

worden. Häufig sind dabei die Zwischenproducte, welche direct zum Ringe führen, wegen der grossen Neigung zur Bildung des letzteren nicht festzuhalten. Zur Bildung condensirter heterocyclischer Kerne eignen sich besonders Orthosubstitutionsproducte des Benzols und Naphtalins (vgl. S. 22 u. 387), welche das Ausgangsmaterial für eine ungemein grosse Anzahl hierher gehöriger Substanzen geliefert haben<sup>1)</sup>.

Viele heterocyclische Substanzen finden sich auch in technischen und Naturproducten. Die grosse und wichtige Klasse der Pflanzenalkaloide gehört in die Gruppe des *Pyridins* und der *Hydropyridine*. *Pyridine* und *Pyrrole* finden sich im Steinkohlen- und Knochentheer, im Steinkohlentheer sind ferner *Thiophene* und das *Cumaron* enthalten, im Holztheer das *Furfurol* und andere Furfuranderivate. *Indole* und *cyclische Aethylenimide* finden sich unter den Fäulnisproducten des Eiweisses. Derivate des Indols sind auch der wichtige Pflanzenfarbstoff *Indigo* und dessen Verwandte. Manche der synthetisch gewonnenen heterocyclischen Verbindungen werden wegen ihrer färbenden oder therapeutischen Eigenschaften von der Technik im Grossen dargestellt; so die Farbstoffe der *Paroxazin-, Parathiazin- und Paradiazinreihe*, wie das *Resorufin*, das *Methylenblau*, *Toluylenroth*, *Safranin* u. s. w., die Farbstoffe der *Thiazolgruppe*, ferner die wichtigen Fiebermittel *Antipyrin*, *Salipyrin*, *Tolipyrin*, welche in die *Pyrazolgruppe* gehören, das *Piperazin* oder *Hexahydropyrazin* u. a. m.

### 1. Dreigliedrige heterocyclische Substanzen.

Dreigliedrige heterocyclische Verbindungen zeigen im Allgemeinen in noch höherem Maasse, wie die carbocyclischen Substanzen der Trimethylenreihe (S. 3), „Ringspannung“, d. h. die Neigung, unter Ringspaltung Atome und Atomgruppen aufzunehmen. Sie bilden sich daher nur unter günstigen Verhältnissen, und viele Körper, denen man früher dreigliedrige heterocyclische Ringe zu Grunde legte, haben durch neuere Forschungen eine Verdoppelung ihrer Formeln erfahren oder sind als noch höhere Polymerisationsstufen erkannt worden; vgl. *Aethylenimid*, *Glycolid* u. a. m.

#### A. Monoheteroatomige dreigliedrige Ringe.

a) Mit einem O-Glied: *Aethylenoxyd*  $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \end{matrix} > \text{O}$ ; Darstellungsweise und Eigenschaften dieses Körpers wurden bereits bei den Fettkörpern ein Anschluss an das *Glycol* (I, 294) besprochen. Die Neigung des *Aethylenoxyds*

<sup>1)</sup> Vgl. Kühling: Stickstoffhaltige Orthocondensationsproducte. 1893.

zur Ringspaltung ist eine grosse, sodass es aus den Lösungen von Metallsalzen die Hydroxyde fällt unter Bildung von Glycolacidylhydrinen. Aehnlich verhalten sich substituirte Aethylenoxyde, wie *Tetramethylaethylenoxyd* (I, 295), die *Glycidverbindungen* (I, 465; II, 251) u. a. m.

