

Für das Holzgummi, *Xylan*, welches z. B. aus Stroh oder Buchenholz durch Extraction mit Natronlauge und Fällung mit Alkohol und Salzsäure entsteht, gilt Aehnliches, da es leicht Xylose liefert.

**Bassorin**, Pflanzenschleim, ist der Hauptbestandtheil des Tragantgummis und Bassoragummis.

## XV. Uebergang zu den aromatischen Verbindungen.

In den seither abgehandelten Verbindungen, welche mehr als zwei Kohlenstoffatome enthalten, war stets eine sogenannte *offene Kohlenstoffkette* anzunehmen, d. h. eine solche, in welcher man end- und mittelständig gebundene Kohlenstoffatome zu unterscheiden hat („aliphatische Verbindungen“).

Für das Benzol und seine ausserordentlich zahlreichen Derivate hingegen ist sehr wahrscheinlich, dass sechs Kohlenstoffatome in „geschlossener Kette“ oder „ringförmig“ (s. S. 20) an einander gebunden sind, d. h. dass die beiden endständigen Kohlenstoffatome der ursprünglich offenen Kette C—C—C—C—C—C noch mit einander in Bindung getreten sind („cyclische Vbdgn.“).

Es ist daher mit Vorliebe die Frage untersucht worden, welche Arten von geschlossenen Ketten existenzfähig sind. Es hat sich gezeigt, dass auch geschlossene Kohlenstoffketten mit drei, vier und fünf (und sieben) Kohlenstoffatomen sich bilden können. Die einfachst-denkbaren Verbindungen derart bestehen aus drei, vier oder fünf Methylengruppen: das Trimethylen, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (S. 54), Tetramethylen, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (das.), und Pentamethylen, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>; das Tetramethylen ist nur in Derivaten bekannt.

Der „o. N.“ (S. 27) dieser Verbindungen ist: Cyclopropan, Cyclobutan etc.; seltener werden sie „R“-Propylen, -Butylen etc. (R = Ring) genannt.

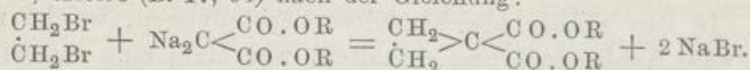
### A. Trimethylen, Tetra- und Pentamethylen.

Trimethylen, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, gleich  $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ | \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$ . Isomer Propylen.

Entsteht aus dem sog. Trimethylenbromid, CH<sub>2</sub>Br—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>Br, durch Erhitzen mit Natrium (*Freund*, J. pr. Ch. (2) 26, 367). Farbloses Gas. Wird von Kaliumpermanganat im Gegensatz zu Propylen nicht angegriffen. Durch Chlor substituierbar. Verbindet sich nur sehr schwer mit Brom, leichter mit Jodwasserstoff (zu Normalpropyljodid). Seine Verbrennungswärme ist weit grösser als die des Propylens. Bei 400° lagert sich Trimethylen theilweise in

Propylen um; ebenso führt natürlich die Addition von Jodwasserstoff oder Brom eine „Sprengung des Ringes“, d. i. Bildung einer offenen Kette, herbei.

Eine Trimethyldicarbonsäure,  $C_3H_4(CO_2H)_2$ , und eine Tetramethyldicarbonsäure,  $C_4H_6(CO_2H)_2$ , sind z. B. von Perkin durch Einwirkung von Aethylenbromid und von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester (zunächst als Ester) gewonnen worden, erstere (B. 17, 54) nach der Gleichung:



Zu Gunsten der Ringbildung spricht die den Olefinen (und ungesättigten Säuren) gegenüber wesentlich grössere Beständigkeit dieser Substanzen gegen Permanganat; Wasserstoff in statu nascendi ist wirkungslos; auch Brom wird nur schwer addirt (vgl. A. 284, 197).

**Pentamethylen, Pentamethen,**  $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array} > CH_2$  (Cyclopentan).

Nach normaler Reaction entsteht durch Destillation des Kalksalzes der Adipinsäure,  $\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CO_2H \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2-CO_2H \end{array}$ , das Keton,  $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array} > CO$ , **Ketopentamethylen**, welches auch im Holztheer vorkommt (Fl., S.-P. 130°, riecht pfefferminzartig). In diesem ist der Sauerstoff gegen Wasserstoff austauschbar unter Bildung von **Pentamethylen**, einer Flüssigkeit vom S.-P. 50° (J. Wislicenus, A. 275, 322).

**Pentamethylen-carbonsäure**,  $C_5H_8CO_2H$ , ist mittelst Malonestersynthese wie aus Ketopentamethylen gewonnen worden (B. 27, 1228). Fl., S.-P. 214°, riecht schweissartig.

**Ketopentamethylen-carbonsäure**, aus Adipinsäureester und Natrium: B. 27, 102.

Ein Derivat des Pentamethylens ist die **Leuconsäure, Pentaketopentamethylen**,  $C_5O_5 + 4H_2O = CO < \begin{array}{l} CO-CO \\ CO-\dot{O} \end{array}$ , und ferner die

damit eng verwandte **Krokonsäure**,  $C_5H_2O_5$ . Beide sind aus dem Kohlenoxydkalium (Nebenproduct bei der Darstellung des Kaliums) gewonnen worden und in theoretischer Hinsicht sehr interessant (Nietzki u. Benckiser, B. 19, 293; 20, 1617). Siehe Hexaoxybenzol.

Ueber Pentamethylen-Derivate vgl. auch B. 18, 3410; 20, 2780; 26, 513; 27, 102, 965; 28, 655.

Durch Wasserstoffentziehung leitet sich theoretisch vom Pentamethylen ab: **Cyclopentadien**,  $\begin{array}{c} CH=CH \\ | \quad | \\ CH=CH \end{array} > CH_2$ , ein flüssiger, sehr reactionsfähiger Kohlenwasserstoff, S.-P. 41°, welcher z. B. vier Halogenatome addirt; er wurde kürzlich im Steinkohlentheer aufgefunden (B. 29, 552).

Hexamethylen ist identisch mit Hexahydrobenzol (s. d.).

**Heptamethylen**,  $C_7H_{14}$ . Durch trockene Destillation des korksauren Kalkes entsteht das intramoleculare Keton der Korksäure,

Suberoc  
cirt we  
S.-P.  
siebeng

G  
mehrw  
handen

steinsä

im  $\gamma$ -

Alloxa

— Hi

I  
C

Dibr

C<sub>4</sub>H

Met

C<sub>4</sub>H

Fur

C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O

C<sub>4</sub>H

Bren

C<sub>4</sub>H

Dim

C<sub>4</sub>H

**Suberon, Ketoheptamethylen**,  $C_7H_{12}O$ , welches zu Heptamethylen reducirt werden kann, einer Flüssigkeit von schwachem Geruche nach Benzol, S.-P. 117°. Vgl. A. 275, 356; B. 27, R. 47. — Die Neigung zur Bildung siebengliedriger Ringe ist im Allgemeinen keine grosse (vgl. B. 27, 2897).

Geschlossene Ketten, in welchen ausser Kohlenstoff andere mehrwerthige Elemente (Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel) vorhanden sind, kennt man in grösserer Zahl; sie sind z. B. im Bernsteinsäureanhydrid,  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ \dot{C}H_2 \cdot CO \end{matrix} > O$ , im Succinimid,  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ \dot{C}H_2 \cdot CO \end{matrix} > NH$ , im  $\gamma$ -Butyrolacton (S. 225), der Parabansäure (S. 287), dem Alloxan etc. anzunehmen; ferner im Pyridin, Chinolin etc. (s. d.). — Hierhin gehören insbesondere:

B. Furan,  $C_4H_4O$ , Pyrrol,  $C_4H_4(NH)$ , und Thiophen,  $C_4H_4S$ .

Uebersicht.

| Furan<br>$C_4H_4O$                       | Pyrrol<br>$C_4H_4(NH)$                                      | Thiophen<br>$C_4H_4S$  | Benzol<br>$C_6H_6$                       |
|--|---|--|--|
| Dibromfuran<br>$C_4H_2Br_2O$             | Tetrajodpyrrol<br>$C_4J_4(NH)$                              | Dibromthiophen<br>$C_4H_2Br_2S$                              | Dichlorbenzol<br>$C_6H_4Cl_2$            |
| Methylfuran<br>$C_4H_3O(CH_3)$           | $\alpha$ -, $\beta$ -Methylpyrrol<br>$C_4H_3NH(CH_3)$       | $\alpha$ -, $\beta$ -Methylthiophen<br>$C_4H_3S(CH_3)$       | Toluol<br>$C_6H_5(CH_3)$                 |
| Furanalkohol<br>$C_4H_3O(CH_2 \cdot OH)$ |   | Thiophenalkohol<br>$C_4H_3S(CH_2 \cdot OH)$                  | Benzylalkohol<br>$C_6H_5(CH_2 \cdot OH)$ |
| Furol<br>$C_4H_3O(CHO)$                  |   | Thiophenaldehyd<br>$C_4H_3S(CHO)$                            | Benzaldehyd<br>$C_6H_5(CHO)$             |
| Brenzschleimsäure<br>$C_4H_3O(CO_2H)$    | $\alpha$ -, $\beta$ -Pyrrolcarbonsäure<br>$C_4H_3NH(CO_2H)$ | $\alpha$ -, $\beta$ -Thiophencarbonsäure<br>$C_4H_3S(CO_2H)$ | Benzoësäure<br>$C_6H_5(CO_2H)$           |
| Dimethylfuran<br>$C_4H_2O(CH_3)_2$       | $\alpha$ -, $\beta$ -Dimethylpyrrol<br>$C_4H_2NH(CH_3)_2$   | Dimethylthiophen<br>$C_4H_2S(CH_3)_2$                        | Xylole<br>$C_6H_4(CH_3)_2$               |
|  |   | etc.   |  |
|  | n-Methylpyrrol<br>$C_4H_4(N \cdot CH_3)$                    | Amidothiophen<br>$C_4H_3S(NH_2)$                             | Anilin<br>$C_6H_5(NH_2)$                 |
|  |   | Thiophensulfosäure<br>$C_4H_3S(SO_3H)$                       | Benzolsulfosäure<br>$C_6H_5(SO_3H)$      |

Vom Furan, Pyrrol und Thiophen leitet sich eine ganze Reihe von Abkömmlingen durch Substitution von Wasserstoff gegen Halogen, ferner durch Eintritt der Gruppen  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  etc. ab. In ihren Eigenschaften erinnern Furan, Thiophen und Pyrrol vielfach an das Benzol. Vor allem ist das Thiophen dem Benzol täuschend ähnlich, z. B. im Geruch und Siedepunkt, und seine Derivate zeigen mit den entsprechenden Benzolderivaten oft eine geradezu wunderbare Aehnlichkeit in physicalischer wie chemischer Beziehung.

Furan, Pyrrol und Thiophen zeigen ferner unter einander viele Aehnlichkeit. Alle drei siedend bei relativ niedriger Temperatur ( $+ 32^\circ$ ,  $131^\circ$ ,  $84^\circ$ ), sind in Wasser wenig oder nicht löslich, leicht aber in Alkohol und Aether, und zeigen mehrere analoge Farbreactionen. So geben Pyrrol wie Thiophen und ihre Derivate beim Vermischen mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure meist intensiv violette bis blaue, mit Phenanthrenchinon und Eisessig kirschrothe oder violette Färbungen. Die Pyrroldämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan carminroth ( $\pi\nu\acute{\rho}\acute{\rho}\acute{o}\acute{s}$ , feuerroth), die Furoldämpfe smaragdgrün; die letzteren färben einen mit Xylidin- oder Anilinacetat befeuchteten Papierstreifen gleichfalls roth. Durch Salzsäure (Mineralsäuren) wird Furan in ein unlösliches, amorphes Pulver, Pyrrol desgleichen in ein unlösliches, amorphes, braunrothes Pulver verwandelt (Pyrrolroth); Thiophen hingegen wird nicht verändert. Die Derivate zeigen meist ein ähnliches Verhalten. Pyrrol hat zum Unterschied von den beiden anderen Verbindungen schwach basische Eigenschaften.

