B. 25, 1424).

Die Kyanidine sind schwache einsäurige Basen und können mehr oder weniger leicht in  $NH_3$  und Carbonsäuren gespalten werden.

**Diphenylmethylykyanidin**  $C_8(C_6H_5)_2(CH_3)N_3$ , Schmp. 110°, aus Benzamidin und Acetanhydrid, liefert durch Oxydation Diphenylkyanidin-carbonsäure, welche unter Verlust von  $CO_2$  leicht in **Diphenylkyanidin**  $C_8(C_6H_5)_2HN_3$ , Schmp. 75°, übergeht (B. 23, 2382). **Triphenylkyanidin**, **Kyaphenin**  $C_9(C_6H_5)_3N_3$  ist zuerst aus Benzoylchlorid und Kaliumcyanat (Clö 8, z. 1859), dann durch Polymerisation von Benzotrityl mit conc.  $SO_4H_2$ , aus Benzotrityl, Benzoylchlorid und  $Al_2Cl_6$  (s. o.), sowie durch Einwirkung von Na auf ein Gemenge von Cyanchlorid und Brombenzol (*Constitutionsbeweis*) erhalten werden. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in  $NH_3$  und Lophin (S. 493) gespalten. **Perchlortrimethylykyanidin**  $C_3(CCl_3)_3N_3$ , Schmp. 96°, entsteht durch Polymerisation von Trichloracetnitril.

**Diphenyloxykyanidin**  $C_8(C_6H_5)_2(OH)N_3$ , Schmp. 289°, aus Benzenylamidin mit  $COCl_2$  (vgl. B. 23, 163), bildet ein gut krystallisirendes Natriumsalz; mit  $PCl_5$  liefert es Diphenylchlorkyanidin, Schmp. 139°, welches sich wie ein Säurechlorid verhält, z. B. mit  $NH_3$  leicht in Diphenylamidokyanidin, Schmp. 172°, übergeht.

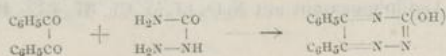
**Diamidokyanidine** sind die sog. Guanamine (I, 403), welche durch Erhitzen von fettsauren Guanidinsalzen, oder von Biguanid mit Fettsäuren entstehen:



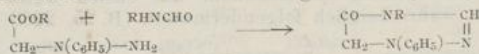
Aehnlich entsteht **Piperylamidokyanidin**  $C_8(NC_5H_{10})(NH_2)HN_3$ , Schmp. 194°, aus Piperylbiguanid durch Erhitzen mit Ameisensäure, oder mit Chloroform und Kali schon bei 0° (B. 25, 525).

Ein **Trioxykyanidin** ist die normale Cyanursäure (I, 410), **Trichlorkyanidin** des Cyanurchlorid (I, 412), **Triamidokyanidin** das Melamin, **Oxydiamidokyanidin** und **Dioxyamidokyanidin** das Ammelid und Ammelin. (I, 419). Die Isocyanursäure und ihre Abkömmlinge sind als Derivate eines Triketohexahydrokyanidins zu betrachten.

B. **as-( $\alpha$ )-Triazine**: Von dem einfachen Ring sind nur wenige Abkömmlinge bekannt: **1,3-Diphenyl-3-oxo- $\alpha$ -triazin**  $C_8(C_6H_5)_2(OH)N_3$ , Schmp. 218°, entsteht durch Condensation von Benzil (S. 373) mit Semicarbazid (B. 28, R. 110):

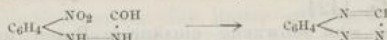


n-Phenyl- und n-Phenyl-n-alkylketotetrahydro- $\alpha$ -triazine werden durch Erhitzen des *as*-Phenylhydrazidoessigesters (S. 113) mit Formamid und substituirten Formamiden gewonnen (B. 28, 1228):

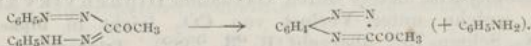


n-Diphenylketotetrahydrotriazin, Schmp. 205<sup>0</sup>, entsteht so mit Formanilid; ein isomeres n-Diphenylketotetrahydrotriazin  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{CO-N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N} \end{array}$ , Schmp. 174<sup>0</sup>, wurde aus Anilidoessigsäurephenylhydrazid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$  (S. 113) mit krystallisirter Ameisensäure erhalten (B. 26, 2616).

Zahlreicher sind die Derivate des Benzo- oder Phen- $\alpha$ -triazins: Sie entstehen 1) durch Reduktion von sym-o-Nitrophenylacylhydrazinen:



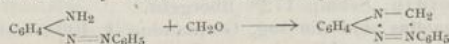
2) Durch Condensation von Formazylverbindungen (S. 117) beim Kochen mit starken Säuren (B. 25, 3206, 3540; 26, 2788):



Die Phen- $\alpha$ -triazine sind *gelb* gefärbte, krystallinische Verbindungen von alkaloidartigem Geruch und schwacher Basicität.

Phentriazin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN}_3\text{H})$ , Schmp. 75<sup>0</sup>, Sdep. 235—240<sup>0</sup>, wird aus o-Nitrophenylformylhydrazin durch Reduction, oder aus Formazylcarbonsäureester durch Anilin- und  $\text{CO}_2$ -Abspaltung gewonnen; Phenmethyltriazin  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CN}_3(\text{CH}_3)]$ , Schmp. 89<sup>0</sup>, Sdep. 250—255<sup>0</sup>, aus o-Nitrophenylacetylhydrazin; Phentriazylmethylketon  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CN}_3(\text{COCH}_3)]$ , Schmp. 114<sup>0</sup>, aus Formazylmethylketon.

