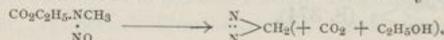


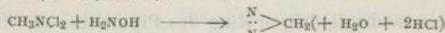
esters  $\text{HN} \begin{matrix} \diagup \\ \text{KO}_2\text{SN} \end{matrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  wird durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Diazoessigester gewonnen (B. 28, 1848) (vgl. Darstellung von Phenylhydrazin S. 105).

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  $\text{CH}_3\text{NCl}_2$  (vgl. I, 169) mit Hydroxylamin (B. 28, 1682):



Diazomethan ist ein gelb gefärbtes Gas, Sdep. gegen 0°; mit Jod setzt es sich quantitativ in  $\text{CH}_2\text{J}_2$  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  $\beta$ -Oxycarbonsäuren,  $\beta$ -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  $\beta$ -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

Betaïne zusammengefasst werden. Betaïne bilden alle diejenigen Carbonsäuren (vgl. auch Taurobetaïn I, 301), welche in  $\alpha$ -Stellung eine ammoniumhydroxydartige Gruppe enthalten: wie aus salzsaurem Trimethylglycocoll  $\text{ClN}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{COOH}$  das Betaïn  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{matrix}$  bildet sich aus Pyridinchloressigsäure  $\text{ClN}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$ : **Pyridinbetaïn**  $\begin{matrix} (\text{C}_5\text{H}_5)\text{N}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{matrix}$  (s. d.), aus Triphenylphosphinchloressigsäure  $\text{ClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_2\text{COOH}$ : **Triphenylphosphorbetaïn**  $\begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{matrix}$  (B. 27, 273), aus Methylaethylsulfidbromessigsäure  $\text{BrS}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$  **Methylaethylthiobetaïn**, **Methylaethylthetin**  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{matrix}$  (I, 342).

Viergliedrige Ringe mit 2 benachbarten N-Atomen enthalten: **Dimethylazäethan**  $\begin{matrix} \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3) \end{matrix}$  (I, 321), welches aus aequimolekularen Mengen Hydrazinhydrat und Diacetyl entsteht, ferner vielleicht die sog. Azulmverbindungen, wie das **Hydrazulmin** und die **Azulmsäure** (I, 480), welche durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf Cyan gebildet werden.

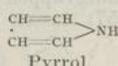
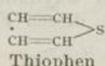
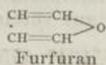
2) Ringe mit abwechselnden C- und Heteroatomen liegen in den cycl. Alkyliden-, Carbonyl- und Thiocarbonyl-harnstoffen, -thioharnstoffen und - $\psi$ -thioharnstoffen vor: **Methylenharnstoff**  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$  und **Methylenthioharnstoff**  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$  entstehen aus Harnstoff und Thioharnstoff mit Chlormethylalkohol (M. 12, 90), **Aethylidenharnstoff** und **-thioharnstoff** ebenso mit Acetaldehyd: **Methylendiphenyl- $\psi$ -thioharnstoff**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix} \text{CH}_2$  aus Diphenylthioharnstoff mit  $\text{CH}_2\text{J}_2$  (S. 73), **Carbonylthiocarbonylid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix} \text{CO}$ , Schmp. 87°, aus Diphenylthioharnstoff und  $\text{COCl}_2$  sowie durch Entschwefelung von **Thiocarbonylthiocarbonylid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix} \text{CS}$ , Schmp. 79°, dem Einwirkungsproduct von  $\text{CSCl}_2$  auf Diphenylharnstoff (B. 25, 1459).

### 3. Fünfgliedrige heterocyclische Substanzen.

#### A. Monoheteroatomige fünfgliedrige Ringe.

Furfuran, Thiophen, (Selenophen), Pyrrol<sup>1)</sup>.

Fünfgliedrige monoheteroatomige Ringe enthalten die Substanzen der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe, welche der Gemeinsamkeit ihrer Bildungsweisen und ihres Verhaltens gemäss eine nahe verwandte Familie bilden. Die Stammsubstanzen dieser Gruppen enthalten nach der gewöhnlichen Auffassungsweise eine Kette von 4 CH Gruppen, welche durch O, S oder NH zum Ring geschlossen ist:



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