

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 $\begin{array}{c} H_2C \\ H_2C \end{array} \rangle S$ 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* $\begin{array}{c} C_6H_5C \\ C_6H_5C \end{array} \rangle S$ (S. 374).

c) Mit einem N-Glied: Ebenso wenig scheint das Aethylenimid $\begin{array}{c} H_2C \\ H_2C \end{array} \rangle NH$ beständig zu sein; aus Aethylen-diaminchlorhydrat u. dergl. erhält man vielmehr den sechsgliedrigen Ring des Piperazins (I, 307). In dem *Oxalimid* $\begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \rangle NH$ (I, 428), sowie den sog. *Lactimiden*, z. B. *Benzoylamidozimmtsäurelactimid* $\begin{array}{c} C_6H_5CH_2C \\ OC \end{array} \rangle NCOC_6H_5$ (S. 272) nimmt man dreigliedrige aus 2 C- und einem N-Atome zusammengesetzte Ringe an.

B. Diheteroatomige dreigliedrige Ringe.

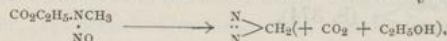
Aus C, N und O bestehende Ringe nimmt man in den Stickstoff-äthern einiger Aldoxime an, wie im *n-Benzylbenzaldoxim* $\begin{array}{c} C_6H_5CH_2N \\ C_6H_5CH \end{array} \rangle O$ (S. 175), welches durch Säuren in Benzaldehyd und *n-Benzylhydroxylamin* zerlegt wird. Derselbe Ring findet sich in verschiedenen 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* $\begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} \rangle CH_2$ 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* $\begin{array}{c} HN \\ HN \end{array} \rangle C(C_6H_5).C(C_6H_5) \left\langle \begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} \right\rangle$, Schmp. 147°. *Carbonsäuren* dieser Gruppe entstehen durch *Reduction* der *Diazofettsäureester*: *Hydrazisigsäure* $\begin{array}{c} HN \\ HN \end{array} \rangle CH.COOH$ (I, 360), *Hydrazipropionsäuremethyl-ester* $\begin{array}{c} HN \\ HN \end{array} \rangle C(CH_3)COOCH_3$, Schmp. 82°. Das Kaliumsalz eines *Sulfohydrazisig-*

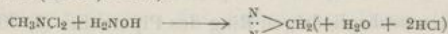
esters $\text{HN} \begin{matrix} \diagup \\ \text{KO}_2\text{SN} \end{matrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ wird durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Diazoessigester gewonnen (B. 28, 1848) (vgl. Darstellung von Phenylhydrazin S. 105).

Durch Oxydation werden die Hydraziverbindungen meist leicht in die um 2 H-Atome ärmeren Aziverbindungen übergeführt, beim Erhitzen entwickeln sie Stickstoff; über andere Umsetzungen s. l. c, l. c. Ein Triphenylhydrazimethylen ist das sog. **Benzhydrazoïn** $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \end{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (S. 174), welches aus Benzaldehyd und Hydrazobenzol entsteht.

Von dem **Azimethylen** oder **Diazomethan** leiten sich die Diazoverbindungen der Fettreihe ab. Diazomethan wird gewonnen aus Nitrosomethylurethan durch Erwärmen mit methylalkoholischem Kali:



Es bildet sich auch aus Methylchloramin CH_3NCl_2 (vgl. I, 169) mit Hydroxylamin (B. 28, 1682):



Diazomethan ist ein gelb gefärbtes Gas, Sdep. gegen 0° ; mit Jod setzt es sich quantitativ in CH_2J_2 und Stickstoff um, mit Wasser giebt es Methylalkohol, mit Phenolen, Carbonsäuren und anderen hydroxylhaltigen Substanzen meist schon in der Kälte unter N-Entwicklung *Methyläther*, mit Natriumamalgam *Methylhydrazin*, mit Olefincarbonsäuren vereinigt es sich zu *Pyrazolincarbonsäuren* u. a. m. (v. Pechmann B. 28, 855, 1624), zeigt also analoges Verhalten, wie die Diazofettsäuren: *Diazoessigester* (I, 360), *Diazopropionsäureester* (I, 365), *Diazobernsteinsäureester*. Das Kaliumsalz einer *Diazomethandisulfosäure* $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \text{C}(\text{SO}_2\text{H})_2$ erhält man mittelst salpetriger Säure aus aminomethandisulfonsaurem Kalium $\text{NH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{K})_2$, einem Einwirkungsproduct von schwefeliger Säure auf Cyankalium. Es zeigt ganz ähnliche Reactionen wie die anderen Diazomethanabkömmlinge; mit Kaliumsulfid vereinigt es sich zu hydrazimethylentrisulfosaurem Kalium (vgl. B. 28, 2377).

Diese Körper bilden den Uebergang zu dem isocyclischen Ringe des Diazoimids oder der Stickstoffwasserstoffsäure $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \text{NH}$.

2. Viergliedrige heterocyclische Substanzen.

A. Monoheteroatomige viergliedrige Ringe: Dem *Aethylenoxyd* homolog ist das *Trimethylenoxyd* $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}$ (I, 295), von dessen Eigenschaften wenig bekannt ist. Es gehören hierher noch die inneren Anhydride einiger aromatischen β -Oxycarbonsäuren, β -Lactone, von der allgemeinen Formel $\begin{matrix} \text{C} & \text{CO} \\ \diagdown & \diagup \\ \text{C} & \text{O} \end{matrix}$ (S. 249).

Das dem Trimethylenoxyd entsprechende *Trimethylenimid* $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{NH}$ (I, 308) entsteht durch Erhitzen von Trimethylen-diaminchlorhydrat neben β -Methylpyridin (s. d.).

B. Diheteroatomige viergliedrige Ringe:

1) Unter den Substanzen, welche Ringe mit 2 benachbarten Heteroatomen enthalten, sind die wichtigsten die cyclischen Salze, welche ein dem *Betaïn* (I, 304) analoge Structur zeigen und daher unter dem Namen