Condensirte Kerne, welche den Ring des Aethylenoxyds enthalten wie *Tetrahydronaphthylenoxyd*  $C_8H_8 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ CH \end{array} \right\rangle O$  (S. 409) und *Diketotetrahydronaphthylenoxyd* (S. 410), zeigen bezüglich ihrer Spaltbarkeit das gleiche Verhalten wie Aethylenoxyd.

b) Mit einem S-Glied: Das dem Aethylenoxyd entsprechende Aethylen-sulfid  $\begin{array}{c} H_2C \\ H_2C \end{array} \left\langle S \right\rangle$  scheint nicht existenzfähig zu sein; man erhält statt seiner Polymere, wie  $(C_2H_4S)_x$  und  $(C_2H_4S)_2$  *Diaethylen-disulfid* (I, 298), vgl. *Tolansulfid*  $\begin{array}{c} C_6H_5C \\ C_6H_5C \end{array} \left\langle S \right\rangle$  (S. 374).

c) Mit einem N-Glied: Ebenso wenig scheint das Aethylenimid  $\begin{array}{c} H_2C \\ H_2C \end{array} \left\langle NH \right\rangle$  beständig zu sein; aus Aethylen-diaminchlorhydrat u. dergl. erhält man vielmehr den sechsgliedrigen Ring des Piperazins (I, 307). In dem *Oxalimid*  $\begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \left\langle NH \right\rangle$  (I, 428), sowie den sog. *Lactimiden*, z. B. *Benzoylamidozimmtsäurelactimid*  $\begin{array}{c} C_6H_5CH_2C \\ OC \end{array} \left\langle NCO \right\rangle C_6H_5$  (S. 272) nimmt man dreigliedrige aus 2 C- und einem N-Atome zusammengesetzte Ringe an.

### B. Diheteroatomige dreigliedrige Ringe.

Aus C, N und O bestehende Ringe nimmt man in den Stickstoff-äthern einiger Aldoxime an, wie im *n-Benzylbenzaldoxim*  $\begin{array}{c} C_6H_5CH_2N \\ C_6H_5CH \end{array} \left\langle O \right\rangle$  (S. 175), welches durch Säuren in Benzaldehyd und *n-Benzylhydroxylamin* zerlegt wird. Derselbe Ring findet sich in verschiedenen polycyclischen Substanzen, z. B. den *Isatogenderivaten*, wie *Isatogensäure*  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ N \\ O \end{array} \right\rangle C.COOH$  (S. 281), in den *Reductionsproducten acidylirter o-Nitraniline* mit Schwefelammon, wie  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ N \\ O \end{array} \right\rangle CCH_3$  (s. *Benzimidazole*) u. a. m.; vgl. auch *Anthranil* und *Anthroxanaldehyde* (S. 203, 244).

Hydrazi- und Azimethylengruppe: Besser bekannt sind Substanzen, welche Ringe aus 2 N- und einem C-Atom enthalten. Es gehören hierher die sog. *Hydraziverbindungen*, welche sich von dem hypothetischen *Hydrazimethylen*  $\begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} \left\langle CH_2 \right\rangle$  ableiten (Curtius, J. pr. Ch. 44, 169, 554). *Hydraziverbindungen* erhält man durch Einwirkung von Hydrazin auf *o-Diketone* und *α-Ketoncarbonsäureester* (I, 321), wie *Benzil*, *Diacetyl*, *Brenztraubenester*: *Benzoylphenylhydrazimethylen*  $C_6H_5.CO.C(C_6H_5) \left\langle \begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} \right\rangle$ , Schmp. 151° u. Zers., *Diphenylbihydrazimethylen*  $\begin{array}{c} HN \\ HN \end{array} \left\langle C(C_6H_5).C(C_6H_5) \right\rangle \left\langle \begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} \right\rangle$ , Schmp. 147°. *Carbonsäuren* dieser Gruppe entstehen durch *Reduction* der *Diazofettsäureester*: *Hydrazisigsäure*  $\begin{array}{c} HN \\ HN \end{array} \left\langle CH.COOH \right\rangle$  (I, 360), *Hydrazipropionsäuremethyl-ester*  $\begin{array}{c} HN \\ HN \end{array} \left\langle C(CH_3).COOCH_3 \right\rangle$ , Schmp. 82°. Das Kaliumsalz eines *Sulfohydrazisig-*