**Bildung.** 1. Aus Schleimsäure (s.S. 255),  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Dieselbe wird durch trockene Destillation in Brenzschleimsäure (Furancarbonsäure),  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}(\text{CO}_2\text{H})$ , und diese durch Erhitzen mit Natronkalk in Furan übergeführt. Durch Einwirkung von Ammoniak (trockene Destillation des Ammoniaksalzes) gehen Schleimsäure und auch Brenzschleimsäure in Pyrrol,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ , über. Durch Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbaryum endlich entsteht Thiophenmonocarbonsäure und daraus Thiophen:

a)  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2\text{H})_2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O} + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  
 b)  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{NH}_3 = \text{C}_4\text{H}_4(\text{NH}) + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ;  
 c)  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

2. Aus Bernsteinsäure,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Das Succinimid,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2(\text{NH})$ , liefert beim Glühen mit Zinkstaub Pyrrol; bern-

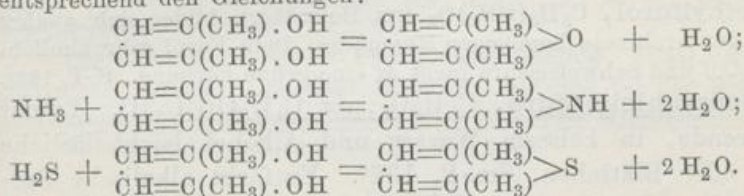
steinsaures Natron beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid Thiophen (*Volhard-Erdmann*, B. 18, 454).

3. Aus Acetylen und Ammoniak entsteht in der Glühhitze Pyrrol; desgleichen beim Ueberleiten von Aethylen über glühenden Pyrit Thiophen.

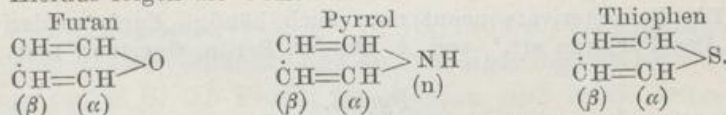
4. Pyrrol entsteht aus Furan durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak (B. 20, Ref. 221).

5. Aus Acetonylaceton,  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$  (S. 230), entsteht durch Wasserabspaltung Dimethylfuran (siehe Tabelle), beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dimethylpyrrol, mit Phosphorpentasulfid endlich Dimethylthiophen (*Paal*, B. 18, 58, 367 ff.; 20, 1074).

Es verhält sich dabei so, als ob es zunächst in die isomere Verbindung  $\text{CH}_3\text{-C(OH)=CH-CH=C(OH)-CH}_3$ , gleich  $\begin{matrix} \text{CH=C(CH}_3\text{)(OH)} \\ \dot{\text{C}}\text{H=C(CH}_3\text{)(OH)} \end{matrix}$  überginge. Unter dieser Annahme erscheint die Bildung des Dimethylfurans als einfache Anhydridbildung, jene des Dimethylpyrrols als Austausch von 2(OH) gegen NH (Imidbildung), endlich jene des Dimethylthiophens als Sulfidbildung [Austausch von 2(OH) gegen S], entsprechend den Gleichungen:



Hieraus folgen die **Constitutionsformeln**:



Dieselben erhalten eine Bestätigung durch die mehrfach beobachtete Fähigkeit dieser Substanzen, mit Brom oder Wasserstoff additionelle Verbindungen zu liefern (s. Pyrrolin).

Ueber die Constitution dieser Körper s. auch S. 318.

Nach obigen Constitutionsformeln sind bei Furan und Thiophen je zwei isomere Monoderivate möglich: 1) solche, bei denen ein dem Schwefel etc. benachbartes Wasserstoffatom (α), und 2) solche, bei denen ein quasi mittelständiges Wasserstoffatom (β) substituiert ist. Thatsächlich sind vielfach je zwei solche Isomere beobachtet worden; z. B. zwei Thiophensäuren (s. Tab.). Bei Pyrrol dagegen sind dreierlei solche Derivate (α-, β- und n-) denkbar und bekannt.

#### Furan.

Furan,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ , findet sich im Fichtenholzöl, im Holztheervorlauf etc., und entsteht bei der Destillation von Zucker mit Kalk. Es

314 XV. Uebergang zu den aromat. Verbindungen.

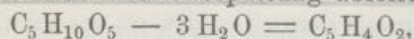
bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von chloroformartigem Geruch und dem S.-P. 32°.

**Methylfuran**, *Sylvan*,  $C_4H_3O(CH_3)$ , findet sich gleichfalls im Fichtenholzöl. S.-P. 63°.

**Dimethylfuran**,  $C_4H_2O(CH_3)_2$ , entsteht neben den vorigen Verbindungen aus Zucker und Kalk. Bildung aus Acetylaceton s. o. Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. S.-P. 94°. Verharzt durch concentrirte Säuren. Ist wieder rückwärts in Acetylaceton überführbar.

**Furanalkohol**,  $C_4H_3O(CH_2.OH)$ . Aus Furol und Alkali wie Benzylalkohol aus Benzaldehyd (s. d.). S.-P. 169°.

**Furol**, *Furanaldehyd*,  $C_5H_4O_2$  (*Döbereiner*), entsteht durch Einwirkung mässig concentrirter Schwefelsäure auf Kohlenhydrate, besonders glatt aus Arabinose und Xylose, von welchen es sich durch einfache Wasserabspaltung ableitet:



und ist z. B. im Fuselöl enthalten. Angenehm riechendes, farbloses, an der Luft sich bräunendes Oel, S.-P. 162°, von Aldehydcharakter. Reactionen: B. 20, 540.

**Methylfurol**,  $C_5H_3(CH_3)O_2$  (im Holztheer), bildet sich analog aus der der Arabinose homologen Rhamnose. Dem Furol sehr ähnlich. Mit Alkohol und Schwefelsäure giebt es eine grüne Färbung. S.-P. 183°.

**Brenzschleimsäure**,  $C_5H_4O_3 = C_4H_3O(CO_2H)$ . Leicht sublimirende, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 132°. Entfärbt alkalische Permanganatlösung fast augenblicklich. Darstellung A. 261, 379.

Die Furanderivate nennt man auch häufig „Furfuran“derivate. Vgl. „Das Furfuran etc.“, von A. Bender, Berlin, Gaertner, 1889.

*Pyrrrol.*

Das **Pyrrrol** ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheeröls (*Runge*) und des Knochenöls (*Anderson*). Bildung: s. v. S. und B. 19, 3027. Farblose Flüssigkeit vom S.-P. 131° und chloroformähnlichem Geruch. Polymerisirt sich leicht. — Als Base secundär. Sein Imidwasserstoff ist gegen Alkyl oder Acetyl, aber auch gegen Metalle ersetzbar.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin entsteht unter Sprengung des Ringes, Wasserstoffaufnahme und Ammoniakentwicklung das Dioxim

des Bernsteinsäurealdehyds,  $\begin{matrix} CH_2-CH=N.OH \\ | \\ CH_2-CH=N.OH \end{matrix}$  welches bei der Reduc-tion Tetramethyldiamin (s. d.) liefert (B. 22, 1968). (Analog geht Dimethylpyrrrol in Acetylaceton-dioxim über.)

Aus Pyrrrol und Kalium oder Aetzkali erhält man das

**Pyrrolkalium**,  $C_4H_4NK$ , eine weisse, durch Wasser sich rückwärts zersetzende Substanz, welche durch Einwirkung von Methylenjodid und Natriummethylat in Pyridin (s. d.) übergeht.

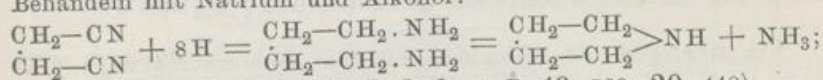
Durch Einwirkung von Jod und Alkali entsteht das

**Tetraiodpyrrol**, *Jodol*,  $C_4J_4(NH)$ , hellgelbe Blättchen, ein geruchloses Antisepticum von milderer Wirkung wie Jodoform.

Durch Zink und Eisessig entsteht aus Pyrrol das

**Pyrrolin**,  $C_4H_6(NH)$ , farblose Flüssigkeit, S.-P.  $91^{\circ}$ , starke secundäre Base; durch Erhitzen mit Jodwasserstoff wird es weiter reducirt zu **Pyrrolidin**,  $C_4H_8(NH)$ , das auch durch Einwirkung von Natrium auf Succinimid in Alkohol entsteht, eine farblose, stark alkalische, dem Piperidin ähnliche Base, S.-P.  $86^{\circ}$ . Durch Jodmethyl und Aetzkali geht hieraus Pyrrolylen,  $C_4H_6$  (S. 65), hervor.

Pyrrolidin ist ferner synthetisch zu erhalten durch Erhitzen von  $\delta$ -Chlorbutylamin (S. 204) mit Alkali, sowie aus Aethylencyanid durch Behandeln mit Natrium und Alkohol:



(daher „Tetramethylenimin“, *Ladenburg*, B. 19, 782; 20, 442).

**Methylpyrrol**,  $C_4H_3(CH_3)NH$ , kommt in zwei isomeren Modificationen ( $\alpha$  und  $\beta$ ) im Knochenöl vor, desgl. das S. 313 besprochene **Dimethylpyrrol**,  $C_4H_2(CH_3)_2NH$ .

Das Anhydrid der  $\alpha$ -Pyrrolcarbonsäure,  $C_4H_3NH(CO_2H)$ ,

**Pyrocoll**,  $C_5H_3NO$ , gelbliche Blättchen, entsteht bei der Destillation der Gelatine. Die Säure selbst bildet metallgrüne Prismen.

Tabelle der Pyrrolderivate: B. 20, 2594.

### Thiophen.

Das **Thiophen** (*V. Meyer*, B. 16, 1465 ff.) ist gleichfalls im Steinkohlentheer vorhanden und ein ständiger Begleiter des Theerbenzols (zu z. B. 0,5 Proc.); desgleichen sind seine Homologen **Thiotolen** (Methylthiophen) und **Thioxen** (Dimethylthiophen) Begleiter des Theertoluols und -Xylols, u. s. f. Es besitzt fast gleichen Siedepunkt ( $84^{\circ}$ ) wie Benzol ( $80,4^{\circ}$ ) und wird von letzterem getrennt durch wiederholtes Ausschütteln mit einer geringen Menge concentrirter Schwefelsäure, welche hauptsächlich Thiophen (zu Thiophensulfosäure) löst (vgl. B. 17, 2641, 2852), oder mit (das Thiophen bindendem) basischem Quecksilbersulfat. Auch von anderen Reagentien (Jod, Brom) wird es stärker angegriffen als Benzol.

Synthetisch erhält man Thiophen (s. a. S. 312) beim Durchleiten von Aethylsulfid,  $(C_2H_5)_2S$ , durch glühende Röhren (*Kekulé*); ferner durch Erhitzen von Crotonsäure oder N.-Buttersäure, Paraldehyd, Erythrit, Aether etc. mit Phosphorpentasulfid (in geringer Menge).

Die Darstellung und die Eigenschaften der Thiophenderivate sind zum Theil fast buchstäblich diejenigen der Benzolderivate. So kann man aus Thiophen und Salpetersäure ein Nitrothiophen (analog Nitrobenzol, s. d.) erhalten, und dies zu einem Amidothiophen reduciren; letzteres ist aber viel unbeständiger als das entsprechende Amidobenzol (Anilin).

**Thiophensulfosäure**,  $C_4H_3S(SO_3H)$ , spaltet sich beim Ueberhitzen mit Wasser in Thiophen und Schwefelsäure.

Durch Erhitzen von Lävulinsäure mit Phosphorpentasulfid entsteht das Phenol (s. d.) des Thiotolens, das **Thiotenol**,  $C_4H_2S(CH_3)(OH)$  (B. 19, 553).

Die blaue Färbung, welche beim Schütteln von thiophenhaltigem Benzol mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure eintritt, beruht auf der Bildung des blauen Farbstoffs „**Indophenin**“,  $C_{12}H_7NOS$ .

Ein Analogon des Thiophens mit fünf Kohlenstoffatomen wäre das **Penthiophen**,  $CH_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \right\rangle S$ . Ein Methylderivat desselben ist bekannt; es zeigt ganz den Charakter und die Farbenreactionen des Thiophens, wird aber durch Kaliumpermanganat völlig zerstört.

Vgl. V. Meyer: Die Thiophengruppe, Braunschweig 1888.

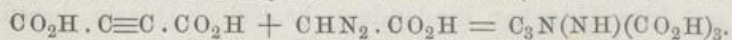
### C. Azole: Pyrazole, Thiazole und verwandte Verbindungen.

#### 1. Pyrazole.

**Pyrazol**,  $C_3H_4N_2$ , =  $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{N} \\ \text{HC}=\text{CH} \end{array} \rangle \text{NH}$ , farblose Nadeln,

Sm.-P.  $70^\circ$ , S.-P.  $185^\circ$ , eine schwache Base von benzolartigem Charakter (B. 28, 714) und daher z. B. von grosser Beständigkeit, ist die Muttersubstanz des Antipyrins. Theoretisch leitet es sich vom Pyrrol durch Austausch von (CH) gegen N ab. Wurde synthetisch erhalten (E. Buchner, A. 273, 214).

Acetylendicarbonsäure und Diazoessigsäure (resp. deren Ester) vereinigen sich direct zu Pyrazoltricarbonsäure (bezw. zu deren Ester):



Acetylendicarbonsäure    Diazoessigsäure    Pyrazoltricarbonsäure

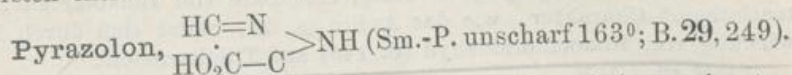
(Bei der Reaction erfolgt Wanderung des Wasserstoffes vom Kohlenstoff der Diazoessigsäure zum Stickstoff.) — Pyrazoltricarbonsäure zerfällt leicht in 3  $(CO_2)$  und Pyrazol. — Auch durch Einwirkung von Hydrazin auf Epichlorhydrin wurde Pyrazol dargestellt (B. 23, 1103).

Durch Wasserstoffzufuhr leiten sich vom Pyrazol theoretisch ab

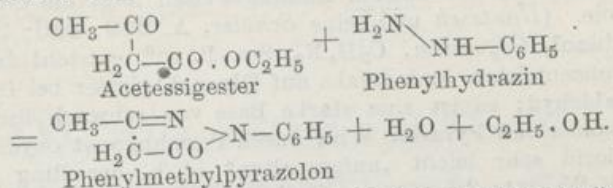


**Pyrazolin**,  $C_3H_6N_2$ , und **Pyrazolidin**,  $C_3H_8N_2$ , von welchen nur das erstere (aus Hydrazinhydrat und Acrolein darzustellen) bis jetzt bekannt geworden ist (J. pr. Chem. 50, 531).

Durch Austausch von zwei Atomen Wasserstoff gegen ein Atom Sauerstoff entsteht aus der Formel des Pyrazolins jene des

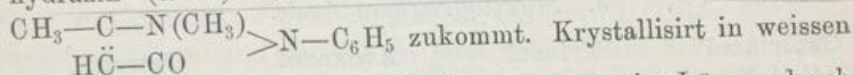


Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester erhält man unter Austritt von Wasser und Alkohol ein Derivat des Pyrazolons sehr wahrscheinlich nach folgender Reaction:



**Phenylmethylpyrazolon**,  $C_{10}H_{10}N_2O$ , derbe Prismen, Sm.-P.  $127^\circ$ . Besitzt als Acetessigesterderivat noch die Fähigkeit, Wasserstoff gegen Alkyl auszutauschen (s. S. 237). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol erhält man unter eigenthümlicher Umlagerung

**Antipyrin**, Phenylmethylpyrazolon,  $C_{11}H_{12}N_2O$ , welches auch durch Einwirkung von Acetessigester auf Methylphenylhydrazin (s. d.) entsteht und dem daher die Constitution

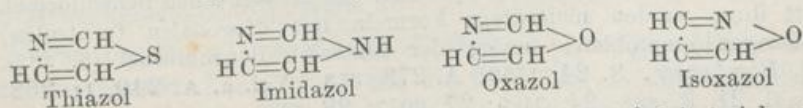


Tafeln oder Blättchen, Sm.-P.  $113^\circ$ , deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid roth, durch salpetrige Säure blaugrün gefärbt wird. Ist ein ausgezeichnetes Fiebermittel. (L. Knorr, A. 238, 137 ff.)

Kochen von Antipyrin in Toluollösung mit Natrium unter Einleiten von Kohlendioxyd führt unter Wasserstoffaufnahme zu  $\beta$ -Methylamidocrotonsäureanilid (B. 25, 1870).

Alle dem Acetessigester ähnlich constituirten Verbindungen ( $\beta$ -Ketonensäuren,  $\beta$ -Ketonaldehyde,  $\beta$ -Diketone) geben mit Phenylhydrazin wie mit Hydrazinhydrat gleichfalls Derivate des Pyrazols.

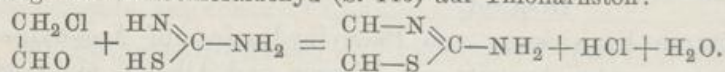
## 2. Thiazole, Imidazole, Oxazole.



**Thiazol**,  $C_3H_3NS$ , farblose Flüssigkeit, S.-P.  $117^\circ$ , leitet sich vom Thiophen in gleicher Weise wie Pyridin vom Benzol, durch Austausch von (CH) gegen N, ab, und erinnert wie seine Derivate in seinen

Eigenschaften sehr an die Basen der Pyridinreihe. Es entsteht aus Amidothiazol (s. u.) durch Austausch der Amidogruppe gegen Wasserstoff, welcher sich in ähnlicher Weise wie der Uebergang des Anilins in Benzol (s. d.) bewirken lässt.

**Amidothiazol**,  $C_3H_2NS.NH_2$ , eine Base von vollkommen „aromatischem“ Charakter, wie das Anilin (s. d.), bildet sich durch Einwirkung von Monochloraldehyd (S. 146) auf Thioharnstoff:



Thioharnstoff, Pseudoform.

Aus dieser und ähnlichen Bildungsweisen folgt die Constitution der Thiazole. (*Hantzsch* und seine *Schüler*, A. 249; 250; 265, 108.)

**Imidazol**, *Glyoxalin*,  $C_3H_4N_2$ , Sm.-P. 92°, entsteht durch Einwirkung concentrirten Ammoniaks auf Glyoxal, glatter bei Gegenwart von Formaldehyd; es ist eine starke Base von schwach fischartigem Geruch. Isomer mit Pyrazol. Wird durch Permanganat oxydirt, durch Benzoylchlorid sehr leicht „aufgespalten“ (d. h. der Ring wird gesprengt) (B. 25, 281; 26, 973). — Derivate: *Wallach*, A. 184, 1 („Oxaläthylin“ etc.); B. 13, 511; ferner B. 22, 1353; A. 273, 267.

Ein methyirtes Dihydroimidazol,  $C_3H_3(CH_3)N_2.H_2$ , Aethenyläthylendiamin, wird seiner Harnsäure lösenden Wirkung wegen unter dem Namen *Lysidin* therapeutisch verwendet.

Auch das Alloxan kann als ein Imidazolderivat aufgefasst werden. Ueber *Oxazole* s. B. 21, 2192; über *Isoxazole*, B. 24, 3900.

### 3. Stickstoffreichere Azole.

| Osotriazol  | Triazol   | Azoxazol   | Tetrazol   |
|---|---|--|--|
| $C_2H_3N_3$   | $C_2H_3N_3$   | $C_2H_2N_2O$   | $CH_2N_4$  |
| $\begin{array}{c} HC=N \\   \\ HC=N \end{array} > NH$ | $\begin{array}{c} N=CH \\   \\ HC=N \end{array} > NH$ | $\begin{array}{c} HC=N \\   \\ HC=N \end{array} > O$ | $\begin{array}{c} HC=N \\   \\ N=N \end{array} > NH$ |
| (A. 262, 314)   | (B. 25, 225)  | (B. 24, 1165)  | (B. 25, 1411;  |
| Sm.-P. 22°,   | (auch „ <i>Pyrrrodiazol</i> “                         | „ <i>Furazan</i> “                                   | 26, 2392)  |
| S.-P. 204°  | genannt)  | (als Carbon-   | Sm.-P. 155°,   |
| in $H_2O$ l. lösl.,                                   | Nadeln, Sm.-P. 121°                                   | säure  | in $H_2O$ l. lösl.;                                  |
| schwach basisch                                       | in $H_2O$ leicht lösl.                                | bekannt).  | schwache Säure;                                      |
| und sauer.  |   |  | Salze verpuffen.                                     |

Die vorstehend in Classe XV gegebenen Constitutionsformeln mit ihren doppelten Bindungen entsprechen der *Kekulé'schen* Benzolformel. Statt ihrer werden neuerdings Formeln mit diagonalen (centralen) Bindungen empfohlen, analog der centralen Benzolformel (S. 332). Vgl. *Bamberger*, B. 24, 1758; A. 273, 373. Vgl. a. A. 249, 1; 262, 265; B. 21, R. 888; 24, 3485; 27, 3077; 28, 1501 etc.