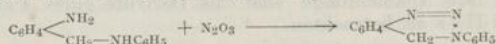
Verwandt mit den Phen- $\alpha$ -triazinen sind die Phendihydro- $\alpha$ -triazine, welche aus o-Amidoazoverbindungen mit Aldehyden entstehen, statt der zu erwartenden Alkyldenamidverbindungen (B. 24, 1002, R. 948):



Die Phendihydro- $\alpha$ -triazine sind *farblose*, schwach basische, beständige Körper, welche ohne Zersetzung mit Salzsäure auf 150<sup>0</sup> erhitzt werden können.

Tolu-n-tolyl- $\alpha$ -dihydrotriazin  $\text{C}_7\text{H}_6[\text{CH}_2\text{N}_3(\text{C}_7\text{H}_7)]$ , Schmp. 178<sup>0</sup>. Naphto-n,c-diphenyl- $\alpha$ -dihydrotriazin  $\text{C}_{10}\text{H}_6[\text{CHN}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ , Schmp. 193<sup>0</sup>, aus Benzol-azo- $\beta$ -naphtylamin mit Benzaldehyd.

C. Vom  $\nu$ - oder  $\beta$ -Triazin leiten sich die Phendihydro- $\beta$ -triazine ab, welche als Ringhomologe der Azimidobenzole (S. 505) zu betrachten sind und sich aus den o-Amidobenzylaminen und o-Amidobenzamiden mit salpetriger Säure in ähnlicher Weise bilden, wie die Phendihydrometadiazine oder Dihydrochinazoline mit Carbonsäuren (S. 581):

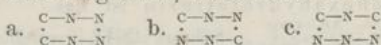


Phen-n-phenyldihydro- $\beta$ -triazin  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\text{N}_3(\text{C}_6\text{H}_5)]$ , Schmp. 128<sup>0</sup> u. Z. (B. 25, 445). Phen-n-benzylidihydro- $\beta$ -triazin  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\text{N}_3(\text{C}_7\text{H}_7)]$ , Schmp. 91<sup>0</sup> (B. 28, R. 383). Phenketodihydro- $\beta$ -triazin, Benzazimid  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CON}_3\text{H}]$ , Schmp. 212<sup>0</sup> u. Z., aus o-Amidobenzamid mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  (J. pr. Ch. 37, 432; 43, 446; 48, 92).



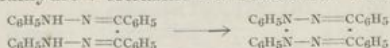
## 6. Tetrazine.

Von den drei möglichen, metameren Tetrazinringen:



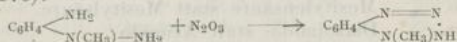
sind nur die ersten beiden in einigen Körperklassen vertreten.

a. Vom benachbarten Tetrazin leiten sich die **Osetetrazone** ab (I, 322), die aus den Osazonen durch Oxydation entstehen und als n-Dialkyl- oder Dialphyldihydro- $\nu$ -tetrazine zu betrachten sind:

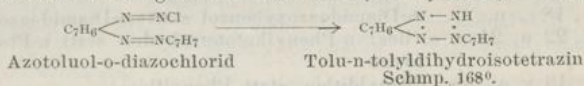


Sie gehen beim Erhitzen oder Behandeln mit Salzsäure und Eisenchlorid in Triazole (S. 504) über.

Ein Benzoderivat des  $\nu$ -Tetrazins ist das **Phen-n-methyldihydro-tetrazin**, Schmp. 62°, welches aus o-Amidophenylmethylhydrazin mit salpetriger Säure entsteht und den Phendihydro- $\beta$ -triazinen (s. o.) entspricht (J. pr. Ch. 41, 176):

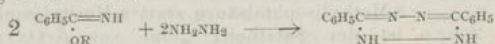


Dagegen sind die **Isophendihydro-tetrazine** den Phendihydro- $\alpha$ -triazinen analog zusammengesetzt. Sie entstehen aus den Diazosalzen von o-Amidoazoverbindungen durch Reduction (S. 101) (B. 19, 1457; 21, 543):



b. Von dem symmetrischen **Tetrazin**  $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{N}=\text{N} \\ | \quad | \\ \text{N}=\text{N}-\text{CH} \end{array}$  leiten sich einige Alphylderivate ab, die sich durch ihre intensiv rothe Färbung auszeichnen, gegen Säuren beständig sind, durch Alkalien jedoch zersetzt werden (B. 26, 2126; 27, 984, 3273):

**Diphenyltetrazin**  $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_4$ , blaustichig rothe Blättchen, Schmp. 192°, entsteht sehr leicht durch Oxydation von **Dihydrodiphenyltetrazin**, gelbe Nadeln, das durch Einwirkung von überschüssigem Hydrazin auf Benzimidoäther gebildet wird:



Beim Erhitzen, durch gelinde Oxydationsmittel, auch schon durch den Sauerstoff der Luft wird das Dihydroderivat in das Tetrazin verwandelt, aus dem es durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wiedergewonnen wird; beim Kochen mit den letzteren Reagentien geht die Reduction weiter, indem  $\text{NH}_3$  und **Diphenyltriazol** (S. 507) entsteht. Beim Kochen mit Salzsäure bildet das Dihydrodiphenyltetrazin z. Th. **Diphenyloxybiazol** (S. 509), z. Th. aber geht es in das isomere

**Isodihydrodiphenyltetrazin**  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{NH}-\text{N}=\text{CC}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{N} \quad \text{NH} \end{array}$ , Schmp. 258°, über, das sich nicht mehr zu einem Tetrazin oxydiren lässt. n-Derivate dieses Isodihydro-tetrazins gewinnt man auch synthetisch aus aromatischen Hydrazinen mit Chloroform und Kali:

