

IV.

Heterocyklische Verbindungen.

Die in diesem Hauptabschnitt der organischen Chemie behandelten „heterocyklischen“ Verbindungen sind geschlossene ringförmige Atom-complexe, deren Ringe nicht nur durch Kohlenstoffatome gebildet werden, wie das bei hydrocyklischen und aromatischen Substanzen der Fall ist, an deren Ringschliessung sich vielmehr neben dem Kohlenstoff noch Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel betheiligen (S. 64). Das Ziel, dem sich die heutige Kohlenstoffchemie immer mehr nähert — ein durchaus einheitliches, durch die genetischen Beziehungen aller darin enthaltenen Körper enge verknüpftes und daher natürliches System — wird späterhin die gesonderte Behandlung der hier zu besprechenden Substanzen ebenso überflüssig erscheinen lassen, wie auch diejenige der aliphatischen, hydrocyklischen und aromatischen Verbindungen (vgl. S. 390 und 441); bis dieses Ziel vollkommen erreicht ist, erscheint jedoch eine solche Einzelbetrachtung für die bequemere Uebersicht noch zweckmässig. Eine vollständige Trennung ist aber, gerade in Folge der verwandtschaftlichen Beziehungen, die das ganze System verbinden, kaum durchführbar: denn nach der eben gegebenen Definition der heterocyklischen Gruppe, wie auch durch ihr Verhalten gehören hierher z. B. die Anhydride zweibasischer Säuren (Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid und deren zahlreiche Alkylderivate, S. 193 f.), ebenso die Salze zwei- und mehrbasischer Säuren mit mehrwerthigen Metallatomen, ferner die Lactone von γ - und δ -Oxysäuren (γ -Butyrolacton S. 179, δ -Caprolacton S. 180, Lactone der Zuckergruppe S. 258 u. s. w.); als heterocyklische Verbindungen im strengsten Sinne des Wortes sind auch zu betrachten die Harnsäure (S. 336) und ihre zahlreichen interessanten Spaltungsproducte, deren specielle Besprechung man naturgemäss nicht wohl von derjenigen des Harnstoffs und von dessen alkylirten acidylirten Derivaten wird absondern wollen.

Die Fähigkeit, sich in directer Bindung gleichartiger Atome zu grösseren Complexen zu vereinigen, besitzen Stickstoff (Azoimid), Schwefel (elementares Molecül) und Sauerstoff (Ozon) ebenso, wie noch andere nichtmetallische Elemente. Keines dieser Elemente vermag indessen die CH- und CH₂-gruppen offener und geschlossener Kohlenstoffketten oder Ringe in gleich mannigfaltiger Weise zu ersetzen, indem dabei die Beständigkeit und damit auch das Bildungsbestreben des Ringes möglichst wenig verringert wird, wie gerade der Stickstoff, bald als N (an Stelle von CH eintretend), bald als NH (dann meistens eine CH₂-gruppe substituierend). Die stickstoffhaltigen heterocyklischen Ringe — voran Pyrrol, Indol, Pyridin und Chinolin mit ihren Derivaten — besitzen

daher auch die grösste Bedeutung. An sie schliessen sich indessen manche interessante Körper an, in deren Ringe Sauerstoff- oder Schwefelatome als Bindeglieder eingefügt sind, wie das Furfuran und das Thiophen.

Ueberraschend erscheint auf den ersten Blick die Thatsache, dass die überwiegende Mehrzahl der heterocyklischen Verbindungen aus Fünfer- und Sechseringen, sowie aus Combinationen solcher besteht; allein man wird wohl kaum fehlgehen, wenn man den Grund hierfür in ähnlichen räumlichen Verhältnissen sucht, wie sie auch für das vorherrschende Zustandekommen von Fünfer- und Sechseringen als Ursache betrachtet werden (S. 60 f.). Nach Lösung dieser Probleme wird man dann von einer umfassenden Stereochemie auch des Stickstoffs, des Schwefels u. s. f. sprechen dürfen.

Der oben angedeutete Umstand, dass durch den Eintritt von Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoffatomen an Stelle von CH - und CH_2 -Complexen die Festigkeit eines Ringes mehr oder weniger gelockert wird, gestattet häufig mit der grössten Leichtigkeit die „Öffnung“ solcher Ringe und den Uebergang zu aliphatischen Verbindungen, d. h. solchen mit offenen Ringsystemen; mit derselben Leichtigkeit vollzieht sich aber auch gar oft unter günstigen Bedingungen der entgegengesetzte Process, die Ringschliessung, und aus der „aliphatischen“ Substanz wird, sicherlich meist ohne wesentliche Aenderungen in der gesammten Configuration des Moleküls, der „heterocyklische“ Körper. Als vollkommen unbegründet und im Widerspruch mit überaus zahlreichen Thatsachen befindlich muss jedoch die ältere Anschauungsweise zurückgewiesen werden, wonach bei der Umwandlung einer aliphatischen Substanz in eine hydrocyklische, aromatische oder heterocyklische nun ein atomistisches Gebilde von etwa geradliniger Configuration in ein solches von ringförmiger übergehen sollte (und umgekehrt; vgl. S. 441). Beim heutigen Stande der Kenntnisse wird man in der Mehrzahl derartiger Fälle zutreffender einfach von offenen und geschlossenen Ringen, wie von dem gegenseitigen Uebergang solcher in einander reden können.

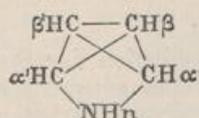
Die Anordnung der heterocyklischen Verbindungen wurde bei deren nachfolgender Einzelbesprechung so ausgeführt, dass zunächst die Substanzen mit einem Stickstoffatom (die man auch Monazine nennen kann) behandelt wurden: Fünferinge und Sechseringe von einander getrennt. An diese reihen sich die Diazole (oder Diazine) mit zwei Stickstoffatomen an, bei denen gleichfalls vorwiegend nur Fünfer- und Sechseringe in Betracht kommen: zu unterscheiden sind diese letzteren Substanzen ferner darnach, ob in ihrem Ringe die beiden Stickstoffatome sich in Ortho-, Meta- oder Parastellung (letzteres ist nur bei den Sechseringen möglich) befinden. An die Diazole schliessen sich in ganz derselben Weise die Triazole und Triazine: Ringsysteme mit drei — sowie die Tetrazole mit vier Stickstoffatomen an. Nach denselben Classificationsregeln gewinnt man auch am leichtesten einen Ueberblick über die sauerstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen.

Eine völlig erschöpfende Behandlung dieses stellenweise wesentlich theoretisch interessanten Gebietes liegt ausserhalb des Bereichs eines Lehrbuchs von mittlerem Umfange. In diese Aufgabe haben sich zudem neuerdings mehrere sehr verdienstliche Monographien getheilt.

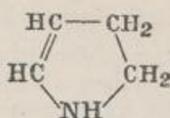
Fünfgliedrige Ringsysteme mit 1 Stickstoffatom.

Pyrrrolgruppe.

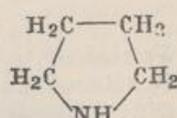
Der fünfgliedrige Ring mit einem Stickstoff- und vier Kohlenstoffatomen kann mit Wasserstoff in verschiedenen Graden gesättigt sein; derartige Körper sind das Pyrrrol und seine Hydroderivate:



Pyrrrol



Pyrrrolin

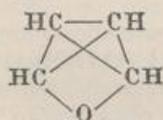


Pyrrrolidin

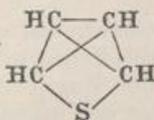
Diese Substanzen zeigen den Einfluss der Sättigung mit Wasserstoff in auffallender Weise: während dem Pyrrrol und seinen Homologen die Eigenschaft phenolartiger Körper zukommt, sind Pyrrrolin und Pyrrrolidin starke organische Basen, die Kohlendioxyd aus der Luft anziehen und sich mit Wasser mischen. Die Anlagerung von Wasserstoff allein kann nicht die Ursache einer so sprunghaften Funktionsänderung des Pyrrrols bei der Reduction sein; vielmehr muss man diese, wie auch bei den Benzolkörpern, zugleich in einer abweichenden Constitution des Pyrrrols und seiner Reductiionsproducte suchen. (Vgl. B. 24, 1759.)

In ähnlicher Weise wie beim Benzol, bezeichnet man beim Pyrrrol die substituierbaren Wasserstoffatome der CH-gruppen mit Buchstaben: α , β , β' , α' oder mit Zahlen 1, 2, 3, 4; dem Wasserstoffatom der NH-gruppe gibt man gewöhnlich die Vorsilbe n (= normal). Mit Hilfe dieser Bezeichnungsweise ist es ein Leichtes, die stellungsisomeren Substitutionsproducte von einander zu unterscheiden. Da die Orte α und α' , sowie β und β' gleichwerthig sind, kennt man je zwei isomere monosubstituirte Pyrrrole $\text{C}_4\text{H}_5\text{R}:\text{NH}$ und (bei Gleichheit der Substituenten) je vier bisubstituirte Pyrrrole $\text{C}_4\text{H}_4\text{R}_2:\text{NH}$, nämlich $\alpha\alpha$, $\beta\beta'$, $\alpha\beta$ und $\alpha\beta'$; weitere Isomerien kommen zu Stande bei Ersatz des Wasserstoffatoms der Imidogruppe, das mit n bezeichnet wird.

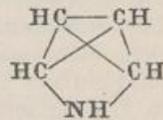
In seinen synthetischen Bildungsweisen, wie in seinem Gesamtverhalten zeigt das Pyrrrol manche Uebereinstimmung mit Furfuran und Thiophen, weshalb man diese drei, gegen spaltende Agentien relativ beständigen Fünfferringe auch manchmal zu einer Gruppe zusammenstellt:



Furfuran



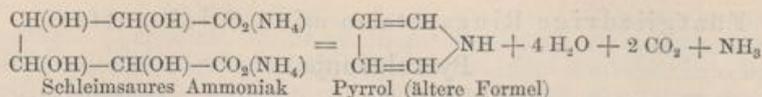
Thiophen



Pyrrrol

Zwischen Pyrrrol, Indol und Carbazol besteht indessen eine noch weit grössere Aehnlichkeit in Bezug auf Zusammensetzung und chemische Eigenschaften, sodass die Einordnung dieser drei Stammkörper in ein und dieselbe Gruppe vor dem anderen Gebrauch hier bevorzugt wurde.

Auf die bereits Seite 214 zusammengestellten Synthesen von Furfuran, Thiophen und Pyrrrol aus Diketonen, die dort mit den ältern Formeln (mit Aethylenbindungen) dargestellt sind, kann hier einfach verwiesen werden. Wie von Diketonen, gelangt man auch von manchen Hydroxylderivaten zu Furfuran, Thiophen und Pyrrrol; letzteres bildet sich beispielsweise bei der trockenen Destillation von schleim-saurem Ammoniak (S. 288):



Ueber weitere Synthesen: aus Diacetylbernsteinester (S. 246), Acetophenoacetessigester etc. s. unten (sowie B. 17, 2863; 18, 299; 21, 2932 und 3451).

Pyrrol und Pyrrolhomologe.

Pyrrol, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, entsteht bei der trockenen Destillation der Steinkohlen (Runge) und der Knochen (Anderson); eine entsprechende pyrogene Bildungsweise ist die vermitteltst Durchleiten von Diäthylamin durch eine schwach glühende Röhre $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} = \text{C}_4\text{H}_4 : \text{NH} + 3 \text{H}_2]$ oder ebenso aus Acetylen u. Ammoniak $(2\text{C}_2\text{H}_2 + \text{NH}_3 = \text{C}_4\text{H}_4 : \text{NH} + \text{H}_2)$. Ringschliessung unter Pyrrolbildung erfolgt auch aus schleimsaurem Ammoniak (s. oben) beim Destilliren oder Erhitzen mit Glycerin auf 200° . Das bereits als stickstoffhaltiger Fünfering aufzufassende Succinimid (S. 324) wird von Zinkstaub in der Hitze zu Pyrrol reducirt.

Für die Isolirung des Pyrrols wird der von $98-150^\circ$ siedende Antheil des Knochentheeröls zur Zerstörung von Nitrilen mit Kalilauge erhitzt, solange noch NH_3 entweicht; nach nochmaliger Destillation erhitzt man das nunmehr bei $115-130^\circ$ Uebergegangene mit viel festem Kalihydrat, wodurch festes Pyrrolkalium, $\text{C}_4\text{H}_4\text{NK}$, entsteht, aus dem man durch Zerlegen mit Wasser, Ueberdestilliren mit Wasserdampf, Trocknen über geschmolzenem Kalihydrat und Fractioniren reines Pyrrol gewinnt.

Das Pyrrol bildet eine dem Chloroform nicht unähnlich riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft zunächst gelb und sodann braunschwarz färbt. $D_{12.5} = 0.9752$. Sdp. 131° . In Wasser und verdünnten wässrigen Alkalien löst sich Pyrrol nicht und wird auch von verdünnten Säuren in der Kälte nur schwer aufgenommen, während beim Erwärmen das sog. Pyrrolroth entsteht. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspan färbt sich in Pyrroldampf allmählich carminroth (*πυρρός* feuerroth), mit Isatin und verdünnter Schwefelsäure entsteht ein tiefblauer Niederschlag. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure.

Die Salzbildung des Pyrrols ist von einem Polymerisationsvorgang begleitet, denn man erhält ein ölförmiges Tripyrrol $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_3$ beim Ausschütteln mit Aether aus der durch Ammoniak neutralisirten salzsauren Lösung des Pyrrols; war die salzsaure Lösung ohne starke Abkühlung hergestellt, dann resultirt beim Neutralisiren ein höheres krystallinisches Polymerisationsproduct. (B. 27, 477 f.)

Pyrrolkalium, $\text{C}_4\text{H}_4\text{NK}$. Aus Pyrrol mit metallischem Kalium, oder durch Erhitzen mit KOH. Krystallinische Masse, die durch Wasser zerlegt wird. Geht bei Einwirkung von Methylenjodid und Natriummethylat in Pyridin (s. d.) über.

Tetrachlorpyrrol, $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{NH}$, aus Succinimid oder Dichlormaleinsäureimid mit PCl_5 und Reduction der Perchlorkörper. Flüchtige Blättchen. Smp. 110° .

Tetraiodpyrrol, $\text{C}_4\text{I}_4\text{NH}$, aus Pyrrol und Jod, am leichtesten in Gegenwart von Alkalien. Feine gelbe Nadeln, die sich bei etwa 140° zersetzen. In Wasser kaum löslich; leicht löslich in heissem Alkohol oder Eisessig; ebenso in 2 Th. Aether. Zinkstaub und Kalilauge reduciren wieder zu Pyrrol. Die anfänglich grüne Lösung in conc. Schwefelsäure wird bald schmutzig violett. Als Antisepticum wird das geruchlose Tetraiodpyrrol unter der Bezeichnung Jodol benutzt; es wirkt dem Jodoform ähnlich und ist weniger giftig als dieses.

Alkylierte Pyrrole. Man unterscheidet diejenigen Alkylderivate des Pyrrols, in welchen das Alkyl den Wasserstoff der NH-Gruppe ersetzt, als n-Alkylpyrrole (die keine Kaliumverbindungen mehr bilden können) von den eigentlichen Homologen des Pyrrols, in denen das Alkyl an Kohlenstoff gebunden ist; von den im letzteren Falle möglichen beiden Stellungen wird die der NH-Gruppe (zu beiden Seiten) benachbarte mit α , die entferntere mit β bezeichnet.

n-Methylpyrrol, $C_4H_4N \cdot CH_3$. Aus Pyrrolkalium und CH_3J bei gewöhnlicher Temperatur unter Druck; bei der Destillation von schleimsaurem Methylamin; beim Erhitzen von Methylsuccinimid $C_2H_4(CO)_2N \cdot CH_3$ mit Zinkstaub. Flüssigkeit. $D_{20} = 0.9203$. Sdp. 115° . — n-Aethylpyrrol, $C_4H_4N \cdot C_2H_5$, bei 130° siedende Flüssigkeit; $D_{10} = 0.9042$. Gibt mit heisser Salzsäure Aethylamin. — n-Isoamylpyrrol, $C_4H_4N \cdot C_5H_{11}$ Sdp. 184° . — n-Allylpyrrol, $C_4H_4N \cdot C_3H_5$, im luftverdünnten Raume destillierbar. — n-Phenylpyrrol, $C_4H_4N \cdot C_6H_5$, aus schleimsaurem Anilin. Smp. 62° . Destillierbar.

Die eigentlichen Homologen des Pyrrols, welche diesem sehr ähnlich sind, finden sich im Knochenöl; aus ihren Carbonsäuren (s. u.) entstehen sie durch Abspaltung von CO_2 ; einige lassen sich aus γ -Diketonen, wie Acetylaceton, durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° erhalten (S. 214). Aus Pyrrolkalium und Alkyljodiden entstehen sie neben den isomeren n-Alkylpyrrolen in Folge von deren Umlagerung. (Vgl. B. 22, 661 und 2515); mit Jodäthyl erhält man z. B. nebeneinander $C_4H_4N \cdot C_2H_5$, $C_4H_3(C_2H_5)NH$ und $C_4H_3(C_2H_5)NC_2H_5$. Bei stärkerem Erhitzen von Pyrrol (oder besser von carbopyrrolsaurem Alkali) mit Jodmethyl gehen die Homopyrrole, unter Umwandlung ihres Fünferings in einen Sechsering, in dihydrierte Methylpyridine über (B. 21, 2855).

Methylpyrrole, $C_4H_3(CH_3)NH$. Die beiden isomeren im Knochenöl vorkommenden Homopyrrole liessen sich rein erhalten, indem man die Kaliumverbindungen in CO_2 -gas bei 200° in Homopyrrolcarbonsäuren überführte, letztere vermittelst der Bleisalze trennte und dann aus ihnen durch Glühen mit CaO wiederum CO_2 abspaltete. α -Methylpyrrol siedet bei 148° . β -Methylpyrrol bei 144° . Vom Sauerstoff der Luft werden beide rasch verändert, sind aber gegen Säuren beständiger als Pyrrol. Kalischmelze führt in α - und β -Pyrrolcarbonsäure über. — Dimethylpyrrole, $C_4H_2(CH_3)_2NH$. Die $\alpha\alpha$ -Modification findet sich im Knochenöl; sie ist auch aus ihren Carbonsäuren darstellbar; ferner aus Acetylaceton und Ammoniak (s. o.). Farbloses, an der Luft rasch dunkelndes Oel vom Sdp. 165° . Aehnliche Eigenschaften haben auch die zwei isomeren $\alpha\beta$ -Formen. — Aethylpyrrol, $C_4H_3(C_2H_5)NH$, aus Pyrrol und Paraldehyd mit Chlorzink; bei 163 – 165° siedende, an der Luft veränderliche Flüssigkeit. — Trimethylpyrrole, $C_4H(CH_3)_3NH$, vom Sdp. 180 – 195° , finden sich im Knochenöl. — Auch phenylierte Pyrrole sind bekannt. $\alpha\alpha$ -Methylphenylpyrrol, $C_4H_2(CH_3)(C_6H_5)NH$, aus Acetophenonaceton und alkohol. NH_3 bei 150° ; glänzende Blättchen, Smp. 101° . — $\alpha\alpha$ -Diphenylpyrrol, $C_4H_2(C_6H_5)_2NH$, beim Glühen von Pyrrolbibenzoesäure etc. mit Kalk unter vermindertem Druck; glänzende Blättchen, Smp. 143.5° . — Tetraphenylpyrrol, $C_4(C_6H_5)_4NH$, aus Hydroxylepiden $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ und alk. NH_3 ; in Alkohol schwer lösliche Nadeln, Smp. 214.5° .

$\alpha\alpha$ -Dimethyl-n-methylpyrrol, $C_4H_2(CH_3)_2NCH_3$, Sdp. 169° . $\alpha\alpha$ -Dimethyl-n-phenylpyrrol, $C_4H_2(CH_3)_2NC_6H_5$, Smp. 52° ; Sdp. 252° . $\alpha\alpha$ -Dimethyl-n-naphthylpyrrol, $C_4H_2(CH_3)_2NC_{10}H_7$, Smp. 71° ; Sdp. 341° . Wie diese letzteren, kann man auch noch andere Pyrrole aus ihren Carbonsäuren (s. u.) gewinnen.

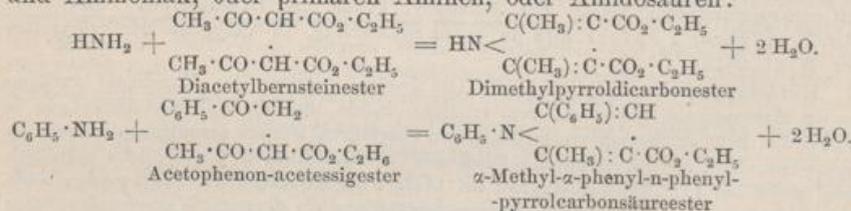
Acidylirte Pyrrole und Pyrrylketone.

n-Acetylpyrrol, $C_4H_4N \cdot CO \cdot CH_3$. Am leichtesten aus Pyrrolkalium und Acetylchlorid. Oel vom Sdp. 182° . In Wasser und Kalilauge kaum löslich; lässt sich jedoch durch letztere verseifen. — n-Propionylpyrrol, $C_4H_4N \cdot CO \cdot C_2H_5$. Oel vom Sdp. 192° bis 194° . n-Carbonylpyrrol, $C_4H_4N \cdot CO \cdot NH_4C_4$, aus Pyrrolkalium und $COCl_2$ Smp. 63° ; Sdp. 238° .

n-Acetylpyrrol lagert sich beim Erhitzen auf 250—280° um in Pyrrolmethylketon, $C_4H_5(CO \cdot CH_3)NH$. Dasselbe wird am besten dargestellt, indem man Pyrrol mit 6 Thl. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumacetat während 6 Stunden kocht, unter vermindertem Druck den Essig entfernt und sodann mit Wasserdampf abdestillirt. Lange Nadeln; Smp. 90°; Sdp. 220°. In heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Sein Acetoxim schmilzt bei 146°. — Pyrroläthylketon, $C_4H_5(CO \cdot C_2H_5)NH$, Smp. 52°; Sdp. 225°. — Pyrrolphenylketon, $C_4H_5(CO \cdot C_6H_5)NH$, aus Pyrrol und Benzoesäureanhydrid; Smp. 78°. — Pyrrolendimethyldiketon, $C_4H_5(CO \cdot CH_3)_2NH$, aus Pyrrolmethylketon und Essigsäureanhydrid bei 230—250°; feine Prismen, Smp. 162°. — Dipyrrolketon, Pyrrolon, $CO(C_4H_5 \cdot NH)_2$, neben n-Carbonylpyrrol (s. o.); aus demselben bei 250° durch Umlagerung; Pyrrolon krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Smp. 160°. Durch Kochen mit Kalilauge wird es nicht verseift. — Aus n-Carbonylpyrrol entsteht durch Umlagerung (als intermediäres Product) neben Pyrrolon noch Pyrrolylpyrrol $C_4H_5N \cdot CO \cdot C_4H_5NH$, aus den Mutterlaugen von der Reinigung des Pyrrolons in seidenglänzenden Blättchen vom Smp. 62—63° erhältlich.

Pyrrolcarbonsäuren.

Verseifbare Pyrrolcarbonsäureester entstehen, analog den Homopyrrolen, unter Ringschliessung aus carbäthoxylierten γ -Diketonen und Ammoniak, oder primären Aminen, oder Amidosäuren:



Pyrrolcarbonsäuren erhält man ferner aus homologen Pyrrolen durch Kalischmelze, die CH_3 zu CO_2H oxydirt; aus Pyrrolkalium und CO_2 in der Hitze; aus Pyrrol mit Ammoniumcarbonat und Wasser bei 130°, oder mit CCl_4 und alkoholischem Kali bei 100°; endlich aus Gemischen von 1, 3-Diketonen mit Nitrosoketonen, wie Acetessigester mit Nitrosoacetessigester durch Reduction mit Zinkstaub (B. 26, R. 597; 27, R. 585). Unter Abspaltung von Kohlendioxyd gehen sowohl Mono-, wie auch Dicarbonsäuren in der Wärme leicht in (alkylirte, resp. phenylirte) Pyrrole über.

α -Pyrrolcarbonsäure (Carbopyrrolsäure), $C_4H_5(CO_2H)NH$, wurde neben Pyrrol zuerst aus ihrem Amid (s. u.) bei der Destillation von schleimsaurem Ammoniak erhalten (Schwanert); andere Bildungen s. o. Aus Wasser krystallisirt sie in kurzen farblosen Prismen, die beim Trocknen grün werden; im geschlossenen Röhrchen erhitzt, schmilzt sie bei 192° unter Zerfall in Pyrrol und Kohlendioxyd. Erwärmen mit Säuren gibt neben CO_2 das unlösliche Pyrrolroth.

Methylester, $C_5H_4NO_2 \cdot \text{CH}_3$. Aus dem Silbersalz und CH_3J ; in Aether und Alkohol leicht lösliche Prismen, Smp. 73°. Aethylester, Smp. 39°; Sdp. ca. 232°.

Amid, $C_4H_5(CO \cdot \text{NH}_2)NH$, bei der Destillation von schleimsaurem Ammoniak s. o. Aus Alkohol glänzende Blättchen, vom Smp. 176.5°. Durch Barytwasser verseifbar.

Pyrocoll, $C_4H_5 \begin{array}{c} \diagup \text{CO-N} \\ \diagdown \text{N-CO} \end{array} C_4H_5$, das lactidähnliche Anhydrid der α -Pyrrolcarbonsäure, entsteht aus dieser beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, sowie bei der trockenen Destillation von fettfreiem Leim. Glänzende gelbliche Blätter, die im geschlossenen Röhrchen gegen 268° schmelzen. Mit heisser Kalilauge wird α -Pyrrolcarbonsäure zurückgebildet. Brom liefert substituirte Pyrocolle, durch deren Verseifen man zu gebromten Pyrrolcarbonsäuren gelangt. Mit PCl_5 bei 220° entsteht Perchlorpyrocoll, $C_{10}Cl_6N_2O_2$,

gelbliche Schuppen, unter Zersetzung oberhalb 320° schmelzend; gibt mit PCl_5 bei 250° ein Octochlorid, $\text{C}_{10}\text{Cl}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, campherähnlich riechende Prismen, Smp. 147°.

β -Pyrrolcarbonsäure, $\text{C}_4\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})\text{NH}$. Entsteht, neben der α -Säure, beim Erhitzen von Pyrrolkalium im Kohlendioxydstrome auf 200°; sie wird, nach dem Ansäuern und Extrahiren des Reactionsproductes mit Aether durch ihre Fallbarkeit mittelst Bleizucker von der in Lösung bleibenden α -Säure getrennt. Feine Nadeln, die im geschlossenen Röhrchen bei 161—162° in Pyrrol und CO_2 zerfallen; dieselbe Zersetzung erleidet die wenig beständige Säure auch schon beim Kochen mit Wasser oder beim Liegen an der Luft.

Methylpyrrolcarbonsäuren, $\text{C}_4\text{H}_5(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})\text{NH}$. Im CO_2 -strome bei 200° erhält man aus Methylpyrrolkalium 2 von den 6 möglichen Isomeren, durch die Bleisalze trennbar: α -, Smp. 169·5°; β -, Smp. 142·4°. $\alpha\alpha$ -Dimethyl- β -pyrrolcarbonsäure, $\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H})\text{NH}$. Aus dem Monoäthylester der entsprechenden $\beta\beta$ -Dicarbonensäure. Krystallinisch. Gibt bei 183° $\alpha\alpha$ -Dimethylpyrrol. Ueber isomere Säuren vgl. B. 22, 40; über phenylirte Säuren: B. 18, 2591; 19, 559, 3157; 21, 3000.

Eine krystallinische $\alpha\alpha$ -Pyrroldicarbonensäure, $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2\text{NH}$, lässt sich aus Pyrrolendimethyldiketon gewinnen; dieselbe zerfällt bei etwa 260° unter Schwärzung, in Pyrrol und Kohlendioxyd; Dimethylester, lange Nadeln, Smp. 132°; Diäthylester, Smp. 82°.

— Isomere Dimethylpyrroldicarbonensäuren, $\text{C}_4(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H})_2\text{NH}$, wurden dargestellt: $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, aus Diacetylbernsteinester und NH_3 (s. o.) entsteht ihr Diäthylester, Smp. 99°; die freie Säure schmilzt bei 251° und gibt $\alpha\alpha$ -Dimethylpyrrol; letzteres auch schon beim Kochen mit Wasser. $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{NH}$, der Diäthylester entsteht bei der Reduction von Acetessigester mit Nitrosoacetessigester in essigsaurer Lösung durch Zinkstaub; bei 135° schmelzende Nadeln.

Eine Ketonensäure ist die α -Pyrrolylcarbonsäure, $\text{C}_4\text{H}_5(\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H})\text{NH}$, durch Oxydation von α -Pyrrolmethylketon mit alkalischem MnO_4K ; die Säure krystallisirt mit H_2O in gelblichen Nadeln, Smp. 74—76°; exsiccator-trocken und wasserfrei schmilzt und zersetzt sie sich erst bei ca. 112°; in warmer Salzsäure löst sie sich mit intensiv carminrother Färbung, die sie auch durch Eisenchlorid annimmt. Bei der Kalischmelze gibt sie durch CO_2 -austritt α -Pyrrolcarbonsäure (s. o.). — Methylpyrrolylketoncarbonsäure, $\text{C}_4\text{H}_5(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})\text{NH}$. Glasglänzende Blättchen. Smp. 186°. Carbopyrrolylglyoxylsäure, $\text{C}_4\text{H}_5(\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H})(\text{CO}_2\text{H})\text{NH}$. Aus der vorigen oder aus Pyrrolendimethyldiketon mit MnO_4K ; Krystallkrusten, bei der Kalischmelze Pyrroldicarbonensäure gebend. — Auch Ketonensäuren der Dimethylpyrrole sind bekannt.

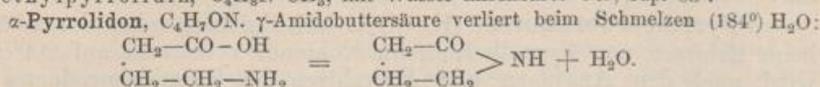
Pyrrolin und Pyrrolidin.

Pyrrolin, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$. Aus Pyrrol durch Reduction, indem man zu dessen nahezu siedender Lösung in 20 Thl. Eisessig allmählich 2·5 Thl. Zinkstaub zufügt; nach dem Abdestilliren des intacten Pyrrols und Ausfällen des Zinks führt man in Chlorhydrat über, das man zur Isolirung des Pyrrolins über Kalihydrat destillirt. Letzteres bildet eine ammoniakalische riechende, aus der Luft CO_2 anziehende Flüssigkeit vom Sdp. 91°.

Chlorhydrat, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}\cdot\text{HCl}$, krystallisirt aus Alkohol in hygroskopischen Prismen, Smp. 174°. — Nitrosopyrrolin, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}\cdot\text{NO}$, Nadeln vom Smp. 37°. — n-Methylpyrrolin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}\cdot\text{CH}_3$, aus Methylpyrrol durch Reduction; bei 79—80° siedendes Oel.

Pyrrolidin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$. Durch mehrstündiges Erhitzen von Pyrrolin mit 5 Thl. Jodwasserstoff und 0·5 Thl. rothem Phosphor auf 250°. Bei der Destillation von salzsaurem Tetramethyldiamin (S. 311.). Durch Reduction von Succinimid in alkoholischer Lösung mittelst Natrium. Piperidinähnliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 87°. $D_0 = 0\cdot879$. Mischt sich mit Wasser. Ammoniakabspaltung gibt Erythren (S. 86).

Nitrosopyrrolidin, $C_4H_8N \cdot NO$, gelbes Oel, im luftverdünnten Raume flüchtig.
 n-Methylpyrrolidin, $C_4H_8N \cdot CH_3$, mit Wasser mischbares Oel; Sdp. 83° .



Das Pyrrolidon bildet eine acetamidartig riechende Krystallmasse vom Smp. 25° bis 28° ; Sdp. 245° ; gibt ein Hydrat, $C_4H_7ON + H_2O$, rhombische Tafeln, Smp. 35° .

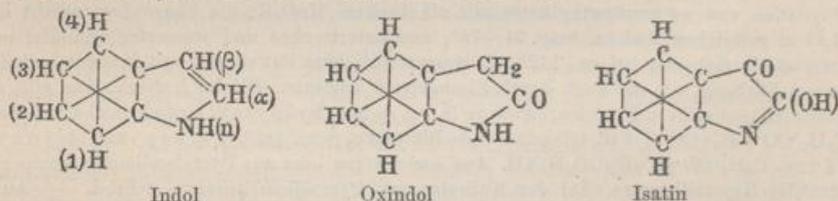
α -Methylpyrrolidon, $CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH$, hygroskopische Krystalle, Smp. 37° , Sdp. 248° ; aus γ -Amidovaleriansäure; die Lösung in siedendem Amylalkohol wird durch Natrium reducirt zu α -Methylpyrrolidin, $C_4H_8(CH_3)N$, farblose flüchtige Flüssigkeit von betäubendem Geruch, Sdp. 98° .

β -Methylpyrrolidin, $C_4H_8(CH_3)N$, piperidinähnliche Flüssigkeit, Sdp. 103 bis 105° ; durch trockene Destillation von salzsaurem β -Methyltetramethyldiamin (das aus dem Nitril der Brenzweinsäure gewonnen wird).

$\alpha\alpha$ -Dimethylpyrrolidin, $C_4H_7(CH_3)_2N$, piperidinartig riechendes Oel, Sdp. 106° bis 108° . Aus $\alpha\delta$ -Diamidohexan.

Indolgruppe. Indigo.

In einfachen genetischen Beziehungen zum Indigblau stehen das Indol oder Benzopyrrol, C_8H_7N und seine Derivate, in denen der fünfgliedrige stickstoffhaltige Ring des Pyrrols enthalten ist und die darum manche charakteristische Reaction dieses letzteren gleichfalls aufweisen. Die grundlegenden Beobachtungen auf diesem Gebiet wurden grossentheils von A. v. Baeyer gemacht, dem man auch zahlreiche theoretisch interessante Synthesen des Indigblaus verdankt.



Indol, C_8H_7N . Das Indol, der einfachst zusammengesetzte Körper der Indigogruppe, wurde zuerst durch Ueberleiten des Oxindols und anderer Indigoderivate über erhitzten Zinkstaub erhalten; später auch durch Reduction von o-Nitrozimmtsäure mittelst Kalihydrat und Eisenfeile. Phenylglycocoll gibt, mit Calciumformiat destillirt, Indol.

Tripyrrol zerfällt durch Destillation in Ammoniak, Pyrrol und Indol (B. 27, 479). Unter Wasserstoffaustritt entsteht Indol aus Aethylanilin und anderen Alkylderivaten des Anilins, sowie aus Tetrahydrochinolin bei Rothglut; zur Darstellung kann man daher o-Cumidin, $1, 2-C_6H_4(NH_2)(C_3H_7)$ über rothglühendes Bleioxyd leiten, den in verdünnter Salzsäure unlöslichen Theil des Destillats mit Wasserdampf übertreiben, und die sodann ausgefällte Pikrinverbindung schliesslich mit Ammoniak zerlegen. Oder man lässt 1 Th. Dichloräther zu einer erhitzten Mischung von Anilin (2 Th.) mit Wasser (2 Th.) fliessen, destillirt nach 1 Stunde ab und erhitzt nach 5—6 Stunden auf etwa 230° . Aus Skatol (α -Indolcarbonsäure) entsteht das Indol bei der Destillation mit Kalk; auch durch Pankreasfäulniss der Albuminate lässt es sich gewinnen.

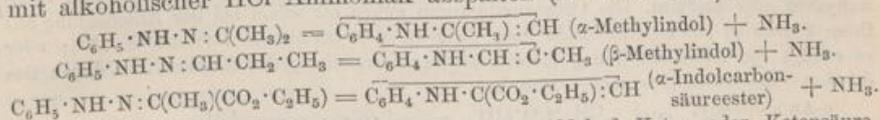
Aus Ligroin krystallisirt Indol in atlasglänzenden Blättern; aus heissem Wasser scheidet sich allmählig blättrig krystallinisch erstarrendes Oel aus. Smp. 52° . Unter gewöhnlichem Druck siedet es unter Zersetzung

bei etwa 245°; im luftverdünnten Raume und mit Wasserdampf ist es leicht flüchtig. Sein unangenehmer Geruch erinnert an Naphtylamin.

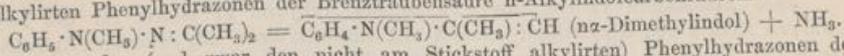
Dem Pyrrol ähnlich färbt die alkoholische Lösung des Indols oder seine Dämpfe mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz kirschroth. Wie das Pyrrol ist auch das Indol eine schwache Base, die mit verdünnten Säuren sich nicht zu Salzen verbindet, dagegen leicht in rothe Farbstoffe und Harze übergeht. Erhitzt man Indol oder Methylindole mit Chloroform und Natriumalkoholat oder mit Alkyljodiden, dann entstehen Chinolin-derivate (wie aus Pyrrol solche des Pyridins).

Erfolgt in denjenigen Derivaten des Indols, welche sich von demselben durch Ersatz von Wasserstoffatomen ableiten lassen (Alkylindole, Indolcarbonsäuren etc.) die Substitution im Benzolrest (= B), dann gibt man den Ort der Substitution durch Zahlen B (1, 2, 3, 4) an; Derivate des Pyrrolrestes (= Pr) bezeichnet man dagegen wie diejenigen des Pyrrols mit α und β , oder ebenfalls mit Pr (1, 2, 3).

Die Homologen des Indols, Alkylindole, sowie Indolcarbonsäuren entstehen durch Condensation aus Phenylhydrazonen (S. 488), indem diese bei der Chlorzinkschmelze (180°) oder dem Erhitzen mit alkoholischer HCl Ammoniak abspalten (E. Fischer):



Damit die Condensation möglich sei, müssen Aldehyd, Keton oder Ketonsäure, welche das zu verwendende Hydrazone liefern, die Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ oder $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ enthalten. Alkylirte Phenylhydrazone liefern n-Alkylindole; ebenso bekommt man aus den alkylirten Phenylhydrazonen der Brenztraubensäure n-Alkylindolcarbonsäuren.



Aus den (und zwar den nicht am Stickstoff alkylirten) Phenylhydrazonen der β -Ketonsäuren, beispielsweise des Acetessigesters, entstehen dagegen Pyrazolone etc. (s. d.).

Andere Bildungsweisen der Alkylindole beruhen auf der Ringschliessung der Seitenketten von o-Amidoverbindungen; unter Condensation zu Indolen vereinigen sich Anilin, Toluidin etc. mit vielen Körpern, die den Atomcomplex $\cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot$ besitzen.

Die α - und β -Mono- und Dimethylindole besitzen den unangenehmen Geruch des Indols, die n-Derivate denjenigen des Methylanilins, während die phenylirten und carboxylirten Indole nicht flüchtig und geruchlos sind. Alle verbinden sich mit Pikrinsäure zu rothen prismatischen Pikraten.

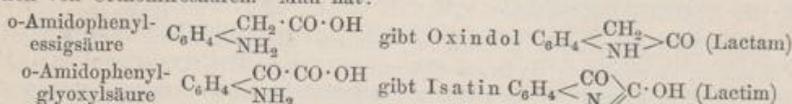
n-Methylindol, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)$, aus n-Methylindolcarbonsäure bei 200°. Oel vom Sdp. 239°. Schwache Base. — n-Aethylindol, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$, aus n-Aethylindolcarbonsäure, Sdp. ca. 247°. — n-Phenylindol, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$, Oel, mit Wasserdampf flüchtig. α -Methylindol od. Methylketol, $\text{C}_8\text{H}_9(\text{CH}_3)\text{N}$. Aus Acetonphenylhydrazon (s. o.) durch halbstündiges Erhitzen mit 5 Th. Chlorzink auf 180°. Indolähnliche Blättchen, Smp. 60°, Sdp. 272°. MnO_4K gibt durch oxydirende Spaltung Acetyl-o-amidobenzoësäure.

α -Phenylindol, $\text{C}_8\text{H}_9(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$, aus Acetophenonphenylhydrazon; Smp. 187°. β -Methylindol od. Skatol, $\text{C}_8\text{H}_9(\text{CH}_3)\text{N}$, entsteht neben Indol bei der Kalischmelze der Eiweisstoffe, oder bei deren Fäulniss; neben demselben wurde es in den menschlichen Fäces aufgefunden. Künstlich u. a. aus Propylidenphenylhydrazon. Weisse Blättchen von fäcalartigem Geruch. Smp. 95°; Sdp. 266°. — β -Phenylindol, $\text{C}_8\text{H}_9(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$, aus Phenylacetaldehyd; Smp. 89°; lagert sich mit Chlorzink bei 170° in α -Phenylindol um. — $\alpha\alpha$ -Dimethylindol, $\text{C}_8\text{H}_9(\text{CH}_3)_2\text{N}$, weisse Nadeln, Smp. 56°. Destillirbar. — $\alpha\beta$ -Dimethylindol, $\text{C}_8\text{H}_9(\text{CH}_3)_2\text{N}$, indolähnliche glänzende Blättchen; Smp. 106°; Sdp. 285°. — $\alpha\beta$ -Diphenylindol, $\text{C}_8\text{H}_9(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$, aus Desoxybenzoinphenylhydrazon; Smp. 123°.

α -Indolcarbonsäure, $C_8H_6(CO_2H)N$. Man stellt den Ester dar und verseift mit weingeistiger Kalilauge; oder aus α -Methylindol durch Kalischmelze. Aus Wasser krystallisiert die Säure in feinen Nadeln, die gegen 201° unter geringer Zersetzung schmelzen. Die am N methylierte Säure $C_8H_5(CO_2H)N(CH_3)$ schmilzt bei 212° ; die äthylirte bei 183° . — β -Methyl- α -Indolcarbonsäure oder Skatolcarbonsäure, $C_8H_5(CH_3)(CO_2H)N$, Blättchen vom Smp. 165° . β -Indolcarbonsäure, aus Skatol durch Kalischmelze, oder aus Indol mit Na und CO_2 . Smp. 218° . — Alle diese Carbonsäuren spalten beim Erwärmen CO_2 ab.

Hydroindol selbst ist unbekannt, dagegen erhielt man neuerdings seine Derivate durch Reduction von Alkylindolen. Dihydromethylindol, $C_8H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH$, Sdp. 227° , steht in seinem Gesamtverhalten den alkylirten Anilinen nahe.

Oxindol und Isatin (Formeln s. o.) sind ihren genetischen Beziehungen nach innere Anhydride von Orthoamidosen des Benzols (S. 537; 546). Wenn bei der Ringschliessung der Sauerstoff des austretenden Wassers von dem Hydroxyl der Carboxylgruppe geliefert wird, bildet sich ein sog. Amidanhydrid oder Lactam; wird der Carboxylgruppe dagegen der Sauerstoff des Carbonyls (CO) entzogen, dann erhält man ein sog. Imidanhydrid oder Lactim. Die Orthoamidosen gehen oft schon bei der Abscheidung aus ihren Salzen in solche Anhydride über (wie die γ -Oxysäuren in Lactone, S. 175); oder es erfolgt die Anhydridbildung bereits bei der Darstellung der Amidosen durch Reduction von Orthonitrosäuren. Man hat:



Jede Amidose vermag nur ein solches Anhydrid zu bilden, für das zwei isomere Reihen von Alkyläthern bekannt und mitunter direct aus demselben Anhydrid darstellbar sind: die sehr beständigen Lactamäther (mit $N \cdot CH_3$ etc.) wie Methyl-oxindol, $C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2$ — und die leicht verseifbaren Lactimäther (mit $O \cdot CH_3$ etc.) — wie Methylisatin, $C_6H_4 \cdot N : C(O \cdot CH_3) \cdot CO$.

Oxindol, $C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2$, durch Reduction von Dioxindol (s. u.), sowie als Lactam der o-Amidophenylessigsäure bei der Reduction von o-Nitrophenylessigsäure; zur Darstellung reducirt man an Stelle von Dioxindol direct das Isatin in einprocentiger wässriger Lösung durch Natriumamalgam. Oxindol krystallisiert aus Wasser in langen farblosen Nadeln, Smp. 120° . Es hat sowohl basische wie saure Eigenschaften. In Gegenwart von Wasser wird es schon durch den Luftsauerstoff wieder in Dioxindol umgewandelt. Ueberschüssiges Barytwasser führt bei 150° in o-amidophenylessigsäuren Baryt über. n-Acetyloxindol, aus Oxindol und Essigsäureanhydrid, Smp. ca. 126° .

Indoxyl, $C_6H_4 \cdot NH \cdot CH : C(OH)$, ist isomer mit Oxindol.

Man erhält es durch Schmelzung und CO_2 -abspaltung seiner Muttersubstanz, der Indoxylcarbonsäure, $C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CO_2H) : C(OH)$, weisses krystallinisches Pulver, Smp. $122-123^\circ$; diese Säure wird durch Verseifen (Natronschmelze bei 175°) aus ihrem Aethylester (Smp. 121°) gewonnen, welcher letzterer beim Behandeln von o-Nitrophenylpropionsäureester mit Schwefelammonium entsteht. — Indoxyl entsteht auch aus Indigoblau durch Kalischmelze unter Luftabschluss.

Das Indoxyl bildet ein leicht zersetzliches, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel, das sich in Wasser mit gelbgrüner Fluorescenz löst. Von Interesse ist sein Vorkommen im Harn der Pflanzenfresser als „Harnindican“ (indoxylschwefelsaures Kali), das beim Erwärmen mit Salzsäure in

Indoxyl und Schwefelsäure zerfällt. In alkalischer Lösung wird das Indoxyl schon vom Luftsauerstoff, in saurer von (nicht überschüssigem) Eisenchlorid zu Indigblau oxydirt.

Die Anwesenheit einer phenolartigen Hydroxylgruppe im Indoxyl ergibt sich aus der Existenz und dem Verhalten des indoxylschwefelsauren Kalis $C_8H_6N \cdot O \cdot SO_3K$, das sich auch aus Indoxyl und Kaliumpyrosulfat darstellen lässt. Da das Indoxyl ferner eine Imidogruppe enthält, vermag es auch ein Nitrosamin zu bilden, $C_8H_6O \cdot N(NO)$, feine gelbliche Nadeln.

Aethylindoxyl, $C_6H_4 \cdot NH \cdot CH : C(O \cdot C_2H_5)$. Aus den Phenolsalzen des Indoxylsäureäthylesters (s. o.) und Aethyljodid entsteht der Aethylindoxylsäureäthylester, Krystalle vom Smp. 98°; durch Verseifen desselben mit Baryhydrat erhält man die Aethylindoxylsäure, $C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CO_2H) : C(O \cdot C_2H_5)$, in glänzenden Blättchen, die bei 160° schmelzen und Aethylindoxyl geben, ein mit Wasserdampf flüchtiges, indolartig riechendes Oel.

Derivate des hypothetischen „Pseudindoxyls“ $C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO$ entstehen aus dem Indoxyl oder aus dessen Carbonsäure durch Condensation mit Benzaldehyd und anderen Aldehyden, mit Brenztraubensäure u. s. f. Man nennt den zweiwerthigen Pseudindoxylrest $\overline{CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C}$: „Indogen“ und die vorstehenden Derivate daher auch Indogenide. Das Indogenid des Benzaldehyds, $\overline{CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C} : CH \cdot C_6H_5$, bildet orangegelbe Nadeln vom Smp. 176°; das analoge Indogenid der Brenztraubensäure, $\overline{CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C} : C(CH_3) \cdot CO_2H$, krystallisirt aus Alkohol in rothen Krystallen, Smp. 197°.

Das Diindogen ist identisch mit Indigblau (s. u.); mit Isatin (s. u.) condensirt sich Indoxyl zu dem, mit Indigblau isomeren Indirubin.

n-Oxindol- α -carbonsäure, $C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot C(CO_2H) : CH$, isomer mit Indoxylsäure, ist leicht durch Einwirkung von Natronlauge auf o-Nitrobenzylmalonsäure zu gewinnen, jedoch wegen ihrer Reactionsfähigkeit schwer zu reinigen; Smp. 159.5°. Derivate s. B. 29, 639. Reduction führt zu α -Indolcarbonsäure (s. o.).

Dioxindol, $C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)$. Entsteht aus der für sich unbeständigen Orthoamidomandelsäure (S. 544) durch Wasseraustritt, als deren inneres Anhydrid oder Lactam. Zur Darstellung reducirt man Isatin durch Erwärmen seiner wässrigen Lösung mit Zinkstaub und wenig verdünnter Salzsäure. Dioxindol krystallisirt aus Wasser oder Alkohol, worin es sich nur mässig löst, in farblosen Nadeln oder Prismen, die sich oberhalb 130° zersetzen. Durch Oxydation geht es (in wässriger Lösung schon an der Luft) durch das Isatyd $C_{16}H_{12}N_2O_4$ hindurch wieder in Isatin über; Reductionsmittel verwandeln in saurer Lösung in Oxindol. Das Dioxindol vereinigt sich sowohl mit Basen, wie mit Säuren zu Salzen.

Isatin, $C_6H_4 \cdot N : C(OH) \cdot CO$ oder $C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO$ (über stabile und labile Form des Isatins vgl. S. 187). Isatin wurde durch Oxydation des Indigos mit Salpetersäure gleichzeitig von Erdmann und Laurent 1841 dargestellt; man erhält es auch bei Oxydation des Oxindols (aus dem sog. Amidooxindol mit Eisenchlorid), des Indoxyls und des Dioxindols; aus o-Nitrophenylpropionsäure beim Kochen mit Alkalien. Die o-Amidobenzoylameisensäure (Isatinsäure, S. 546) geht schon beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung in ihr lactimartiges inneres Anhydrid, das Isatin, über (s. o.).

Zur Darstellung versetzt man die heisse Suspension des Indigos in 3 Th. Wasser mit 0.7 Th. Salpetersäure (sp. Gew. 1.35) und filtrirt heiss; zur Reinigung löst man

das ausgeschiedene Isatin in Kalilauge, scheidet dunkle harzartige Verunreinigungen durch vorsichtigen Salzsäurezusatz ab und fällt dann unter Erwärmen mit viel Salzsäure das Isatin vollständig aus.

Isatin bildet gelbrothe monocline Prismen vom Smp. 200—201°. Es ist in kaltem Wasser und in Aether wenig löslich, weit mehr in heissem Alkohol. Salpetrige Säure liefert in Gegenwart von Alkohol Benzoësäure, mit Wasser Salicylsäure; durch Schmelzen mit Kali erhält man Anilin. Reduction zu Dioxindol s. o. Chromsäure oxydirt in Eisessiglösung zu Isatosäure. Charakteristisch ist die dunkelblaue Farbreaction (Indophenin), welche beim Schütteln von Spuren Isatin mit Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol aus Steinkohlentheer eintritt. Eine ähnliche Reaction mit Isatin geben auch Pyrrol und Furfuran.

Das Isatin verhält sich wie eine schwache Säure, indem der Wasserstoff seines Hydroxyls durch Metalle ersetzbar ist. Silbernitrat fällt aus der Lösung von Isatin in Ammoniak Isatinsilber, $C_8H_4NO \cdot OK$, als weinrothen Niederschlag. In concentrirter Kalilauge löst es sich ebenso, mit dunkelvioletter Farbe als Salz: Isatinkalium, $C_8H_4NO \cdot OK$, das beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Isatinsäurem Kali, $C_8H_4(NH_2) \cdot CO \cdot CO_2K$, hellgelb wird; auf Säurezusatz wird dann Isatinsäure in Freiheit gesetzt, die jedoch bald, besonders in der Wärme, in ihr Anhydrid, das Isatin, übergeht.

Als ketonartige Substanz vereinigt sich das Isatin mit Alkalibisulfiten zu isatinschwefeligen Salzen, wie $C_8H_5NO_2 \cdot SO_2(NH_4)H$, in kaltem Wasser wenig lösliche, blassgelbe rhombische Tafeln; mit Hydroxylamin condensirt es sich zu Isatoxim, $C_8H_4 \cdot N : C(OH) \cdot C(NOH)$, auch aus Oxindol und salpetriger Säure, goldgelbe Nadeln vom Smp. 202°, mit Zinn und Salzsäure das sog. Amidooxindol bildend; mit Phenylhydrazinchlorhydrat entsteht gleichfalls eine charakteristische Verbindung vom Smp. 210°.

Während das Isatin, $C_8H_4 \cdot N : C(OH) \cdot CO$, als Lactim der Isatinsäure aufzufassen ist, scheint das isomere Lactam, $C_8H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO$, nur in seinen Derivaten existenzfähig zu sein: das freie „Pseudoisatin“ ist dagegen bis jetzt eine hypothetische Substanz. Eines von diesen Derivaten des Pseudoisatins ist das mit dem Isatoxim isomere Pseudoisatoxim, $C_8H_4 \cdot NH \cdot C(NOH) \cdot CO$. Dieses letztere bildet sich, wenn man eine Lösung von Aethylindoxylsäure (s. o.) in Soda mit NO_2Na versetzt und hierauf durch Schwefelsäure ansäuert; das ausgeschiedene Pseudoisatoxim krystallisirt aus Alkohol in gelben flachen Nadeln, die sich gegen 200° zersetzen. Die Wasserstoffatome der NOH- und der NH-gruppe des Pseudoisatoxims lassen sich in ihm durch successive Einwirkung von Alkalien und Aethyljodid durch Aethyl ersetzen; hierbei entsteht zunächst Pseudoisatin-äthylloxim, $C_8H_4 \cdot NH \cdot C(NOC_2H_5) \cdot CO$, gelbbraune Blättchen vom Smp. 135°, und sodann Aethylpseudoisatin-äthylloxim, $C_8H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot C(N \cdot OC_2H_5) \cdot CO$, gelbbraune Krystalle vom Smp. 99°.

Ebenso wie 2 isomere Oxime, vom Lactim (Isatin) und dem hypothetischen Lactam („Pseudoisatin“) der Isatinsäure ableitbar, kennt man auch 2 isomere Reihen von Alkyläthern: Methylisatin, $C_8H_4 \cdot N : C(OCH_3) \cdot CO$, und Methylpseudoisatin, $C_8H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CO$. Während man aus den Alkylisatinen aber durch Verseifung mit Alkalien Salze des Isatins und der Isatinsäure bekommt, aus denen sich durch Säurezusatz Isatin abscheidet, ist in den Alkylpseudoisatinen das Alkyl (wie in den Aminen) fest an den Stickstoff gebunden, und man erhält daher bei der Verseifung Salze von Alkylisatinsäuren, z. B. $C_8H_4(NH \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2K$, aus denen durch Säuren sofort wieder Alkylpseudoisatine abgeschieden werden.

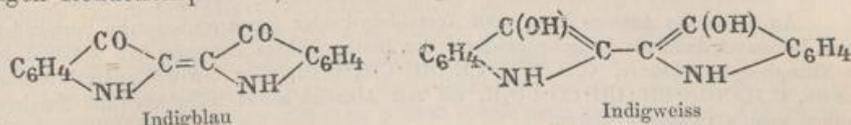
Methylisatin, $C_8H_4 \cdot N : C(OCH_3) \cdot CO$. Aus Isatinsilber und Jodmethyl. Rothe rhombische Prismen, Smp. 102°. — Methylpseudoisatin, $C_8H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CO$, aus n-Methylindol durch Oxydation mit Hypobromit. Rothe Nadeln, Smp. 134°. — Aethylpseudoisatin $C_8H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CO$, aus Aethylpseudoisatin-äthylloxim durch Reduction und nachfolgende Oxydation, rothe Tafeln vom Smp. 95°.

Isatinchlorid, $C_8H_4 \cdot N : CCl \cdot CO$. Durch Erwärmen von PCl_5 mit Isatin in benzolischer Lösung in braunen Nadeln, die in Alkohol, Aether und Benzol mit blauer Farbe löslich sind. Reduction verwandelt in Indigblau.

Imesatin, $C_8H_4 \cdot N : C(OH) \cdot C(NH)$. Aus Isatin in erwärmter alkohol. oder äther. Lösung mit NH_3 in gelben Krystallen. Salzsäure regenerirt Isatin.

p-Methylisatin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N : C(OH) \cdot CO$, ist mit dem Isatin homolog. Aus p-Toluidin und Dichloressigsäure erhält man zunächst ein Toyllderivat des Methylimesatins, das durch Salzsäure in p-Toluidin und p-Methylisatin gespalten wird. Letzteres bildet tiefrothe Blättchen oder Nadeln vom Smp. 187° .

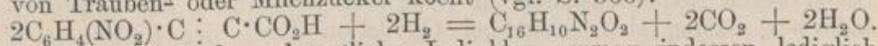
Indigblau (Indigotin), $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Man gibt diesem Hauptbestandtheil des käuflichen Indigofarbstoffs und seinem praktisch wichtigen Reductionsproduct, dem Indigweiss, die Formeln:



Während die Molecularformel des Indigblaus sich aus seiner Analyse und Dampfdichte ergibt, beruht die vorstehende Constitutionsformel, mit zwei Indolgruppen, auf den umfassenden Arbeiten und zahlreichen, theoretisch höchst interessanten Synthesen in der Indigogruppe, welche die Chemie A. v. Baeyer (1880) verdankt. Die Orthostellung der Seitenketten in den Benzolresten ergibt sich aus der Bildung von Anthranilsäure bei der Kalischmelze. Die Bildung des Indigblaus aus o-Dinitrodiphenyldiacetylen lässt das Diphenyldiacetylen $C_6H_5 \cdot C : C : C : C \cdot C_6H_5$ (S. 577) als den Stammkohlenwasserstoff des Farbstoffs erscheinen; die Existenz eines Diäthylindigos (s. u.) mit zwei an Stickstoff gebundenen Alkylen lässt auf das Vorhandensein zweier Imidogruppen im Indigblau schliessen; dass Carbonylgruppen direct an die Benzolreste gebunden sind, muss man aus den Synthesen, z. B. aus Isatinchlorid folgern: indem in den Ausgangsmaterialien das am Benzolrest stehende Kohlenstoffatom stets mit Sauerstoff verbunden ist.

Schon seit langer Zeit weiss man, dass Wasserstoffanlagerung das Indigblau in Indigweiss überführt, welches letztere schon durch die oxydirende Wirkung des Luftsauerstoffs wieder in den Farbstoff zurückverwandelt wird. Es gelang neuerdings (1870), auch aus dem Oxydationsproduct des Indigblaus, dem Isatin, durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid und gelbem Phosphor das Blau wieder darzustellen; dasselbe gelingt beim Eintragen von Isatinchlorid in Eisessig der mit Zinkstaub vermischt ist. Das bereits synthetisch von v. Baeyer dargestellte Indol gab, in Wasser suspendirt und mit Ozon behandelt, etwas Indigblau.

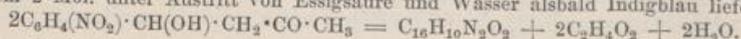
Veranlassung zu einer Fabrication des Indigblaus bot dessen Synthese aus Zimmtsäure (v. Baeyer 1880). Letztere wird zuerst in o-Nitrophenylpropionsäure (S. 566) übergeführt und dieser ausser Kohlendioxyd auch noch Sauerstoff entzogen: die o-Nitrophenylpropionsäure liefert Indigblau (40 Proc. ihres Gewichts, statt der theoretisch möglichen 68 Proc.), wenn man sie mit Alkalien in Gegenwart von Trauben- oder Milchzucker kocht (vgl. S. 566):



Das so erhaltene künstliche Indigblau vermag indessen, lediglich wegen seines zu hohen Preises (die Zimmtsäure liefert beim Nitriren nur etwa 40 Proc. des ausschliesslich verwendbaren Orthoderivats) nicht mit dem natürlichen Indigo zu concurriren; während einiger Zeit wurde dagegen die Umwandlung der o-Nitrophenylpropionsäure in Indigblau direct auf der Faser durch xanthogensaures Kali ausgeführt.

Kocht man *o*-Nitrophenylpropionsäure mit Wasser, so entsteht zunächst *o*-Nitrophenylacetylen, $C_6H_4(NO_2) \cdot C : CH$; Oxydation von dessen Kupferverbindung mit Ferricyankalium gibt *o*-Dinitrodiphenyldiacetylen, $C_6H_4(NO_2) \cdot C : C : C : C(NO_2)C_6H_4$; dieses letztere wird von rauchender Schwefelsäure in das isomere Diisatogen, $C_{16}H_8N_2O_4$ umgewandelt, welches mit Reductionsmitteln quantitativ in Indigblau übergeht. — Indigblau erhält man auch aus *o*-Amidoacetophenon, $C_6H_4(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$, sowie aus *o*-Amidophenylacetylen, $C_6H_4(NH_2) \cdot C : CH$; ferner durch Einwirkung von Schwefelammonium auf *o*-Nitroacetophenon, das in der CH_3 -gruppe bromirt ist.

Ausserdem wurden noch mehrere Synthesen des Indigblaus ausgeführt. Die Condensation von *o*-Nitrobenzaldehyd und Aceton in Gegenwart von verdünnter Natronlauge gibt *o*-Nitro- β -phenylmilchsäuremethylketon (grosse Krystalle, Smp. 69°), von welchem 2 Mol. unter Austritt von Essigsäure und Wasser alsbald Indigblau liefern:



An Stelle des Acetons kann man Acetaldehyd oder Brenztraubensäure verwenden, und bekommt dann als Zwischenproducte der Indigosynthese entweder den Aldehyd der *o*-Nitrophenylmilchsäure, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COH$, oder *o*-Nitrocinnamylameisensäure, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO_2H$, die mit Alkalien sofort Indigblau (und Ameisensäure, resp. Oxalsäure) liefern.

Monobromacetanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$ (Smp. 131·5°), geht nach dem Auflösen seiner Kalischmelze in Wasser, an der Luft in Indigblau über (B. 23, 58); bei dieser Synthese entsteht wahrscheinlich als Zwischenproduct Indoxyl oder Pseudoindoxyl. Letzteres dürfte auch der Fall sein bei der zu Indigblau führenden Kalischmelze des Phenylglycocolls; leichter noch als dieses geht die aus Anthranilsäure und Chloroessigsäure darstellbare Phenylglycin-*o*-carbonsäure $C_6H_4(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ durch Kalischmelze in Indoxylcarbonsäure und diese schon durch den Luftsauerstoff in Indigblau über (Heumann, B. 23, 3043; 3431). Die Indoxylcarbonsäure lässt sich auch erst auf der Faser in Blau überführen und ist daher für Druckzwecke verwendbar. In derselben Weise kommt auch die seit einiger Zeit als Indigosalz in den Handel gebrachte Bisulfidverbindung des *o*-Nitrophenylmilchsäureketons (s. o.) bisweilen zur Benutzung.

Indigo des Handels ist ein aus Indien stammender, den Völkern des Orients schon seit den ältesten Zeiten bekannter Farbstoff; man gewinnt ihn durch eine Art von Gährung aus zahlreichen Indigoferaarten (Familie der Papilionaceen), besonders aus *I. tinctoria*. In Europa hat sich seine Verwendung seit Beginn des 16. Jahrhunderts immer mehr eingebürgert und den früher zum Blaufärben benutzten Waid (*Isatis tinctoria*) fast vollständig verdrängt. Im östlichen Europa gewinnt man noch jetzt ein gutes Product aus *Polygonum tinctorium*. Das Indigblau bildet den wichtigsten Bestandtheil des käuflichen Indigo; neben dem Indigblau (30—95 Proc.) enthält das Handelsproduct noch Indigleim (in verdünnten Säuren löslich), Indigbraun (in Alkalien lösliche schwache Säure), Indigroth (in Alkohol löslich). Diese Beimengungen lassen sich dem fein gepulverten Indigo durch successive Behandlung mit verdünnter Salzsäure, Kalilauge, Essigsäure, Alkohol und Wasser entziehen. Zur vollständigen Reinigung kann man das Indigblau sublimiren, oder besser durch Reductionsmittel in Indigweiss überführen, aus dessen alkalischer Lösung sich schon bei Oxydation durch den Luftsauerstoff Indigblau ausscheidet (s. u.).

Das auf nassem Wege gewonnene Indigblau bildet ein indifferentes amorphes, dunkelblaues Pulver mit purpurrothem Schimmer und wird durch Druck dunkelkupferroth und metallglänzend; durch Sublimation erhält man es in purpurfarbenen, stark dichroitischen, rhombischen

Krystallen. In Wasser, Säuren und Alkalien ist es unlöslich; von Alkohol wird es selbst in der Siedehitze nur spurenweise aufgenommen; aus heissem Anilin, worin es sich reichlich löst, setzt es sich beim Erkalten in dunkelblauen, kupferglänzenden Krystallen ab; auch aus heissem Terpentinöl krystallisirt es in schönen lasurblauen, sanduhrförmigen Tafeln; ähnlich aus Nitrobenzol, Phenol, Paraffinen u. s. w. Das reine Indigblau sublimirt unter einem Druck von nur 30–40 mm ganz unzersetzt, indem es einen purpurfarbenen Dampf bildet. Die Lösungen des Indigblaus, z. B. in Chloroform, zeigen im Unterschied von anderen blauen Farbstoffen einen eigenthümlichen, nach dem Roth zu scharf begrenzten Absorptionsstreifen zwischen D und d. — Verdünnte Salpetersäure oder Chromsäure oxydiren zu Isatin; die Kalischmelze liefert Isatinsäure und dann weiter Anthranilsäure, während beim Destilliren mit Kali u. a. Anilin erhalten wird.

Indigomonosulfosäure, $C_{16}H_9N_2O_2 \cdot SO_3H$, wird als purpurrothes Pulver erhalten, wenn man Indigblau mit etwa 8 Thl. concentrirter Schwefelsäure schüttelt, bis die Mischung grünblau geworden ist und hierauf sofort in Wasser giesst. Die zwar in reinem Wasser lösliche, aber in verdünnten Säuren unlösliche Sulfosäure scheidet sich dann aus, wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und bei 180° getrocknet. Mit Basen bildet sie purpurrothe, in Wasser schwer mit blauer Farbe lösliche Salze.

Indigodisulfosäure, $C_{16}H_9N_2O_2[SO_3H]_2$, durch Auflösen von Indigblau in 15–20 Thl. conc. oder 7–8 Thl. rauchender Schwefelsäure; wird nach dem Eingiessen in Wasser von der ausgeschiedenen Monosulfosäure durch Filtration getrennt und der wässrigen Lösung durch Wolle, auf der sie sich niederschlägt, entzogen. Man löst dann wiederum mit Hilfe von wässrigem Ammoniumcarbonat und reinigt durchs Bleisalz. Die Disulfosäure ist eine tiefblaue hygroskopische Masse; sie bildet dunkelblaue kupferglänzende Salze, die sich in Wasser nur schwer, in salzhaltigem Wasser kaum auflösen. Die Alkalisalze kommen unter der Benennung Indigearmin oder auflösliches Indigblau in den Handel und werden in saurer Lösung zum Färben und Drucken benutzt; häufig finden sie auch in Combination mit anderen Farbstoffen Verwendung.

Indigweiss, $C_{16}H_{12}N_2O_2$ (Constitution s. o.), ist das phenolartige und alkalilösliche Reductionsproduct des Indigblaus. Man kann das letztere durch Eisenvitriol in Gegenwart von Kalihydrat, oder durch Traubenzucker in Gegenwart von Alkalien reduciren. Aus seiner alkalischen Lösung bei Luftabschluss durch Salzsäure ausgefällt, bildet Indigweiss ein grauweisses, glänzendes Krystallpulver; in Wasser und verdünnten Säuren löst es sich nicht, wird aber von Alkohol und von Aether mit gelber Farbe aufgenommen. Trocken es Indigweiss oxydirt sich an der Luft nur langsam, feuchtes nimmt dagegen den Luftsauerstoff sofort auf, unter Rückbildung von Indigblau.

Auch die Sulfosäuren des Indigblaus werden unschwer zu Indigweissulfosäuren reducirt, die jedoch leicht unter Blaufärbung wieder oxydirt werden. Beim Indigblau sowohl, wie bei dessen Sulfosäuren, erfolgt die Reduction und daher auch die Rückbildung des Blaus nie völlig glatt, indem stets ein Theil weiter reducirt wird.

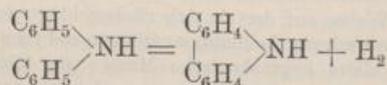
Bei der Gewinnung des Handelsindigos aus den Indigoferaarten spielt das Indigweiss eine wesentliche Rolle. Die Ernte der Indigopflanzen geschieht durch dreimaligen Schnitt; die abgeschnittenen Pflanzen werden meistens sofort in steinernen Kufen einer Gährung in alkalischer Lösung, während einer bestimmten, von der Temperatur abhängigen Zeitdauer unterworfen. Hierbei wird das in den Pflanzen enthaltene *Indican*, ein Glycosid, zunächst in Indigblau und eine Glycose gespalten und sodann das Indigblau weiter zu Indigweiss reducirt, welches sich in dem Zusatz von Kalk oder Ammoniak löst. Man lässt nun die hellgrüne Lösung in tiefer stehende

Schlagkufen fließen, und führt hier das Indigweiss, indem man die Berührung mit dem oxydierenden Luftsauerstoff durch Schlagen befördert, wiederum in Indigblau über. Dieses setzt sich schliesslich in feinkörniger Form zu Boden, wird von der Flüssigkeit getrennt, in Pressbeuteln gewaschen und an der Luft getrocknet. Da dieses Product, wie es namentlich in Bengalen, ferner in Java und Guatemala gewonnen wird, stets Beimengungen enthält, pflegt man vor dem Gebrauch seinen Werth zu bestimmen. Das Färben mit Indigo kann wegen dessen Unlöslichkeit nicht mit einer einfachen Lösung geschehen. Man verwandelt daher in der Küpenfärberei das Indigblau durch Gährung in das lösliche Kalksalz des Indigweiss, imprägnirt die zu färbenden Wollstoffe mit einer solchen Lösung und führt direct auf der Faser das Indigweiss wieder in Blau über, indem man der Luft aussetzt. Bei der Sächsischblaufärberei wird die Wolle durch Einbringen in die wässrige Lösung der Indigblausulfosäuren gefärbt. Auch im Kattundruck findet Indigblau Verwendung, wobei man besonders den sogenannten Glucoseprocess benutzt.

Carbazol.

Wie im Indol, findet man den fünfgliedrigen Ring und das Verhalten des Pyrrels auch im Carbazol (Fritzsche 1858), sowie in den damit isomeren Naphtindolen wieder.

Carbazol, Diphenylenimid, $C_{12}H_9N$. Wurde zuerst in den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers aufgefunden. Es bildet sich beim Durchleiten von Anilin oder Diphenylamin durch eine glühende Röhre.



Hierbei reducirt der Wasserstoff das Diphenylamin theilweise zu Anilin und Benzol. Carbazol entsteht ferner beim Kochen von Thiodiphenylamin mit Kupferpulver. Man erhält es auch bei 15stündigem Erhitzen von *o*-Diamidodiphenyl mit verdünnter Salzsäure auf 200° .

Zur Gewinnung des Carbazols aus dem Rohanthracen des Steinkohlentheers destillirt man das Anthracen mit Kalihydrat, wobei Carbazolkalium $C_{12}H_8NK$ im Rückstand bleibt; letzteres wird dann durch Wasser zerlegt. Auch durch die Pikrinsäureverbindung, Smp. 185° , lässt es sich reinigen.

Carbazol bildet glänzende Tafeln oder Blättchen. Smp. 238° ; Sdp. 351.5° . In der Hitze löst es sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig mässig auf. Gegen schmelzendes Kalihydrat, glühenden Zinkstaub und andere Agentien ist es sehr beständig; von Jodwasserstoff und Phosphor wird es zu Carbazolin reducirt. Substitutionsproducte des Carbazols wurden dargestellt. Wie Pyrrol zeigt das Carbazol die Fichtenspanreaction; beide geben mit Isatin und Schwefelsäure eine dunkelblaue Verbindung.

Methylcarbazol, $C_{12}H_9N \cdot CH_3$. Aus Carbazolkalium und Methyljodid bei 180° . Aus Alkohol Blättchen vom Smp. 87° . Aethylcarbazol, $C_{12}H_9N \cdot C_2H_5$, Smp. 68° . Acetylcarbazol, $C_{12}H_9N \cdot C_2H_3O$, aus Carbazol und Essigsäureanhydrid, Feine Nadeln vom Smp. 69° . Benzoylcarbazol, $C_{12}H_9N \cdot CO \cdot C_6H_5$, hellgrüne Nadeln Smp. 98.5° . Nitrosocarbazol, $C_{12}H_9N \cdot NO$, bildet goldglänzende Nadeln, Smp. 82° .

Homologe des Carbazols sind synthetisch aus den Tolidinen erhältlich. *m*-Dimethylcarbazol, $(CH_3)_2C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)$, Smp. 219° (B. 24, 2598).

Carbazolin, $C_{12}H_{15}N$. Durch Reduction (s. o.) des Carbazols. Seidenglänzende Nadeln. Smp. 99° , Sdp. 297° . Schwache Base, die leicht lösliche Salze bildet. Das

Chlorhydrat gibt beim Erhitzen unter Austritt von ClH und H_2 das indifferente Hydrocarbazol, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$, Smp. 120° ; Sdp. ca. 330° .

Zwei isomere Naphtindole, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}$, wurden synthetisch dargestellt: α - schmilzt bei 175° ; β - ist eine unter 18 mm bei 222° siedende Flüssigkeit. Ein mit ihrer alkoholischen Lösung imprägnirter Fichtenspan wird durch Salzsäure blauviolett gefärbt.

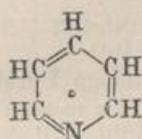
Phenylnaphtylcarbazol, $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4$, kommt im Rohanthracen vor und entsteht beim Durchleiten von Phenylnaphtylamin durch ein glühendes Rohr. Farblose Blättchen. Smp. 330° . Sdp. ca. 450° . Verbindet sich mit Kalihydrat beim Schmelzen. Gibt ein Nitrosoderivat, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{NO}$, röthliche Prismen vom Smp. 240° .

Sechsgliedrige Ringsysteme mit 1 Stickstoffatom.

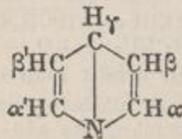
Pyridingruppe.

Das Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, wie die beiden Isomeren Chinolin und Isochinolin $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, beanspruchen ein besonderes Interesse als Muttersubstanzen einer Reihe von wichtigen Pflanzenbasen oder Alkaloiden. Untereinander stehen diese Sechseringe in demselben Verhältniss, wie Pyrrol und Indol: das Pyridin speciell leitet sich vom Benzol dadurch ab, dass eine CH -gruppe dieses letzteren durch ein dreiwertiges Stickstoffatom ersetzt wird. Aus dem indifferenten Benzol wird hierdurch ein Körper von den Eigenschaften einer tertiären Base. Diese Eigenschaften treten noch stärker zu Tage in den Hydroderivaten des Pyridins, als deren einfachster Repräsentant das Piperidin oder Hexahydropyridin, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, zu betrachten ist.

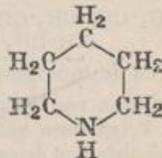
Eine Constitutionsformel analog derjenigen für das Benzol wurde zuerst von Körner (1869) aufgestellt; wie indessen neuerdings die ältere Benzolformel einer Diagonalformel hat weichen müssen (S. 434), so gibt man, und dieses schon seit mehreren Jahren, für manche Bildungsweisen und Umsetzungen des Pyridins, sowie für die Isomerieverhältnisse seiner Derivate einer Diagonalformel den Vorzug, die man meistens in der nachstehenden Form schreibt (Dewar 1871):



Pyridin (ältere Formel)
Körner



Pyridin (neuere Formel)
(sog. Diagonalformel)



Piperidin
(Hexahydropyridin)

Aus der Betrachtung der Pyridinformel gelangt man leicht zu einem Ueberblick über dessen theoretisch mögliche isomere Substitutionsproducte, wenn man die CH -gruppe mit den Buchstaben α , β , γ , β' , α' , oder (in derselben Reihenfolge) mit den Ziffern 1, 2, 3, 4, 5 bezeichnet. Die mit α resp. α' , sowie die mit β und β' bezeichneten Stellungen sind unter einander gleich, und von derjenigen γ verschieden: es gibt somit bereits drei isomere Monosubstitutionsproducte des Pyridins; da das Pyridin selbst gewissermaassen schon ein Monosubstitutionsproduct des Benzols ist, kann man seine Monoderivate (entsprechend den Biderivaten des Benzols) auch mit Ortho- (α), Meta- (β) und Para- (γ) bezeichnen. Analoge Betrachtungen führen dazu, sechs isomere Biderivate des Pyridins vorauszusehen, die sehr oft auch vorhanden sind.

Als Grundlage für die Ortsbestimmung am Pyridin dienen entweder die Synthesen der 3 Phenylpyridine, die durch Oxydation in α -, resp. β - oder γ -Pyridincarbonsäure übergehen; oder man benutzt hierzu die Pyridindicarbonsäuren.

Vorkommen und Bildungsweisen der Pyridinbasen.

1. Das Pyridin und seine Homologen finden sich im Steinkohlentheer und im Knochenöl. (Anderson 1846; Weidel 1879.)

Wahrscheinlich entstehen sie bei der Bildung dieser Producte in der Art, dass Acrolein (aus Fetten oder thierischen Resten) sowie aus diesem durch Condensation entstandene höhere Aldehyde sich mit Ammoniak zu Aldehydammoniaken vereinigen, die unter Wasseraustritt und Ringschliessung dann Pyridinbasen bilden. — Die Pyridinbasen finden sich nach Behandlung des Leichtöls (Rohbenzol und Homologe) aus Steinkohlentheer mit concentrirter Schwefelsäure in dieser Reinigungssäure; aus ihr entfernt man zunächst die nicht basischen Beimengungen mittelst Wasserdampf, macht mit Natronlauge alkalisch und destillirt nun auch die Basen mit Wasserdampf über. Beigemengtes Pyrrol beseitigt man durch längeres Kochen mit Salzsäure, Anilin durch Oxydation mit Chrommischung und reinigt zuletzt die Pyridinbasen durch fractionirte Destillation. — Den Knochentheer zieht man mit verdünnter Schwefelsäure aus, setzt die Basen durch Natronlauge in Freiheit und fractionirt.

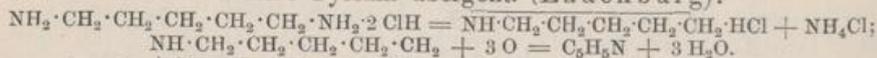
2. Pyridinbasen und Chinole entstehen bei der Destillation mehrerer Alkaloide mit Kalihydrat; z. B. Lutidin aus Cinchonin.

3. Chinolin geht bei der Oxydation in Chinolinsäure, $\alpha\beta$ -Pyridindicarbonsäure $C_5H_3N(CO_2H)_2$, über, welche durch Abspaltung von Kohlendioxyd zuerst Nicotinsäure $C_5H_4N(CO_2H)$, sodann Pyridin liefert. Ebenso gelangt man vom Isochinolin und von den Homologen des Pyridins durch Oxydation der Seitenketten und Abspaltung von Kohlendioxyd zum Pyridin selbst.

Da Chinolin und Pyridinhomologe sich durch Synthese (s. u.) gewinnen lassen, kann man auch vorstehende Bildungsweisen des Pyridins als synthetische betrachten.

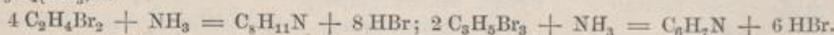
Weitere Synthesen von Pyridin und Homologen sind:

1. Trockene Destillation von salzsaurem Pentamethyldiamin liefert Piperidin (s. d.), das durch Oxydation mit conc. Schwefelsäure (bei 300°) in das wasserstoffärmere Pyridin übergeht. (Ladenburg):

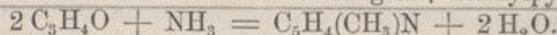


Aus homologen Piperidinen erhält man ebenso homologe Pyridine.

Erhitzen von Aethylidenbromid mit alkoholischem Ammoniak, das zunächst ebenfalls zu Polyaminen mit offener Kette führt, gibt Aldehydin $C_5H_8(CH_3)(C_2H_5)N$; aus Tribromhydrin und demselben Reagenz erhält man in geringer Menge β -Methylpyridin $C_5H_4(CH_3)N$.

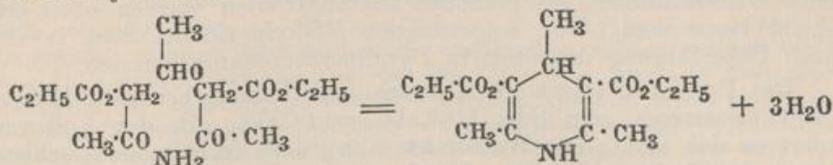


2. Destillation von Acroleinammoniak gibt β -Methylpyridin:



Aehnliche Condensationen vollziehen sich allgemein bei Einwirkung von Ammoniaken auf Aldehyde und Ketone. Genau untersucht wurde namentlich die Condensation von 1, 3-Diketonen (wie Acetessigester) mit Aldehyden und NH_3 , die unter Ringschliessung der zunächst entstandenen 1, 5-Diketone durch Ammoniak Pyridine erzeugt. 2 Mol. Acetessigester mit Aldehyd und Ammoniak liefern den Dicarbonsäureester

eines trialkylirten Dihydropyridins; auch mit Aldehydammoniak erhält man Dihydrocollidindicarbonester:



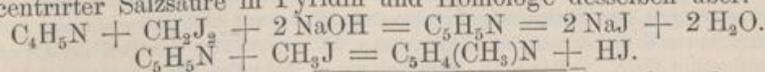
Salpetrige Säure führt den Dihydroester durch Wasserstoffziehung in Collidindicarbonensäureester, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$, über; die hieraus erhältliche Collidindicarbonensäure liefert bei Abspaltung von Kohlendioxyd ein Collidin (Trimethylpyridin), $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{N}$, bei der Oxydation dagegen Pyridinpentacarbonensäure, $\text{C}_5(\text{CO}_2\text{H})_3\text{N}$.

Die eine Phase dieser von Hantzsch ausgearbeiteten Synthese besteht in der Condensation von 2 Mol. Acetessigester mit 1 Mol. Aldehyd zu Aethylidendiacetessigester (S. 403): $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, einem 1, 5-Diketon, das sich dann mit Ammoniak sofort weiter zum Pyridinderivat condensirt (analog der Bildung von Pyrrolen aus 1, 4-Diketonen und NH_3). An Stelle des Acetaldehyds kann man auch dessen Homologe oder aromatische Aldehyde mit Acetessigester und Ammoniak condensiren; das Ammoniak kann ferner durch primäre Amine ersetzt werden. — Endlich condensirt sich auch 1 Mol. Acetessigester mit 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Ammoniak in einer, der obigen völlig entsprechenden Weise zu einem Dimethylmonocarbonensäureester; dabei treten sofort 2 H unter Bildung von Nebenproducten aus:

$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{CH}_3\cdot\text{CHO} + \text{NH}_3 = \text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$.
Während 1, 5-Diketone mit Ammoniak unter Abspaltung von 2 H_2O Dihydropyridinderivate geben, bilden sie mit Hydroxylamin unter Austritt von 3 H_2O Pyridinabkömmlinge.

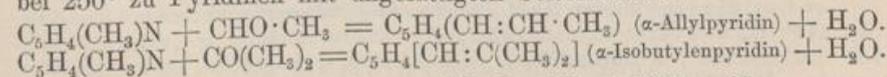
Pyridinabkömmlinge entstehen ferner aus Acetondicarbonensäureester, aus den Amidn der Citronensäure u. s. w.

3. Pyrrolkalium liefert beim Erhitzen mit Methylenjodid CH_3J_2 oder Methylchlorid CH_3Cl Pyridin; mit Chloroform CHCl_3 oder Bromoform CHBr_3 erhält man Chlor- oder Brompyridin; aus Pyrrol und Jodmethyl erhält man Salze der alkylirten Pyridinbasen. Ebenso gehen die schon für sich isolirten Homologen des Pyrrols beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Pyridin und Homologe desselben über.



4. Derivate des Pyrons $\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{O}$ (s. d.) gehen beim Erhitzen mit NH_3 in solche des Pyridins über.

5. Methylpyridin condensirt sich mit Aldehyden und Ketonen bei 250° zu Pyridinen mit ungesättigten Seitenketten:



Pyridin und Homologe (Alkylpyridine), $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{N}$.

Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (Anderson 1851). Das Pyridin findet sich zwar weder in freiem Zustande, noch in Form von Salzen in der Natur vor; es besitzt aber trotzdem, gleich dem Benzol, als Muttersubstanz und daher auch häufiges Zersetzungsproduct wichtiger Verbindungen, insbesondere der Alkaloide, ein hervorragendes Interesse. Pyridin entsteht bei der trockenen Destillation vieler stickstoffhaltiger Materialien, und

ist deshalb enthalten im Knochenöl (worin es entdeckt wurde), im Steinkohlentheer (Gewinnung hieraus s. o. S. 640), im Ammoniakwasser u. s. f. Seine interessantesten synthetischen Bildungsweisen wurden oben eingehend besprochen. Von beigemengten Methylpyridinen lässt es sich durch Ueberführung derselben in Pyridincarbonsäuren befreien.

Das Pyridin bildet ein farbloses, widerlich riechendes Oel, unter -100° erstarrend, vom Sdp. 116° . $D_0 = 1.0033$. An der Luft verändert es sich nicht; mit Wasser ist es in jedem Verhältnisse mischbar; ebenso mit Alkohol und Aether. Natrium reducirt in alkoholischer Lösung zu Piperidin.

Als schwache einsäurige Base gibt Pyridin meist leicht in Wasser lösliche Salze. Chlorhydrat $C_5H_5N \cdot HCl$, hygroskopische, strahlig krystallinische Masse, mit Wasserdampf (unter Dissociation) flüchtig. Nitrat, $C_5H_5N \cdot HNO_3$, aus Alkohol lange Nadeln; unzersetzt sublimirbar. Platindoppelsalz, $(C_5H_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$, in kaltem Wasser schwer lösliche, orangegelbe triline Prismen; Smp. $240-242^{\circ}$. Zahlreiche Doppelsalze des Pyridins mit anderen Metallen sind bekannt. Mit Alkyljodiden verbindet sich Pyridin als tertiäres Amin bei gewöhnlicher Temperatur zu Pyridiniumverbindungen: $C_5H_5N(C_2H_5)_2J$, silberglänzende, mit Wasser zerfließende Tafeln.

Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Pyridins sind bekannt. α -Chlorpyridin, C_5H_4ClN , aus α -Oxypyridin und PCl_5 ; penetrant riechendes Oel, Sdp. 165° . β -Chlorpyridin, aus Pyrrolkalium und CCl_3H (S. 641); Sdp. 149° . γ -Chlorpyridin aus γ -Oxypyridin und PCl_3 bei 150° ; pyridinartiges Oel vom Sdp. 148° .

Sulfosäuren entstehen u. a. direct aus Pyridin und Schwefelsäure: β -Pyridinsulfosäure, $C_5H_4(SO_3H)N$ glänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Amidopyridine wurden aus Carbonsäureamiden mit Brom und Kalilauge dargestellt. α -Amidopyridin, $C_5H_4(NH_2)N$, aus Picolinsäureamid; Smp. 56° ; Sdp. 204° . β -Amidopyridin, aus Nicotinsäureamid; Smp. 64° ; Sdp. 250° . (B. 26, 2187; 27, R. 411; 28, R. 322.)

Picoline (Methylpyridine), $C_5H_4(CH_3)N$. Die drei isomeren in Wasser löslichen Picoline finden sich sowohl im Steinkohlentheer, wie im Knochenöl (Weidel); sie sind auch synthetisch darstellbar. Na reducirt zu Methylpiperidinen. MnO_4K gibt Pyridincarbonsäuren.

α -Picolin, auch durch Erhitzen von Pyridinmethyljodid auf 300° . Flüssigkeit vom Sdp. 133.5° ; $D_0 = 0.9652$. Permanganat oxydirt zu Picolinsäure. β -Picolin, synthetisch durch Destillation von Acroleinammoniak; aus Tribromhydrin und alkoholischem Ammoniak bei 250° . Sdp. 143° (corr.); $D_0 = 0.9771$. Geht bei der Oxydation in Nicotinsäure über. γ -Picolin, künstlich durch Reduction der Citrazinsäure (S. 325) mit JH u. P. bei 300° ; Sdp. 144° ; $D_0 = 0.971$. Gibt bei der Oxydation Isonicotinsäure.

Lutidine (Dimethylpyridine), $C_5H_3(CH_3)_2N$. Von den 6 möglichen Isomeren wurden 3 im Theeröl und Knochenöl aufgefunden.

$\alpha\alpha$ -Lutidin, in Wasser leicht lösliche, pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit; Sdp. 142° ; $D_0 = 0.9424$: Oxydation gibt $\alpha\alpha$ -Pyridindicarbonsäure. $\alpha\gamma$ -Lutidin, Flüssigkeit vom Sdp. 156° ; in kaltem Wasser leichter löslich, als in heissem; bei der Oxydation entsteht $\alpha\gamma$ -Pyridindicarbonsäure. $\alpha\beta$ -Lutidin, wurde mit Hilfe seines Oxydationsproducts, der Isocinchomeronsäure, im Theeröl nachgewiesen. $\beta\beta$ -Lutidin, aus $\beta\beta$ -Dimethylpicolinsäure, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. $169-170^{\circ}$. $D_0 = 0.9614$.

Die 3 isomeren Aethylpyridine $C_5H_4(C_2H_5)N$ sind bekannt. α -Aethylpyridin, auch aus Tropin; pyridinähnliche Flüssigkeit vom Sdp. 148.5° ; $D_0 = 0.95$. β -Aethylpyridin, farbloses bei 166° siedendes Oel mit dem eigenartigen Geruch der β -alkylierten Pyridine; $D_0 = 0.959$. γ -Aethylpyridin, Sdp. 164° ; $D_0 = 0.952$.

Collidine (Trimethylpyridine), $C_5H_2(CH_3)_3N$, und Isomere.

Bekannt sind u. a.: $\alpha\gamma\alpha$ - oder symm. Collidin, wurde synthetisch (S. 641) aus der Collidindicarbonsäure dargestellt und auch aus dem Theeröl abgeschieden. Sdp. 172° ; $D_0 = 0.9312$. — α -Methyl- α -Aethylpyridin, $C_5H_8(CH_3)(C_2H_5)N$, aus α -Picolin und Jodäthyl; Sdp. ca. 160° . — α -Methyl- β' -Aethylpyridin, Aldehydin; im Fuselöl; synthetisch durch Erhitzen von alkoholischem Aldehydammoniak auf 120° u. s. f.; aromatisch riechendes Oel vom Sdp. 176° ; $D_0 = 0.939$; die Oxydation des Aldehydins führt zu Isocinchomeronsäure. — α -Propylpyridin, sogenanntes Conyryn, $C_5H_4(C_3H_7)N$, durch trockene Destillation von Coninchlorhydrat oder von synthetischem α -Propylpiperidin mit Zinkstaub; specif. leichtes Oel vom Sdp. 167° . — α -Isopropylpyridin, durch Erhitzen von Pyridin mit Propyl- oder Isopropyljodid; Sdp. 159° .

Höhere Homologe des Pyridins sind mehr oder weniger genau studirt: Parvoline $C_9H_{13}N$, Coridine $C_{10}H_{15}N$, Rubidine $C_{11}H_{17}N$, Viridine $C_{12}H_{19}N$.

Pyridinbasen mit wasserstoffärmeren Seitenketten.

α -Vinylpyridin, $C_5H_4(C_2H_3)N$. α -Picolin verbindet sich mit Formaldehyd zu α -Picolylalkin, $C_5H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)N$, Syrup vom Sdp. 115° (9 mm); dieses Alkin geht durch Destillation unter höherem Druck oder mit Kali in Vinylpyridin über; conyryn-ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 159° .

α -Allylpyridin, $C_5H_4(C_3H_5)N$, durch 10stündiges Erhitzen von α -Picolin mit Paraldehyd auf 250° ; conyrynähnliche Flüssigkeit, Sdp. 190° . Natrium reducirt in alkoholischer Lösung zu α -Propylpiperidin (inactivem Coniin s. d.) α -Isobutylpyridin, $C_5H_4(C_4H_7)N$, Synthese S. 641. Oel vom Sdp. 200° . α -Phenylpyridin, $C_5H_4(C_6H_5)N$, durch Oxydation etc. aus α -Naphtochinolin; specifisch schweres Oel vom Sdp. 270° . β -Phenylpyridin, aus β -Naphtochinolin, Oel vom Sdp. $269-270^{\circ}$. γ -Phenylpyridin, aus Phenylpyridintetracarbonsäure; glänzende Blättchen, Smp. 78° ; Sdp. 275° . Tetraphenylpyridin, Smp. 179° . Pentaphenylpyridin, Smp. 240° .

Dipyridyle, $C_{10}H_8N_2 = C_5H_4N \cdot C_5H_4N$, stehen zum Pyridin in demselben Verhältniss, wie Diphenyl zum Benzol. Sechs structureverschiedene Dipyridyle sind möglich; mit den Stereoisomeren zehn.

$\alpha\alpha$ -Dipyridyl, bei der trockenen Destillation von picolinsaurem Kupfer; aromatisch riechende Krystalle vom Smp. 69.5° ; Sdp. 272.5° ; in Wasser schwer lösliche schwache Base. $\alpha\beta$ -Dipyridyl, aus Metaphenylendiamin durch Phenanthrolin und $\alpha\beta$ -Dipyridyldicarbonsäure; Oel vom Sdp. 296° . $\beta\beta$ -Dipyridyl, aus $\beta\beta$ -Dipyridyldicarbonsäure; hygroskopische Krystalltafeln vom Smp. 68° , Sdp. oberhalb 296° . $\gamma\gamma$ -Dipyridyl, beim Erwärmen auf 80° von Pyridin (6 Th.) mit metallischem Natrium (1 Th.); fettglänzende Tafeln, Smp. 114° , Sdp. 304° (corr.).

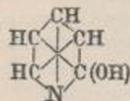
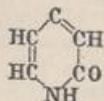
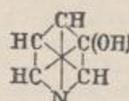
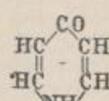
Bei der Einwirkung des metallischen Natriums auf Pyridin findet, neben Bildung des $\gamma\gamma$ -Dipyridyls, zugleich eine Polymerisation des Pyridins statt, und es entsteht Dipyridin, ein unter gew. Druck nicht ganz unzersetzt bei ca. 290° siedendes Oel.

α -Stilbazol, $C_5H_4N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, aus α -Picolin und Benzaldehyd bei 220° ; Nadeln vom Smp. 91° ; Sdp. 325° . Zahlreiche Derivate wurden dargestellt.

Oxypyridine oder Pyridone.

Die wasserlöslichen Hydroxylderivate des Pyridins, die Oxypyridine oder Pyridone, zeigen ein phenolähnliches Verhalten, das indessen durch den basischen Charakter der Muttersubstanz beeinflusst wird; ähnlich den Phenolen geben sie gelbe bis rothe Farbreactionen mit Eisenchlorid. Man gewinnt sie namentlich aus den Oxypyridincarbonsäuren (s. d.) durch Abspaltung von Kohlendioxyd. Die Monooxypyridine sind noch schwache Basen, während die Trioxypyridine bereits saure Eigenschaften

haben. Ihr Verhalten ist überdies oft dasjenige pseudomerer Substanzen, indem einige bald als wahre Hydroxylverbindungen, bald als Ketohydroxyridine erscheinen: demgemäss leiten sich z. B. vom α -Oxyppyridin (das für sich nur in einer einzigen Form auftritt) zwei Reihen von Alkylderivaten ab.

 α -Oxyppyridin oder α -Pyridon β -Oxyppyridin γ -Oxyppyridin oder γ -Pyridon

α -Oxyppyridin oder α -Pyridon. Zur Darstellung führt man Aepfelsäure in Cumalinsäure über, diese in ihren Methylester und letzteren durch Auflösen in Ammoniak und Kochen mit Natronlauge in Oxynicotinsäure, die leicht CO_2 abspaltet. α -Oxyppyridin wird aus Benzol durch Ligroin in weissen Nadelchen abgeschieden; Smp. 107° ; Sdp. $280-281^\circ$. In den meisten Solventien leicht löslich. Eisenchlorid färbt roth.

Je nach den Bedingungen liefert α -Oxyppyridin zwei Reihen von Alkylderivaten. α -Aethoxyppyridin (Phenoläther), aus dem Silbersalz des Oxyppyridins und Jodäthyl. Sdp. 156° . — Aethyl- α -pyridon, aus Pyridon und Jodäthyl bei 180° ; farbloses Oel vom Sdp. 248° . Die Spaltung liefert Aethylamin (also Aethyl am Stickstoff des Aethers).

β -Oxyppyridin. Zeigt keine Pseudomerie (weil hier der Uebergang der diagonalen Bindungen in Aethylenbindungen durch Wanderung des Hydroxylwasserstoffs an den Stickstoff nicht möglich ist). Entsteht u. a. durch Kalischmelze aus der β -Pyridinsulfosäure. Gelbliche Nadeln vom Smp. 124° ; lässt sich destilliren. Schwache Base.

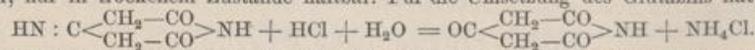
γ -Oxyppyridin oder γ -Pyridon. Aus Chelidamsäure (Oxyppyridindicarbonsäure) bei 250° . Das γ -Oxyppyridin schmilzt krystallwasserhaltig bei 67° , wasserfrei bei 148.5 . Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in anderen Mitteln schwerer als seine Isomeren; im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirbar.

Bildet, wie das α -Oxyppyridin, zwei isomere Reihen von Aethern.

γ -Methoxyppyridin, lässt sich durch Erhitzen von γ -Chlorpyridin mit Natrium-methylat in methylalkoholischer Lösung gewinnen; bei 191° siedendes Oel. Methyl- γ -pyridon, aus dem isomeren Methoxyppyridin bei 220° durch Umlagerung; aus γ -Pyridon und Jodmethyl; hygroskopische Krystallmasse. Smp. 89° . Im Vacuum flüchtig. Wird, unterschiedlich vom γ -Methoxyppyridin, durch JH nicht gespalten.

Dioxyppyridine, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{OH})_2\text{N}$. Verbinden sich als schwache Basen noch mit Säuren zu Salzen, sind jedoch in Folge der zwei Hydroxylgruppen ausgesprochene Phenole, die Metallsalze bilden; mit Eisenchlorid geben sie charakteristische Färbungen. Isomere Dioxyppyridine entstehen aus Pyridindisulfosäure durch Kalischmelze, aus Dibrompyridin und aus Dioxypicolinsäure.

Trioxyppyridine, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{OH})_3\text{N}$. Mehrere Isomere sind bekannt. Acetondicarbonsäureester geht mit Ammoniak in Oxyamidoglutaminsäureester und Glutazin $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ über, welches durch Kochen mit conc. Salzsäure während 3—4 Minuten symm. Trioxyppyridin oder Triketohexahydroxyridon liefert; gelbliches mikrokristallinisches Pulver, nur in trockenem Zustande haltbar. Für die Umsetzung des Glutazins hat man:



Ein Dioxy- α -picolin $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_2\text{N}$ oder pseudomer α -Methyldioxyppyridon, $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)\text{NH}$, sowie Oxylutidine $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{N}$ oder Dimethylpyridone (Lutidone) $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ sind dargestellt und untersucht worden.

Pyridincarbonsäuren.

Die festen und krystallinischen Carbonsäuren des Pyridins, wie Picolinsäure $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, besitzen als Verbindungen basischer Pyridinreste mit einer oder mehreren Carboxylgruppen, ebenso wie die Amido-

säuren, zweifache Functionen: sie vermögen sowohl mit Basen, wie mit Säuren Salze zu bilden. Die basischen Eigenschaften der Pyridincarbonsäuren treten jedoch mit der wachsenden Zahl der Carboxyle immer mehr zurück und sind in der Pyridinpentacarbonsäure ganz verschwunden.

Die Pyridincarbonsäuren entstehen aus allen Pyridinen mit kohlenstoffhaltigen Seitenketten durch Oxydation (mit MnO_4K); ebenso aus einigen Alkaloiden (Chinin, Cinchonin, Nicotin). Sie können daher auch oft zur Beantwortung von Constitutionsfragen (Stellung der Methylgruppen in den Picolinen, Lutidinen etc.) benutzt werden. Durch Abspaltung der Carboxylgruppen gehen sie in Pyridin oder dessen Homologe etc. über. In alkoholischer Lösung werden sie durch Natrium zu Piperidincarbonsäuren reducirt. Reduction vermittelt Natriumamalgam in weingeistiger Lösung verwandelt den Atomcomplex $\cdot CH : N \cdot CH \cdot$ mitunter in $\cdot CO \cdot O \cdot CH_2$, sodass aliphatische Lactonsäuren entstehen.

Pyridinmonocarbonsäuren, $C_5H_4(CO_2H)N$. 3 Isomere (α -, β -, γ -).

Picolinsäure, α - $C_5H_4(CO_2H)N$, aus α -Picolin und α -Derivaten des Pyridins. Weisse Nadeln; Smp. 136° ; sublimirbar; in Wasser und Alkohol leicht löslich. Eisenvitriol färbt die Lösung rothgelb. Methylester Smp. 14° , Sdp. 232° (uncorr.).

Nicotinsäure, β - $C_5H_4(CO_2H)N$, zuerst durch Oxydation des Nicotins; ebenso aus allen in β -Stellung substituirten Pyridinbasen; aus mehreren Dicarbonsäuren des Pyridins durch Abspaltung von Kohlendioxyd (besonders leicht aus Chinolinsäure). In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Smp. 229° . Methylester Smp. 38° , Sdp. 204° (uncorr.).

Isonicotinsäure, γ - $C_5H_4(CO_2H)N$, aus γ -Picolin und γ -Derivaten des Pyridins; aus einigen Dicarbonsäuren des Pyridins. Krystallisirt aus Wasser in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Sublimirt. Smp. 305° .

Pyridindicarbonsäuren, $C_5H_3(CO_2H)_2N$. 6 möglich und bekannt. Sie entstehen bei der Oxydation von Methylpyridinmonocarbonsäuren, sowie allen Pyridinbasen mit zwei Seitenketten. In Wasser schwer löslich.

Chinolinsäure ($\alpha\beta$ oder 1, 2). Ihre bemerkenswertheste Bildung durch Oxydation des Chinolins ist ganz analog derjenigen von Phtalsäure aus Naphtalin. In kaltem Wasser und Alkohol schwer lösliche glänzende Prismen; Smp. 190° unter Bildung der einbasischen Nicotinsäure. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung rothgelb. Das Anhydrid, $C_5H_3N(CO)_2O$, Smp. 134.5° , verhält sich dem Phtalsäureanhydrid ganz ähnlich.

Lutidinsäure ($\alpha\gamma$ oder 1, 3), aus den $\alpha\gamma$ -Derivaten des Pyridins; Krystallpulver, das bei 235° unter Bildung von Isonicotinsäure schmilzt.

Isocinchomeronsäure ($\alpha\beta'$ oder 1, 4), durch Oxydation von Aldehycollidin; beim Erhitzen des sauren Kalisalzes der $\alpha\alpha'\beta'$ Pyridintricarbonsäure etc. Mikrokrystallinisches Pulver; Smp. 236° . Höheres Erhitzen führt in Nicotinsäure über.

Dipicolinsäure ($\alpha\alpha'$ oder 1, 5), aus $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin etc. Smp. 226° . Beim Erhitzen mit Eisessig auf 160° entsteht namentlich Picolinsäure.

Dinicotinsäure ($\beta\beta'$ oder 2, 4), aus $\beta\beta'$ -Lutidin; aus symm. Pyridintetracarbonsäure etc. Smp. 318° . Sublimirbar, theilweise Nicotinsäure bildend.

Cinchomeronsäure ($\beta\gamma$ oder 2, 3), bei der Oxydation von Chinin, Cinchonin, oder Cinchonidin mit Salpetersäure; aus Isochinolin mit MnO_4K . Krystallisirt aus Wasser in körnigen Krystallen, aus salzsäurehaltigem Alkohol in Prismen. Smp. 266° unter Zerfall in Isonicotinsäure neben wenig Nicotinsäure. Anhydrid, $C_5H_3N(CO)_2O$, Smp. 78° .

Pyridintricarbonsäuren, $C_5H_2(CO_2H)_3N$. Alle 6 bekannt.

$\alpha\beta\gamma$ -Pyridintricarbonsäure, durch Oxydation vermittelt Permanganat aus γ -Methylchinolin, aus Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin, aus Papaverin, etc. In 84 Th. Wasser von 15° lösliche Tafeln (mit $1\frac{1}{2}H_2O$), schmilzt nach Abgabe (bei 120°) des Wassers bei ca. 250° unter CO_2 -austritt. Eisenvitriol färbt die concentrirte Lösung roth. Erhitzen mit Eisessig auf 180° führt in Cinchomeronsäure über.

$\alpha\beta\beta'$ -Pyridintricarbonsäure, aus β -Aethylchinolin, α -Methylidnicotinsäure etc. Krystallisiert aus Wasser in ziemlich schwer löslichen, kugeligen Krystallaggregaten (mit $2\text{H}_2\text{O}$); geht schon bei 150° langsam in Dinicotinsäure über; schmilzt daher wie diese.

$\alpha\beta\alpha'$ -Pyridintricarbonsäure, aus α -Chinolincarbonsäure (Chinaldinsäure). Aus der verdunsteten wässrigen Lösung auf Alkoholzusatz mit $2\text{H}_2\text{O}$; geht schon oberhalb 130° unter Aufschäumen in Isocinchomeronsäure über.

$\alpha\gamma\alpha'$ - oder symmetrische Pyridintricarbonsäure, aus symm. Collidin sowie aus Uvitoninsäure. Aus Wasser in concentrisch gruppirten Nadeln mit $2\text{H}_2\text{O}$; in heissem Wasser leicht löslich. Schmilzt nach Abgabe des Wassers bei 227° unter Zersetzung.

$\beta\gamma\beta'$ -Pyridintricarbonsäure, beim Erhitzen des Dikaliumsalzes der Pyridin-pentacarbonsäure auf 220° — bis die Gewichtsabnahme den Austritt von 2CO_2 anzeigt. Aus Wasser farblose Blättchen mit $3\text{H}_2\text{O}$; Smp. 261° unter Zersetzung.

$\beta\gamma\alpha'$ -Pyridintricarbonsäure (Berberonsäure), aus Berberin mit Salpetersäure. In kaltem Wasser schwer lösliche trikline Prismen mit $2\text{H}_2\text{O}$; wasserfrei, Smp. 243° unter Zersetzung. Beim Erhitzen mit Eisessig entsteht schon bei 140° Cinchomeronsäure.

Pyridintetracarbonsäuren, $\text{C}_5\text{H}(\text{CO}_2\text{H})_4\text{N}$. Alle drei bekannt.

$\alpha\beta\gamma\alpha'$ -Pyridintetracarbonsäure, aus Collidinmonocarbonsäure oder aus Flavenol mit Permanganat. Feine durchsichtige Prismen mit $2\text{H}_2\text{O}$; längere Zeit bei 115° getrocknet wasserfrei und vom Smp. 227° . — $\alpha'\beta'\gamma\beta$ -Pyridintetracarbonsäure, aus $\gamma\alpha'$ -Dimethylidnicotinsäure. Krystallkrusten oder büschelförmig gruppirte Prismen; verliert bei 115° $2\text{H}_2\text{O}$ und geht bei 160° in $\beta\gamma\beta'$ -Tricarbonsäure über. Symm. od. $\alpha\beta\beta'\alpha'$ -Pyridintetracarbonsäure, aus $\alpha\alpha'$ -Dimethylidnicotinsäure. Kleine glänzende Nadeln mit $2\text{H}_2\text{O}$. Geht bei 160° in Dinicotinsäure über.

Pyridinpentacarbonsäure, $\text{C}_5(\text{CO}_2\text{H})_5\text{N}$. Aus Collidindicarbonsäure. In Wasser leicht lösliche mikroskopische Nadelchen; zersetzt sich wasserfrei gegen 220° . Sehr starke Säure, die indessen keine basischen Eigenschaften mehr besitzt.

Methylpyridinmonocarbonsäuren, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})\text{N}$. 10 möglich.

α -Methylnicotinsäure, aus α -Methyl- β' -Aethylpyridin; in Wasser und Alkohol leicht lösliche grosse Prismen; Smp. 205° . — β' -Methylnicotinsäure, durch Erhitzen von β' -Methyl- $\beta\alpha$ -pyridindicarbonsäure mit Eisessig auf 225° ; in Wasser leicht lösliche Krystallmasse, Smp. ca. 215° . — γ -Methylnicotinsäure aus γ -Methylchinolinsäure (wie die vorige); Nadeln vom Smp. 211° . — α -Methylisonicotinsäure, aus Uvitoninsäure (s. u.) bei 275° ; sublimiert ungeschmolzen.

Methylpyridindicarbonsäuren, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2\text{N}$. 16 möglich.

γ -Methylchinolinsäure, aus Lepidin (γ -Methylchinolin) mit Permanganat; schmilzt und zersetzt sich bei ca. 186° . Bei 10° in 118 Th. Wasser löslich.

β' -Methylchinolinsäure, seidenglänzendes Krystallpulver vom Smp. 223° .

α' -Methylutidinsäure oder Uvitoninsäure, entsteht durch Condensation aus Brenztraubensäure mit alkoholischem Ammoniak; bei der Oxydation von symm. Trimethylpyridin etc. Mikrokrystallinisches Pulver, das bei 282° schmilzt und sich zersetzt. Destillation mit Natronkalk liefert α -Methylpyridin; Permanganat oxydirt weiter zur symmetrischen Pyridintricarbonsäure.

α -Methylidnicotinsäure, in Wasser schwerlösliche Nadeln. Smp. ca. 245° .

Methylpyridintricarbonsäuren, $\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_3\text{N}$. α Methyl- $\beta\beta'\alpha'$ -pyridintricarbonsäure, aus $\alpha\alpha'$ -Dimethylidnicotinsäure; mit H_2O krystallisierend; schmilzt wasserfrei bei 226° . γ -Methyl- $\beta\beta'\alpha'$ -pyridintricarbonsäure, aus $\gamma\alpha'$ -Dimethylidnicotinsäure; mit 1 oder $2\text{H}_2\text{O}$ krystallisierend; zersetzt sich oberhalb 200° . γ -Methyl- $\alpha\beta'\alpha'$ -tricarbonsäure, aus $\alpha\gamma\alpha'$ -Trimethylnicotinsäure; feine Nadeln mit $2\text{H}_2\text{O}$; schmilzt gegen 238° unter Zersetzung.

γ -Methylpyridintetracarbonsäure, $\text{C}_5(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_4\text{N}$, aus Collidindicarbonsäure; kleine glänzende Prismen mit $2\text{H}_2\text{O}$; wasserfrei, Smp. 199° .

Dimethylpyridinmonocarbonsäuren, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H})\text{N}$. Von den 16 theoretisch möglichen Isomeren kennt man 5.

Hierunter sind 2 dimethylirte Picolinsäuren und 2 dimethylirte Nicotinsäuren, sämtlich in Wasser leicht löslich. $\alpha\gamma$ -Dimethylpicolinsäure, Nadeln, Smp. 153°. $\beta\beta'$ -Dimethylpicolinsäure, Smp. 151°. $\alpha\alpha'$ -Dimethylnicotinsäure, Smp. 160°. $\alpha\gamma$ -Dimethylnicotinsäure, Prismen vom Smp. 166°.

Lutidindicarbonsäure, $C_5H(CH_3)_2(CO_2H)_2N$, durch Oxydation der folgenden mit Permanganat. In kaltem Wasser schwer lösliche, glänzende Prismen mit $1\frac{1}{2}H_2O$ wasserfrei Smp. 245°. — $\alpha\alpha'$ -Dimethylidinicotinsäure, Nadelchen mit $\frac{1}{2}H_2O$, wasserfrei, Smp. 316°. $\gamma\alpha'$ -Dimethylidinicotinsäure, Nadeln mit $2H_2O$ wasserfrei, Smp. 258°.

$\alpha\gamma$ -Dimethylpyridintricarbonsäure, $C_5(CH_3)_2(CO_2H)_3N$, aus Collidindicarbonsäure; in kaltem Wasser schwer löslich; wasserfrei, Smp. 212°.

$\alpha\gamma\alpha'$ -Trimethylnicotinsäure, $C_5H(CH_3)_3(CO_2H)N$. Diese Monocarbonsäure des symmetrischen Collidins entsteht aus synthetischem Dihydrocollidindicarbonester, indem man eine Carboxylgruppe durch Erwärmen mit wenig Salzsäure auf dem Wasserbad abspaltet, den resultirenden Monocarbonsäureester zur Entziehung von 2H mit salpetriger Säure behandelt und verseift. Die Trimethylnicotinsäure bildet sehr leicht lösliche würfelförmige Krystalle mit $2H_2O$, schmilzt wasserhaltig gegen 110°, wasserfrei bei 155°.

$\alpha\gamma\alpha'$ -Trimethylidinicotinsäure, oder synthetische Collidindicarbonsäure, $C_5(CH_3)_3(CO_2H)_2N$. Durch Verseifen ihres synthetisch (s. S. 641) dargestellten Diäthylesters, Sdp. 310°. Die freie Säure bildet feine, in heissem Wasser reichlich lösliche Nadelchen und zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur. Destillation mit Kalk liefert symm. Collidin. Weitere Pyridincarbonsäuren, auch mit aromatischen Seitenketten, sind bekannt.

Oxypyridincarbonsäuren.

Oxypyridinmonocarbonsäuren, $C_5H_5(OH)(CO_2H)N$. Mehrere Oxypicolinsäuren sind bekannt; die γ -Oxysäure wird u. a. durch ein geeignetes Reductionsverfahren aus Komenaminsäure erhalten, und bildet in heissem Wasser leicht lösliche rechteckige Blättchen vom Smp. 250°. α' -Oxynicotinsäure entsteht u. a. durch Einwirkung von Ammoniak auf Cumalinsäure oder deren Ester; farblose Nadeln vom Smp. 303°.

Dioxypyridinmonocarbonsäuren, $C_5H_4(OH)_2(CO_2H)N$. Von Interesse sind: die Dioxypicolinsäure oder Komenaminsäure, u. a. durch Kochen von Komenensäure mit überschüssigem Ammoniak; krystallisiert aus Wasser in farblosen glänzenden Tafeln mit $2H_2O$. $\alpha\alpha'$ -Dioxyisonicotinsäure oder Citrazinsäure, Bildung etc. s. S. 325.

Trioxypyridinmonocarbonsäure, $C_5H(OH)_3(CO_2H)N$. Die $\alpha\gamma\beta'$ -Trioxysäure entsteht aus Komenaminsäure mit MnO_4K ; in kaltem Wasser schwer lösliche farblose Nadeln mit H_2O ; einbasische Säure, die bei 150° $\alpha\gamma\beta'$ -Trioxypyridin gibt.

Oxypyridindicarbonsäuren, $C_5H_4(OH)(CO_2H)_2N$. α -Oxychinolinsäure, aus Chinolinsäure durch Kalischmelze; kleine derbe Krystalle, die sich gegen 254° zersetzen. γ -Oxydipicolinsäure (Ammonchelidonsäure), aus Chelidonsäure und Ammoniak; auch in heissem Wasser nur schwer lösliche rhombische Prismen mit H_2O ; gibt bei ca. 230° γ -Oxypyridin.

Man kennt ferner mehrere Pyridylmilchsäuren, worunter α -Pyridyl- β -milchsäure, $C_5H_4N \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus Pyridylacrylsäure, weisse, in Wasser äusserst leicht lösliche Nadelchen; der Benzoëster, $C_5H_4N \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, bildet Prismen vom Smp. 135.5°.

Hydroderivate des Pyridins. Alkaloide.

Die Wasserstoffadditionsproducte des Pyridins unterscheiden sich vom letzteren durch einen Mehrgehalt von 2, 4 oder 6 Wasserstoffatomen. Namentlich die Hexahydroverbindungen sind aus den Pyridinen leicht durch Reduction vermittelt Natrium in alkoholischer Lösung darstellbar (Ladenburg). Durch successive Ein-

wirkung von Halogen und Alkali kann man den Hexahydroderivaten 2H entziehen und so die Tetrahydroverbindungen gewinnen; dieselben entstehen auch durch Wasserabspaltung aus Oxypiperidinen. Auf verschiedenen Wegen ist man zu Dihydrokörpern gelangt. Mehrere Hexa- und Tetrahydropyridine wurden synthetisch durch Ringschliessung aus aliphatischen Amidverbindungen gewonnen. Umgekehrt werden sie durch Wasserstoffsperoxyd unter Ringöffnung in Amidoaldehyde (S. 317) übergeführt. Von Interesse sind diese Hydroderivate des Pyridins (ebenso des Chinolins und Isochinolins s. u.) durch ihre nahen Beziehungen zu den Alkaloïden, unter welcher Benennung man früher, als noch keine der betreffenden Substanzen ins System eingeordnet werden konnte, die in den Pflanzen befindlichen stickstoffhaltigen und basischen Substanzen zusammenfasste.

Hexahydropyridine.

Hexahydropyridin, Piperidin, $C_5H_{11}N = \overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH}$. Findet sich an Piperinsäure (S. 569) gebunden, als Piperin (s. u.) dem Alkaloïd des Pfeffers. Synthetisch durch trockene Destillation von salzsaurem Pentamethyldiamin (S. 311). Ebenfalls durch Ringschliessung aus ε -Bromamylamin vermittelt Kalilauge. Zur Darstellung reducirt man am besten Pyridin in alkoholischer Lösung mit 4 Th. Na. Das Piperidin bildet eine farblose, mit Wasser und Alkohol mischbare, ammoniakalisch und pfefferartig riechende Flüssigkeit; erstarrt bei -17° ; Sdp. 106° . Seine wässrige Lösung fällt, wie Ammoniak, die Metallsalze, löst jedoch u. a. Kupferoxydhydrat nicht wieder auf. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 300° oder mit Nitrobenzol auf 260° geht Piperidin unter Austritt von 6 H wieder in Pyridin über. Jodwasserstoff spaltet bei 300° in Pentan und NH_3 .

Als secundäres Amin ist das Piperidin eine starke Base. Chlorhydrat, $C_5H_{11}N \cdot HCl$, leicht lösliche luftbeständige rhombische Nadeln. Das Nitrat ist sehr löslich, das Sulfat, $2C_5H_{11}N \cdot H_2SO_4$, zerfliesslich.

Nitrosopiperidin, $C_5H_{10}N \cdot NO$, wird durch Erwärmen einer verdünnten salzsauren Lösung von Piperidin mit Kaliumnitrit dargestellt. Specificisch schwere, in Wasser wenig lösliche, gelbliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Sdp. 218° .

n-Methylpiperidin, $C_6H_{10}N \cdot CH_3$. Aus Piperidin und Methyljodid unter sehr lebhafter Reaction; flüssige tertiäre Base vom Sdp. 107° . Methylpiperidin gibt mit Methyljodid das schön krystallisirende Ammoniumjodid $C_6H_{10}N(CH_3)_2J$; das aus diesem mit Silberoxyd erhaltliche Oxydhydrat, $C_6H_{10}N(CH_3)_2OH$, geht bei der Destillation unter Oeffnung des Rings in eine aliphatische Substanz, sog. Dimethylpiperidin, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, über, eine bei 118° siedende tertiäre Base. Das stark alkalisch reagirende ölförmige Dibromid derselben, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, geht beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung unter erneuter Ringschliessung in das gut krystallisirende monobromirte Ammoniumbromid, $C_6H_9Br \cdot N(CH_3)_2Br$, über. Andererseits lässt sich das Dimethylpiperidin abbauen, wenn man es mit Methyljodid vereinigt zu $C_6H_9N(CH_3)_3J$, dessen mit Silberoxyd darstellbares Oxydhydrat durch Destillation in Trimethylamin, Wasser und Piperylen $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ (S. 87) zerfällt.

n-Aethylpiperidin, $C_8H_{16}N \cdot C_2H_5$, flüssig, Sdp. 128° . **n-Phenylpiperidin, $C_8H_{10}N \cdot C_6H_5$,** Sdp. 248° . **Acetylpipepidin, $C_8H_{16}N \cdot C_2H_3O$,** Sdp. 225° . **Oxalpipepidin, $C_8O_2(NC_4H_{10})_2$,** Smp. 90° ; siedet oberhalb 360° .

Benzoylpiperidin, $C_8H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Piperidin und Benzoylchlorid vermittelt Natronlauge; trikline Prismen vom Smp. 48° . Gibt mit MnO_4K unter Ring-

öffnung Prismen von Benzoyl- δ -amidovaleriansäure, Smp. 94°. Durch Oxydation erhält man aus letzterer δ -Amidovaleriansäure (S. 345).

α -Oxypiperidin oder α -Piperidon, $\overline{\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}}$, ist das Anhydrid der δ -Amidovaleriansäure, aus der es beim Erhitzen entsteht. Smp. 40°. Sdp. 255°. Giftige Base, dem Strychnin und Brucin in seiner Wirkung ähnlich.

Piperin (aus dem das Piperidin durch Verseifung isolirt wurde), $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3 = \text{C}_6\text{H}_9(\text{O}_2\cdot\text{CH}_2)\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NC}_5\text{H}_{10}$. Das Piperin ist das Alkaloid des Pfeffers und kommt in verschiedenen Arten desselben vor. Es zerfällt mit alkoholischem Kali in Piperinsäure und Piperidin, aus denen es sich umgekehrt (mit Hilfe des Chlorids) wieder darstellen lässt. Es krystallisirt in wasserfreien, monoklinen Prismen vom Smp. 129°. In Wasser kaum, in siedendem Alkohol leicht löslich.

Homologe des Piperidins sind durch Reduction (s. o.) der Pyridinbasen mit Natrium in alkoholischer Lösung darstellbar.

Hexahydro-picoline (Pipicoline), $\text{C}_5\text{H}_9(\text{CH}_3)\text{NH}$. α -Methylpiperidin, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, von durchdringendem Piperidingeruch; Sdp. 120°. Das α -Methylpiperidin, mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, lässt sich mit Hilfe des rechtsweinsäuren Salzes in die beiden optisch activen Isomeren spalten. Sein Benzoylderivat, Smp. 45°, geht mit MnO_4K unter Ringöffnung in Benzoyl- δ -amido-capronsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Smp. 148°, über. Das Anhydrid der δ -Amidocapronsäure ist das α' -Oxy- α -Methylpiperidin, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ONH}$, Smp. 84°. β -Methylpiperidin, an der Luft rauchendes Oel; Sdp. 125°. Enthält asymmetrischen Kohlenstoff und lässt sich daher mit Hilfe seines Bitartrats in 2 active Componenten zerlegen (B. 27, 75). γ -Methylpiperidin, Sdp. ca. 129°.

Hexahydro-lutidine, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NH}$. Von den isomeren Dimethylpiperidinen $\text{C}_5\text{H}_8(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ wurden durch Reduction der entsprechenden Pyridinbasen erhalten das $\alpha\alpha'$ -, mit Wasser mischbare, unangenehm piperidinartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. ca. 130°; $\alpha\gamma$ -, Sdp. ca. 140°. Die drei isomeren Aethylpiperidine, $\text{C}_5\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}$, sind bekannt; α -, Sdp. 142—145°; β -, Sdp. 155—160°; γ -, Sdp. 158°.

Hexahydro-collidine, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NH}$. Eine Reihe isomerer Basen ist bekannt, worunter symm. Trimethylpiperidin, $\text{C}_5\text{H}_7(\text{CH}_3)_3\text{NH}$, aus dem symm. Collidin; Sdp. 146°. Methyläthylpiperidine (Copellidine), $\text{C}_5\text{H}_8(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}$ (vgl. B. 28, 2270).

α -Normalpropylpiperidin, $\overline{\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{NH}}$. Aus α -Allylpyridin (S. 643) durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung. Ebenso auch aus α -Methylpyridylketon (B. 27, 1775). Das α -Propylpiperidin siedet bei 166—167°. $D_0 = 0.8626$. Von dem giftigen Alkaloid des Schierlings, dem rechtsdrehenden Coniin, unterscheidet sich das synthetische α -Normalpropylpiperidin wesentlich nur durch seine Inactivität. Die künstliche Base, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, lässt sich jedoch mit Hilfe ihrer weinsäuren Lösung in die beiden optisch activen, entgegengesetzt drehenden Isomeren zerlegen. Bringt man nämlich in die syrupdicke Lösung ein Krystallfragment vom Tartrat des natürlichen Coniins, dann krystallisirt nur das Salz der rechtsdrehenden Base aus; diese erweist sich als identisch mit dem Coniin. Diese erste Synthese eines optisch activen Alkaloids wurde von Ladenburg 1886 ausgeführt.

Coniin (Rechtsconiin, rechtsdrehendes α -Propylpiperidin) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ findet sich neben n-Methylconiin, γ -Conicein $\overline{\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{NH}}$ (Sdp. 171°, vgl. B. 28, 302), Conhydrin, Pseudoconhydrin, Isoconiin (B. 29, 2706) im Schierling (*Conium maculatum*); zur Gewinnung destillirt

man die Früchte, nach dem Zusatz von Sodalösung, mit gespanntem Wasserdampf. Farbloses, alkalisch reagirendes Oel, von penetrantem Geruch und brennendem Geschmack. Sdp. 167–168°. $D_0 = 0.886$. $(\alpha)_D = +18.3^\circ$. Sehr heftiges Gift. Sein Chlorhydrat schmilzt bei 218°; dasjenige der synthetischen inactiven Base bei 203°.

Wie das Piperidin ist auch das Coniin ein secundäres Amin und als solches eine starke einsäurige Base. Sein Nitrosamin (Azoonhydrin) $C_8H_{16}N \cdot NO$, ein gelbliches Oel, gibt beim Erwärmen mit P_2O_5 Conylen C_8H_{14} , Sdp. 126° (S. 87); derselbe Kohlenwasserstoff entsteht aus n-Methylconiin, Sdp. 175°, mit Methyljodid etc., wie das Piperylen aus n-Methylpiperidin. Durch Oxydation des Benzolconiins erhält man unter Ringöffnung Amidovaleriansäure. H_2O_2 spaltet in δ -Propyl δ -Amidovaleraldehyd. Jodwasserstoff verwandelt das Coniin in Octylamin, und spaltet sodann in Octan und NH_3 . Destillation über Zinkstaub gibt α -Propylpyridin, oxydirbar zu Picolinsäure.

Conydrin (Oxyconiin), $C_8H_9(OH)C_5H_7NH$, neben Coniin im Schierling; scheidet sich bei starker Abkühlung einer ätherischen Lösung des rohen Coniins aus. Glänzende Blättchen, in Alkohol leicht, auch in Wasser und Aether löslich, Smp. 120°. Sdp. 226°. JH reducirt zu Coniin. Vgl. B. 27, 1779.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$. Das Nicotin, die flüssige und flüchtige Base des Tabaks, wurde zuerst rein dargestellt von Posselt und Reimann 1828. Man setzt die Base aus dem eingedampften Extract des Tabaks durch Kalilauge in Freiheit. Farbloses, leicht bewegliches Liquidum von stechendem, tabaksähnlichem Geruch und brennendem Geschmack. Sehr heftiges Gift. Sdp. 247° (im Wasserstoffstrom); auch mit Wasserdampf flüchtig. $D_{15} = 1.011$. Stark linksdrehend: $(\alpha)_D = -161.5$. An der Luft zieht das Nicotin rasch Wasser an, mit welchem es sich, wie auch mit Alkohol und Aether, in jedem Verhältnisse mischt. Aus seiner wässrigen Lösung kann man es mit Aether extrahiren oder durch festes Kalihydrat abscheiden.

Das Nicotin ist eine starke zweisäurige, bitertiäre Base. Durch Oxydation mit Chrommischung oder Permanganat erhält man Nicotinsäure. Neuerdings veröffentlichte Thatsachen werden dahin gedeutet, dass das Nicotin nicht, wie man bisher annahm, ein Hexahydrodipyridyl, $C_8H_4N \cdot C_5H_{10}N$, ist; vielmehr erscheine dasselbe als ein Condensationsproduct von Pyridin mit Methylpyrrolidin, etwa von einer Formel wie: $CH : N \cdot CH : CH \cdot CH : C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)$. Versuch zur Synthese: B. 28, 1907.

Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$ (Stenhouse 1851). Diese flüssige und flüchtige Base des Besenginsters (*Spartium scoparium*) bildet ein farbloses, dickes, an der Luft sich langsam bräunendes Oel vom Sdp. 311°. Neuere Untersuchungen (B. 21, 825; 3103) machen es wahrscheinlich, dass das beim Destilliren mit Kalk γ -Methylpyridin liefernde Alkaloid als ein Derivat des Dipicolymethans $CH_2(CH \cdot C_5H_4N)_2$ aufzufassen ist.

Veratrin, $C_{29}H_{49}NO_9$ (Meissner 1818). Findet sich im Sabadillsamen und der weissen Niesswurzel (von *Veratrum album*), und wird aus dem ersteren dargestellt. Durchsichtige rhombische Prismen vom Smp. 206°. Gibt bei der trockenen Destillation β -Picolin und Tiglinsäure (B. 23, 2705).

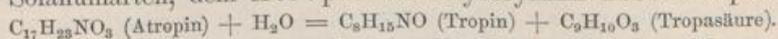
Tropingruppe.

Zwei aromatische sechsgliedrige Ringe können nach den bisherigen Erfahrungen einen Doppelring mit gemeinsamen Kohlenstoffatomen nur in Orthostellung bilden. Bei Aufhebung der aromatischen Bindungsweise durch Hydrirung werden dagegen anscheinend noch weitere Anlagerungsformen existenzfähig. Man kommt so zu sechsgliedrigen

Doppelringen von 9, resp. 8 Atomen, bei denen die Verkettung der 2 Ringe in Meta-, resp. Parastellung stattfindet. Vgl. S. 406 u. 418.

Als Doppelsysteme der letzten Art und Spaltungsproducte wichtiger Alkaloide, des Atropins und des Cocains, von Bedeutung sind Tropin und Tropidin, sowie Ecgonin und Anhydroecgonin.

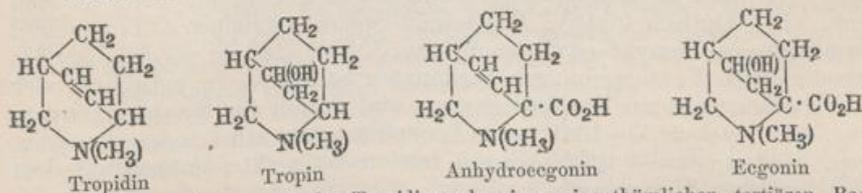
Tropin, $C_8H_{15}NO$ (Kraut). Entsteht durch hydrolytische Spaltung (Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser) aus den isomeren Alkaloiden der Solanumarten, dem Atropin und Hyoscyamin neben Tropasäure:



Das Tropin erstarrt zu einer nadlig krystallinischen Masse; aus Aether krystallisirt es über SO_4H_2 in Tafeln. Smp. 62° ; Sdp. 229° . Chromsäure oxydirt das Tropin, als secundären Alkohol, zum Keton Tropinon, $C_8H_{13}NO$; Smp. 42° ; Sdp. 225° ; starke Base (B. 29, 393.). Ueber das isomere ψ -Tropin s. B. 29, 936.

Tropidin, $C_8H_{13}N$ (Ladenburg). Aus Tropin durch Erhitzen mit Salzsäure und Eisessig auf 180° . In kaltem Wasser leicht, in heissem schwer lösliches Oel von betäubendem Geruch. Sdp. 163° . $D_0 = 0.9665$. Bromwasserstoff regenerirt in niedriger Temperatur das Tropin. Das Anhydroecgonin (s. u.) ist eine Carbonsäure des Tropidins.

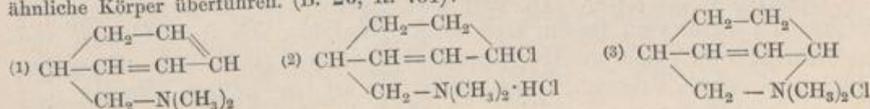
Ueber deren Constitution vgl. B. 24, 3112; 26, 324.



Die Constitutionsformel des Tropidins als einer eigenthümlichen tertiären Base stützt sich auf dessen einseitige Ringöffnung zu dem wieder schliessbaren sog. α -Methyltropidin $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_7$; ferner auf die Ueberführung des entmethylirten Tropidins in α -Aethyltropidin; auf die Oxydation des Tropins durch Chromsäure zur zweibasischen Tropinsäure, $CO_2H \cdot C_8H_{11}N \cdot CO_2H$; auf den Zerfall des α -Methyltropidinmethylammoniumoxydhydrats in Trimethylamin, Wasser und Tropiliden, C_7H_8 , einem Methylendihydrobenzol, $H_2C : \overset{\cdot}{C} \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C} H : CH : CH : CH$. Das Dibromid dieses letzteren geht bei 100° unter Abspaltung von BrH in Benzylbromid $BrH_2C \cdot C_6H_5$ über.

Die vorstehenden neuesten Formeln weichen nur wenig ab von anderen, einfacheren, die bereits früher von Ladenburg vorgeschlagen wurden und viele genetische Beziehungen in dieser Körpergruppe gleichfalls sehr befriedigend erklären. Man hätte: Tropin $\alpha\text{-}C_8H_7(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)N \cdot CH_3$; Tropidin $\alpha\text{-}C_8H_7(CH : CH_2)N \cdot CH_3$; sowie Anhydroecgonin $\alpha\text{-}C_8H_7(CH : CH \cdot CO_2H)N \cdot CH_3$; Ecgonin $\alpha\text{-}C_8H_7(CHOH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)N \cdot CH_3$. Vgl. B. 29, 421.

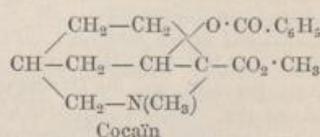
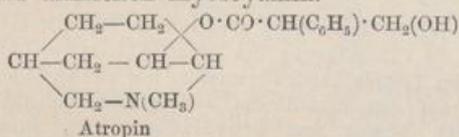
Die Synthese des Tropidins und Tropins lässt sich ausführen, indem man in Wasser vertheiltes Dihydrobenzylmethylamin (1) mit Salzsäure sättigt (2) und das Product durch Erhitzen unter Salzsäureabspaltung und Schliessung des Doppelrings in Tropidinchloromethylat (3) überführt. Letzteres zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Chloromethyl und Tropidin, aus welchem man schliesslich durch Kochen mit Aetzalkalien Tropin erhält. Dieses künstliche Tropin lässt sich dann weiter in Atropin und ähnliche Körper überführen. (B. 26, R. 731):



Als **Solanumbasen** bezeichnet man isomere Alkaloïde der Solanumarten: die durch ihre pupillenerweiternde Wirkung als „Mydriatica“ wichtigen Alkaloïde Atropin, sowie Hyoscyamin und Hyoscin. Neuere Untersuchungen (B. 21, 1717) haben dargethan, dass sich das optisch inactive Atropin nicht schon als solches in den Pflanzen vorfindet, dass in diesen vielmehr das linksdrehende Hyoscyamin enthalten ist; letzteres geht indessen sowohl beim anhaltenden Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt, wie auch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluss von wässriger oder alkoholischer Natronlauge partiell in das inactive Atropin über. Zur Erklärung dieser Beziehungen nimmt man an, dass Atropin und Hyoscyamin stereoisomer seien und sich ersteres zum letzteren verhalte, wie Traubensäure zur Linksweinsäure (B. 21, 3070). Es erklärt sich so auch, warum man bei Verarbeitung von Belladonna und Datura stets ein Basengemenge erhielt.

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$ (Geiger und Hesse). Zuerst aus dem Samen des Bilsenkrauts (*Hyoscyamus niger*) isolirt. Findet sich in *Atropa belladonna* und in *Datura stramonium*. Identisch mit Duboisin. Aus einer richtig behandelten Belladonnawurzel erhält man bei zweckmässig geleiteter Extraction kein Atropin, sondern nur dessen optisch actives Isomeres, das Hyoscyamin. Dieses letztere krystallisirt aus Chloroform in seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 108.5° . Linksdrehend: $(\alpha)_D = -14.5^{\circ}$. Die freie Base und deren Salze sind äusserst giftig. Umwandlung und Beziehungen zum Atropin s. o.

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$. Entsteht aus Hyoscyamin durch Umlagerung (s. o.). Atropin krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Prismen vom Smp. 114° . Optisch inactiv. Aus seinen Spaltungsproducten Tropin und Tropasäure (α -Phenyl- β -oxypropionsäure, S. 545) entsteht wieder inactives Atropin beim Verdampfen mit verdünnter Salzsäure. In entsprechender Weise erhält man aus Rechtstropasäure und Tropin ein Rechtsatropin, Smp. 111° , $\alpha_D = +10.02^{\circ}$; aus Linkstropasäure ein Linksatropin, Smp. 111° , $\alpha_D = -9.22^{\circ}$; dieses letztere ist nicht identisch mit dem sehr ähnlichen Hyoscyamin.

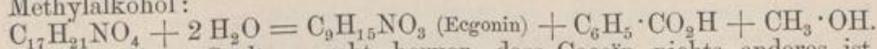


Weniger genau kennt man die mit den vorigen verwandten Alkaloïde **Hyoscin** und **Belladonnin**. Das Hyoscin findet sich neben Hyoscyamin im Bilsenkraut, wurde nur als Syrup erhalten, charakterisirt sich indessen durch ein bei der hydrolytischen Zerlegung entstehendes, mit dem Tropin (s. o.) isomeres Spaltungsproduct, das Pseudotropin, bei 242° siedende Krystallmasse. Das Belladonnin aus *Atropa belladonna* soll bei der Spaltung in Tropasäure und ein Oxytropin zerfallen.

Der Synthese des Atropins aus Tropasäure und Tropin parallel laufen Condensationen des Tropins mit anderen Säuren, die zu Estern, den sog. Tropeïnen führen: Benzoyltropeïn, $C_{15}H_{19}NO_2 + 2H_2O$, Blättchen vom Smp. 58° ; Salicyltropeïn, $C_{15}H_{19}NO_3$, Smp. 60° ; Phenylglycolyltropeïn (Homatropin), $C_{16}H_{21}NO_3$, durch Eindampfen von Atropin und Mandelsäure mit verdünnter Salzsäure; zerfliessliche Prismen vom Smp. ca. 98° . Wichtig: erzeugt eine starke, rasch verschwindende Mydriasis. Lactyltropeïn, Smp. 75° .

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$. In den Cocablättern des südamerikanischen Baumes *Erythroxylon* finden sich zwei Alkaloïde, das feste Cocaïn und das flüssige und flüchtige Hygrin, $C_8H_{15}NO$ (vgl. B. 28, 578). Cocaïn, bildet monocline Prismen, Smp. 98° . Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, leicht dagegen in Weingeist löslich. Linksdrehend. Das

Cocaïn findet eine hervorragende Anwendung in Folge seiner local schmerzstillenden Wirkung. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° zerfällt Cocaïn in Egonin (s. u.), Benzoësäure und Methylalkohol:



Aus dieser Spaltung geht hervor, dass Cocaïn nichts anderes ist, als ein benzoylirter Methylecgoninester. (S. o. die Formeln.) Demgemäss lässt es sich durch Methylierung und Benzoylierung (in beliebiger Reihenfolge) künstlich aus Egonin darstellen.

Da das Cocaïn von einer Reihe amorpher Alkaloïde nur schwierig zu trennen ist, andererseits aber alle Alkaloïde der Cocablätter durch Spaltung Egonin (mit der methylalkoholischen Lösung einer Säure auch Egoninmethylester) liefern (an Stelle der Benzoësäure treten dagegen Isozimmtsäure, Isatropasäure, Truxillsäure), verschafft man sich zur technischen Cocaïnbereitung aus dem Rohcocaïn zunächst Egonin, resp. Egoninester und führt diesen durch Benzoylierung sodann in Cocaïn über.

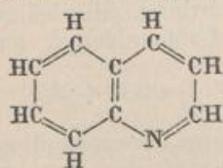
Aus dem Rechts-Egonin (s. u.) erhält man, durch Benzoylierung seines Methylesters, ein Rechtscocaïn, Smp. schon bei 47°; dasselbe tritt spärlich auch in den Cocablättern auf (B. 23, 468; 926, 982).

Egonin, $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$. Darstellung aus Cocaïn s. o.; Constitution S. 651. Das Egonin krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden monoclinen Prismen mit $1H_2O$. Wasserfrei schmilzt es bei 198°. Linksdrehend. Seine Ester erhält man durch Einleiten von ClH in die betreffenden alkoholischen Lösungen. Aus dem Methylester gewinnt man das Cocaïn. Durch eintägiges Erwärmen mit concentrirter Kalilauge geht das Linksecgonin in Rechtsecgonin, Smp. 254°, über, welches Rechtscocaïn liefert.

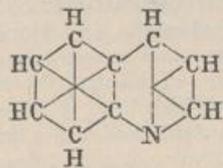
Anhydroecgonin, $C_9H_{13}NO_2$. Entsteht aus Egonin durch zweistündiges Kochen mit Phosphoroxchlorid; ferner wenn man eine Lösung von Cocaïn in Eisessig mit Chlorwasserstoff sättigt und auf 140° erhitzt. Aus seiner Lösung in Holzgeist scheidet sich das Anhydroecgonin in Krystalldrüsen vom Zersetzungspunkt 235° ab. Wenn man salzsaures Anhydroecgonin mit concentrirter Salzsäure 8 Stunden auf 280° erhitzt, geht es unter Abspaltung von CO_2 in Tropicin über. Die Beziehungen zwischen der Atropin- und Cocaingruppe ergeben sich aus den Formeln auf S. 652.

Chinolingruppe.

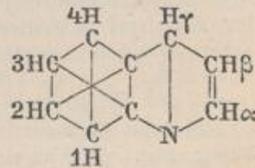
Das Chinolin C_9H_7N wurde von Gerhardt 1842 beim Schmelzen von Chinin, Cinchonin oder Strychnin mit Kalihydrat entdeckt und erhielt durch Laurent einige Jahre darauf seine richtige Molecularformel. Das später beobachtete „Leukolin“ des Steinkohlentheers ist mit dem Chinolin nicht einfach identisch, sondern enthält ausser letzterem noch Methylechinolin und Isochinolin. Als tertiäre Base wurde Chinolin von Williams charakterisirt. Körner verglich dann das Chinolin in Bezug auf seine Structur mit dem Naphtalin: ersetzt man in letzterem eine CH -gruppe in α -Stellung durch N , so erhält man die Structurformel des Chinolins. Die Kohlenstoffbindungen derselben werden aus ähnlichen Gründen wie diejenigen des Naphtalins zum Theil als diagonale aufgefasst.



Aeltere Chinolinformel.

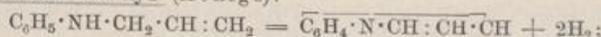


I.

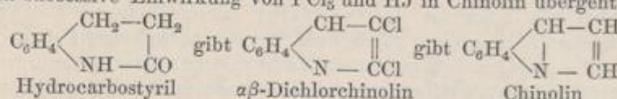


II.

Für die Nomenclatur der Derivate bezeichnet man im Chinolin die 3 Wasserstoffatome des Pyridinkerns entweder mit α -, β - und γ -, wie im Pyridin, oder mit Py-1, -2 und -3; die 4 Wasserstoffatome des Benzolkerns mit 1-, 2-, 3- und 4-, oder mit B-1, -2, -3 und -4. Den vier Stellungen des Benzolkerns gibt man ausserdem, ähnlich wie beim Benzol, die Benennungen Ortho- (1-), Meta- (-2), Para- (-3) und Ana- (-4). Hiernach sind also sieben Monoderivate des Chinolins möglich. Die neuerdings bevorzugte Chinolinformel II findet eine Stütze in der Chinolinsynthese aus Allylanilin, durch Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd (Königs):

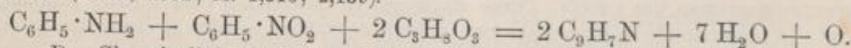


sowie in derjenigen aus Hydrocarbostyryl, dem Lactam der *o*-Amidophenylpropionsäure, welches durch successive Einwirkung von PCl_5 und HJ in Chinolin übergeht (v. Baeyer):



Zahlreiche weitere Synthesen des Chinolins und seiner Abkömmlinge sind ausgeführt worden. Von theoretischem Interesse sind namentlich noch die Synthesen durch Ringschliessung aus *o*-Amidozimmtsäure und deren Derivaten (v. Baeyer). Das Chinolin selbst entsteht aus *o*-Amidozimtaldehyd durch einfache Wasserabspaltung.

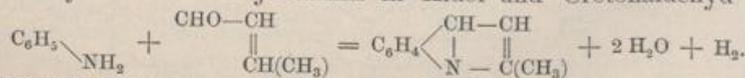
1. Synthesen nach der Methode von Skraup. Man erhitzt Anilin oder dessen Substitutionsproducte mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure (B. 14, 1002; M. 1,316; 2,139).



Das Glycerin liefert hierbei zunächst unter dem wasserentziehenden Einfluss der Schwefelsäure Acrolein; dieses condensirt sich aber sofort mit Anilin zu Acroleinanilin $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot CH : CH_2$, welches dann weiter vom Nitrobenzol zu Chinolin oxydirt wird: $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot CH : CH_2 = \overline{C_6H_4 \cdot N : CH \cdot CH \cdot CH} + H_2$. Verwendet man an Stelle von Anilin und Nitrobenzol (das sich nach seiner Reduction gleichfalls an der Ringschliessung beteiligt) die Toluidine und Nitrotoluole, dann gelangt man durch die Skraup'sche Synthese zu stellungsisomeren Methylchinolinen $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N$; in entsprechender Weise bekommt man, von den Naphtylaminen ausgehend, die Naphtochinoline $C_{12}H_9N$, und bei Verarbeitung von Diamidobenzolen mit Dinitrobenzolen die Phenanthroline. Man kann indessen als Oxydationsmittel neben den betreffenden Amidverbindungen fast stets Nitrobenzol verwenden (wobei zuweilen Chinolin als Nebenproduct entsteht). Mit Hilfe der Skraup'schen Synthese gelangt man von den halogensubstituirten Anilinen zu Substitutionsproducten des Chinolins; beispielsweise von den Chloranilinen zu Chlorchinolinen, von den Amidophenolen zu Oxychinolinen, von den Amidosulfosäuren zu Chinolinsulfosäuren u. s. w. Als Oxydationsmittel wird für Gewinnung von Chinolinderivaten statt des Nitrobenzols mit Vortheil oft Arsensäure benützt (B. 29, 703).

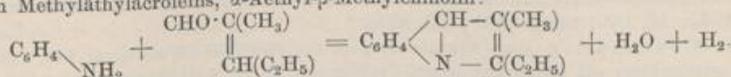
2. In ihrem Mechanismus der vorstehenden Reaction sehr ähnlich und gleichfalls von besonderem Interesse ist die Synthese der Chinaldine (α -Methylchinoline) von Doebner und v. Miller: die Condensation von Anilinen mit Aldehyden oder Ketonen durch conc. Säuren.

α -Methylchinolin entsteht, wenn man Anilin mit mindestens zwei Moleculen Acetaldehyd und concentrirter Salzsäure erhitzt. Hierbei geht der Aldehyd intermediär jedenfalls in Aldol und Crotonaldehyd über.

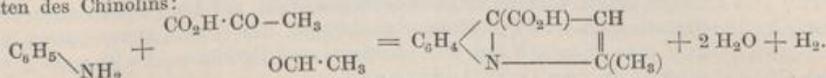


Einfache Condensation von Anilin und 2 Mol. Aldehyd (resp. Crotonaldehyd) unter Wasseraustritt sollte zu einem Dihydrochinaldin führen; dieses wird jedoch durch einen

Theil des Aldehyds (der sich zu Alkohol reducirt) zum Chinolinderivat oxydirt. Indem man die Ausgangsmaterialien wechseln lässt, kommt man auch mit Hilfe dieser Synthese zu einer grossen Anzahl von Chinolinabkömmlingen. Stets greift hierbei die CHO-gruppe des Crotonaldehyds und anderer, intermediär entstehender ungesättigter Aldehyde in den Benzolkern der Amidoverbindung, nicht aber in deren NH₂-gruppe ein. So bekommt man beispielsweise aus Anilin und Propylaldehyd, vermittelt des intermediär sich bildenden Methyläthylacroleins, α -Aethyl- β -Methylchinolin:

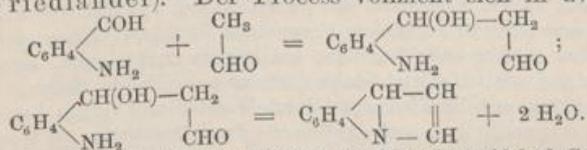


Man kann an Stelle von 2 Mol. eines Aldehyds, oder eines Gemenges gleicher Molecüle von zwei verschiedenen Aldehyden, auch das Gemenge eines Aldehyds und eines Ketons, oder eines Aldehyds mit einer Ketonsäure verwenden und gelangt so zu α β -Derivaten des Chinolins:



Zu α γ -Derivaten des Chinolins kommt man auch mit Hilfe von β -Diketonen (S. 213). Aus den so entstandenen zahlreichen Carbonsäuren hat man durch Kohlendioxyd-
absplaltung die betreffenden alkylirten Chinoline gewonnen. Bei Oxydation dialkylirter Chinoline, wie des Methyläthylchinolins, wird nur das höhere Alkyl zur Carboxylgruppe oxydirt und man kann auch aus derartigen Carbonsäuren wieder CO₂ abspalten.

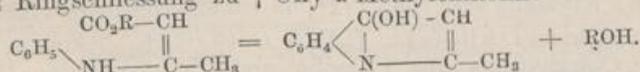
3. Aus *o*-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd, oder anderen aliphatischen Aldehyden und Ketonen, indem man mit Natronlauge gelinde erwärmt (Friedländer). Der Process vollzieht sich in zwei Phasen:



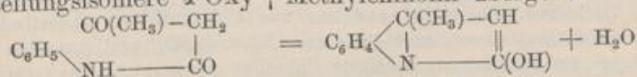
Verwendet man z. B. statt des Acetaldehyds den Phenylacetaldehyd, C₆H₅ · CH₂ · CHO, so erhält man β -Phenylchinolin. Mit Acetophenon, C₆H₅ · CO · CH₃, entsteht α -Phenylchinolin: überhaupt bilden sich α -Derivate, wenn man *o*-Amidobenzaldehyd und Acetone von der Formel R · CO · CH₃ durch Erwärmen mit Natronlauge condensirt.

Ein Gegenstück zu der vorstehenden Synthese ist die Bildung des Chinolins aus *o*-Toluidin und Glyoxal.

4. Mischt man Acetessigester mit Anilin, dann erfolgt unter Wasser-
austritt Bildung von Phenylamidocrotonsäureester; Erhitzen auf 240°
bewirkt Ringschliessung zu γ -Oxy- α -Methylchinolin:



Diese Synthese (von Knorr) kann noch in einer zweiten Richtung verlaufen, indem Acetessigester und Anilin sich bei 110° zu Acetessiganilid condensiren, welches durch Wasserentziehung in das, mit obigem Product stellungsisomere α -Oxy- γ -Methylchinolin übergeht:



Andere Derivate des Chinolins entstehen, wenn man Benzoylessigester oder Acetondicarbonsäureester, und statt Anilin Methylanilin etc. verwendet.

5. Wie man die Pyrrole durch Methylierung in Pyridine (S. 641) überführen kann, so gelingt auch die Umwandlung von Indolen und Alkylindolen in Hydrochinoline durch directe Methylierung (E. Fischer).

Man gelangt so beispielsweise vom Methylketol zum Dimethyldihydrochinolin, vom Aethylmethylketol zum Aethylmethyldihydrochinolin etc.

Die Synthese wird ausgeführt, indem man z. B. Methylketol unter Zusatz von Holzgeist mit Jodmethyl etc. unter Druck im Wasserbade erhitzt: $C_9H_9N + 2CH_3J = C_{11}H_{13}N + 2HJ$. Arbeitet man mit Chloroform oder Bromoform und Natriumalkoholat, dann geht das Methylketol in Chlor- oder Bromchinoline über.

Ueber einige andere interessante Synthesen complicirterer Chinolinderivate vgl. B. 18, 2975; 19, 979, 1462, 1541; 20, 1235.

Die Constitution des Chinolins und besonders seiner Derivate ergibt sich nach Vorstehendem oft schon aus ihren Synthesen. So ist z. B. das nach der Skraup'schen Synthese aus p-Toluidin erhaltene Methylchinolin ein B-3-Derivat. Weitere Aufschlüsse in dieser Richtung erhält man durch die Art der bei der Oxydation entstehenden Producte; hierbei wird der Benzolkern des Chinolins leichter aboxydirt, als der Pyridinkern. Das Chinolin selbst wird durch Kaliumpermanganat mit Leichtigkeit angegriffen und geht in Chinolinsäure (α - β -Pyridindicarbonsäure S. 645) über. Durch Abspaltung von $2CO_2$ gelangt man dann von der Chinolinsäure zum Pyridin — Uebergang von der Chinolingrouppe zur Pyridingrouppe.

Chinolin und Substitutionsproducte.

Chinolin, C_9H_7N . Entsteht aus mehreren Alkaloiden (Chinin, Cinchonin, Strychnin) bei der Destillation mit Kalihydrat; kommt im Steinkohlentheer und Knochenöl vor. Zur Darstellung bedient man sich stets der Skraup'schen Synthese.

Man mischt 24 Th. Nitrobenzol mit 38 Th. Anilin, 120 Th. Glycerin und 100 Th. Schwefelsäure und erwärmt auf freiem Feuer unter Rückflusskühlung vorsichtig bis zum eben beginnenden Eintritt einer Reaction; hat letztere nachgelassen, so wiederholt man das Anwärmen und erhitzt zuletzt einige Stunden zu gelindem Sieden. Nachdem man mit Wasser verdünnt und das Nitrobenzol durch Wasserdampf verjagt hat, macht man alkalisch und treibt nunmehr auch noch das Chinolin durch Destillation mit Wasserdampf über.

Das Chinolin bildet eine farblose, ölige, stark lichtbrechende und eigenartig riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei -19.5° . Sdp. 240° (corr.); 112.5° bei 15 mm. $D_0 = 1.1081$. Chinolin ist sehr hygroskopisch und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Dient als antiseptisches und antifebriles Mittel. Chinolin ist eine starke Base; das Bichromat, $(C_9H_7N)_2H_2Cr_2O_7$, Smp. 165° , bildet gelbrothe, in Wasser schwerlösliche Nadeln. Chinolin verbindet sich ferner mit Alkyljodiden; man bekommt so z. B. Chinolinjodmethylat, $C_9H_7N \cdot CH_3J$, aus Alkohol schwefelgelbe Krystalle vom Smp. 72° ; in ein ätherlösliches Oxydhydrat überführbar. Chinolinbetaïn, $C_9H_7N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, bekommt man in Form eines Chlorhydrats aus Chinolin und Chloressigsäure; die freie Base bildet kurze Prismen, Smp. 171° .

Substitutionsproducte des Chinolins.

Die Monochlorchinoline C_9H_6ClN sind Basen wie das Chinolin selbst. Die im Benzolkern gechlorten Chinoline entstehen aus Chloranilinen synthetisch (aus meta-Chloranilin erhält man sowohl meta- wie ana-Chlorchinolin) und enthalten das Chlor in fester Bindung; im Pyridinkern gechlorte Chinoline gewinnt man aus Oxychinolinen und PCl_5 , z. B. α -Chlorchinolin (Smp. 38° , Sdp. 267°), mit einem zum Ersatz durch andere Reste sehr befähigten Chloratom und wegen der benachbarten Stellung von Cl und N schwache Base. β -Chlorchinolin, aus Chinolin und Chlorschwefel. Sdp. 256° ; γ -, Smp. 34° . Die Bromchinoline, C_9H_6BrN , gleichen in ihrem Verhalten ganz den Chlorderivaten; α -, Smp. 49° ; β -, Smp. 13° , Sdp. 276° ; γ - aus γ -Oxychinolin.

Nitrochinoline, $C_9H_6(NO_2)N$. Bekannt sind die 4 im Benzolkern nitrierten Isomeren. o-, Smp. 89°; m-, Smp. 131·5°; p-, Smp. 150°; ana-, Smp. 72°.

Amidochinoline, $C_9H_6(NH_2)N$, durch Reduction der Nitroderivate, sowie durch Erhitzen von Oxychinolinen mit Chlorzinkammoniak; alkylierte Amidochinoline entstehen synthetisch aus Phenylendiaminen, wenn man eine der beiden Amidogruppen durch Alkylierung vor der Reaction schützt. Ortho-, Smp. 67°. Meta-, feine Nadeln vom Smp. 186°. Para-, mit 2 H_2O , schmilzt wasserfrei bei 114°. Ana-, Smp. 110°. Die Amidochinoline sind zweisäurige Basen und haben neben einander die Eigenschaften primärer und tertiärer Amine. Sie lassen sich diazotieren.

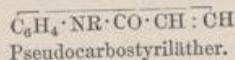
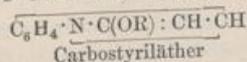
Chinolinsulfosäuren, $C_9H_6(SO_3H)N$. Starke Säuren, die gut krystallisierende Salze liefern; für ihre Trennung kann die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze benutzt werden. Sie entstehen durch directe Sulfurierung des Chinolins, oder synthetisch aus Amidobenzolsulfosäuren. Ortho-, in Wasser schwer lösliche und wasserfrei krystallisierende monocline Säulen. Para-, glänzende harte Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$. Ana-, schwerlöslich und wasserfrei. Durch Destillation der Kalisalze mit Cyankalium im Vacuum erhält man die entsprechenden Cyanchinoline, $C_9H_6(CN)N$. o-, Smp. 84°; p-, Smp. 131°; ana-, Smp. 87°.

Oxychinoline, $C_9H_6(OH)N$. Man kennt 4 im Benzolkern, sowie 2 im Pyridinkern hydroxylierte Chinoline. Erstere bilden sich synthetisch aus den Amidophenolen; 1- und 4- auch durch Kalischmelze aus den correspondirenden Sulfosäuren. Ferner aus Amidochinolinen durch die Diazoverbindungen; aus Oxychinolinecarbonsäuren durch Austritt von CO_2 . Die Oxychinoline verhalten sich gleichzeitig wie Basen und wie Phenole: wie letztere bilden sie mit Diazosalzen Azofarbstoffe.

Ortho-, glänzende Prismen vom Smp. 76°; Sdp. 266°. Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung grün. Methyläther vom Sdp. 268°. Benzoëster vom Smp. 119°. — Meta-, Smp. ca. 235°, färbt sich mit Eisenchlorid rötlich. Der Benzoëster schmilzt bei 89°. — Para-, Smp. 193°, Sdp. oberhalb 360°. — Ana-, Smp. 224—228°.

Die benachbarte Stellung von Hydroxylgruppen und tertiär gebundenem Stickstoff macht die im Pyridinkern hydroxylierten Chinoline zu schwachen Basen oder Phenolen.

α -Oxychinolin, Carbostyryl, $C_9H_6(OH)N$. Diese Substanz ist das Lactim oder Lactam der o-Amidozimmtsäure; sie wird synthetisch dargestellt, indem man o-Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium reducirt (Chiozza), wobei die sich bildende o-Amidozimmtsäure sofort unter Ringschliessung Wasser abspaltet. Carbostyryl entsteht ferner aus α -Chlorchinolin mit Wasser; direct aus Chinolin mit Chlorkalklösung. Das Carbostyryl krystallisiert aus der sehr verdünnten wässrigen Lösung mit H_2O in asbestartigen Fäden, aus Alkohol in grösseren Prismen Smp. 199°. Sublimirbar. Wie bei den Oxypyridinen oder Pyridonen (S. 643) ist es unsicher, welche Formel (Lactim oder Lactam) dem freien Carbostyryl zukommt. Dagegen kennt man zwei Reihen von Aethern, die sich von je einer der beiden Formeln ableiten:



Die Carbostyryläther (Lactimform) erhält man aus Carbostyrylsilber und Alkyljodiden oder aus α -Chlorchinolin mit Natriumalkoholaten; es sind angenehm riechende, destillirbare Flüssigkeiten: Methyläther Sdp. 247°, Aethyläther Sdp. 256°. Die Pseudocarbostyryläther (Lactamform) aus freiem Carbostyryl sind krystallisierende Substanzen, die unterschiedlich von den Lactimäthern durch Salzsäure bei 150° nicht zersetzt werden.

Methyläther, feine Nadeln vom Smp. 71'5°; Aethyläther, Smp. 55°. Ganz entsprechende Verhältnisse beobachtet man auch beim Homologen des Carbostryls, dem γ -Methylcarbostyryl (Lepidon) vom Smp. 131°.

Kynurin, γ -Oxychinolin, aus Kynurensäure (einer Oxychinolincarbonsäure) durch Abspaltung von CO_2 . Es scheidet sich aus Wasser beim raschen Krystallisiren mit 3 H_2O aus; wasserfrei Smp. 201°. Destillation mit Zinkstaub gibt Chinolin.

Wie gross die Anzahl der mehrfach substituirtten Chinoline sein kann, ergibt sich schon daraus, dass die Theorie zweifach substituirtte Chinoline bei Gleichheit der Substituenten in 21, bei Verschiedenheit derselben sogar in 42 stellungsisomeren Modificationen voraussieht. Zur Lösung derstellungsfrage dient auch hier die Oxydation, die wenigstens darüber Aufschluss gibt, ob die Substitution im Pyridin- oder im Benzolkern erfolgt ist. Bei der naturgemäss noch vorhandenen Unvollständigkeit auf diesem Gebiete mag z. B. die Bemerkung genügen, dass man mehrere Chinolindisulfosäuren, $\text{C}_9\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})_2\text{N}$, kennt; starke Säuren mit gut krystallisirenden Salzen. Dioxychinoline, $\text{C}_9\text{H}_5(\text{OH})_2\text{N}$, wurden in grösserer Anzahl dargestellt, worunter mehrere Oxycarbostyryle von hochliegender Schmelztemperatur: β -, Smp. oberhalb 300°; γ -, Smp. 320°. Bei den anderen Dioxychinolen ist die Stellung der Hydroxyle meist noch unsicher. — Ausser Dihalogensubstituirtten Chinolinen kennt man ferner Chloroxychinoline, $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}(\text{OH})\text{N}$, und Bromoxychinoline, $\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}(\text{OH})\text{N}$; Nitrooxychinoline, $\text{C}_9\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{OH})\text{N}$, und Amidooxychinoline, $\text{C}_9\text{H}_5(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{N}$, sowie noch complicirtere Derivate; alles Substanzen, deren Verhalten manches im Einzelnen bemerkenswerthe bietet.

Homologe des Chinolins.

Methylchinolin, $\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}$. Die 7 Isomeren sind bekannt und wie das Chinolin selbst in Wasser schwer, in Alkohol und Aether dagegen leicht lösliche Flüssigkeiten von penetrantem Geruch.

Im Benzolkern methylirte Chinoline, aus den 3 Toluidinen (m-Toluidin liefert zugleich die durch ihre Bisulfate trennbaren- und ana-Methylchinoline). Ortho-, Sdp. 248°. Meta-, Sdp. 260°. — Para-, Sdp. 258°. — Ana-, mit Wasserdämpfen flüchtig. Oxydation vermittelt Chromsäuremischung führt die 4 Methylbenzchinoline in die entsprechenden Chinolincarbonsäuren über.

Im Pyridinkern methylirte Chinoline. α -Methylchinolin, **Chinaldin**, auf verschiedenartige Weise synthetisch (s. o.) darstellbar. Zur Gewinnung erwärmt man eine Mischung von 1 Th. Anilin, 1 $\frac{1}{2}$ Th. Paraldehyd und 2 Th. roher Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade, setzt sodann Natronhydrat zu und destillirt. Das Chinaldin ist eine Flüssigkeit von chinolinähnlichem Geruch. Sdp. 246—247°. Chrommischung oxydirt zu α -Chinolincarbonsäure. Mit Alkyljodiden erhält man Ammoniumjodide, z. B. $\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$, gelbe Nadeln vom Smp. 234°.

Das Chinaldin condensirt sich mit Formaldehyd zu α -Oxyaethylchinolin, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, Smp. 95°. Mit Chloral erhält man $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CCl}_3$, und hieraus wird durch alkoholisches Kali die α -Chinolinaerylsäure, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$; glänzende Blättchen vom Smp. 193°; MnO_4K oxydirt zum α -Chinolinaldehyd, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{CHO})$, monocline Täfelchen vom Smp. 71°.

Auch mit Phtalsäureanhydrid condensirt sich Chinaldin, in Gegenwart von Chlorzink, zu Chinolingelb (Chinolinphtalon), $\text{C}_9\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{NC}_9\text{H}_6$, feine gelbe Nadeln vom Smp. 235°; in Wasser unlöslich, wird das Chinolingelb durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in eine Sulfosäure übergeführt, die in Form ihres Natronsalzes in den Handel kommt und Wolle und Seide rein gelb färbt.

β -Methylchinolin, u. a. durch Condensation von Propionaldehyd und Methylal mit Anilin, durch conc. Salzsäure; wird bei starker Abkühlung fest und schmilzt dann gegen 14°; Sdp. 250° (710 mm). Chromsäure oxydirt zu β -Chinolincarbonsäure.

γ -Methylchinolin (Lepidin), im Steinkohlentheer (neben Chinolin und Chinaldin); aus Cinchonin durch Destillation mit Kalihydrat. Synthetisch durch Condensation von Anilin mit Aceton und Methylal. Chinolinähnliches Oel, das unter 0° krystallinisch erstarrt und bei 257° siedet. Chrommischung oxydirt zu γ -Chinolinecarbonsäure.

Dimethylchinoline, $C_9H_9(CH_3)_2N$. Von den 21 theoretisch möglichen Dimethylchinolinen wurde der grösste Theil nach den obigen synthetischen Methoden bereits dargestellt. Folgende seien angeführt: $\alpha\beta$ -Dimethylchinolin, rhombische Krystalle, Smp. 66° ; Sdp. 261° . Pikrat Smp. 225° . — $\alpha\gamma$ -, Oel vom Sdp. 265° . Pikrat Smp. 190° . — $\beta\gamma$ -, Smp. 65° ; Sdp. 290° . — $\alpha\omega$ -, Oel vom Sdp. 252° . — αm -, Smp. 61° ; Sdp. 265° . — αp -, grosse Prismen vom Smp. 60° ; Sdp. 267° . — U. s. w.

Aethylchinoline, $C_9H_9(C_2H_5)N$. α -, Sdp. 258° ; β -, Sdp. 265° ; γ -, Sdp. 272° .

Trimethylchinoline, $C_9H_4(CH_3)_3N$. $\alpha\beta\gamma$ - schmilzt bei 65° und siedet bei 285° . Mehrere andere dimethylirte Chinoline von ähnlichen Eigenschaften sind synthetisch dargestellt worden. Isomer mit den Trimethylchinolinen sind die **Methylaethylchinoline**, $C_9H_4(CH_3)(C_2H_5)N$, wie β -Methyl- α -Aethylchinolin (Synthese S. 655), grosse monocline Prismen vom Smp. 56° und Sdp. 269° (711 mm). Isomer sind weiter mit den vorgenannten die Propylchinoline, $C_9H_6(C_3H_7)N$.

Bekannt sind ausserdem Tetramethylchinoline, $C_9H_3(CH_3)_4N$, Diaethylchinoline, $C_9H_5(C_2H_5)_2N$, Butylchinoline, $C_9H_6(C_4H_9)N$, u. s. f.

Phenylchinoline, $C_9H_7(C_6H_5)N$. α -Phenylchinolin aus Anilin und Zimmtaldehyd bildet seidenglänzende Nadeln, vom Smp. 83° , Sdp. oberhalb 360° .

β -Phenylchinolin wurde aus *o*-Amidobenzaldehyd mit Phenylacetaldehyd als ein in der Kälte erstarrendes Oel gewonnen. γ -Phenylchinolin, aus γ -Phenylchinaldin (Oxydiren und CO_2 abspalten); aus Alkohol Kryställchen vom Smp. 61° . Mehrere seiner Derivate wurden als Spaltungsproducte der Chinaalkaloide erhalten (B. 27, 907; 3035).

γ -Phenylchinaldin, $C_9H_5(CH_3)(C_6H_5)N$, aus Anilin mit Acetophenon und Paralddehyd, vermittlest conc. Salzsäure; aus Benzoylacetone $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ mit Anilin. Farblose Krystalle vom Smp. 99° .

Ueber die drei γ -Phenolchinoline, $C_9H_7(C_6H_4 \cdot OH)N$, s. B. 27, 907.

Als gelber Farbstoff (in seinen einstufigen Salzen) ist zu erwähnen ein amidirtes α -Phenyl- γ -Methylchinolin, das Flavanilin, $C_9H_5(CH_3)(C_6H_4 \cdot NH_2)N$, farblose Nadeln vom Smp. 97° , durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink auf 270° entstehend. Bei der Oxydation gibt es eine Pyridintetracarbonsäure; synthetisch lässt es sich durch Condensation gleicher Moleküle Ortho- und Paraamidoacetophenon gewinnen. Bei seiner Bereitung wird wahrscheinlich das Acetanilid zunächst in die isomeren Amidoacetophenone umgelagert. Ersetzt man im Flavanilin NH_2 durch OH , dann erhält man das Flavenol $C_9H_5(CH_3)(C_6H_4 \cdot OH)N$. Durch Destillation mit Zinkstaub liefert dieses letztere α -Phenyl- γ -methylchinolin (isomer mit dem γ -Phenylchinaldin), Smp. 65° .

Chinolinecarbonsäuren.

Die Carbonsäuren des Chinolins haben auch basische Eigenschaften und bilden daher sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze. Ihre Carboxylgruppe lässt sich leicht durch Wasserstoff ersetzen; CO_2 tritt besonders aus der α -Stellung leicht aus. Die 7 möglichen Monocarbonsäuren sind bekannt; ihre allgemeinste Bildungsweise beruht auf der Oxydation der 7 Methylchinoline durch Chrommischung oder sehr verdünnte Permanganatlösung. Aus den Cyanchinolinen entstehen bei der Verseifung die Carbonsäuren. Von Interesse ist die Bildung der $\alpha\beta$ -Dicarbonsäure, der Acridinsäure, bei der Oxydation des Acridins.

Chinolinmonocarbonsäuren, $C_9H_6(CO_2H)N$. Ortho-, auch aus *o*-Amidobenzoösäure synthetisch; sublimirbare Nadeln vom Smp. 187.5° . — Meta- auch durch Oxydation des β -Dichinolyls; feine Nadelchen, Smp. 250° . — Para-, auch aus

p-Amidobenzoësäure; microscopische Tafelchen, Smp. ca. 292°. — Ana-, auch aus m-Amidobenzoësäure; Krystallpulver, Smp. 338°. — α -, oder Chinaldinsäure, aus heissem Wasser asbestartige Nadeln mit 2H₂O; verwittert leicht, und schmilzt bei 156° unter CO₂-abspaltung. — β -Chinolincarbonsäure, aus Acridinsäure durch CO₂-austritt bei 130°; Smp. 271° unter Zersetzung. — γ -, oder Cinchoninsäure, wurde zuerst aus Cinchonin bei der Oxydation erhalten; krystallisiert mit 1 oder 2H₂O und schmilzt wasserfrei bei 254°.

Methylcholincarbonsäuren, C₉H₉(CH₃)(CO₂H)N. Diese Säuren, im Verhalten den vorgenannten ähnlich, werden synthetisch oder durch Abbau von Chinolinabkömmlingen gewonnen. α -Methyl- β -cholincarbonsäure, Smp. 234°. — α (CH₃) γ (CO₂H), Smp. 242°. — α (CH₃) σ (CO₂H), Smp. 151°. — α (CH₃) ρ (CO₂H), Smp. 259°. — α (CH₃) α (CO₂H), Smp. 285°. — β (CH₃) α (CO₂H), Smp. 140°. — γ (CH₃) α (CO₂H), Smp. 182°.

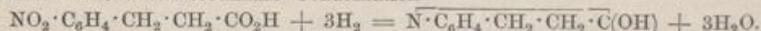
Oxycholincarbonsäuren, C₉H₉(OH)(CO₂H)N. Zugleich Säuren und Phenole, daher zwei Reihen von Salzen bildend. Gehen beim Erhitzen für sich oder mit Kalk unter Kohlendioxydaustritt in Oxychinoline über. Durch ihre Bildung aus Chinaalkaloïden haben Interesse die Oxycinchoninsäure und die Chininsäure (p-Methoxycinchoninsäure). Synthetisch lassen sich diese Säuren mit Hilfe der Chinolinsynthesen und ausserdem aus den Oxychinolinen nach ganz ähnlichen Methoden gewinnen, wie die Oxybenzoësäuren aus den Phenolen. — α (OH) β (CO₂H), aus o-Amidobenzaldehyd und Malonsäure bei 120°; oberhalb 320° schmelzende Nadeln. — α (OH) γ (CO₂H), Oxycinchoninsäure, aus Cinchonin oder Cinchoninsäure bei der Kalischmelze, feine hochschmelzende Nadeln. — Kynurensäure, aus Hundeharn; mit H₂O silberglänzende Nadeln, wasserfrei Smp. 258°; eine α -Carbon-säure. — p(OH) γ (CO₂H), Xanthochinsäure, durch Erhitzen von Chininsäure mit conc. Salzsäure; schmilzt bei 320°, indem sie in Paraoxychinolin übergeht. Ihr Methoxy-äther ist die Chininsäure, C₉H₉(OCH₃)(CO₂H)N, aus Chinin oder Chinidin bei der Oxydation dieser Basen in schwefelsaurer Lösung durch Chromsäure; blassgelbe feine Prismen, Smp. 280°. — Eine Anzahl weiterer isomerer Säuren ist bekannt.

Chinolindicarbonsäuren, C₉H₉(CO₂H)₂N. Bisher wurden 3 dargestellt, die leicht CO₂ abspalten. Acridinsäure, $\sigma\beta$ -Chinolindicarbonsäure, aus Acridin mit Permanganat, für die Constitutionsfrage des Acridins von Bedeutung; krystallisiert mit 2H₂O in feinen Nadeln. — $\alpha\gamma$ -, aus Anilin, Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure synthetisch, Smp. 246°. — o-ana-, aus Amidoterephtalsäure, Glycerin und SO₄H₂; Smp. 270°.

Hydrochinoline.

Ein Dihydrochinolin ist nicht bekannt, vielmehr ist die Molecularformel eines Körpers von dieser Zusammensetzung (Smp. 161°) zu verdoppeln. Zu homologen Dihydrochinolinen gelangt man beim Erhitzen von Indolen mit Halogenalkylen (S. 631), β -Methyldihydrochinolin, C₉H₉(CH₃)N, secundäre Base. n- β -Dimethyldihydrochinolin, C₉H₇(CH₃)₂N, Oel vom Sdp. 244°.

α -Oxydihydrochinoline werden auch Hydrocarbostyrile (S. 538) genannt. Die gewöhnlich so benannte Substanz bildet sich bei der Reduction von o-Nitrohydrozimmtsäure durch secundäre Condensation



Die „Pseudoform“ des Hydrocarbostyrils ist ein Ketotetrahydrochinolin, NH·C₆H₄·CH₂·CH₂·CO. Hydrocarbostyril bildet Prismen vom Smp. 163° und lässt sich destilliren. Substituirte Hydrocarbostyrile wurden dargestellt. Synthese s. B. 29, 665.

γ -Ketodihydrochinolin, C₉H₇NO, entsteht u. a. beim Ueberschmelzen von β -Anilidoacrylsäure, C₆H₅·NH·CH:CH·CO₂H; glänzende Nadeln vom Smp. 235°.

Tetrahydrochinolin, C₉H₉·NH·CH₂·CH₂·CH₂. Entsteht durch Reduction von Chinolin mit Zinn und Salzsäure, oder durch Na in alkoholischer Lösung. Bei 246° siedendes Oel, in der Kälte erstarrend. Chlorhydrat, Prismen, Smp. 181°. Sulfat, Prismen, Smp. 137°.

Hervorzuheben ist noch die überraschende Aehnlichkeit des Tetrahydrochinolins mit *o*-substituirtem Alkylanilin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, von dem es sich nur durch den Mindergehalt an zwei Wasserstoffatomen unterscheidet; man kann hieraus schliessen, dass beide Substanzen dieselbe Constitution, nämlich einen Doppelring, besitzen, im Tetrahydrochinolin beiderseits geschlossen, im *o*-Aethylmethyramidobenzol dagegen auf der einen Seite noch geöffnet (vgl. S. 391). Man kennt Nitro-, Amido-, Oxy-, Carboxyderivate der Tetrahydrochinoline.

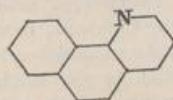
Dekahydrochinolin, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$, glasglänzende, betäubend riechende Nadeln; Smp. 48.5° ; Sdp. 204° (714 mm). Starke Base (B. 23, 1145.)

Zahlreiche Tetrahydroderivate der alkylirten Chinoline wurden dargestellt; sie gleichen in ihrem Verhalten durchaus dem Tetrahydrochinolin. Einzelne vermögen Fiebertemperatur zu erniedrigen: Kairolin (*n*-Methyltetrahydrochinolin), $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{CH}_3$.

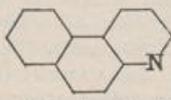
In der Hoffnung, so vielleicht zu den Muttersubstanzen der Chinaalkaloide zu gelangen, hat man eine ganze Reihe von Dichinolylen, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N}$, dargestellt und untersucht; dieselben entstehen aus zwei Chinolinmolekülen unter Wasserstoffabspaltung bei Einwirkung schwacher Oxydationsmittel, oder beim Durchleiten von Chinolin durch glühende Röhren, oder beim Erhitzen mit Natrium; ferner synthetisch durch geeignete Benutzung der Skraup'schen, Doebner-, Miller'schen und anderer Methoden. $\alpha\alpha$ -Dichinolyll bildet grosse glänzende Blätter vom Smp. 173° . — Homologe, z. B. Dichinaldyle, sind bekannt. Trichinylmethan, $\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_3$, wurde aus Paraleukanilin durch die Skraup'sche Reaction dargestellt. Smp. 202° . Carbinol, Smp. 108° . — Dichinylketon, $\text{CO}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$, Smp. 174° .

Naphtochinoline.

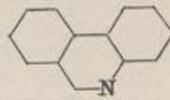
Die Naphtochinoline $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ leiten sich vom Chinolin in ähnlicher Weise ab, wie Naphtalin vom Benzol; sie lassen sich am einfachsten auffassen als Phenanthrene, in denen CH durch N ersetzt ist. Sie sind isomer mit dem Acridin (s. u.).



α -Naphtochinolin



β -Naphtochinolin



Phenanthridin

α -Naphtochinolin, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$. Beim Erhitzen von α -Naphtylamin mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure. Farblose Prismen vom Smp. 50° . Sdp. 251° .

β -Naphtochinolin, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$. Synthetisch aus β -Naphtylamin wie das vorige. Kleine Krystalle vom Smp. 90° . — MnO_4K gibt mit beiden Naphtochinolin Phenylpyridindicarbonsäuren $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

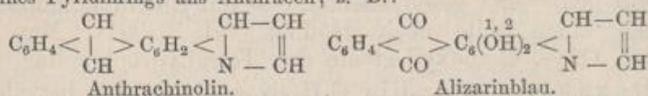
Phenanthridin, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$. Entsteht, wenn Dämpfe von Benzylidenanilin (vgl. S. 467) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ durch eine hellrothglühende Röhre streichen. Phenanthridinderivate erhält man durch pyrogene Condensation der Benzylidenverbindungen der primären aromatischen Amine. Durch Wasserabspaltung aus den Säurederivaten des *o*-Amidodiphenyls erhält man Phenanthridin, sowie alkylirte und phenylirte Abkömmlinge desselben (B. 29, 1182). Phenanthridin bildet lange Nadeln von stechendem Geruch. Smp. 104° . Dem Acridin sehr ähnlich. Seine gelben Salze fluoresciren in wässriger Lösung blau. Nasirender Wasserstoff reducirt zu einer nicht fluorescirenden Base, dem Dihydrophenanthridin, $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}$, vom Smp. 90° .

o-Phenylbenzoësäure (aus Diphenylketon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) gibt ein Gemisch von Nitrokörpern, darunter *o*-Nitro-*o*-phenylbenzoësäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$: diese liefert bei der Reduction mit Ammoniak und Zinkstaub Phenanthridin $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$, Smp. 293° , durch Zinkstaubdestillation in Phenanthridin übergehend.

„Naphtyridin“ und „Naphtinolin“, die man sich durch naphthalinartigen Zusammentritt zweier Pyridin- oder Chinolinkerne entstanden denken kann, sind die hypothetischen Stammkörper interessanter Hydroderivate, wie $C_8H_{14}N_2$ und $C_{16}H_{14}N_2$. (B. 26, 2137; 27, 2244.)

Anthrachinolin.

Anthrachinolin, $C_{17}H_{11}N$. Wie die Naphtochinoline (α - und β) sich vom Naphthalin durch Anlagerung eines Pyridinrings ableiten, so die Anthrachinoline durch Anlagerung eines Pyridinrings ans Anthracen; z. B.:



Man gewinnt das (dem β -Naphtochinolin durchaus ähnliche) β -Anthrachinolin durch Erhitzen von β -Anthramin, $C_{14}H_9 \cdot \text{NH}_2$, mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure; oder aus Alizarinblau (s. u.) mit Zinkstaub. Es bildet farblose Blättchen vom Smp. 170° und siedet bei 446° . Seine Lösungen zeigen eine starke blaue, diejenigen seiner gelben Salze eine starke grüne Fluorescenz. Das **Alizarinblau**, $C_{17}H_7O_2N(\text{OH})_2$, ist nichts anderes als ein Dioxyanthrachinonchinolin; die Synthese dieses Körpers, der aus β -Nitro- oder Amidoalizarin durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure gewonnen wurde, ist der älteste Fall, in welchem ein Pyridinring mit Hilfe von Glycerin synthetisch gewonnen wurde und gab die Veranlassung zur entsprechenden Chinolinsynthese. Es bildet dunkle, braunviolette Nadeln vom Smp. 270° und lässt sich sublimiren. Mit Chromoxyd liefert es einen beständigen indigblauen Lack.

Chinaalkaloïde.

Obwohl die Constitution (s. u.) dieser complicirt zusammengesetzten Pflanzenbasen noch nicht völlig aufgeklärt ist, zeigen doch ihre zahlreichen Spaltungsproducte in unzweideutiger Weise eine nahe Verwandtschaft mit dem Chinolin an.

Die Chinarinden entstammen einigen in Südamerika heimischen, neuerdings auch in Java und British-Indien cultivirten Arten der Baumgattung Cinchona, in welchen sich ausserdem auch Chinasäure (S. 427) findet. Die wichtigsten der zahlreichen hierhergehörigen Basen sind das Chinin und Cinchonin (namentlich in der Königsrinde nebeneinander auftretend und 1820 von Pelletier und Caventou isolirt), sowie die mit ihnen isomeren Conchinin und Cinchonidin. Aus den Rinden werden diese Alkaloïde durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure extrahirt.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_9\text{H}_{12}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{N}$. Zur Trennung von den anderen Chinabasen benutzt man die Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Chinins. Aus der Lösung seines Sulfats fällt das Chinin durch Alkalien als wasserfreier, amorpher Niederschlag aus, der indessen bald in ein krystallinisches Hydrat (mit $3 \text{H}_2\text{O}$) übergeht; letzteres krystallisirt aus Weingeist in seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 57° ; nach Abgabe des Krystallwassers wird es wieder fest und schmilzt dann bei 177° . Chinin ist auch in siedendem Wasser (773 Th.) sehr schwer löslich. Linksdrehend. Es ist eine starke zweisäurige Base, die Ammoniak austreibt und in weingeistiger Lösung alkalisch reagirt. Seine Salze schmecken sehr bitter; die löslichen krystallisiren gut. Als Fiebermittel verwendet man gewöhnlich das Sulfat und Chlorhydrat.

Sulfat, $(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$, ist schwer löslich (in 670 Th. kalten und 30 Th. siedenden Wassers), und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, seidenglänzenden monoclinen Nadeln, die an der Luft theilweise verwittern. Auch ein saures und zwei-

faeh saures Sulfat sind bekannt. Chlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + 2H_2O$, asbestartige lange Nadeln, bei 10° in 35 Th. Wasser löslich. Chlor führt das Chinin in saurer Lösung in Producte über, die in roth und grün (blau) übergehen, sobald man die Säure durch Ammoniakzusatz abstumpft. — Als tertiäres Diamin bildet das Chinin mit einem oder zwei Moleculen Jodmethyl etc. Jodalkylchinine, $C_{20}H_{24}N_2O_2(CH_2, J)$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2(CH_2, J)$.

Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Durchsichtige, sublimirbare monocline Nadeln vom Smp. 268.8° (corr.). In Wasser kaum, in Aether sehr schwer und auch in Alkohol nur wenig löslich. Rechtsdrehend. Dient gleichfalls als Fiebermittel.

Conchinin, (Chinidin), $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Das mit dem Chinin (vielleicht räumlich) isomere, rechtsdrehende Alkaloïd krystallisirt aus Weingeist mit $2\frac{1}{2}H_2O$ in glasglänzenden monoclinen Prismen, die an der Luft $\frac{1}{2}H_2O$ verlieren. Wasserfrei schmilzt es bei 168° .

Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Mit dem Cinchonin (vielleicht stereochemisch) isomer. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden kurzen Prismen vom Smp. 201° . Linksdrehend.

Das Chinin ist ein tertiäres Diamin und unterscheidet sich von dem Cinchonin durch die Anwesenheit einer Methoxygruppe. Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in beiden Alkaloïden wird durch die Bildung von Acetylderivaten mit Essigsäureanhydrid angezeigt; Monoacetylchinin schmilzt bei 108° . Das Chinin, $C_{19}H_{20}(OCH_3)(OH)N_2$, gibt mit Salzsäure auf 150° erhitzt unter Verseifung Apochinin, $C_{19}H_{20}(OH)_2N_2$, ein zweiwerthiges Phenol. Mit PCl_5 erhält man aus dem Chinin Chininchlorid, $C_{20}H_{23}ClN_2O$; hieraus mit alkoholischem Kali Chinen, $C_{20}H_{22}N_2O$, und aus diesem mit concentrirter Salzsäure Apochinen, $C_{20}H_{21}NO_2$; in derselben Weise liefert Cinchonin successive Cinchoninchlorid, $C_{19}C_{21}ClN_2$, Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ und Apocinchen, $C_{19}H_{19}NO$; das Apocinchen ist als ein im Benzolkern alkylirtes γ -Phenol-chinolin $C_9H_6(C_6H_4 \cdot OH)N$ anzusehen. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet das Cinchonin γ -Chinolincarbonsäure (Cinchoninsäure); das Chinin dagegen Chininsäure (S. 660). — Die Kalischmelze führt ganz entsprechend das Cinchonin in Chinolin, das Chinin in Methoxychinolin über. S. B 26, 713. Neuere Litteratur über diese Abbaureactionen: B. 27, 903; 3035. 28, 12; 1056; 1986. 29, 372.

Strychnosbasen.

In den Früchten verschiedener Strychnosarten (besonders in den Samen von *Strychnos nux vomica*, den Brechnüssen) kommen neben einander Strychnin und Brucin vor, beide sehr giftig. Ihrem Verhalten gegen spaltende Agentien gemäss sind die zwei Basen als complicirte Chinolinderivate zu betrachten.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$ (Pelletier und Caventou 1818). Octaedrische oder prismatische rhombische Krystalle, Smp. 284° . In Wasser kaum, in Alkohol gar nicht löslich; dagegen löst es sich in 120 Th. kalten und 10 Th. siedenden Weingeist (Spec. Gew. 0.863) auf. Linksdrehend. Heftiges Gift (Tetanus hervorrufend); für Erwachsene wurde Tod schon bei 15 Mgr. seines Sulfats beobachtet. Oxydation: B. 26, 333.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$ (Pelletier und Caventou 1819). Krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in Prismen mit $4H_2O$, die schon an der Luft theilweise verwittern. Wasserfrei schmilzt es bei 178° . Etwas weniger giftig als Strychnin. Viel leichter löslich als dieses. Stark linksdrehend. Das Curarin des Pfeilgifts entstammt wahrscheinlich einer Strychnosart; es krystallisirt in farblosen, sehr hygroskopischen Prismen.

Isochinolingrouppe.

Während beim Chinolin eine CH-gruppe des Naphtalins in α -Stellung durch N ersetzt wird, ist für das isomere Isochinolin dasselbe in β -Stellung der Fall. Aus dem Rohchinolin des Steinkohlentheers

wurde das Isochinolin 1885 von Hoogewerff und van Dorp vermittelst fractionirter Krystallisation der sauren Sulfate isolirt. Durch mehrfache Synthesen seitdem dargestellt, hat das Isochinolin neuerdings als Muttersubstanz der Alkaloide Papaverin, Narcotin und Hydrastin sehr an Interesse gewonnen.

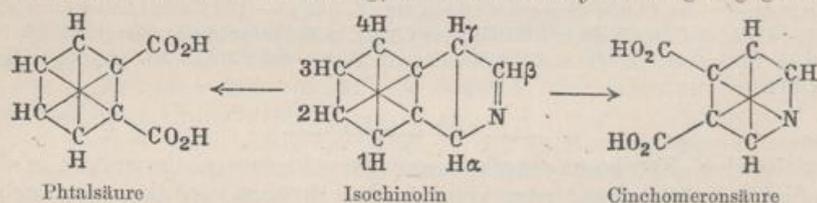
Von Synthesen des Isochinolins sind besonders folgende zu nennen:

1. Aus Benzyl-amidoaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHO$ bei Wasserentziehung (B. 26, 764); aus Benzylidenamidoacetal $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ unter Austritt von 2 Mol. Alkohol (B. 27, R. 628); beidemale vermittelst rauchender Schwefelsäure.

2. Benzylidenäthylamin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (aus Benzaldehyd und Aethylaminlösung), eine wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 196—197°, geht beim Durchleiten durch eine dunkelrothglühende eiserne Röhre in Isochinolin über.

3. Aus Phenyllessig-o-carbonsäure und Ammoniak entsteht das Homophthalimid, $C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2$, das bei 150° mit $POCl_3$ ein $\alpha\beta$ -Dichlorisochinolin liefert; letzteres reducirt man mit Jodwasserstoff (Gabriel 1886). Oder man destillirt Homophthalimid mit Zinkstaub. — Entsprechend sind Homologe des Isochinolins zugänglich, indem man zunächst $o-CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ alkylirt etc. — Die vorstehend genannten Reagentien führen auch von der Hippursäure zum Isochinolin.

Isochinolin, C_9H_7N . Farblose, chinolinähnlich riechende Flüssigkeit von Sdp. 240·5°, die beim Abkühlen zu einer strahlig-krystallinischen Masse vom Smp. 24° erstarrt. Pikrat, goldgelbe Nadeln, Smp. 223°. Platindoppelsalz, Smp. 263°. Isochinolin wird durch Permanganat in saurer Lösung gleichzeitig zu Phtalsäure und Cinchomeronsäure = $\beta\gamma$ -Pyridindicarbonsäure (neben NH_3 und Oxalsäure) oxydirt; hierbei wird also theilweise der Benzolring, theilweise der Pyridinring angegriffen:



Das Isochinolin und seine bereits sehr zahlreichen Derivate sind tertiäre Basen, die Salze bilden und sich mit Halogenalkylen zu Ammoniumverbindungen vereinigen. Auch die Isochinoline werden durch Na in alkoholischer Lösung zu Tetrahydroderivaten reducirt, welche die 4 Wasserstoffatome in den Pyridinring aufnehmen. α -Methylisochinolin, $C_9H_9(CH_3)N$, Sdp. 248°. β -Methylisochinolin, Smp. 68°, Sdp. 246°, aus Methylisocarbostyryl mit Zinkstaub: γ -Methylisochinolin, bei 256° siedende Flüssigkeit. β -Phenylisochinolin, $C_9H_9(C_6H_5)N$, bei 105° schmelzende rhombische Blättchen.

Chinolinroth, $C_{26}H_{19}N_2Cl = (C_6H_5)(C_9H_8N \cdot CH_2)C : C_9H_8NCl$. Dieser dem Malachitgrün ähnlich constituirte Farbstoff entsteht bei Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemisch von Chinaldin und Isochinolin in Gegenwart von Chlorzink; färbt Seide mit ungewöhnlich starker Fluorescenz; dient in der Photographie zum Sensibilisiren photographischer Platten. Die Mischung von Chinolinroth mit dem ebenfalls sehr lichtempfindlichen Chinolinblau, $C_{20}H_{15}N_2J$ (aus Amyljodid, Chinolin und Lepidin) wird als „Azalin“ zur Herstellung orthochromatischer photographischer Platten verwendet.

Opiumalkaloide.

Als complicirte Derivate des Isochinolins erkannte man neuerdings mit Sicherheit einige der Opiumbasen.

Der eingetrocknete Milchsaft aus den nahezu reifen Samenkapseln des Mohns (*Papaver somniferum*) enthält eine ganze Reihe von Alkaloiden. Man bezeichnet den eingedickten Milchsaft als *Opium* und die in ihm enthaltenen Basen als *Opiumalkaloide*. Unter letzteren überwiegt das als Arzneimittel wichtige *Morphin* (zugleich von Interesse als die zuerst aufgefundene Pflanzenbase — rein dargestellt von Sertürner 1816). Von den 16—18 Begleitern des Morphins im Opium verdienen besondere Erwähnung: *Codein*, *Thebain*, *Papaverin*, *Narcotin*.

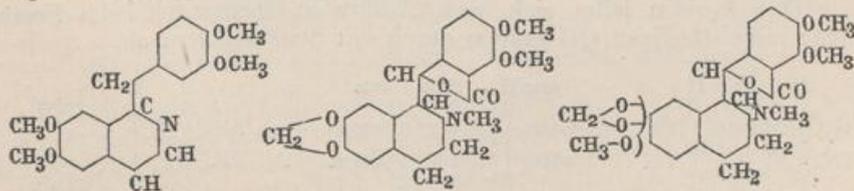
Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 (+ H_2O) = C_{17}H_{17}NO(OH)_2$. Aus dem wässrigen Auszug des Opiums schlägt man zur Isolirung des Morphins die übrigen Alkaloide durch Kalkmilch nieder oder extrahirt die letzteren mit Benzol, welches Morphin ungelöst lässt. Morphin krystallisirt aus Fuselöl in kleinen rhombischen Säulen mit H_2O ; wasserfrei schmilzt es oberhalb 120° und ist im luftverdünnten Raume sublimirbar. In kaltem Wasser ist es nahezu unlöslich, ebenso in Aether und Benzol; von Alkohol braucht es in der Kälte 40 Th. zur Lösung, die alkalisch reagirt. Linksdrehend. Alkalilaugen nehmen es sehr leicht auf. Es ist geruchlos, schmeckt bitter, wirkt in sehr kleinen Dosen schlaferregend, in grösseren als starkes Gift. Einsäurige Base, deren krystallisirende, stark bitter schmeckende Salze von Wasser reichlich aufgenommen werden. Als Arzneimittel verwendet man hauptsächlich das *Morphinhydrochlorid*, $C_{17}H_{19}NO_3 + 3 H_2O$; seidenglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln, in 15 Th. kalten, 1 Th. siedenden Wassers löslich.

Man erkennt das reine Morphin und seine Salze an der violettblauen Färbung (bei nicht zu starker Verdünnung) durch Eisenchlorid; seine Lösung in Schwefelsäure wird durch eine Spur Salpetersäure dunkelpurpur oder braun gefärbt. Durch Zinkstaubdestillation liefert es Phenanthren und Phenanthrenchinolin, Chinolin, Pyridin und Pyrrol. Seine Löslichkeit in Alkalilaugen beruht auf dem Vorhandensein von zwei phenolartigen OH-gruppen. Die Constitution des Morphins ist noch nicht ganz aufgeklärt.

Codein, *Methylmorphin*, $C_{18}H_{21}NO_3 = C_{17}H_{17}NO(OH)(OCH_3)$. (Robiquet 1832). Neben Morphin im Opium enthalten; aus Morphin lässt es sich durch Erhitzen mit Methyljodid und Natronhydrat künstlich herstellen (Grimaux). Aus heissem Benzol oder trockenem Aether krystallisirt es in wasserfreien Prismen vom Smp. 150° . Linksdrehend. Starke einsäurige Base, die Ammoniak aus dessen Salzen austreibt. In kleinen Dosen wirkt das giftige Codein, ähnlich dem Morphin, schlaferregend.

Thebain, $C_{19}H_{21}NO_3 = C_{17}H_{15}NO(OCH_3)_2$ (1835). Glänzende quadratische Blättchen, die bei 193° schmelzen. In Wasser kaum, leichter in Aether, besonders in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich. Linksdrehend. Die Salze der reinen Base krystallisiren.

Die Constitution der Opiumalkaloide *Papaverin* und *Narcotin* ist durch sehr eingehende Untersuchungen neuerdings aufgeklärt worden; ebenso diejenige des *Hydrastins* aus der Wurzel von *Hydrastis canadensis*. Man hat Alkaloide vor sich, die sich vom *Isochinolin* ableiten und deren Beziehungen durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



Papaverin
Goldschmiedt, Monatsh. 6, 667. Freund, Ann. 271, 311. Roser Ann. 249, 146.

Hydrastin

Narcotin

Auch das Berberin gehört in diese Gruppe; im Berberin (Perkin, Journ. Chem. Soc. 1890, 1004) ist der vierte Benzolring völlig geschlossen.

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$ (Merek 1848). Krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Prismen; es löst sich nicht in Wasser, sehr schwer in Aether, leicht in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform. Smp. 147°. Schwach linksdrehend. Schwache Base, die nicht alkalisch reagirt. Das Chlorhydrat bildet sauer reagirende rhombische Prismen, mässig in Wasser löslich. Seine Constitution (s. o.) ergibt sich aus seinen von Goldschmiedt sehr eingehend studirten Spaltungsproducten (B. 21, R. 787).

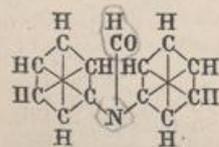
Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$ (Derosne 1803). Farblose, glänzende, rhombische Prismen. In Wasser kaum, in Alkohol und Aether besonders in der Wärme reichlich löslich. Smp. 176°. Linksdrehend. Geschmacklos und nur sehr wenig giftig. Sehr schwache Base, deren Salze sauer reagiren und sich schon beim Eindampfen der Lösung zersetzen. Die von Roser mit grosser Sorgfalt studirten Spaltungsproducte (B. 23, R. 16. u. 19) führen zu der oben angegebenen Constitutionsformel des Narcotins. Dieselbe erklärt u. a. die Bildung von Hemipinsäure, Opian-säure, Mekoninsäure, Mekonin u. s. f. (s. d. Verbindungen). Neben dem Narcotin tritt im Opium auf das Narcein, $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$, das auch aus dem Jodmethylat des ersteren mittelst Kalilauge entsteht. Ueber ein Jsonarcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, Smp. 194°, s. B. 29, 183.

Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, und **Berberin**, $C_{20}H_{17}NO_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$, finden sich nebeneinander in der Wurzel von *Hydrastis canadensis*. Das Hydrastin bildet kurze, glänzende Prismen vom Smp. 132°; es wird von Wasser nur sehr wenig aufgenommen, löst sich dagegen in 2 Th. Chloroform, 84 Th. Aether, 120 Th. Alkohol; schwache Base. Sein Abbauprodukt Hydrastinin $C_{11}H_{11}NO_3$, Smp. 116°, wurde synthetisch erhalten. Die gelben Krystalle des Berberins schmelzen bei etwa 140°, lösen sich in Wasser und Aether, dagegen nicht in Chloroform auf; einsäurige Base. Ueber die durch Freund und durch Perkin aufgeklärte Constitution dieser beiden Alkaloide s. o.

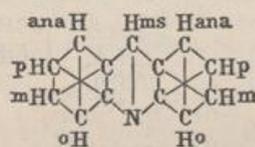
Acridingruppe.

Das Acridin (welches seinen Namen von der reizenden Wirkung auf Epidermis und Schleimhäute erhielt) wurde zuerst von Graebe und Caro aus dem Rohanthracen des Steinkohlentheers isolirt, von Riedel 1883 auf Grund seines Uebergangs in $\alpha\beta$ -Chinolindicarbonsäure (Acridinsäure) richtig formulirt und von Bernthsen gleichzeitig durch Erhitzen mit Chlorzink aus Diphenylamin und Ameisensäure, resp. Formyldiphenylamin synthetisch dargestellt und eingehender studirt.

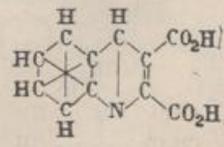
Das Acridin leitet sich vom Anthracen theoretisch beim Ersatz einer mittelständigen CH-gruppe durch ein Stickstoffatom ab.



Formyldiphenylamin gibt



Acridin



gibt $\alpha\beta$ -Chinolindicarbonsäure

Man kann die vorstehende Synthese des Acridins in der mannigfaltigsten Art variiren, indem man die Ameisensäure durch Homologe, wie Essigsäure, oder durch Benzoesäure, Phtalsäure u. s. w. ersetzt, und andererseits auch statt des Diphenylamins Substitutionsproducte desselben verwendet. Noch durch weitere Reactionen wurde das Acridin synthetisch dargestellt, beispielsweise aus o-Tolylanilin $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ beim Durchleiten durch eine glühende Röhre, sowie durch Condensation von Salicylaldehyd und Anilin vermittelt Chlorzink. — Das Acridin und seine Derivate erscheinen als schwache tertiäre Basen.

Acridin, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$. Kann aus dem Rohanthracen durch Schwefelsäure extrahirt werden. Synthesen und Verhalten s. o. Es krystallisirt in farblosen Nadeln oder Blättchen von durchdringendem Geruch. Acridin sublimirt sehr leicht, schmilzt bei 110° und siedet oberhalb 360° . Natriumamalgam führt in alkoholischer Lösung, unter Sprengung der Diagonalbindung im mittleren Pyridinring, in ein Dihydroacridin, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$, Smp. 169° über, das keine basischen Eigenschaften mehr hat.

ms-Methylacridin, $\text{C}_{13}\text{H}_8(\text{CH}_3)\text{N}$. Aus Diphenylamin und Eisessig mit Chlorzink bei 220° . Tafeln vom Smp. 114° . In den Benzolresten methyliste Isomere sind bekannt.

ms-Phenylacridin $\text{C}_{13}\text{H}_8(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}$. Aus Diphenylamin und Benzoesäure. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen vom Smp. 181° . Sdp. 404° . Schwache Base, die gelbe, bereits durch Wasser zerlegbare Salze bildet. Phenylacridin ist die Muttersubstanz des in untergeordneter Menge bei der Fuchsin Darstellung auftretenden Chrysanilins, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3$, dessen Nitrat oder Chlorhydrat (unter der Bezeichnung „Phosphin“) eine Zeitlang als geschätzter gelber basischer Farbstoff in der Baumwollfärberei diente; das Chrysanilin hat die Constitution eines ms-p-Amidophenyl-m-Amidoacridins und geht daher beim Erwärmen seiner Diazoverbindung mit Alkohol wieder in Phenylacridin über.

Acridon, $\text{C}_9\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$. Durch zweistündiges Erwärmen auf 100° aus Phenylanthranilsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Smp. 181°), mit ca. 15 Th. conc. Schwefelsäure. Acridon bildet gelbe dicke Nadeln und schmilzt oberhalb 350° . Seine Lösungen in Eisessig und Alkohol sind gelb und zeigen eine intensive blaue Fluorescenz. Glühen mit Zinkstaub reducirt quantitativ zu Acridin. In alkoholischem Kali löst sich das Acridon leicht unter Bildung einer Kaliumverbindung auf. Lässt man auf letztere Jodmethyl einwirken, so erhält man das n-Methylacridon, $\text{C}_9\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$, Smp. 190° ; letzteres entsteht auch direct aus Acridinjodmethylat durch Natronlauge und Ferricyanalkalium. (B. 25, 1733; R. 422.) Acridone bilden sich auch bei der trockenen Destillation von Salicylaniliden B. 29, 1189.

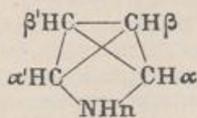
Ueber synthetisch durch Condensation von Tetrahydrochinolin mit Acetessigester dargestellte Julolderivate („Julol“ $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$) vgl. B. 24, 843; 25, 108.

Stickstoffhaltige Körper mit nicht weniger als fünf anthracen- oder phenanthrenartig verbundenen Ringen sind das Pyrenolin, $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}$, goldgelbe Schuppen vom Smp. $152\text{—}153^\circ$ (Monatsh. f. Ch. 8, 442.); ferner das Chinacridin, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2$, farblose Blättchen vom Smp. 221° (B. 29, 76.), die sich in ihrer Constitution vielleicht dem Picen (S. 616) anreihen.

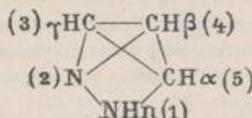
Fünferinge mit 2 Stickstoffatomen (Diazole).

Theoretisch lassen die beiden Stammsubstanzen dieser Gruppe sich vom Pyrrol durch Ersatz einer CH-gruppe desselben durch N ableiten: bei dem Pyrazol $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ erfolgt diese eigenartige Substitution in α - oder Orthostellung zur NH-gruppe des Pyrrols; bei dem isomeren Glyoxalin dagegen in β - oder Metastellung. Bei der nachfolgenden Formel sind zwei der beliebteren Bezeichnungsweisen für die Nomen-

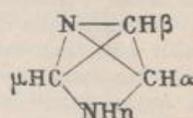
clatur der Derivate angegeben; die Bezifferung wendet sich von der NH-Gruppe zum zweiten Stickstoffatom.



Pyrrol



Pyrazol

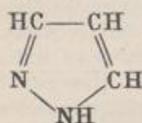


Glyoxalin

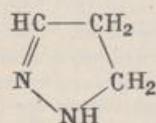
Statt der Formel mit Diagonallbindungen benutzt man meistens noch solche mit Aethylenbindungen, der älteren Benzolformel entsprechend.

Pyrazolgruppe.

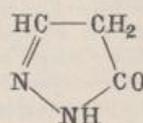
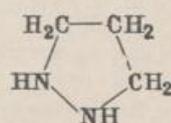
Wie vom Pyrrol durch Wasserstoffanlagerung sich Pyrrolin und Pyrrolidin (S. 625) ableiten, so gibt auch das Pyrazol (in vielen Abkömmlingen bekannte) Hydroderivate, die man als Pyrazolin und Pyrazolidin bezeichnet:



Pyrazol



Pyrazolin

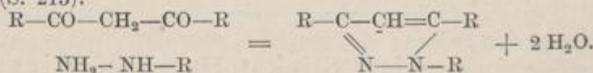
5- oder α -Pyrazolon

Pyrazolidin

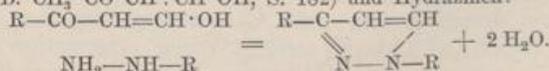
Pyrazolonverbindungen, deren bekannteste das als hervorragendes Antipyreticum benutzte „Antipyrin“ ist, wurden 1883 von Knorr zuerst dargestellt.

Pyrazol, $C_3H_4N_2$ (Buchner). Das Additionsproduct von Diazoessigester mit Acetylendicarbonsäureester liefert beim Verseifen eine Tricarbonsäure, $C_3HN_2(CO_2H)_3$, die in höherer Temperatur sämtliche Carboxyle abspaltet, indem das zu langen Nadeln erstarrende Pyrazol überdestillirt (B. 24, 846; 2165.). Dasselbe entsteht auch durch Condensation von Hydrazinhydrat und Epichlorhydrin mittelst Chlorzink (B. 23, 1105.). Ferner aus Pyrazolin (s. u.) durch Wasserstoffentziehung (Behandlung mit Brom). Pyrazol krystallisirt in farblosen harten Nadeln vom Smp. 70° und Sdp. 187° . Es besitzt einen schwachen Pyridingeruch und wird von kaltem Wasser zu einer neutral reagirenden Lösung aufgenommen; ebenso von Alkohol und Aether.

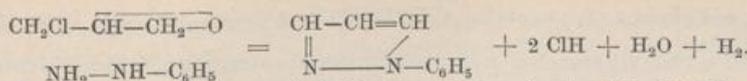
Pyrazolderivate. 1. Aus β -Diketonen und primären Hydrazinen erhält man (intermediär Hydrazone und, unter Ringschliessung) trialkylirte oder triphenylirte Pyrazolverbindungen (S. 213):



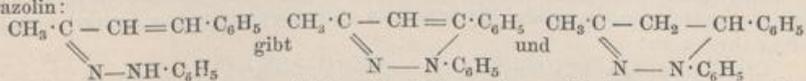
2. Namentlich zu dialkylirten oder diphenylirten Pyrazolen gelangt man mit den β -Ketonalkoholen (z. B. $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot OH$, S. 182) und Hydrazinen:



3. Monosubstituirte Pyrazole entstehen z. B. aus Epichlorhydrin und Phenylhydrazin; das zunächst gebildete Pyrazolinderivat wird hierbei durch Phenylhydrazin oxydirt.



4. Ungesättigte Ketone und Aldehyde, wie Benzalacetone $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, geben mit Phenylhydrazin zunächst ein Hydrazone; dieses geht beim Erhitzen unter H_2 -austritt in eine Pyrazolverbindung über; daneben resultirt das mit dem Hydrazone isomere Pyrazolin:



Benzalacetonephenylhydrazon Diphenylmethylpyrazol Diphenylmethylpyrazolin.

Die verschiedenen Methoden führen in den einzelnen Fällen zu stellungsisomeren Pyrazolderivaten. Verwendet man anstatt der β -Diketone zur Condensation β -Diketon-carbonsäureester, so gelangt man ganz entsprechend zu Pyrazolcarbonsäureestern, und von diesen durch Verseifen zu den freien Säuren. Ungesättigte Ketonecarbonsäureester liefern gleichfalls Pyrazolcarbonsäureester. Aus den Carbonsäuren lassen sich dann durch Kohlendioxydabspaltung mit den obigen identische oder stellungsisomere alkylierte und phenylierte Pyrazole gewinnen.

Von den so dargestellten Pyrazolabkömmlingen schwachen Basen, seien einige, zur Charakterisirung der Gruppe aufgeführt:

1- oder *n*-Phenylpyrazol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$. Goldgelbes Oel, in einer Kältemischung zu Krystallen vom Smp. 11.5° erstarrend; Sdp. 246.5° .

3-Phenylpyrazol schmilzt bei 78° , 4- bei 228° .

1- od. *n*-Paratolylpyrazol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2(\text{C}_7\text{H}_7)$. Blättchen vom Smp. 33° ; Sdp. 259° .

1, 5- od. *n*-Phenyl- α -methylpyrazol, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$, Sdp. 255° .

1, 5- od. *o*-Diphenylpyrazol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Smp. 56° ; Sdp. 335° .

1, 3, 5- od. *o*-Phenyl-dimethylpyrazol, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$, Oel. Sdp. 275° .

1, 5, 3- od. *o*-Diphenylmethylpyrazol, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)$, Smp. 47° .

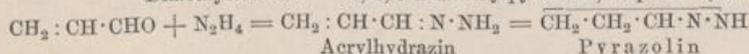
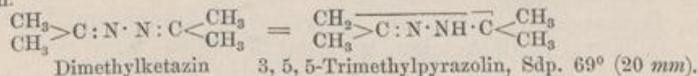
1, 3, 5- od. *o*-Diphenylmethylpyrazol, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)$, Smp. 63° .

Die zahlreichen Carbonsäuren der Pyrazolgruppe sind schöne Substanzen und geben gut krystallisierende Salze; verlieren leicht CO_2 .

Pyrazolin- und Pyrazolonderivate.

Die Pyrazole werden in alkoholischer Lösung durch Natrium zu den schwachbasischen Pyrazolinen reducirt.

Aus Ketonen und Hydrazinhydrat erhält man entweder Ketonhydrazine, $\text{R}_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{NH}_2$, oder „Ketazine“, $\text{R}_2\text{C} : \text{N} : \text{N} : \text{CR}_2$. Die letzteren sind stark riechende, giftige, in Wasser ziemlich lösliche Oele, die unzersetzt sieden, aber, wenn sie mindestens eine Methylgruppe enthalten, unter besonderen Umständen, z. B. beim Erwärmen mit Maleinsäure, in isomere Pyrazoline übergehen (B. 29, 774). In derselben Weise konnte auch die Stammsubstanz, das Pyrazolin selbst, aus Acrolein und Hydrazin erhalten werden.



Die Pyrazoline sind schwache Basen, deren Salze durch viel Wasser zersetzt werden. Mit Oxydationsmitteln geben sie unbeständige Farbreactionen (B. 26, 100). Reduction gibt oft Trimethyldiamine.

Pyrazolin, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$. Bei 144° unzersetzt siedendes Oel, welches durch Kochen mit Säuren kein Hydrazin mehr abspaltet. Seine Salze färben Holzpapier sehr intensiv gelb und reagiren mit Diazobenzolen unter Farbstoffbildung.

1-Phenyl-3-Pyrazolidon, $C_6H_5 \cdot \overline{N} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2$, Smp. 120° (B. 29, 517).

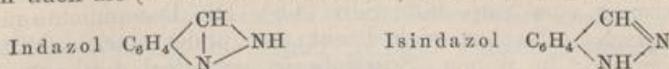
1-Phenyl-5-Pyrazolidon, $C_6H_5 \cdot \overline{N} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$, Smp. 78° , entsteht aus β -Brompropionsäureester und Phenylhydrazin.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon, $\overline{CO} \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot \overline{N} \cdot C_6H_5$, aus Crotonsäure und Phenylhydrazin; bildet weisse Nadelchen; Smp. 84° , Sdp. 321° .

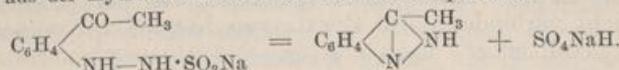
1-Phenyl-3, 5-Pyrazolidon, $C_6H_5 \cdot \overline{N} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO$, Blättchen, Smp. 192° .

Indazole und Isindazole.

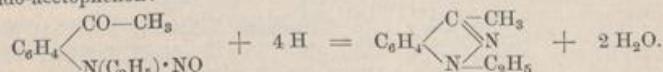
Einen fünfgliedrigen Ring mit 2 benachbarten Stickstoffatomen enthalten auch die (vom Indol ableitbaren) Indazole und Isindazole:



Die Formulierung des wahren Indazols stützt sich auf die Entstehung von Iz 3-Methylindazol aus der Hydrazinsulfosäure des o-Amidoacetophenons:



Körper der Isindazolreihe entstehen aus Amidderivaten des Benzols, in welchen ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch ein Alkyl vertreten wird, das sich nicht absplattet. Iz 1, 3-Aethylmethylisindazol erhält man daher durch Reduction aus Nitroso-o-Aethylamido-acetophenon:



Indazol, $C_7H_6N_2$, bildet sich neben Essigsäure aus der o-Hydrazinzimmtsäure, $C_6H_4(NH \cdot NH_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, beim Erhitzen. Aus Indazolcarbonsäure. Das Indazol krystallisiert aus Wasser in Nadeln vom Smp. 146.5° ; Sdp. 270° . Schwache Base.

2n-Methylindazol, $C_8H_8 \cdot N_2 \cdot (CH_3) \cdot CH$. Aus Indazol und CH_3J . Smp. 35° .

3-Methylindazol, $C_8H_8 \cdot N_2 \cdot H \cdot C(CH_3)$, Bildung s. o. Smp. 113° ; Sdp. 280° .

2n-Phenylindazol, $C_8H_8 \cdot N_2 \cdot (C_6H_5) \cdot CH$. Smp. 84° ; Sdp. 345° .

Indazolcarbonsäure, $C_6H_4 \cdot N_2 \cdot H \cdot C \cdot CO_2H$. Durch Reduction der aus Isatin erhaltenen Diazoverbindung, worauf Ringschliessung eintritt. Rhomb. Tafeln. Smp. 258° (B. 26, 216).

Auf dieselbe Weise lassen sich auch p-Methylindazolverbindungen gewinnen (l. c.).

3-Indazolelessigsäure, $C_6H_4 \cdot N_2 \cdot H \cdot C(CH_3 \cdot CO_2H)$. Durch Oxydation einer alkal. Lösung von o-Hydrazinzimmtsäure. Smp. ca. 170° (gibt 3-Methylindazol).

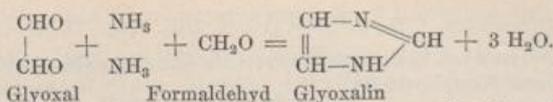
Isindazolderivate. 1, 3-Aethylmethylisindazol, $C_8H_8 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : C(CH_3)$, Bildung s. o. Blättrig krystallinisch. Smp. 30° .

1-Aethyl-3-isindazolelessigsäure, $C_8H_8 \cdot N(C_2H_5) \cdot N : C(CH_3 \cdot CO_2H)$, durch Oxydation von o-Aethylhydrazinzimmtsäure, $C_6H_4[N(C_2H_5) \cdot NH_2] \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, Smp. 131° .

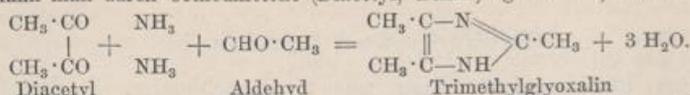
Ueber Indazole und Isindazole vgl. B. 26, 1901; 27, 2899. 29, 303; 1255.

Glyoxalgruppe (Imidazole).

Der Stammkörper dieser Gruppe, das mit dem Pyrazol isomere Glyoxalin (S. 668) entsteht (nach Debus 1858) aus Ammoniak und Glyoxal, indem ein Theil dieses letzteren sich unter Wasseraufnahme in Ameisensäure und Formaldehyd spaltet. Man hat:



In analoger Weise kommt man zu Homologen des Glyoxalins, wenn man Glyoxal auf Ammoniak und homologe Aldehyde einwirken lässt, oder Glyoxal unter guter Kühlung mit wässrigen Aldehydammoniaken mischt, abdampft und destilliert. Das Glyoxal kann man durch Orthodiketone (Diacetyl, Benzil, vgl. S. 213) ersetzen:



Die Glyoxalinhomologen, starke Basen und giftig, sind auch aus Alkyloxamiden (s. u.) darstellbar und wurden besonders von Wallach genauer untersucht.

Glyoxalin (Imidazol), $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, bildet eine grossblättrige Krystallmasse oder Prismen vom Smp. 90° ; Sdp. 263° . Die Dampfdichte führt zur Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$. Es löst sich leicht und bildet stark alkalisch reagirende Lösungen; in reinem Zustande ist es jedoch luftbeständig. Wie diejenigen des Lophins (s. u.) leuchten seine mit Alkali versetzten Lösungen an der Luft. Starke einsäurige Base, die sich jedoch mit Kohlendioxyd nicht verbindet. Auf Zusatz von NO_3Ag zur wässrigen Lösung fällt Glyoxalinsilber, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N} \cdot \text{NAg}$. Mit Benzoylchlorid und Natronlauge gibt Glyoxalin neben Ameisensäure schöne Krystalle von dibenzoylirten Amidoäthylen, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, Smp. 203° .

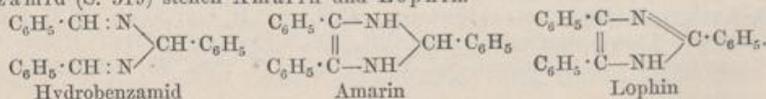
In der Imidogruppe alkylierte Glyoxaline bekommt man bei Einwirkung von Alkylijodiden und Alkali. — *n*-Methylglyoxalin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NCH}_3$. Auch synthetisch u. a. aus Dimethyloxamid $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, durch PCl_5 und nachfolgende Reduction des gebildeten Chlormethylglyoxalins $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClN} \cdot \text{NCH}_3$; farblose, schwach riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether mischt. Smp. -6° ; Sdp. 199° . — *n*-Aethylglyoxalin siedet bei 210° , *n*-Propylglyoxalin bei 220° .

Homologe des Glyoxalins können u. a. diesem entsprechend dargestellt werden. *m*-Methylglyoxalin, $\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}$, Nadeln, Smp. 137° ; Sdp. 267° . *m*-Aethylglyoxalin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2$, Prismen vom Smp. 80° ; Sdp. 268° . — *m*-Hexylglyoxalin, $\text{C}_8\text{H}_{13}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{N}_2$, aus Oenantholammoniak, Smp. 84° .

Trimethylglyoxalin, $\text{C}_3\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{N}_2$. Aus Diacetyl und Aldehyd mit Ammoniak; Bildungsgleichung s. oben. Weisse bitterschmeckende Nadeln vom Smp. 133° ; Sdp. 271° .

Phenylirte Glyoxaline entstehen durch Condensation von Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Zimmtaldehyd mit Diacetyl und Ammoniak; man erhält so phenylirte Glyoxaline, und zwar Phenyl-dimethylglyoxalin, Smp. ca. 234° ; *o*-Hydroxyphenyl-dimethylglyoxalin, Smp. 218° ; Cinnamyl-dimethylglyoxalin, Smp. 202° .

In naher Beziehung zu dem aus Benzaldehyd und Ammoniak erhältlichen Hydrobenzamid (S. 519) stehen Amarin und Lophin.



Lophin (Triphenylglyoxalin), $\text{C}_9\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_2$. Wurde zuerst unter den Destillationsproducten von Hydrobenzamid und Amarin aufgefunden; am leichtesten entsteht es aus letzterem mit Chromsäure. Durch die Glyoxalinsynthese (s. oben) lässt es sich auch gewinnen, indem man Benzil (S. 578) und Benzaldehyd mit 2NH_3 condensirt. Lophin krystallisirt aus heissem Alkohol in langen Nadeln vom Smp. 275° . Gegen wässrige Kalilauge ist es recht beständig und lässt sich aus derselben gut umkrystallisiren; beim Schütteln mit alkoholischer Kalilauge zerfällt es unter starker Lichterscheinung in Benzoesäure und NH_3 . Schwache Base, die sich nur mit starken Säuren verbindet. Es enthält nur noch eine alkylibare Imidogruppe.

Dihydroglyoxaline.

m-Methyldihydroglyoxalin (Lysidin), $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}}$. Durch Destillation von Aethyldiaminchlorhydrat mit essigsäurem Natron. Smp. 105°. Sdp. ca. 195°. Gibt ein leicht lösliches Harnsäuresalz (B. 27, 2953). Homologe s. B. 28, 1173; 1176.

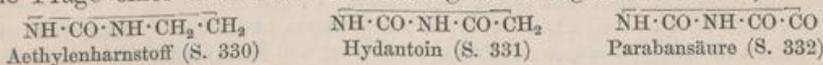
Amarin (Triphenyldihydroglyoxalin), $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2$ (Fownes, Laurent). Aus Hydrobenzamid bei 130° oder beim Erwärmen mit Alkalien durch Umlagerung. Krystallisiert aus Alkohol in glänzenden sechsseitigen Säulen vom Smp. 113°. Geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol (mit alkalischer Reaction) löslich; sehr giftig. Amarin enthält zwei alkylierbare Imidogruppen, ist eine einsäurige Base und gibt gut krystallisierende Salze; leicht löslich ist nur das Acetat.

Toluylharnstoff (Toluylen-oxymethenylamidin), $\text{CH}_3 \cdot \overline{\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \overline{\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N}}$. Entsteht u. a. durch vorsichtiges Zusammenschmelzen molekularer Mengen von o-Toluylendiamin und Harnstoff (Sandmeyer). In heissem Alkohol leicht lösliche kleine Nadelchen vom Smp. 290°. — Analog zusammengesetzt ist der o-Phenylensulfoharnstoff, $\overline{\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}}$.

Als ein Ketoderivat des hypothetischen Dihydroglyoxalins kann auch die Harnsäure aufgefasst werden, wie sich sofort aus deren „stereochemischer Formulierung“ — Combination eines Fünferinges mit einem Sechsering — auf S. 336 ergibt.

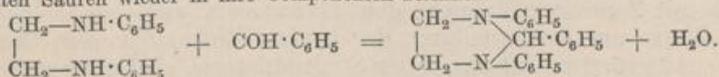
Tetrahydroglyoxaline.

In diese Körpergruppe gehört namentlich eine Reihe der interessantesten und am längsten bekannten Fünferinge, die Harnstoffderivate verschiedener Säuren, die bereits im Anschluss an den Harnstoff, auf S. 330 ff., unter etwas anderen Gesichtspunkten (als acidylirte Harnstoffe, sowie als Spaltungsproducte der Harnsäure) eingehend behandelt worden sind. Dieselben können aber auch als Ketoderivate des Tetrahydroglyoxalins aufgefasst werden, wie ein Blick auf ihre, der Einfachheit halber schon l. e. nicht ringförmig, sondern linear geschriebenen Formeln zeigt (für die jedoch mitunter die Frage einer tautomeren Schreibung zu erwägen sein dürfte):



Derivate dieser Fünferinge sind z. B. die alkylierten Hydantoine (S. 331), die Allantursäure (S. 335) als Oxyhydantoin, die Methylparabansäure (S. 333) u. s. f. Da die Harnsäure, wie schon weiter oben bemerkt, stereochemisch als Combination eines Sechser- mit einem Fünfering zu betrachten ist, liefert sie indessen auch eine Anzahl ähnlich zusammengesetzter Sechseringe mit 2 Stickstoffatomen, beispielsweise das Alloxan (S. 333).

Aethylenanilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vom Smp. 65° (aus Anilin und viel Aethylenbromid) vereinigt sich mit Aldehyden beim Erhitzen unter Wasseraustritt und es resultiren alkylierte und phenylirte Tetrahydroglyoxaline, die durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wieder in ihre Componenten zerfallen.



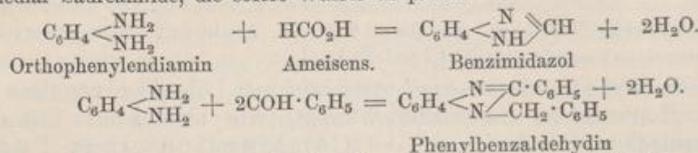
Triphenyl-tetrahydro-glyoxalin, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$, farblose Prismen, Smp. 137°, destillierbar. Hexyldiphenyl-, aus Oenanthol, glänzende Nadeln von Smp. 79°.

Phenylhydantoïn, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overline{\text{N}} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$, entsteht aus Phenylglycocoll (S. 469) und Harnstoff bei 100° ; Nadeln Smp. 191° . Ein isomeres α -Phenylhydantoïn, $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \overline{\text{CH}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entsteht aus Benzaldehydecyanhydrin und Harnstoff. Smp. 178° .

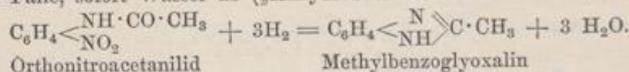
Benzoglyoxaline (Benzimidazole).

Diese Substanzen, ringförmig geschlossene Amidinderivate, sind isomer mit den Indazolen und Isindazolen.

1. Man gelangt sehr leicht zu ihnen durch Condensation von Orthodiaminen mit Aldehyden („Aldehydine“ von Ladenburg) oder Carbonsäuren; mit letzteren entstehen intermediär Säureanilide, die sofort Wasser abspalten:



2. Die Säureanilide der Orthonitraniline spalten nach der Reduction, ganz wie im vorstehenden Falle, sofort Wasser ab („Anhydrobasen“ von Hobrecker u. Häbner):



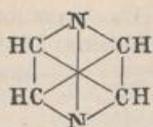
Die Benzimidazole können mit Alkalien, Säuren oder Reduktionsmitteln unverändert auf sehr hohe Temperatur erhitzt werden. Es sind schwache Säuren, denn der Wasserstoff der NH-Gruppe ist durch Metalle (Natrium und Silber) ersetzbar; wenn der Wasserstoff in CH durch ein negatives Radical (Phenyl) ersetzt ist, lösen sie sich sogar in wässrigen Alkalien auf. m-Methylirte Benzimidazole condensiren sich mit Phtalsäureanhydrid etc. z. B. zu $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}, \text{N}) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)$. Die Oxydation methylirter Benzimidazole erstreckt sich zuerst und mit Leichtigkeit nur auf Methyle des Benzolkerns; das Benzimidazol selbst gibt mit MnO_4K eine Glyoxalindicarbonsäure, $\text{C}_3\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2\text{N}_2$, die beim Erhitzen glatt in Glyoxalin und Kohlendioxyd zerfällt.

Benzimidazol (Phenylformamidin) $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$, Smp. 167° . Aus Phenyldiamin s. o.; aus demselben auch mit CCl_3H und Alkali. Umgekehrt zerfällt es mit Benzoylchlorid und Natronlauge schon bei 0° in Ameisensäure und Dibenzoylphenyldiamin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$; letzteres geht unter Abspaltung von Benzoesäure wieder in Phenylbenzimidazol über.

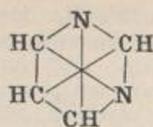
Phenyläthylenamidin (m-Methylbenzimidazol), $\overline{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \overline{\text{N}}$, aus o-Phenyldiamin und Essigsäure, Smp. 176° . — Phenylbenzamidin, (Phenylbenzimidazol) $\overline{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \overline{\text{N}}$, schmilzt bei 280° und liefert mit Benzoylchlorid das Phenylbenzaldehydin (Formel und Synthese s. o.) vom Smp. 134°

Sechseringe mit 2 Stickstoffatomen (Diazine).

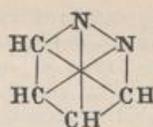
Man bezeichnet zum Unterschied von den Fünferingen oder „Azolen“ die Sechseringe auch als Azine und unterscheidet bei den Azinen mit 2 Stickstoffatomen, den Diazinen, zwischen solchen mit Para-, Meta- und Orthostellung, der beiden Stickstoffatome. Die Paradiazine, mit grösster Entfernung der Stickstoffatome, sind die beständigsten und wichtigsten; sie werden deshalb nachstehend zuerst besprochen werden. Man hat folgende, theilweise schon isolirte Stammkerne:



Paradiazine
Pyrazin



Metadiazine
Pyrimidin



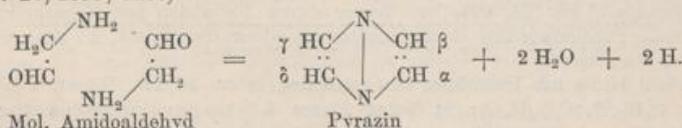
Orthodiazine
Pyridazin.

Man bedient sich, um die Vertheilung der inneren Bindungen dieser Ringsysteme anzugeben, sehr oft noch der Formeln mit Aethylenbindungen.

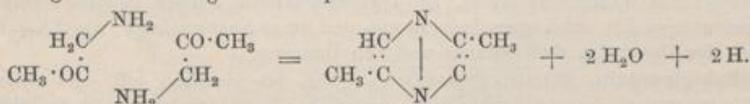
Pyrazingruppe (Ketine, Aldine).

Die Pyrazine sind intensiv narkotisch riechende, schwache, zweisäurige Basen, die mit verdünnten Säuren zwei Reihen sauer reagirender Salze bilden, welche sich leicht dissociiren.

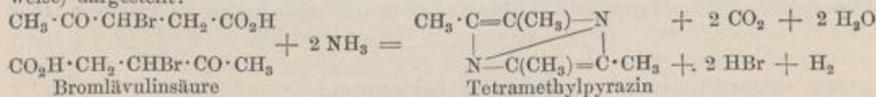
Pyrazin entsteht durch Destillation von Amidoacetaldehyd mit Sublimatlösung, indem sich 2 Mol. des Aldehyds unter Austritt von H₂O und H₂ condensiren; ebenso erhält man aus Amidoketonen alkylierte Pyrazine (B. 26, 1830; 2205).



Man gelangt zu den Alkylpyrazinen auch, wenn man eine noch zinnchloridhaltige Lösung des Amidoketons CH₃·CO·CH₂NH₂, wie man sie durch Auflösen von Isonitrosoketon CH₃·CO·CH(NOH) in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür erhält, nach dem Uebersättigen mit Kalilauge der Dampfdestillation unterwirft.



Aus Isonitrosomethylacetone CH₃·CO·C(NOH)·CH₃ entsteht in ganz entsprechender Weise ein Tetramethylpyrazin, C₄N₂(CH₃)₄. Derselbe Körper wurde auch durch Einwirkung von Ammoniak auf eine Bromketoverbindung (gleichfalls allgemeine Bildungsweise) dargestellt:



Derartige Brom- oder Chlorketoverbindungen mit der Gruppe CO·CHBr gehen jedoch beim Erhitzen mit Anilinen in Indole (s. d.) über.

Pyrazin C₄H₄N₂. Aus Amidoacetaldehyd (s. o.), sowie durch successive Abspaltung von 4 CO₂ aus der Pyrazintetracarbonsäure. Weisse Krystallmasse, aus Wasser grosse Prismen; Smp. 55°, Sdp. 115° (730 mm). Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur; der Geruch erinnert an Heliotrop oder Fenchel. Die wässrige Lösung der einsäurigen Base reagirt neutral; ihre Salze sauer. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol wird sie in Piperazin (s. u.) übergeführt. (Wolff, B. 26, 721.)

Dimethylpyrazin (Ketin), C₄H₆(CH₃)₂N₂, Oel von intensivem Alkaloidgeruch, unter gewöhnlichem Drucke nicht ganz unzersetzt von 170–180° flüchtig. Tetra-

methyipyrazin (Dimethylketin), $C_4(CH_3)_4N_2$. Krystallisiert aus Wasser mit $3 H_2O$ als ein bei etwa 75° schmelzendes Hydrat. Die wasserfreie Base (hygroskopisch) bildet spröde glänzende Prismen Smp. 86° ; Sdp. 190° (unzersetzt). $\alpha\gamma$ -Diphenylpyrazin, $C_4H_2(C_6H_5)_2N_2$, aus Brom- oder Amidoacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$; krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Smp. 196° ; wird aus der Lösung in conc. Salzsäure durch Wasserzusatz wieder ausgefällt. $\alpha\delta$ -Diphenylpyrazin, schmilzt bei 89° . **Tetraphenylpyrazin**, $C_4(C_6H_5)_4N_2$. Wird durch Reduction vom Benzilmonoxim oder Dioxim vermittelt Natriumamalgam gewonnen; aus Chloroform durch Alkohol fällbar; feine Nadeln vom Smp. 246° .

Pyrazintetracarbonsäure, $C_4N_2(CO_2H)_4 + H_2O$, aus Tetramethylpyrazin mit Permanganat; in warmem Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig lösliche Blättchen; schmilzt bei $204-205^\circ$ unter Zersetzung. Das zweifache saure Kaliumsalz, $C_4N_2(CO_2K)_2(CO_2H)_2 + 2 H_2O$, spaltet beim Erhitzen mit Wasser auf 200° $2 CO_2$ ab und gibt Pyrazindicarbonsäure, $C_4N_2H_2(CO_2H)_2 + 2 H_2O$, schwerlösliche Prismen, die sich bei 282° unter Zerfall in Pyrazincarbonsäure, $C_4N_2H_3 \cdot CO_2H$, und weiter in Pyrazin (erste Darstellung s. o.) verflüchtigen.

Hexahydropyrazine, Piperazine.

Als „Hexahydropyrazin“ ist das bereits auf Seite 312 beschriebene **Piperazin**, $C_4H_{10}N_2$, oder $CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH$, starke Base vom Smp. 104° und Sdp. 146° aufzufassen. Es entsteht durch Condensation von Aethyldiamin $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ und Aethylenbromid $Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$; ferner durch Reduction von Pyrazin mit Na in alkohol. Lösung; technisch aus Aethylenbromid und Anilin (B. 27, R. 645), unter Abspaltung der Benzolreste.

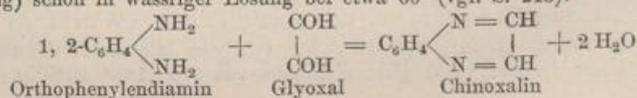
Piperazin bildet mit Harnsäure ein neutrales, in ca. 50 Th. Wasser von 17° lösliches Salz $C_4H_{10}N_2 \cdot C_5N_4H_4O_3$; in Folge dieses Lösungsvermögens für Harnsäure findet Piperazin Verwendung bei Gicht- und Steinleiden. — **n-Dimethylpiperazin**, $C_4H_8(N \cdot CH_3)_2$. Durch mehrstündiges Erwärmen einer wässrigen Piperazinlösung mit methylschwefelsaurem Kali am Rückflusskühler. Das Chlorhydrat, $C_6H_{14}N_2 \cdot 2 HCl$, bildet glänzende Prismen. — **n-Diphenylpiperazin**, $C_4H_8(N \cdot C_6H_5)_2$, entsteht aus Anilin (2 Mol.) und Aethylenbromid, schmilzt bei 163.5° . Piperazinderivate wurden in letzter Zeit öfter eingehend untersucht; auch stereoisomere cis- und trans-Abkömmlinge (wie beim Hexamethylen) des Piperazins sind bekannt und von Interesse.

Diketopiperazin, $CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH$, ist identisch mit dem schon auf Seite 344 genannten „Glycocollanhydrid“. Aehnliche Verbindungen, die ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten nach als Amidanhydride von Amidosäuren zu betrachten sind, wurden in grösserer Anzahl dargestellt. Beispielsweise ist das n-Diphenyldiketopiperazin, $CO \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5)$, nichts anderes als das Anhydrid des Phenylglycocolls; es krystallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln, Smp. 153° .

Chinoxaliningruppe.

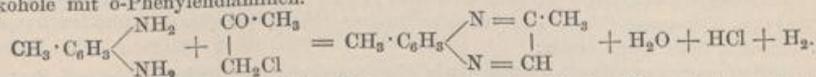
Durch Condensation von aromatischen Orthodiaminen und Orthodiketonen oder überhaupt Körpern mit der Gruppe $-CO-CO-$ (wie Oxalsäure, Brenztraubensäure) erhält man die **Chinoxaline** (Hinsberg 1883), Basen, deren Namen an ihre Aehnlichkeit mit dem Chinolin und an die Entstehung des einfachsten Stammkörpers, des Chinoxalins, aus dem Glyoxal erinnern soll.

1. Chinoxalin entsteht aus o-Phenylendiamin und Glyoxal (oder dessen Bisulfidverbindung) schon in wässriger Lösung bei etwa 60° (vgl. S. 213):

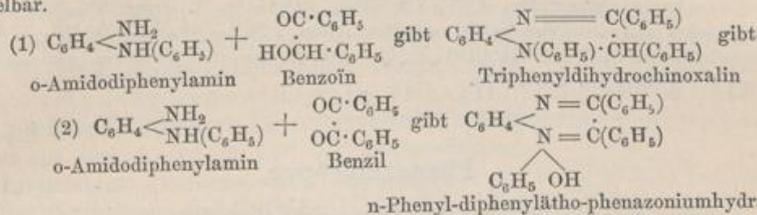


Aus Toluylendiamin und Diacetyl erhält man Dimethyltoluchinoxalin; Phenylendiamin und Oxalsäure geben ein Dioxychinoxalin; mit Brenztraubensäure bildet sich Methyloxychinoxalin u. s. w.

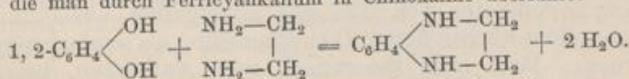
Wie Körper mit der Atomgruppe $\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot$ reagieren auch solche mit der Gruppe $\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}$, beispielsweise Chloraceton $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, ebenso α -Aldehyd- und Ketonalkohole mit *o*-Phenylendiaminen.



Ist jedoch 1 Wasserstoff der NH_2 -gruppe durch Alkyle, Phenyl etc. vertreten, dann entstehen (1) Dihydrochinoxaline, die sich jedoch mittelst FeCl_3 leicht zu Azoniumbasen der Chinoxaline oxydiren lassen; aus 1, 2-Diketonen und alkylirten *o*-Diaminen entstehen (2) die orthochinoide Bindung besitzenden Azoniumbasen unmittelbar.



2. Umgekehrt condensirt sich Brenzcatechin mit Orthodiaminen in Chinoxaline überführt:



Brenzcatechin Aethylendiamin Tetrahydrochinoxalin.

3. *o*-Nitrophenylglycocoll geht durch Reduction und Condensation der entstehenden Amidosäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ in ein Hydrochinoxalin über (B. 22, R. 12).

Das Chinoxalin und seine alkylirten und phenylirten Abkömmlinge sind schwache Basen von chinolinähnlichem Geruch, gegen Oxydantien sehr beständig, durch Reductionsmittel oft leicht zersetzbar. Ihre Bildung bei Anwendung des gewöhnlichen Toluylendiamins zeigt die Anwesenheit von Orthodiketonen an und lässt sich auch zum Nachweis von Orthodiaminen verwerthen.

Chinoxalin, $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$. Weisse Krystallmasse, deren Geruch mehr noch an Piperidin, wie an Chinolin erinnert; Smp. 27° ; Sdp. 229° . Die Base ist in Aether, Alkohol und Benzol in jedem Verhältnisse löslich, ebenso in Wasser. Aus der conc. wässrigen Lösung wird sie durch Erwärmen in Oeltröpfchen abgeschieden; aus der verdünnten durch conc. wässrige Kalilauge. Die Salze der Mineralsäuren sind alle leicht löslich; das Oxalat bildet schwer lösliche, weisse verfilzte Nadeln.

Chinoxalinjodmethylat, $\text{C}_8\text{H}_4[\text{N}:\text{CH}][\text{N}(\text{CH}_3)\text{J}:\text{CH}]$, krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen Blättchen vom Smp. 175° (unter Zerfall); das Jodäthylat in rothen Nadeln, Smp. 146° (u. Z.) (B. 29, R. 954).

Toluchinoxalin, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)$, aus *mp*-Toluylendiamin; Oel, das sich mit den Lösungsmitteln mischt und bei 245° siedet. — Methyltoluchinoxalin (Formel s. o.), durch Eintropfen von Chloraceton in eine erwärmte Lösung des Toluylendiamins Smp. 54° ; Sdp. $267\text{--}269^\circ$. — Dimethyltoluchinoxalin, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}:\text{C}\cdot\text{CH}_3)_2$; aus Diacetyl und Toluylendiamin; Smp. 91° ; Sdp. 271° . — Diphenylchinoxalin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, aus Benzil und *o*-Phenylendiamin. Smp. 126° .

Methoxytoluchinoxalin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_2\text{C}_2)(\text{CH}_3)(\text{OH})$, aus Toluyldiamin und Brenztraubensäure; sublimirt in farblosen Nadelchen; Smp. ca. 220° . In Kalilauge leicht löslich. — Dioxytoluchinoxalin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_2\text{C}_2)(\text{OH})_2$, aus Toluyldiamin und Oxalsäure; ferner aus Dicyantoluyldiamin durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° ; farblose seidenglänzende Nadelchen, die unter Zersetzung oberhalb 300° schmelzen.

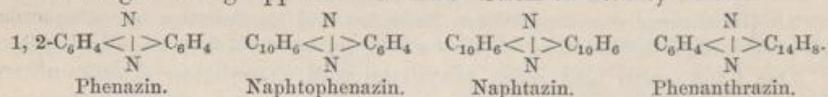
n-Phenyl-diphenylätho-phenazoniumhydrat, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Bildungsweisen und Formel s. o. Gut ausgebildete, schwefelgelbe Prismen, Smp. 135° . Gibt mit FeCl_3 , HgCl_2 etc. schwerlösliche Doppelsalze.

Dihydrochinoxaline entstehen wie oben angegeben aus Orthodiamin und Benzoin (oder einem 1, 2-Ketonalkohol), bei 170° und bei Luftabschluss; ferner durch Reduction von Chinoxalinen. Dieselben sind lebhaft gefärbt und fluoresciren in Lösung gelb- bis braungrün. Dihydrodiphenylchinoxalin, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, dunkelgelbe säulenförmige Krystalle, Smp. $148-149^\circ$.

Tetrahydrochinoxalin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{CH}_2)_2$, wurde u. a. durch Condensation von Brenzcatechin mit Aethylendiamin erhalten. Smp. 97° . — Das α β -Diphenyltetrahydrochinoxalin $\text{C}_6\text{H}_4[\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ wurde in zwei stereoisomeren (cis- und trans-) Formen beobachtet (B. 27, 2185).

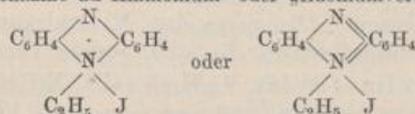
Phenazingruppe.

Einem sechsgliedrigen Ring mit zwei Stickstoffatomen in Parastellung, wie ihn die Pyrazine und Chinoxaline enthalten, begegnet man auch im Phenazin und den von ihm sich ableitenden Verbindungen, zum Theil werthvollen Farbstoffen. Das Phenazin, als einfachster Vertreter dieser Gruppe, lässt sich theoretisch vom Anthracen, bei Ersatz der mittelständigen CH-gruppen durch zwei Stickstoffatome, ableiten:

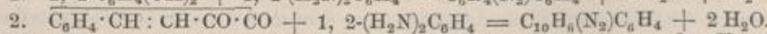
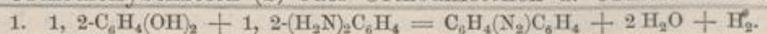


Die gelbgefärbten Phenazine sind, solange der basische Charakter nicht durch den Eintritt von Amidgruppen verstärkt wird, schwache Basen, und ihre Salze werden demnach schon durch Wasser zerlegt. Durch Reduction werden die Phenazine nicht gespalten, wie das bei den nicht ferne stehenden Azokörpern der Fall ist; gehen vielmehr unter Aufnahme von 2H in farblose Hydrokörper über.

Das Verhalten der Phenazine erklärt sich auch aus der neuerdings häufig bevorzugten Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$, nach welcher man orthochinoide Bindung der beiden Stickstoffatome an zwei benachbarte Kohlenstoffatome annimmt. Mit Jodalkylen etc. vereinigen sich die Phenazine zu Ammonium- oder „Azoniumverbindungen“, z. B.:

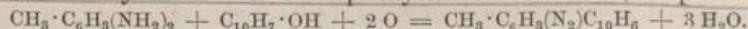


Phenazine entstehen durch Condensation von Orthophenylendiaminen mit Orthodioxybenzolen (1) oder Orthodiketonen u. Orthochinonen (2):

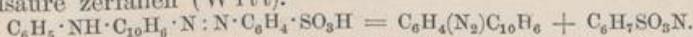


Phenylirte Azoniumbasen entstehen aus phenylirten o-Diaminen und o-Chinonen.

Durch Oxydation von Orthophenylendiaminen mit β -Naphtol:



Diazobenzolsulfosäuren vereinigen sich mit Phenyl- β -Naphthylamin etc. zu Azoverbindungen, mit benachbarter $\alpha\beta$ -Stellung der stickstoffhaltigen Reste, die beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Phenazine und Sulfanilsäure zerfallen (Witt):



Phenazin (Azophenylen), $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (Claus 1873). Wurde zuerst durch Destillation von Azobenzoësäuren mit Kalk erhalten und neuerdings durch Condensation von Brenzcatechin mit Orthophenylendiamin vermittelt Chlorzink dargestellt. In kleinen Mengen bildet es sich aus Anilin beim Durchleiten durch glühende Röhren. Das Phenazin krystallisirt aus heissem Alkohol in hellgelben Nadeln vom Smp. 171° und siedet bei etwa 360° . Es löst sich in 50 Th. kalten Alkohols, reichlich dagegen in heissem auf. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rother Farbe, die beim Verdünnen in Gelb übergeht. Das Chlorhydrat $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, grosse rhombische Tafeln, wird durch heisses Wasser zerlegt. Hydrophenazin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4$, bildet sich in farblosen rhombischen Blättchen aus Phenazin mit alkoholischem Schwefelammonium; ferner aus Brenzcatechin und o-Phenylendiamin.

Toluphenazin (Methylphenazin), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_2)\text{C}_6\text{H}_4$. Gelbe Nadeln, Smp. 117° .

Naphtophenazin, 1, 2- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{N}_2)\text{C}_6\text{H}_4$. Gelbe sublimirbare Nadeln, Smp. 142° .

Naphtotolazin, 1, 2- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{N}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$. Isomere mit abweichender Stellung der Methylgruppe (4 möglich) sind bekannt. Eine Metaverbindung, aus β -Naphtochinon und 1, 3, 4- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$, bildet gelbe Blättchen vom Smp. 169° . Die Paraverbindung, durch Oxydation von β -Naphtol mit dem Diamidotoluol, krystallisirt in gelblichen Nadeln vom Smp. 180° .

asym. $\alpha\beta$ -**Naphtazin** (Dinaphtazin), 1, 2- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{N}_2)$ 1, 2- C_{10}H_6 , zuerst von Laurent durch Erhitzen von α -Nitronaphtalin mit Kalk dargestellt (sog. „Naphtase“). Synthetisch aus β -Naphtochinon und 1, 2-Naphtylendiamin. Gelbe Nadeln vom Smp. 278° . sym. $\alpha\beta$ -Naphtazin schmilzt bei 242° . — Ueber ein Naphtalidonaphtazin vgl. B. 26, 184; 29, 2086.

Phenanthrazin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2)\text{C}_{14}\text{H}_8$. Aus Phenanthrenchinon. Gelbe Nadeln. Smp. 217° .

Toluphenanthrazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_2)\text{C}_{14}\text{H}_8$, Smp. 212° .

Indophenazin, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{N} \\ | \\ \text{NH} - \text{C} : \text{N} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$, aus Isatin (S. 633) und o-Phenylendiamin; gelbe Nadeln vom Smp. 287° . Acetylderivat Smp. 202° . (B. 28, 2528; 29, 200.)

Chinoxalophenazin, $\begin{matrix} \text{N} \cdot \text{C} : \text{N} \\ | \\ \text{N} \cdot \text{C} : \text{N} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$. Wird aus dem Dichlorid des Chinoxalins vermittelt o-Phenylendiamin gewonnen. Rothbraune glänzende Blättchen. Smp. höher als 370° . Derivate s. B. 29, 784.

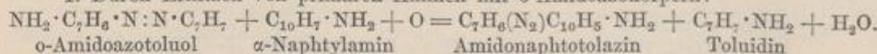
Eurhodole (Oxyphenazine) und Eurhodine (Amidophenazine).

Eurhodole oder Oxyphenazine erhält man synthetisch aus Oxyorthoquinonen, aus Phenazinen durch die Kalischmelze der Sulfosäuren, und aus den Eurhodinen (s. u.), indem man die NH_2 -gruppe durch OH ersetzt. Die Eurhodole haben phenolartigen Charakter und verhalten sich ausserdem starken Säuren gegenüber wie schwache Basen. Oxynaphtotolazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_2)\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, sublimirbare gelbe Krystalle mit rothem Reflex. Dioxyphenazin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2)\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$, (+ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) gelbrothe Nadeln.

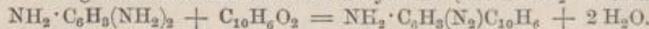
Eurhodine oder Amidophenazine. Gelb gefärbte schwache Basen, deren einsäurige Salze roth, deren zweisäurige grün gefärbt sind.

Durch Eintritt von Amidogruppen erhalten die Phenazine die Eigenschaften von Farbstoffen. Zu Eurhodinen gelangt man in verschiedener Weise.

1. Durch Erhitzen von primären Aminen mit o-Amidoazokörpern:

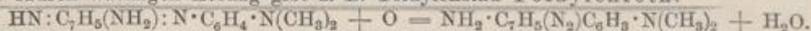


2. Einwirkung von Orthodiketonen auf Polyamine (mit 2 NH₂ in Orthostellung):

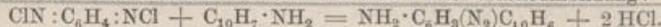


Triamidobenzol β-Naphtochinon Amidonaphtophenazin

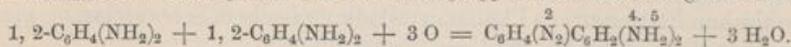
3. Durch Oxydation amidirter Indoamine (S. 514) in der Wärme; schon beim Kochen der sauren wässrigen Lösung gibt z. B. Toluylenblau Toluylenroth:



Chinondichlorimid condensirt sich mit Aminen unter Eurhodinbildung:



4. Durch Oxydation von 2 Mol. eines Orthodiamins (oder Polyamins mit 2 NH₂ in Orthostellung). Hierbei greifen die ihres Wasserstoffs beraubten Stickstoffatome des einen Molecüls in das zweite Molecül, und zwar in die Parastellungen zu dessen Orthodiamidogruppe ein. Nöthigenfalls werden Amidogruppen aus Parastellungen verdrängt.



Monoamidophenazin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$, aus o-Diamidophenazin durch Sublimiren über Zinkstaub. Rothe bronceglänzende Nadeln. Smp. 265°.

Monoamidonaphtophenazin, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{N}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$, u. a. aus Chinondichlorimid und β-Naphtylamin (s. o.). Krystallisirt aus Benzol in dunkelgelben Nadeln.

Monoamidonaphtotolazin, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{N}_2)\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$. Bildung s. o. Gelbe Nadeln, die sich in Aether mit gelbgrüner Fluorescenz, in verdünnter Salzsäure roth lösen.

Ausgesprochene Farbstoffe sind die Diamidophenazine, besonders das Toluylenroth; durch Diazotirung und Ersatz von 2 NH₂ durch 2 H gehen diese meist bei Oxydation von Orthodiaminen (s. o.) gewonnenen Farbstoffe in das Phenazin über, von dem sie deriviren (Constitutionsbeweis, wie für Fuchsin S. 586).

Diamidophenazin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2)\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2$. Aus Orthophenylendiamin durch Oxydation mit Eisenchlorid. Braungelbe lange Nadeln. Ein isomeres Diamidophenazin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$, Smp. 280°, entsteht durch gemeinsame Oxydation von Paraphenylendiamin und Metaphenylendiamin.

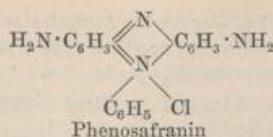
Diamidotoluphenazin (einfachstes Toluylenroth), $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5(\text{N}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$, durch Oxydation einer Mischung von m-Toluylendiamin mit Paraphenylendiamin.

Dimethyldiamidotoluphenazin (Toluylenroth).

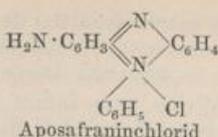
$\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2(\text{N}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Aus Toluylenblau (s. o.); durch Oxydation von m-Toluylendiamin mit Dimethylparaphenylendiamin in der Wärme. Orangerothe Krystalle mit 4 H₂O. Seine dreisäurigen Salze sind grün, seine zweisäurigen blau und beide nur in Gegenwart starker Säuren beständig; das einsäurige Chlorhydrat ist ein schön rosenrother Farbstoff, der als „Neutralroth“ benutzt wird und Seide wie gebeizte Baumwolle roth färbt.

Safranine und Induline.

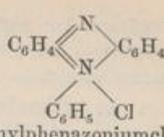
Die Safranine und Induline, Körper von ausgeprägtem Farbstoffcharakter, fasst man neuerdings als orthochinoide Bindung enthaltende Azoniumbasen der Phenazine und ihrer Amino- oder Oxysubstitutionsproducte auf; von anderer Seite wird jedoch parachinoide Bindung angenommen. Ueber diese noch unentschiedene Frage s. B. 29, 2316; 2771; 30, 396. Im ersten Fall hätte man:



Phenosafranin

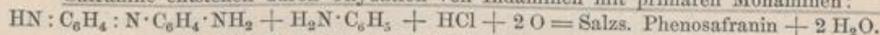


Aposafraninchlorid



Phenylphenazoniumchlorid

Safranine entstehen durch Oxydation von Indaminen mit primären Monaminen:



Man kann für die Herstellung der Farbstoffe auch unmittelbar von den Materialien der Indaminbildung (S. 514) ausgehen, unter Zusatz eines weiteren Aminmolecöls. Hiernach oxydirt man ein Gemenge von 1 Mol. p-Phenylendiamin mit 2 Mol. eines primären Amins oder mit zwei verschiedenen Monaminen, von denen nur eines primär zu sein braucht, in neutraler Lösung; die Indaminbildung erfolgt dann als Zwischenphase des Darstellungsprocesses. Mischungen von Diamin mit einem Monamin gewinnt man in der Praxis durch Reduction von Amidoazoverbindungen.

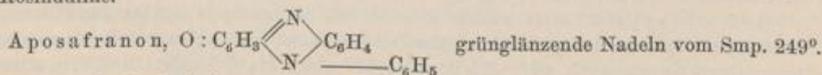
Die drei Salzreihen der Safraninbasen zeigen denselben Farbenwechsel wie das Toluylenroth (s. o.) von Grün durch Blau zu Roth: durch Zusatz von Wasser zu einer grünen Lösung von Safranin in conc. Schwefelsäure nimmt man diese Farbenänderung sehr deutlich wahr. Reductionsmittel führen die Safranine, die schon als freie Basen die Färbung der einsäurigen Salze haben, in Leukobasen über, die sich jedoch schon an der Luft wieder oxydiren. Gebeizte Baumwolle nimmt die Nuance der einsäurigen Salze an.

Die Constitution des Phenosafranins folgert man aus seinen Synthesen und seinem Gesamtverhalten, in Verbindung mit seinen Abbauprodukten, Aposafranin- und Phenylphenazoniumchlorid.

Phenosafranin, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$. Aus 1 Mol. Paraphenylendiamin und 2 Mol. Anilin; oder aus gleichen Molecülen p-Diamidodiphenylamin und Anilin. Die freie Base $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4 \cdot \text{OH}$ bildet kleine grünlänzende Blättchen. Das Chlorhydrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$, aus reinem Wasser in stahlblauen Nadeln, gibt schön roth gefärbte, wenn alkoholisch stark fluorescirende Lösungen. In den Amidogruppen methyilirte oder äthylirte Phenosafranine wurden durch Oxydation der entsprechenden Componenten (z. B. aus Dimethylparaphenylendiamin u. 2 Mol. Anilin das α -Dimethylphenosafranin) erhalten.

Aposafraninchlorid, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$. Wird aus Phenosafranin gewonnen, indem man mittels Diazotirung und Erwärmen mit Alkohol eine NH_2 -gruppe durch H ersetzt. Die Salze sind fuchsinroth und fluoresciren nicht in alkoholischer Lösung (Unterschied von Phenosafranin).

Phenylphenazoniumchlorid, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Cl}$. Wird durch fortgesetzte Entamidirung aus Aposafraninchlorid gewonnen und in Form seines schwerlöslichen, aus Eisessig in glänzenden rothbraunen Prismen krystallisirenden Eisenchloriddoppelsalzes isolirt (B. 29, 2316). Seine Existenz entscheidet die Frage nach der Constitution der Safranine und Rosinduline.

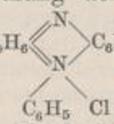


Aus Aposafranin durch heisse verdünnte Natronlauge.

Safranin, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_3(\text{OH})_2$. Aus Phenosafranin durch Kochen mit Kalilauge. Messinggelbe Blättchen mit basischen und sauren Eigenschaften.

Tolusafranin, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}(\text{CH}_3)_2\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$. Zur Darstellung dieses Safranins reducirt man o-Amidoazotolol mit Eisenspänen und Salzsäure, fügt zu der mit Kreide neutralisirten Reductionsflüssigkeit, die gleiche Molecüle o-Toluylen-p-diamin und o-Toluidin enthält, noch ein Molecül o- oder p-Toluidin zu und oxydirt (mit Braunstein und Oxalsäure etc.). Der Farbstoff bildet als Chlorhydrat feine röthlichbraune Nadeln, in Wasser und Alkohol löslich. Seide, Wolle und gebeizte Baumwolle werden von ihm (und seinen Homologen, die dem Handelsfarbstoff meist beigemischt sind) roth gefärbt.

Zur Classe der Safranine gehört auch das Mauveïn, der erste Anilinfarbstoff (Perkin 1856) — ein Phenylsafranin $C_{21}H_{20}(C_6H_5)_4N_4Cl$. Magdalaroth $C_{30}H_{21}N_4Cl$, aus α -Amidoazonaphthalin und α -Naphtylamin, ist ein Safranin der Naphtalinreihe.

Ganz in derselben Weise wie beim Phenosafranin gelingt durch Entamidiren auch die Umwandlung des Rosindulins in ein Phenyl-naphtophenazoniumchlorid, $C_{16}H_6$  C_8H_4 , woraus sich die Constitution

der violetten, bis schwarzen Induline und Nigrosine ergibt.

Das hierher gehörende Azodiphenylblau entsteht u. a. beim Erhitzen von Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin auf 160° ; es geht bei Einführung weiterer Phenyl- und Amidophenylgruppen in andere Farbstoffe von blauerer Nuancen über. Phenylrosindulin erhält man u. a. durch Erhitzen von Benzolazo- α -naphtylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin; seine Disulfosäure findet unter der Bezeichnung Azocarmin als orseillerother Farbstoff Anwendung. Hierher scheint auch das Anilinschwarz, vielleicht $C_{30}H_{27}N_5$, zu gehören, das durch die meisten in saurer Lösung wirkenden Oxydationsmittel aus Anilinsalzen erzeugt wird und ein schwarzgrünes amorphes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht lösliches Pulver bildet. Es findet in der Kattundruckerei und Baumwollfärberei eine ausgedehnte Verwendung, indem es hier stets auf der Faser selbst erzeugt wird.

Mehrfach untersucht wurden in letzter Zeit auch die, durch prächtige rothe Fluorescenz ihrer Lösungen ausgezeichneten „Fluorindine“, darstellbar durch Oxydation von o-Diaminsalzen, und durchaus in die vorbeschriebene Körperklasse gehörend.

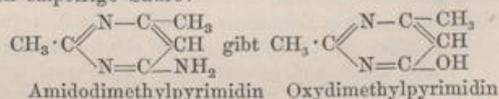
Sechsgliedrige Ringe mit 2 Stickstoffatomen in Metastellung.

Pyrimidingruppe.

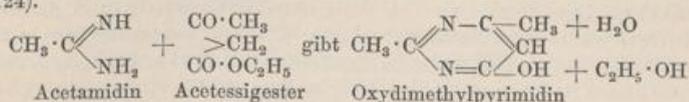
Zahlreiche Derivate des hypothetischen Metadiazins oder Pyrimidins $C_4H_4N_2$ (S. 675) wurden synthetisch dargestellt. Schon vor längerer Zeit erhielten Frankland und Kolbe durch Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl $C_2H_5 \cdot CN$, statt des von ihnen gesuchten Radicals „Aethyl“, ein Polymerisationsproduct des Cyanids, das Kyanäthin $C_9H_{15}N_3$. Nach Untersuchungen E. v. Meyer's ist diese Substanz ein Amidomethyl-diäthylpyrimidin $C_4N_2(CH_3)(C_2H_5)_2(NH_2)$. Wie die gleichfalls Metastellung zweier Stickstoffatome aufweisenden Glyoxaline (S. 671) stehen die Pyrimidinderivate zu den Amidinen in naher Beziehung und lassen sich daher auch aus den Amidinen durch geeignete Condensation unter Ringschliessung synthetisch aufbauen (Pinner).

1. Amidopyrimidine erhält man durch die anfangs heftige Einwirkung von Natrium auf Cyanmethyl und höhere Nitrile. Dabei entsteht wahrscheinlich zunächst ein dimoleculares Cyanmethyl, $CH_3 \cdot C(NH) \cdot CH_2 \cdot CN$ oder $CH_3 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CN$, das sich in der That auch durch Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöstes Cyanmethyl in farblosen Nadeln vom Smp. 53° gewinnen lässt; erhitzt man die bei der letzteren Reaction zunächst gebildete Natriumverbindung mit einem weiteren Mol. $CH_3 \cdot CN$, dann entsteht Amidodimethylpyrimidin oder Kyanmethin $C_6H_9N_3$.

Die Constitution dieser Amidopyrimidine ergibt sich aus ihrer Ueberführung in Oxyypyrimidine durch salpetrige Säure:



2. Oxyypyrimidine entstehen auch durch Condensation aliphatischer und aromatischer Amidine mit Acetessigester und anderen β -diketonartigen Verbindungen; aus Amidinen und β -Diketonen (Acetylaceton) erhält man so auch sauerstofffreie Pyrimidine (B. 26, 2124).



3. Alkylierte Pyrimidine erhält man bei Destillation der Oxyypyrimidine mit stark erhitztem Zinkstaub, wobei OH durch H ersetzt wird.

Aethylmethylpyrimidin $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}$, narkotisch riechendes Oel, Sdp. 160°. Diäthylmethylpyrimidin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N}$, unangenehm narkotisch riechendes Oel vom Sdp. 205°; in kaltem Wasser ziemlich löslich. Besitzt ähnliche physiologische Wirkungen wie Coniin. Phenylmethylpyrimidin, aus Benzamidin und Acetylaceton, bildet Nadeln; Smp. 83°, Sdp. 276°.

Amidodimethylpyrimidin (Kyanmethin), $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$. Constitution und Bildung s. o. Monocline Krystalle vom Smp. 181°. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Starke Base. Amidomethyldiäthylpyrimidin (Kyanäthin, Frankland, Kolbe), $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N}$. Aus Alkohol monocline Krystalle, aus Wasser Blättchen vom Smp. 189°; im luftverdünnten Raume flüchtig. Durch Methylierung des Kyanäthins bekommt man das Methylkyanäthin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3$, Smp. ca. 74°; Sdp. 258°. (Die Doppelbindungen sind in den letzten Formeln weggelassen.)

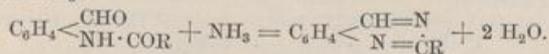
Oxydimethylpyrimidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$. Constitution und Bildung s. o. Sehr leicht lösliche Nadeln vom Smp. 192°. Oxytrimethylpyrimidin, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$, leicht lösliche seidenglänzende Nadeln vom Smp. 168°.

Tetrahydroypyrimidine. Als Ketoderivat eines noch nicht bekannten Tetrahydroypyrimidins können das Methyluracyl, $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (S. 336) und dessen früher beschriebene Abkömmlinge aufgefasst werden, die künstlich dargestellt und zu einer Harnstoffsynthese benutzt wurden.

Hexahydroypyrimidine. Von den bereits unter den Derivaten des Harnstoffs beschriebenen sechsgliedrigen Ringen sind mehrere als Ketoderivate eines hexahydrirten Metadiazins oder Pyrimidins zu betrachten, ganz so wie andere derselben als Fünferinge erscheinen (S. 330). Von derartigen Sechseringen seien hier nochmals genannt: Trimethylenharnstoff, $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ (S. 330), Barbitursäure, $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ (S. 333), Dialursäure, $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}$ (S. 333), Alloxan, $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}$ (S. 333). — Die Harnsäure selbst erscheint als Combination eines fünfgliedrigen und eines sechsgliedrigen Rings, wie aus ihrer Formel S. 336 sofort ersichtlich ist; ebenso auch Xanthin, Theobromin und Caffein (S. 339).

Chinazoline und Hydrochinazoline.

Derivate des noch unbekanntes Chinazolins $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{N} : \text{CH}$, das einen Benzolrest in naphthalinartiger Verbindung mit der Pyrimidingruppe enthält, bekommt man als unzersetzt flüchtige tertiäre Basen aus den Acidylverbindungen des o-Amidobenzaldehyds mit alkoholischem NH_3 :



α -Methylchinazolin, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{CH}$, gelbe Krystallmasse, Smp. 35.5°, Sdp. 241°. — α -Aethyl-, gelbes Oel, Sdp. 250°; α -Propyl-, Sdp. 260°. — α -Phenyl-, Smp. 101°. (B. 28, 279.)

Dihydrochinazoline. Die einfachste Bildungsweise der Dihydrochinazoline beruht auf der Ringschliessung beim Destilliren acidylirter o-Amidobenzylamine:



Dihydrochinazolin, $\overline{C_6H_4 \cdot N : CH \cdot NH \cdot CH_2}$. Aus formylirtem o-Amidobenzylamin; gegen 127° schmelzende schwach gelbliche Krystallmasse. Einsäurige Base.

Chinazolon, $\overline{C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot N : CH}$, aus o-Amidobenzaldehyd. B. 28, 1035; 29, 1313.

β-Methylidihydrochinazolin, $\overline{C_6H_4 \cdot N : C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2}$. Vgl. B. 23, 2812.

Ketodihydrochinazoline lassen sich durch Erhitzen von acidylirten o-Amidobenzamiden, wie $\overline{C_6H_4(CO \cdot NH_2)(NH \cdot CO \cdot CH_3)}$ gewinnen. Ketomethylidihydrochinazolin, $\overline{C_6H_4 \cdot N : C(CH_3) \cdot NH \cdot CO}$, aus Alkohol Nadeln, Smp. 233°.

Tetrahydrochinazoline. Durch Reduction aus den weniger hydrirten Chinazolinen. α-Phenyltetrahydrochinazolin, $\overline{C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2}$, schmilzt bei 100°. Auch Ketoderivate des hypothetischen Tetrahydrochinazolins sind bekannt, z. B. $\overline{C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2}$, Smp. 160°, geht durch Oxydation in Diketotetrahydrochinazolin, $\overline{C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO}$, über. Weiteres s. B. 25, ff.

Sechsgliedrige Ringe mit 2 Stickstoffatomen in Orthostellung.

Pyridazingruppe.

Pyridazin, $\overline{CH : CH \cdot CH : CH \cdot N : N}$. Phenazon (s. u.) geht durch Oxydation glatt in das Dikaliumsalz einer Pyridazintetracarbonsäure über: $C_4N_2(CO_2K)_2(CO_2H)_2$, welches durch Erwärmen mit Salzsäure Pyridazindicarbonsäure liefert, $C_4N_2H_2(CO_2H)_2$, Smp. 205°; erhitzt man letztere mit 5procentiger Salzsäure im Rohr auf 200°, so resultirt Pyridazin, $C_4N_2H_4$ Smp. -8°; Sdp. 208°. Pyridazin bildet leicht lösliche Salze und eine schwerlösliche Goldchloridverbindung. (Täuber, B. 28, 451.)

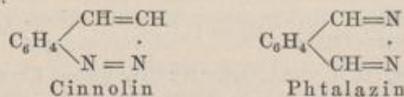
Pyridazine erhält man allgemein aus 1, 4-Diketonen, wie z. B. Desylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, mit Hydrazin und Phenylhydrazin. Mit Hydrazin bekommt man z. B. ein Triphenyldihydropyridazin $C_{22}H_{18}N_2$, Smp. 188°, das durch Oxydation leicht in 3, 4, 6-Triphenylpyridazin, Smp. 171°, übergeht. (B. 29, R. 171.)

Ketotetrahydropyridazine, s. B. 28, R. 69 u. 239. 3-Methylpyridazinon, $\overline{NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO}$, aus Laevulinsäureanhydrid; Smp. 94°; flüchtig; 3-Phenylpyridazinon, lange Säulen, Smp. 150°. 1-Phenyl-3-Methylpyridazinon, Smp. 107°. Hierher gehört auch das Maleinsäurehydrazin, $\overline{NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO}$, Smp. oberhalb 250°, starke Säure (B. 28, R. 431).

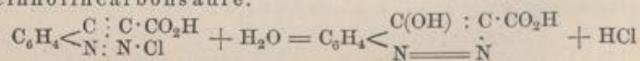
Als Diketo-hexahydropyridazine sind die ringförmig geschlossenen Hydrazide der Bernsteinsäurereihe aufzufassen, wie Succinphenylhydrazid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$, Smp. 199°.

Cinnolin- und Phtalazingruppe.

Je nach der Stellung der Diazogruppe ist die Möglichkeit zweier isomerer Benzorthodiazine vorhanden:



Cinnolinderivate, deren Muttersubstanz noch unbekannt ist, werden durch Erwärmen einer wässrigen Lösung des Diazochlorids aus o-Amidophenylpropionsäure erhalten, z. B. Oxy-cinnolincarbonsäure:



Diese Säure schmilzt gegen 265° unter Zerfall in CO₂ und Oxycinnolin, C₆H₄·N:N·CH·C(OH), Smp. 225°. Weiteres s. B. 25, 2847.

Phtalazin, C₈N₂H₆. Wird dargestellt aus Hydrazinhydrat und ω-Tetrabromorthoxylol, Br₂HC·C₆H₄·CHBr₂. Phtalazin schmilzt bei 91°, siedet bei 315° und ist eine starke Base (Gabriel, B. 26, 2210; 28, 1830). Die Hydroderivate sind leicht oxydirbar.

Phtalazon, C₈H₄·CO·NH·N:CH, aus Phtalaldehydsäure und Hydrazin. Nadeln vom Smp. 182°; Sdp. 337°. (B. 26, 523.)

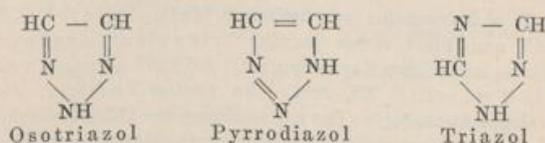
Phtalylhydrazid, C₈H₄·CO·NH·NH·CO, leitet sich vom Tetrahydrophthalazin (B. 26, 2214) ab. Feine Nadeln, schmelzen und destillieren sehr hoch.

Phenazon, C₆H₄·N:N·C₆H₄, isomer mit Phenazin, aber ein Dibenzoorthodiazin. Dasselbe entsteht durch alkalische Reduction aus o-Dinitrodiphenyl; es schmilzt bei 156° und siedet oberhalb 360° fast unzersetzt. Schön krystallisierende, hell grünlich gefärbte Base, deren mit schwefelgelber Farbe gelöste Salze sich beim Erwärmen dissociiren. (B. 24, 3081.)

Fünfgliedrige Ringe mit 3 Stickstoffatomen.

Triazolgruppe.

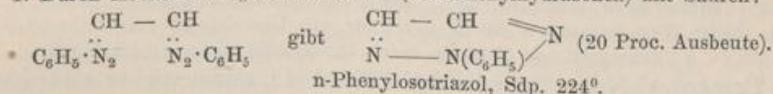
Man kennt sich vom Pyrrol ableitende fünfgliedrige Kerne mit drei Stickstoffatomen, in denen die Stickstoffatome verschiedene Stellung einnehmen, sowohl in freiem Zustande, wie in Derivaten.



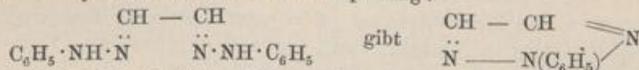
Benachbarte Osotriazole.

Osotriazole (v. Pechmann, B. 24, R. 316) entstehen mehrfach aus Osazonen:

1. Durch Kochen von „Osotetrazonen“ (aus Phenylhydrazonen) mit Säuren:



2. Aus Phenylsazonen durch Anilinabsplattung:



Ferner aus den gemischten „Hydrazoximen“ unter Wasser- oder Alkoholaustritt.

Die Osotriazole sind schwach alkaloidartig riechende Oele, in der Kälte erstarrend und oberhalb 200° unzersetzt siedend. Das Osotriazol selbst ist schwach sauer; seine n-substituirten Derivate schwach basisch.

Methyl-n-phenylosotriazol, C₂N₃H(C₆H₅)(CH₃). Aus Methylglyoxalphenylhydrazon; Oel vom Sdp. 242°. Bildet durch Oxydation die auch anderweitig darstellbare n-Phenylosotriazolcarbonsäure, C₂N₃H(C₆H₅)(CO₂H), vom Smp. 191°. Diese Säure gibt eine Mononitrosäure C₂N₃H(C₆H₄·NO₂)(CO₂H), aus Eisessig gelbe Nadeln vom Smp. 236°; letztere reducirt man zur Amidosäure (zersetzt sich bei 252°) und oxydirt weiter mit MnO₄K oder Chlorkalk. Man erhält so die Osotriazolcarbonsäure, C₂N₃H₂·CO₂H, schwer lösliches weisses Krystallpulver, bei 211° schmelzend und wenig höher Osotriazol liefernd.

Osootriazol, $C_2N_3H_3$. Schmilzt bei 22.5° und siedet bei 204° . Es bildet gewöhnlich ein alkaloidartig riechendes Oel, dessen Dämpfe beim Ueberhitzen ziemlich heftig explodiren. Osootriazol vermag Säure- und Metallverbindungen zu liefern: $C_2N_3H_3 \cdot HCl$, durch Wasser dissociirbares Krystallpulver. $C_2N_3H_2Ag$, weiss, in der Hitze verpuffend. Benzoylderivat, $C_2N_3H_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, Blättchen vom Smp. 100° .

Triphenylosotriazol, $C_2N_3(C_6H_5)_3$. Perlmutterglänzende Blättchen. Smp. 122° .

Benzoosotriazole, gewöhnlich Pseudoazimide genannt, leiten sich von $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} N \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ N \end{smallmatrix} > NH$ ab, und liessen sich durch Oxydation von o-Amidoazoverbindungen darstellen.

Pyrrodiazole, $N:N \cdot NH \cdot CH:CH$. Azimidotoluol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:N$, welches eine von dem isomeren Pseudoazoimid abweichende Constitution hat, gibt mit MnO_4K Azimidobenzoësäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:N$, und sodann eine Pyrrodiazoldicarbonsäure, $N:N \cdot NH \cdot C(CO_2H):C(CO_2H)$, die bei 200° unter CO_2 -austritt in das anscheinend mit dem Osootriazol isomere Pyrrodiazol, $C_2N_3H_3$, übergeht. Letzteres bildet ein hygroskopisches Oel vom Sdp. 210° . Sein Benzoylderivat schmilzt bei 111° .

Unsymmetrische Triazole.

Die Muttersubstanz zahlreicher hierhergehörender Substanzen, das mit dem Osazol isomere Triazol, $C_2N_3H_3$, wurde nach zwei Methoden dargestellt (Andreocci, B. 25, 229; Blajdin, B. 25, 744).

Man verschafft sich zunächst synthetisches Methyltriazol $C_2N_3H_3 \cdot CH_3$, Smp. ca. 94° , Sdp. 265° , und führt dieses in eine Triazolcarbonsäure, $C_2N_3H_3 \cdot CO_2H$, über (weisses, beinahe unlösliches Krystallpulver); bei 120° verwandelt sich diese Carbonsäure vollständig in Triazol (B. 25, 229). Ein zweites Verfahren, das zum gleichen Ziele führt, lehnt sich vollständig an das zur Isolirung des Osootriazols (s. o.) benutzte an (B. 25, 742); das Ausgangsmaterial wurde hier durch directe Vereinigung von Phenylhydrazin mit Cyan gewonnen. Man bekommt so zuerst Dicyanphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(CNH \cdot CN) \cdot NH_2$, das sich mit Essigsäureanhydrid condensirt zu einem Phenylmethylecyantriazol, $C_2N_3(C_6H_5)(CH_3)(CN)$, Smp. 109° . Durch Verseifung, Oxydation (auch der Phenylgruppe) und Kohlendioxydabspaltung resultirt Triazol. Eben dieselbe Substanz wurde noch mehrfach, z. B. aus Formylthiosemicarbazid gewonnen (B. 29, 2485); dieser Weg gestattet auch die Bereitung von Homologen. Aus Triazolonen und Urazolen (s. u.) bekommt man Triazole durch Sauerstoffentziehung (mit P_2S_5).

Triazol, $C_2N_3H_3$. Schmilzt bei $120-121^\circ$, schon vorher sublimirend, und destillirt bei 260° . In Wasser und Alkohol ist es sehr löslich, jedoch nicht wie das Methyltriazol (s. o.) zerfliesslich; aus wasserfreiem Aether krystallisirt es in Nadeln. Sein Geruch erinnert an Diphenylamin. Durch Einwirkung trockener gasförmiger Salzsäure auf die ätherische Lösung des Triazols bildet sich ein krystallisirtes Chlorid. Mit Kupfer, Quecksilber und Silber liefert das Triazol Metallverbindungen.

3-Methyltriazol, $C_2N_3H_3(CH_3)$, schmilzt bei 94° .

n-Phenyltriazol, $C_2N_3H_2(C_6H_5)$, Smp. 47° ; Sdp. 266° . U. s. f.

Triazol-3-carbonsäure, $C_2N_3H_2(CO_2H)$, u. a. aus Methyltriazol, schmilzt bei 137° (u. Z.). Mehrere andere Carbonsäuren sind bekannt.

Triazolone, Ketoabkömmlinge der Dihydrotriazole, wurden synthetisch aus Acetylurethan mit Phenylhydrazinen gewonnen (B. 22, R. 737).

Urazole, Diketoabkömmlinge der Tetrahydrotriazole, wurden gleichfalls synthetisch erhalten, z. B. Urazol, $CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH$, Smp. 244° ; aus Biuret mit Hydrazin. Ebenso isomere Phenylurazole.

Neuere Untersuchungen über Triazole: B. 29, 1946 u. 2671; 2483 ff.

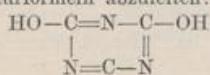
Sechsgliedrige Ringe mit 3 Stickstoffatomen.

Tricyanidgruppe oder symm. Triazine.

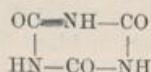
Cyanursäure, $C_3N_3O_3H_3$. Wurde zuerst von Scheele bei der trockenen Destillation der Harnsäure beobachtet und später durch Zersetzung des Cyanurchlorids mit Wasser (Serullas 1818), sowie durch Erhitzen von Harnstoff (Wöhler 1829) dargestellt. Zur Gewinnung kann man die letztere Methode benutzen, oder aber trockenes Chlorgas durch geschmolzenen Harnstoff bei 130–140° durchleiten; nach Auswaschen des gebildeten Salmiaks mit kaltem Wasser krystallisirt man den Rückstand aus siedendem um. Die Cyanursäure krystallisirt dann mit 2 H_2O in monoclinen Prismen, die an der Luft verwittern und bei 100° wasserfrei werden. Bei etwa 360° geht sie in Cyansäure (S. 325) über. Destillation mit PCl_5 liefert Cyanurchlorid. Beim Kochen mit Säuren erfolgt hydrolytische Spaltung in Kohlendioxyd und Ammoniak.

Die Cyanursäure ist eine schwache dreibasische Säure, die indessen vorwiegend saure Salze bildet. Charakteristisch ist das neutrale Natriumsalz, $C_3N_3O_3Na_3$, das sich in feinen Nadeln ausscheidet, wenn man eine gesättigte Cyanursäurelösung mit viel heisser, concentrirter Natronlauge versetzt.

Die Cyanursäure tritt, soviel man weiss, nur in einer Modification auf. Wie von der Cyansäure leiten sich von ihr jedoch zwei isomere Esterreihen ab, und wie bei der Cyansäure ist man bestrebt, diese beiden Reihen von den zwei für die Cyanursäure möglichen Structurformeln abzuleiten:



Normale OH Cyanursäure



Isocyanursäure.

Normale Cyanursäureester, $C_3N_3(OR)_3$. Diese Ester entstehen durch Polymerisation der normalen Cyansäureester; durch Erwärmen von cyanursauerm Silber mit Alkyljodiden auf 100°; durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Cyanurchlorid oder Bromid. Bei der Verseifung mit Alkalien zerfallen sie in Cyanursäure und Alkohole. Da die Constitution dieser Ester als sicher gestellt betrachtet wird, so nimmt man auch für die Cyanursäure selbst normale Constitution an. Cyanursäuremethylester $C_3N_3(OCH_3)_3$. Feine Nadeln vom Smp. 135°; geht durch längeres Sieden unter Rückfluss bei 265° in Isocyanursäureester über. Aethylester, $C_3N_3(OC_2H_5)_3$. Glänzende Prismen vom Smp. 29°; destillirt bei 275°, isomerisirt sich aber gleichfalls bei anhaltendem Kochen. — Phenylester, $C_3N_3(OC_6H_5)_3$. Krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln vom Smp. 224°.

Isocyanursäureester, $C_3O_3(NR)_3$. Bilden sich durch Polymerisation der Isocyanursäureester. Da sie aus den normalen Estern beim Erhitzen durch Umlagerung entstehen, werden sie bei manchen, von Wärmeentbindung begleiteten Esterificierungen der Cyanursäure als sekundäre Producte gebildet. Charakteristisch für sie ist der Zerfall in Kohlendioxyd und primäre Amine, den sie ihrer Structurformel entsprechend beim Schmelzen mit Alkalien erleiden; sie unterscheiden sich hierdurch ebenso von den normalen Cyanursäureestern, wie die Isocyan- von den normalen Cyansäureestern (S. 326, deren Existenz allerdings bestritten wird: vgl. B. 28, R. 761). Isocyanursäuremethylester, $C_3O_3(NCH_3)_3$, glänzende Prismen vom Smp. 176° und Sdp. 274°. — Aethylester, $C_3O_3(NC_2H_5)_3$. Rhombische Prismen vom Smp. 95° und Sdp. 276°. — Phenylester, $C_3O_3(NC_6H_5)_3$. Prismen vom Smp. 275°. Durch Polymerisation von Phenylecyanat vermittelt Natriumacetat.

Ein Polymeres der Thiocyanursäure ist die **Trithiocyanursäure**, $C_3N_3(SH)_3$, aus Cyanurchlorid und Schwefelnatrium, feine gelbe Nadeln; ihr Methylester, $C_3N_3(SCH_3)_3$, u. a. durch Polymerisirung von Thiocyanursäureestern (S. 375), schmilzt bei 188°.

Cyanurchlorid, Tricyanchlorid, $C_3N_3Cl_3$. Von Serullas 1827 zuerst beobachtet und von Liebig genauer untersucht. Entsteht durch Polymerisirung von Cyanchlorid (S. 297) beim Aufbewahren. Wird durch Einleiten von Chlor in eine ätherische Lösung von Blausäure oder in wasserfreie Blausäure im Sonnenlicht dargestellt; auch aus Cyanursäure mit PCl_5 . Glänzende Prismen vom Smp. 145° und Sdp. 190° . Giftig. Kochen mit Wasser oder Alkalien führt wieder in Cyanursäure über. Mit Alkoholaten entstehen Cyanursäureester.

Cyanurbromid, Tricyanbromid, $C_3N_3Br_3$. Bildungsweisen wie beim Chlorid. Oberhalb 300° schmelzend. Cyanurjodid, $C_3N_3J_3$. Aus Cyanurchlorid mit 57procentiger Jodwasserstoffsäure. Dunkles glanzloses Pulver. Wasser verseift erst bei 125° .

Während der Ersatz der Halogenatome durch Hydroxyle das Cyanurchlorid in Cyanursäure umwandelt, würde man bei Ersatz der Halogene durch Wasserstoff den Tricyanwasserstoff, $C_3N_3H_3$, bekommen. Von diesem bisher hypothetischen Körper leitet sich eine Reihe von Alkyl- und Phenylestern ab. Unter letzteren ist der neutrale Phenylester am längsten bekannt (wie übrigens auch in vielen anderen Gruppen: Lepiden beim Furfuran, Thionessal beim Thiophen etc.).

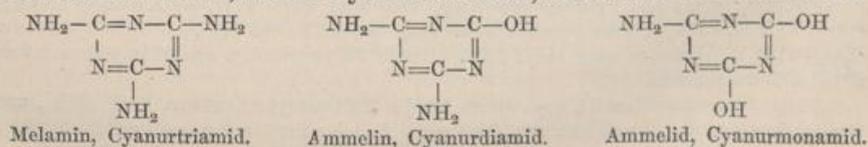
Kyaphenin oder Triphenyltricyanid, $C_3N_3(C_6H_5)_3$. Zuerst von Cloëz (1859) aus Chlorbenzoyl und trockenem Kaliumcyanat erhalten; seitdem häufig beobachtet. Eine Synthese, welche die Constitution ergibt, ist die aus Cyanurchlorid, Jodbenzol und Natrium. Zur Darstellung mischt man 15 Th. Benzotrinitril, 8 Th. Benzoylchlorid und 9 Th. NH_4Cl mit 8.5 Th. $AlCl_3$ und erhitzt allmählich bis auf 150° (B. 25, 2266). Kyaphenin krystallisirt in feinen Nadeln, Smp. 233° ; im luftverd. Raume destillirbar. Nascirender Wasserstoff führt in Lophin über.

Die zur Darstellung des Kyaphenins beste Methode, mit $AlCl_3$, hat auch zur Synthese einer ganzen Reihe von homologen Alkyldiphenyltricyaniden, $C_3N_3(C_6H_5)_2(R)$, geführt (B. 22, 803; 23, 2382). Methyltricyanid, $C_3N_3(C_6H_5)_2(CH_3)$, aus Benzotrinitril und Acetylchlorid mit $AlCl_3$; glänzende Nadeln, Smp. 110° , Sdp. 227° (15 mm). Oxydation mit MnO_4K führt in Diphenyltricyancarbonsäure $C_3N_3(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ über; diese liefert beim Schmelzen (192°) glatt den Diphenyltricyanwasserstoff, $C_3N_3(C_6H_5)_2H$, Prismen Smp. 75° , Sdp. 215° bei 15 mm. Aethyltricyanid, $C_3N_3(C_6H_5)_2(C_2H_5)$, Smp. 67° ; Sdp. 234° bei 15 mm u. s. f. Die Reihe dieser Homologen zeigt dieselbe Periodicität der Schmelzpunkte, wie die der Fettsäuren.

Auch Alkyltricyanide sind bekannt. Perchlortrimethyltricyanid, $C_3N_3(CCl_3)_3$. Durch Polymerisation von Trichloracetonitril. Smp. 96° . Hexachlortriäthyltricyanid, $C_3N_3(C_2H_5Cl)_3$, durch Polymerisation von Dichlorpropionitril. Wird in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub in Triäthyltricyanid, $C_3N_3(C_2H_5)_3$, umgewandelt, Prismen vom Smp. 29° , Sdp. 195° .

Ueber Synthesen complicirter Tricyanide vgl. auch B. 25, 525; 1624.

Amidartige Derivate der Cyanursäure. Dieselben sind zuerst 1834 von Liebig näher untersucht worden. Wie die Cyanursäure ein Tripolymeres der Cyansäure ist, so verhält sich auch das Melamin $C_3N_6H_6$ zum Cyanamid CN_2H_2 (S. 314). Die Alkylderivate des Melamins treten, wie die Cyanursäureester, in zwei isomeren Reihen auf.



Melamin, $C_3N_6H_6 = C_3N_3(NH_2)_3$. Durch Polymerisation beim Erhitzen von Cyanamid; aus Cyanurchlorid und conc. Ammoniak bei 100° . Aus dem nach Erhitzen von Rhodanammionium auf 260° gebildeten rohen „Melam“ zieht heisses Wasser Melaminrhodanat aus, durch Soda zerlegbar (Ueber Melam s. B. 19, R. 340). Melamin bildet sublimierbare Krystalle, in heissem Wasser leicht löslich. Starke einsäurige Base.

Normale Alkylmelamine, aus Cyanurchlorid mit primären und secundären Aminen; durch concentrirte Salzsäure zerfallen sie wieder in Cyanursäure und Amine. Trimethylmelamin, $C_3N_3(NH \cdot CH_3)_3$, leicht löslich, Smp. 115° . Triäthylmelamin, $C_3N_3(NH \cdot C_2H_5)_3$, glänzende Nadeln vom Smp. 74° . Hexamethylmelamin, $C_3N_3[N(CH_3)_2]_3$, Smp. 171° . Alkylisomelamine, leiten sich von einem Isocyanurtriimid ab und entstehen durch Polymerisation von Alkylcyanamiden (S. 314); sie zerfallen mit concentrirter Salzsäure erhitzt in Cyanursäureester und Chlorammonium. Trimethylisomelamin, $C_3N_3H_3(N \cdot CH_3)_3 + 3 H_2O$, verliert das Wasser über Schwefelsäure; schmilzt und verflüchtigt sich wasserfrei bei 179° . Triäthylisomelamin, $C_3N_3H_3(N \cdot C_2H_5)_3 + 4 H_2O$, sternförmig gruppirte Nadeln vom Smp. 92° . Triphenylmelamin, $C_3N_3(NH \cdot C_6H_5)_3$, schmilzt bei 228° ; ein Isomeres (durch Polymerisirung von Phenylecyanamid) bildet dicke Nadeln vom Smp. 185° .

Ammelin, $C_3H_5N_5O = C_3N_3(NH_2)_2(OH)$. Entsteht u. a. durch Kochen von Melamin mit Säuren oder Alkalien; wird aus seiner Lösung in Kalilauge durch Essigsäure als weisses Krystallpulver gefällt. Als schwache Base auch in Mineralsäuren löslich.

Ammelid, $C_3H_4N_4O_2 = C_3N_3(NH_2)(OH)_2$. Aus Ammelin durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 160° ; krystallinisches Pulver, in Säuren und Alkalien löslich. — Fortgesetzte Einwirkung von verdünnter Salpetersäure gibt Cyanursäure.

Phentriazingruppe.

Ein mit dem symmetrischen Triazinring der Tricyanidgruppe isomerer unsymmetrischer ist in Form von Derivaten bekannt.

Diphenyloxy-as-Triazin, $(C_6H_5)\overline{C} : N \cdot N : C(OH) \cdot N : \overline{C}(C_6H_5)$, lässt sich durch Condensation von Benzil mit Semicarbazid $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ gewinnen; Smp. 218° . (B. 28, R. 110.) S. ferner B. 28, 1227.

α -Phentriazin, $\overline{C_6H_4} \cdot N \cdot N : CH \cdot \overline{N}$ (Hempel, Bischler.) Entsteht, wenn man die Formylverbindung des o-Nitrophenylhydrazins $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2H_3$ (aus o-Nitranilin) mit Natriumamalgam reducirt. Das Phentriazin bildet gelbe Nadelchen von eigenthümlichem Alkaloïdgeruch; Smp. 75° ; Sdp. $235-240^\circ$. In Alkohol und Benzol ist es leicht löslich. Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Alkalien vollständig ausgeschieden.

α -Phenmethyltriazin, $\overline{C_6H_4} \cdot N \cdot N : C(CH_3) \cdot \overline{N}$, Smp. 89° . Sdp. ca. 255° .

Phentriazinderivate aus Formazylverbindungen s. B. 25, 3206; 3540. 26, 2788.

Man hat gleichfalls in Derivaten auch den dritten sechsgliedrigen Ring mit drei Stickstoffatomen, den benachbarten Triazinring.

β -Phenphenyldihydrotriazin, $\overline{C_6H_4} \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N : \overline{N}$. Aus o-Amido-benzylphenylhydrazin $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$. Glänzende Blättchen, schmilzt unter Gasentwicklung bei 128° . Das analoge Derivat mit Toly (C_6H_7) schmilzt und zersetzt sich bei 151° ; das Benzylderivat schmilzt bei 91° .

Fünfgliedrige Ringe mit 4 Stickstoffatomen.

Tetrazolgruppe.

Fügt man Kaliumnitrit zu einer abgekühlten, concentrirten Lösung von Dicyanphenylhydrazin in Schwefelsäure, so erstarrt dieselbe zu einer grauen, nadeligen Krystallmasse; beim Erwärmen derselben mit Wasser erhält man unter Blausäureentwicklung

Phenylcyanetetrazol, $C_6H_5 \cdot \overline{N \cdot N : N \cdot N} : C(CN)$, lange farblose Nadeln vom Smp. 56°. Die Verseifung mit alkoholischem Kali und Ansäuern der wässrigen Lösung des Kalisalzes führen zu **Phenyltetrazolcarbonsäure**, $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot CO_2H$, die bei 138° unter Gasentwicklung schmilzt und bei 150° ganz in Phenyltetrazol, $C_6H_5 \cdot CN_4H$, übergeht; letzteres ist ein schwach gelbes, leicht bewegliches Oel von nicht unangenehmem Geruch und verpufft beim Erhitzen augenblicklich; sehr schwache Base.

Tetrazol, CN_4H_2 (Bladin 1892). Die Oxydation der amidirten Phenyltetrazolcarbonsäure, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN_4 \cdot CO_2H$, mit alkalischem Permanganat gibt eine Dicarbonsäure, $CN_4(CO_2H)_2$, die schon in Lösung Kohlendioxyd abspaltet. Man bekommt so das Tetrazol. Dasselbe krystallisirt aus Toluol oder Alkohol in glitzernden Blättchen oder harten Krystallen vom Smp. 155°. Die Substanz sublimirt schon vor dem Schmelzen. Sie röthet blaues Lakmuspapier und gibt mit Metallsalzen Niederschläge. Die Silber- und Kupfersalze verpuffen heftig beim Erhitzen, das letztere mit schwachem Knall. Basische Eigenschaften hat der Körper nicht (B. 25, 1412). Derivate s. B. 28, 757.

Salpetrigsaures Benzenylamidin liefert mit Säuren $C_7H_6N_4O_2$, eine Substanz, die durch Natriumamalgam zu **Benzenyltetrazotsäure**, einem Phenyltetrazol, $C_6H_5 \cdot C(N_4H)$, reducirt wird. Dieselbe krystallisirt in farblosen rhombischen Nadeln vom Smp. 219° (u. Z.).

Diphenyltetrazol, $(C_6H_5)_2CN_4$, farblose Nadeln vom Smp. 107°, sehr beständig gegen Oxydationsmittel (B. 29, 1846).

Amidotetrazol, $NH_2 \cdot CN_4H$, Smp. 203°, aus Diazoguanidinnitrat mit N_2O_5 ; lässt sich in andere noch stickstoffreichere explosive Körper, z. B. $C(N_3)_4H$, überführen.

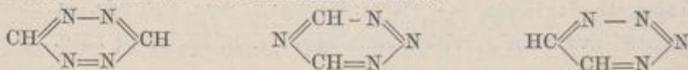
Tetrazoliumverbindungen, z. B. $(C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot N : N(OH)(C_6H_5)$, wurden durch Oxydation von Formazylverbindungen dargestellt. B. 27, 2920; 28, 1688.

Ueber eine Reihe von isomeren Tetrazolderivaten s. B. 29, 1686.

Sechsgliedrige Ringe mit 4 Stickstoffatomen.

Tetrazingruppe.

Man hat auch hier symmetrische, unsymmetrische und benachbarte Stammkörper, von deren erstem und letzten Derivate bekannt sind.



Die Derivate des symmetrischen Tetrazins besitzen rothe Färbung und sind gegen Säuren beständig. Diphenyltetrazin bildet blaurothe Prismen vom Smp. 192°, und wird aus seiner synthetischen Dihydroverbindung durch Oxydation gewonnen.

Als Dihydroderivate des benachbarten Tetrazins sind die durch Oxydation der Osazone entstehenden Osotetrazone zu betrachten: Glyoxalosotetrazon, $C_6H_5 \cdot \overline{N \cdot N : CH \cdot CH : N \cdot N} \cdot C_6H_5$, Smp. 145°. Diacetylosotetrazon, $C_6H_5 \cdot \overline{N \cdot N : C(CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot N} \cdot C_6H_5$, Smp. 169°.

Von Interesse ist auch der Diharnstoff, $\overline{CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH}$, Smp. 270°; ferner das Methenylcarbohydrazid, $\overline{CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot NH \cdot NH}$, Smp. 181°. Näheres B. 29, R. 232 f.

Fünfgliedrige sauerstoffhaltige Ringe.

Weitaus die Mehrzahl dieser Atomcomplexe wurde unter der Bezeichnung von Anhydriden, Lactonen u. s. f. bereits neben ihren Muttersubstanzen abgehandelt (vgl. S. 623).

Furfurangruppe.

In Betreff der rationellen Formel für den Stammkörper dieser Gruppe, das Furfuran, sei auf S. 625 verwiesen. Ueber die möglichen Derivate gilt das beim Pyrrol Gesagte: nur fehlt hier die substituierbare NH-gruppe. Die allgemeinen Bildungsweisen der Pyrrol- und Furfuran-derivate wurden mehrfach erwähnt (S. 214 u. a. a. O.).

Furfuran od. **Furan** C_4H_4O (Limpricht 1870). Wurde zuerst durch Destillation von pyro- oder brenzschleimsaurem Baryum (s. u.) mit Natronkalk erhalten; es tritt ferner im flüchtigsten Theile des Fichtenholztheers auf. Furfuran bildet eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, siedet bei 31.6° und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch. $D_0 = 0.9644$. Wie das Pyrrol (und Thiophen, s. u.) condensirt das Furfuran sich mit Isatin und Phenanthrenchinon zu Farbstoffen. Von Salzsäure wird das Furfuran, wie Pyrrol, in eine braune amorphe Substanz übergeführt. Einen Fichtenspan färbt es nach dem Befeuchten mit Salzsäure smaragdgrün.

$\alpha\alpha'$ -Dimethylfurfuran, $C_4H_2(CH_3)_2O$. Durch Destillation von Carbopyrotritar-säure oder Pyrotritar-säure (s. u.); synthetisch aus Acetylaceton (vgl. S. 214). Flüssigkeit vom Sdp. 94° . Concentrirte Mineralsäuren verharzen; verd. Salzsäure gibt bei 170° unter Ringöffnung Acetylaceton. — Auch phenylirte Furfurane wurden untersucht: $\alpha\alpha'$ -Methylphenylfurfuran, $C_4H_2(CH_3)(C_6H_5)O$, aus Acetophenonaceton; glänzende Nadeln vom Smp. 42° ; Sdp. $235-240^\circ$. — $\alpha\alpha'$ -Diphenylfurfuran, $C_4H_2(C_6H_5)_2O$, aus verdünntem Alkohol starkglänzende Blätter, Smp. 91° ; Sdp. 345° . — Triphenylfurfuran, aus Diphenacyl, Smp. 93° . — Tetraphenylfurfuran, Lepiden, $C_4(C_6H_5)_4O$, weisse Nadeln, Smp. 175° ; aus Benzoin und conc. Salzsäure bei 130° ; ebenso aus Bidesyl $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Smp. 261°).

Furfurol, $\alpha-C_4H_3O \cdot CHO$. Aldehyd der Brenzschleimsäure und mit dieser Ausgangsmaterial für die Darstellung der übrigen Furfuran-derivate; kann auch als Anhydrid der Arabinose $C_5H_{10}O_5$ aufgefasst werden (vgl. S. 250). Wurde von Döbereiner 1831 neben Ameisensäure beim Erhitzen von Zucker oder Stärke mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Man gewinnt Furfurol durch Destillation von Kleie mit 4 Thl. verd. Schwefelsäure (1 Säure auf 3 Wasser). Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 161.5° . $D_{18} = 1.164$. Bei 13° in 12 Thl. Wasser löslich. Bräunt sich an der Luft.

Oxydation des Furfurols führt zu α -Furfurancarbonsäure oder Brenzschleimsäure (s. u.). Die α -Stellung der CHO-gruppe im Furfurol, sowie der CO_2H -gruppe in der Brenzschleimsäure wird dadurch erwiesen, dass man bei Oeffnung des Furfuranrings und Reduction des Products zu normalen Fettkörpern kommt (Furonsäure (s. u.) gibt normale Pimelinsäure $CO_2H \cdot (CH_2)_5 \cdot CO_2H$).

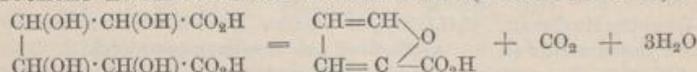
Das Furfurol gibt die charakteristischen Reactionen der Aldehyde; es verbindet sich mit Bisulfiten; bildet ein Oxim (Smp. 89° , Sdp. ca. 205°) und ein Hydrazon (Smp. 96°); mit Dimethylanilin condensirt es sich (wie Benzaldehyd) zu einem grünen Farbstoff; mit Anilin oder Xylidin (empfindliche Reaction) in alkohol. Lösung wird es von Eisessig in intensiv rothgefärbte Salze (z. B. $C_4H_3O \cdot CH(C_6H_5 \cdot NH_2)_2$) übergeführt.

Dem Hydrobenzamid und Amarin (S. 673) entsprechen das neutrale Furfuramid ($C_4H_3O \cdot CH_2N_2$, in Wasser unlösliche Nadeln vom Smp. 117° , und das hieraus beim Kochen mit verdünnter Natronlauge entstehende isomere Glyoxalinderivat Furfurin, $C_5H_5N_2(C_4H_3O)_2$, feine glänzende Prismen vom Smp. 116° ; starke einsäurige Base. — Die Condensationen des Furfurols mit aromatischen Aminen wurden bereits oben erwähnt.

Furoin, $C_4H_3O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_4H_3O$, entsteht aus Furfuröl durch Kochen mit Cyankaliumlösung, ganz wie Benzoin aus dem Benzaldehyd; in heissem Alkohol mässig lösliche Prismen vom Smp. 135° ; schwache Säure. Oxydation verwandelt in das, dem Benzil entsprechende Diketon, Furil, $C_4H_3O \cdot CO \cdot CO \cdot C_4H_3O$, goldgelbe Nadeln vom Smp. 162° . Furil lagert sich unter Wasseraufnahme um in die einbasische Furilsäure ($C_4H_3O)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$, sehr zersetzliche Nadeln. — Furfuröl condensirt sich ferner mit anderen Aldehyden und Ketonen.

Methylfurfuröl, $\alpha\alpha'-C_4H_3O(CH_3)(CHO)$. Kann als ringförmig geschlossenes Anhydrid der Rhamnose (Isodulcit) $C_6H_{12}O_5$ betrachtet werden (vgl. S. 250). Methylfurfuröl findet sich u. a. neben Furfuröl im Holztheeröl und wird daraus bei sorgfältiger Fractionirung als ein bei $184-186^\circ$ siedendes Oel erhalten. Man erkennt Methylfurfuröl an der Grünfärbung mit Alkohol und Schwefelsäure.

Furfurancarbonsäuren. **Brenzschleimsäure**, α -Furfurancarbonsäure, $C_4H_3O \cdot CO_2H$. Entsteht aus Furfuröl durch Oxydation mittelst Silberoxyd, oder neben Furfuralkohol bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge. Dargestellt wird sie auf dem letzteren Wege oder durch trockene Destillation der Schleimsäure (Scheele 1780):



Brenzschleimsäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln oder Blättern vom Smp. 134.5° ; sie lässt sich leicht sublimiren. In 28 Th. Wasser von 15° und in 4 Th. siedenden Wassers löslich.

Einbasische Säure, deren Salze gut krystallisiren. Der Aethylester bildet blättrige Krystalle vom Smp. 34° und Sdp. 208° . Das Chlorid ist eine stark lichtbrechende, die Schleimhäute angreifende Flüssigkeit vom Sdp. 170° ; das Amid sublimirt in grossen Blättern vom Smp. 143° , löst sich schwer in Wasser, leichter dagegen in Alkohol auf; mit PCl_5 geht es in das Nitril vom Sdp. 147° über.

Methylbrenzschleimsäure, $\alpha\alpha'-C_4H_3O(CH_3)(CO_2H)$. Aus Methylfurfuröl; der Brenzschleimsäure sehr ähnlich. Smp. 109° . Bromwasser oxydirt unter Kohlendioxydentwicklung zu Acetylacrylsäure (S. 190).

Pyrotritar Säure, **Uvinsäure**, $\alpha\alpha'$ -Dimethylfurfuran- β -carbonsäure, $C_4H(CH_3)_2O \cdot CO_2H$. Entsteht neben Brenztraubensäure bei der trockenen Destillation der Weinsäure (Wislicenus 1868). Aus Brenztraubensäure durch dreistündiges Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 140° . Pyrotritar Säure krystallisirt aus viel heissem Wasser in glasglänzenden Nadeln vom Smp. 135° ; in Alkohol und Aether löst sie sich leicht. Sie sublimirt leicht und ist auch mit Wasserdampf flüchtig. Der Aethylester, bei 209° siedendes Oel, entsteht u. a. synthetisch aus Acetonylacetessigester und conc. Salzsäure. Erhitzen mit Wasser auf 160° spaltet die Pyrotritar Säure in Acetonylaceton und CO_2 . Destillation gibt $\alpha\alpha'$ -Dimethylfurfuran.

Dehydroschleimsäure, $\alpha\alpha'$ -Furfurandicarbonsäure, $C_4H_2O(CO_2H)_2$. Entsteht beim Erhitzen der isomeren Tetraoxydipinsäuren $CO_2H \cdot (CH \cdot OH)_4 \cdot CO_2H$ (Schleimsäure, Zuckersäure etc.) mit rauchender Salzsäure auf 100° (S. 288 f.). Krystallisirt aus Wasser, das sie auch in der Hitze nur wenig löst, in seidenglänzenden Nadeln; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie theilweise unzersetzt; bei wiederholter Destillation zerfällt sie jedoch in Schleimsäure und CO_2 . Aethylester Smp. 47° .

Carbopyrotritisäure, $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\beta\beta'$ -Furfurandicarbon säure, $C_4(CH_3)_2O(CO_2H)_2$. Aus Diacethersteinsäureester (S. 246) durch Kochen mit 10-procentiger Schwefelsäure (daneben entsteht die mit Wasserdampf flüchtige Pyrotritisäure s. o.). Krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln vom Smp. 231°; in Alkohol und Aether leicht löslich. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, gibt sie Pyrotritisäure und CO_2 .

Die isomere Methronsäure, $C_4H_8O_5$, wurde in Form ihres Esters zuerst aus Acetessigester und Natriumsuccinat erhalten; oberhalb ihres bei 204° liegenden Schmelzpunktes zerfällt sie wie Carbopyrotritisäure.

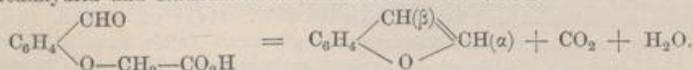
Furfurol condensirt sich mit Fettsäuren, wenn man es mit deren Anhydriden und Natronsalzen erhitzt, zu Säuren mit ungesättigten Seitenketten. Furfuracrylsäure, $C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CO_2H$, aus Furfurol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; in Wasser schwerlösliche, gewürzartig riechende Nadeln vom Smp. 135°. Erhitzen mit Salzsäure führt unter Ringöffnung in Acetondiessigsäure (S. 226) über. — Furfurpropionsäure, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus der vorigen vermittelt Natriumamalgam; Smp. 51°. Gibt mit Bromwasser unter Ringöffnung Furonsäurealdehyd, und dieser durch Silberoxyd Furonsäure, $CO_2H \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; feine Nadeln vom Smp. 180°; Reduction wandelt die Furonsäure in Normalpimelinsäure um (Bedeutung für die Constitution des Furfurols s. o.). — Furfurangelicasäure, $C_4H_3O \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$, Smp. 88°. Furfurmalonsäure, $C_4H_3O \cdot CH:C(CO_2H)_2$, aus Alkohol Prismen; schmilzt bei 187° unter Umwandlung in Furfuracrylsäure.

Von einem gesättigten Fünfferring mit 1 Sauerstoffatom leiten sich die bereits an mehreren Stellen besprochenen wichtigen Lactone ab, deren einfachster Repräsentant das Butyrolacton, $C_4H_7O_2$, Sdp. 206° (S. 179) ist. Als β -Ketoderivat dieses Lactons sei hier noch erwähnt die neuerdings (B. 29, R. 505) dargestellte Tetrinsäure, $CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, Tafeln oder Prismen vom Smp. 141°, das erste Glied der Tetrinsäurereihe, S. 190. Tetrinsäure, $CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O$, Smp. 189°.

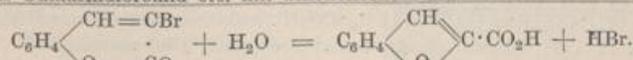
Cumarongruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe, die sich auch als Benzofurfuranderivate bezeichnen lassen, entstehen:

1. Durch dreistündiges Kochen einer Mischung von *o*-Aldehydphenoxyessigsäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Cumaron:

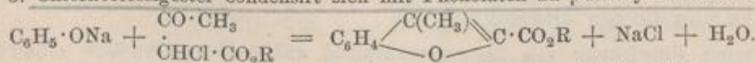


2. Aus Cumarindibromid etc. mit alkoholischem Kali erhält man Cumarilsäure:



Ebenso gibt *o*-Oxychlorstyrol $o-C_6H_4(CH:CHCl)(OH)$ mit Kali Cumaron.

3. Chloracetessigester condensirt sich mit Phenolaten zu β -Methylcumarilester:



4. Acetoxyecumaron entsteht aus Furfural- β -lävulinsäure (B. 26, 345).

Cumaron, C_8H_6O . Auch im Steinkohlentheer. Bei 170° siedendes, spec. schweres Oel, wie Furfuran mit Säuren verharzend. Dibromid Smp. 88°. β -Methylcumaron, $C_9H_8(CH_3)O$. Aus β -Methylcumarilsäure. Sdp. 189°.

α -Cumarilsäure, $C_8H_6O \cdot CO_2H$. In kaltem Wasser schwer lösliche feine Nadeln; Smp. 190°. Sdp. ca. 310°. Kalischmelze gibt Salicyl- und Essigsäure. β -Methylcumarilsäure, $C_9H_8(CH_3)O \cdot CO_2H$. Sublimirbare Nadeln. Smp. 189°.

Diphenylenoxyd, $\overline{C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4}$, durch trockene Destillation von Phenylphosphat mit Kalk u. s. w. Glänzende Blättchen vom Smp. 81° und Sdp. 287° . (B. 25, 2745.)

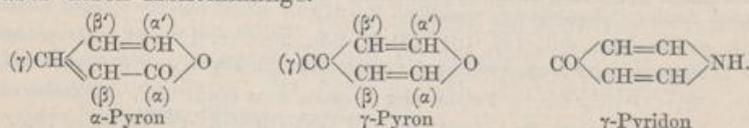
Naphtofurfuranderivate werden leicht aus α - und β -Naphtol mit Chloracetessigester erhalten. Methyl- α -naphtofurfuran, $C_{13}H_7(CH_3)O$, schmilzt bei 35° und siedet bei 299° (uncorr.). Näheres B. 19, 1290 ff.

Sechsgliedrige sauerstoffhaltige Ringe.

Einige derartige Stammsubstanzen pflegt man gewöhnlich gesondert von den Anhydriden und Lactonen der aliphatischen Reihe zu betrachten, da sie besonders eigenartige und sich leicht bildende Derivate haben.

Pyrongruppe.

In mancher Beziehung dem fünfgliedrigen Furfuranring ähnlich, jedoch noch leichter spaltbar als dieser, ist der sechsgliedrige Pyronring $C_5H_4O_2$. Die CO-gruppe kann zum Sauerstoffatom, im Sinne der Nomenclatur von Pyridinderivaten, sich in α -, β - oder γ -Stellung befinden. Näheres weiss man jedoch bisher nur über α - und γ -Pyron, resp. über deren Abkömmlinge.



Durch Ammoniak werden die meisten Derivate der Pyrongruppe in solche des dem Pyridin nahestehenden γ -Pyridons (S. 644) umgewandelt.

Derivate des α -Pyrons.

Dieselben entstehen allgemein durch Condensation von β -Ketosäuren.

α -Pyron, $C_5H_4O_2$. Erstarrt bei $+5^\circ$ und siedet unzersetzt; ist ein ungesättigtes δ -Lacton. **Cumalinsäure**, α -Pyron- β' -carbonsäure, $C_6H_4O_4$, aus Aepfelsäure (S. 222); farblose Prismen; schmilzt und zersetzt sich bei 207° . **Mesitenlacton**, $\alpha\gamma$ -Dimethyl- α -pyron, $C_7H_8O_2$, aus Isodehydracetsäure; grosse glänzende Tafeln, Smp. 51.5° ; Sdp. 245° . **Isodehydracetsäure**, $\alpha\gamma$ -Dimethyl- α -pyron- β' -carbonsäure, $C_8H_8O_4$, aus Citracumalsäure bei 200° ; Smp. 155° . Vgl. B. 23, R. 734. **Citracumalsäure**, $C_{10}H_8O_8 = \overline{CH \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot C(CO_2H) \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H)}$. Aus Citronensäure mittelst Schwefelsäure (B. 24, R. 123); Krystallpulver, das sich oberhalb 150° zersetzt.

Dehydracetsäure, $C_5H_8O_4 = \overline{(CH_3)C:CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot O}$. Bei der Zersetzung von Acetessigester in der Hitze, sowie als Nebenproduct von dessen Darstellung.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetoncarbonsäure erhält man eine Säure vom Smp. 154° , Krystallblättchen von der Zusammensetzung $C_5H_7(CO_2H)O_4$. Auflösen in (1 Mol.) verdünnter Natronlauge und Eindampfen zur Trockene auf dem Wasserbade führt in Dehydracetsäure über.

Die Dehydracetsäure krystallisirt in rhombischen Nadeln oder Tafeln vom Smp. 108.5° ; Sdp. 270° . In heissem Wasser oder Alkohol, wie in Aether leicht löslich. Neuere Litteratur s. B. 25, 340.

Derivate des γ -Pyrons.

γ -Pyron, $C_5H_4O_2$. Aus Komansäure oder Chelidonsäure bei 250°. In Wasser leicht lösliche, neutral reagierende Krystalle vom Smp. 32·5°; Sdp. ca. 215°. Liefert beim Eindampfen mit wässrigem Ammoniak γ -Pyridon (Smp. 148·5°).

Pyromekonsäure, Oxyppyron, $C_5H_3O_2(OH)$. Durch Destillation von Mekonsäure. Farblose Prismen vom Smp. 121°. Sdp. 227°.

Komansäure, Pyroncarbonsäure, $C_5H_3O_2 \cdot CO_2H$. Aus Chelidonsäure (neben γ -Pyron) bei 230° im Vacuum. Prismen, bei 240° Pyron liefernd.

Komensäure, Oxypyroncarbonsäure, $C_5H_2(OH)O_2 \cdot CO_2H$. Aus Mekonsäure durch CO_2 -austritt. Krystallpulver. Gibt bei 260° Pyromekonsäure.

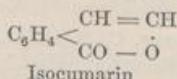
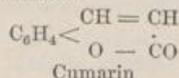
Chelidonsäure, Pyrodicarbonsäure, $C_5H_2O_2(CO_2H)_2 + H_2O$. Findet sich neben Apfelsäure und Citronensäure in Chelidonium majus. Farblose seidenglänzende Nadeln, bei 100° in 26 Th. Wasser löslich. Smp. 262°. Gibt beim Erhitzen Komansäure und Pyron. Durch Reduction geht sie in Acetondiessigsäure (S. 226) über; die Carboxyle haben somit $\alpha\alpha'$ -Stellung. Einwirkung von Ammoniak gibt eine γ -Pyridondicarbonsäure. Umgekehrt lässt sich Chelidonsäure auch synthetisch aus Acetondioxal-ester (Smp. 104°) durch Ringschliessung gewinnen. (B. 24, 114).

Mekonsäure, Oxypyrondicarbonsäure, $C_5H(OH)O_2(CO_2H)_2$. Ist im Opium an dessen Basen gebunden; nach Neutralisation des wässrigen Opiumauszugs mit Calciumcarbonat dampft man bis zur Krystallisation des wässrigen Opiumsalses ein und zerlegt letzteres mit Salzsäure. Die freie Säure bildet rhombische Tafeln mit 3 H_2O . Schon beim Kochen mit Wasser geht sie in Komansäure (s. o.) über. Zweibasische Säure.

Tetrahydropyrone mit gesättigtem Ring entstehen durch Condensation von Acetondicarbonsäureester mit Aldehyden; oder von Benzaldehyd mit alkylirten Acetonen. (B. 29, 994; 1352.)

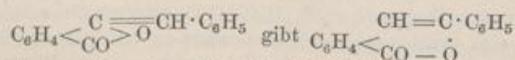
Benzopyrone (Cumarine).

Als Benzo- α -pyrone haben die Cumarine und Isocumarine zu gelten; erstere wurden S. 567 ff. eingehend behandelt.



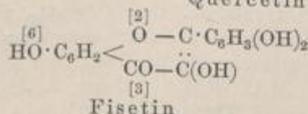
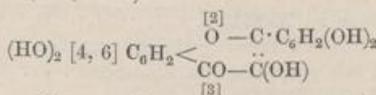
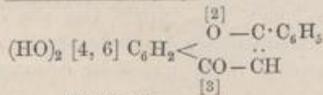
Die Isocumarine lassen sich nach mehreren Methoden gewinnen:

1) Benzaldehyd kann man in Phenylisocumarin Smp. 91° umlagern (B. 18, 2445.)



2) Ausgehend vom o-Cyanbenzylcyanid, $C_6H_4(CN)(CH_2 \cdot CN)$ (B. 27, 827).

Die drei gelben Farbstoffe Chrysin, Fisetin und Quercetin leiten sich von einem Phenyl-Benzo- γ -Pyron ab (B. 26, 2901; 28, 2302).



Chrysin, $C_{15}H_{10}O_4$, findet sich in den Knospen einiger Pappelarten. Hellgelbe bei 275° schmelzende Nadeln. Conc. Kalilauge gibt Phloroglucin, Benzoësäure, Essigsäure.

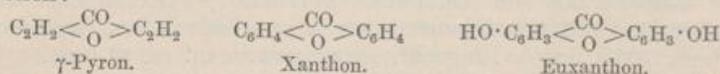
Quercetin, $C_{15}H_{10}O_7$, durch Spaltung aus Quercitrin, dem Glucosid von *Quercus tinctoria*. Feine citronengelbe Krystalle, oberhalb 250° schmelzend. Quercetin wird zerlegt in Phloroglucin, Protocatechusäure und Glycolsäure.

Fisetin, $C_{15}H_{10}O_6$, aus dem ungarischen Gelb- oder Fisetholz. Zerfällt in Resorcin, Protocatechusäure, Glycolsäure.

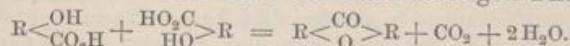
Untersuchungen über Derivate dieser Gruppe, die sich nach v. Kostanecki von $C_{15}H_{10}O_2$ ableiten — Flavonderivate — s. B. 29, 2430; u. a. a. O.

Dibenzopyrone. Xanthongruppe.

Zu den interessanteren heterocyklischen Gebilden muss man das Xanthon ($\xi\alpha\nu\theta\omicron\varsigma$ gelb), o-Diphenylenketonoxyd $\overline{CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4}$ und die von ihm abstammenden Hydroxylkörper oder Euxanthonen rechnen. Die Xanthonderivate stehen in naher Beziehung zu den γ -Pyronen:



Salicylsäure gibt bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid Xanthon; Oxyxanthon erhält man durch Condensation von Salicylsäure oder Naphtholcarbonsäuren für sich oder mit mehrwerthigen Phenolen.



Die Oxyxanthonen bilden schön krystallisirende, gelbgefärbte Substanzen, deren Natronsalze orange- bis goldgelb sind. Die Theorie sieht vier stellungsisomere Monoxyxanthonen voraus, die sämmtlich dargestellt worden sind (v. Kostanecki).

Xanthon, $C_{13}H_8O_2$. Krystallisirt in langen Nadeln, die bei 174° schmelzen und bei hoher Temperatur destilliren. Kalischmelze führt es in o-Dioxybenzophenon über.

Monoxyxanthon, $C_{13}H_7(OH)O_2$, α - oder vielleicht 1-Oxyxanthon (OH neben CO), aus Salicylsäure und Resorcin; gelbe Nadeln; schmilzt bei 146° . — 2-Oxyxanthon, aus Salicylsäure und Hydrochinon; gelbliche glänzende Nadeln, Smp. 231° . — β - oder 3-Oxyxanthon, neben α -; Nadeln vom Smp. 242° . — 4-Oxyxanthon, aus Salicylsäure und Brenzcatechin; voluminöse Nadelchen vom Smp. 224° ; leicht sublimirbar. (B. 25, 1652; 26, 71.)

1,7-Dioxyxanthon, Euxanthon, $C_{13}H_6(OH)_2O_2$, tritt mit Euxanthinsäure im Indischgelb auf und lässt sich synthetisch durch Condensation von β -Resorecylsäure und Hydrochinoncarbonsäure mittelst Essigsäureanhydrid gewinnen. Gelbe Blätter vom Smp. 237° ; sublimirbar. Vgl. auch B. 24, 969; 3983.

Reduction des Xanthons führt zuerst zu Xanthydro, $\overline{C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O}$, und sodann zu Xanthen, $\overline{C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O}$, Smp. 99° ; Sdp. 312° . Das von diesem sich ableitende Tetramethyldiamidoxanthen ist die Muttersubstanz des Farbstoffs Pironin (Chlorid mit parachinoiden Bindungen), der Baumwolle, Wolle und Seide carmoisinroth färbt. (B. 29, R. 1128.)

Gentisein, 1, 3, 7-Trioxyxanthon, $C_{13}H_5(OH)_3O_2$, färbt mit Thonerde gebeizte Baumwolle gelb, Smp. 315° . Aus Hydrochinoncarbonsäure und Phloroglucin synthetisch darstellbar. Sein Monomethyläther ist identisch mit dem in der Enzianwurzel natürlich vorkommenden Gentisin, $C_{13}H_7O_4(OCH_3)$. Näheres B. 24, R. 826; 27, R. 190.

Ueber Dinaphtoxanthon und Phenonaphtoxanthon s. B. 25, 1641; 27, 3068.

Schwefelhaltige heterocyklische Ringe.

Thiophengruppe.

Eine der überraschendsten Beobachtungen, die in neuerer Zeit auf dem Gebiete der organischen Chemie gemacht worden sind, ist die Entdeckung des **Thiophens** C_4H_4S im Theerbenzol, durch V. Meyer 1883. Es zeigte sich nämlich, dass die blaue Farbreaction, welche Theerbenzol mit Isatin und conc. Schwefelsäure gibt, nur von einem Thiophengehalt des Benzols aus (schwefelhaltigen) Steinkohlen herrührt. Die Isolirung des Thiophens aus Theerbenzol (dessen Thiophengehalt jedoch 0.5 Proc. kaum übersteigen dürfte), gelang durch Ausschütteln desselben mit wenig conc. Schwefelsäure. Der Ersatz der Gruppe $\cdot CH:CH \cdot$ im Benzol durch ein Schwefelatom S ändert die physikalischen Eigenschaften und das chemische Verhalten des Benzols kaum. Diese auffallende Aehnlichkeit setzt sich durch die ganze lange Reihe analoger Derivate des Benzols und Thiophens hindurch fort. Das zunächst schwer zugängliche Thiophen wurde durch die Synthese von Volhard und Erdmann (1884) aus Bernsteinsäure und Schwefelphosphor leichter darstellbar.

Wie sich im Theerbenzol das Thiophen findet, so treten seine Homologen, das **Thiotolen** (Methylthiophen) und **Thioxen** (Dimethylthiophen) als Begleiter des Theer- toluols und -xylols auf; diese alle sind durch die sog. Indopheninreaction kenntlich.

Die Isomerien der Thiophenabkömmlinge finden sich in Uebereinstimmung mit denen des sehr ähnlich constituirten Pyrrols und namentlich des Furfurans. Man kennt demgemäss monosubstituirte Thiophene mit α -Stellung, und solche mit β -Stellung. Die Orte des Thiophens bezeichnet man durch die Buchstaben α , β , β' , α' oder durch die Zahlen 1, 2, 3, 4 (vgl. die Formel auf S. 625).

Von Interesse im Hinblick auf das Vorkommen des Thiophens im Theerbenzol ist seine Bildung beim Durchleiten von Acetylen oder Aethylen durch siedenden Schwefel, oder über schwach glühenden Pyrit.

Synthesen des Thiophens und seiner Derivate gelingen: durch Ringschliessung hauptsächlich mit den Körpern, die den Atomcomplex $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot$ besitzen (γ -Diketone etc.; vgl. S. 214).

Darstellung aus Bernsteinsäure, besser bernsteinsaurem Natron und P_2S_5 —
 $CH_2-CO \cdot ONa$ und P_2S_5 geben bei 140° $\beta CH = CH_2$
 $|$ $\beta' CH = CH_2' > S$.
 $CH_2-CO \cdot ONa$
 Natriumsuccinat
 Thiophen

Erhitzt man etwa gleiche Theile Natriumsuccinat und P_2S_5 in einer Retorte über freiem Feuer, bis Dunkelwerden der Masse und eintretende Gasentwicklung den Beginn der Reaction an einer Stelle anzeigen, dann vollendet sich diese letztere von selbst, und man gewinnt aus dem Destillat etwa die Hälfte der möglichen Ausbeute an Thiophen.

In derselben Weise setzen sich mit Schwefelphosphor, unter Bildung entsprechender Thiophenderivate, um u. a. brenzweinsaures Natron (gibt Methylthiophen), Acetonylaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (gibt Dimethylthiophen, S. 214), ferner Acetophenonacetone $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (gibt Methylphenylthiophen), u. s. f. — Aus Lävulinsäure $CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ erhält man α -Thiotolen; aus alkylirten Lävulinsäuren entstehen andere Homologen des Thiophens. Da man bei allen diesen inneren Condensationen unter Ringschliessung eine intermediäre Umlagerung der γ -Diketongruppe in einen labilen Atomcomplex $\cdot C(OH) : CH : CH : C(OH) \cdot$ annehmen kann (Paal), erklärt sich in sehr einfacher Weise auch die Entstehung von Thiophen aus Erythrit, aus Schleimsäure u. s. f.

Thiophen, C_4H_4S . Vorkommen und Darstellung (aus Bernsteinsäure) s. o. Das Thiophen bildet ein farbloses, wasserhelles, äusserst leicht bewegliches Oel vom Sdp. 84° . Es hat nur einen schwachen, wenig

charakteristischen Geruch. $D_{25} = 1.062$. Bei sehr starker Abkühlung erstarrt es zu benzolähnlichen Krystallen. Mit Isatin und Schwefelsäure gibt es einen blauen Farbstoff — Indophenin $C_{13}H_7NOS$ (empfindlicher Nachweis); weitere Farbstoffe entstehen mit Phenanthrenchinon und anderen Orthodiketonen. Die Wasserstoffatome des Thiophens lassen sich, genau wie diejenigen des Benzols, durch Nitriren, Bromiren, Sulfuriren ersetzen, wenn man gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachtet.

Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Thiophens lassen sich aus diesem erheblich leichter direct darstellen, wie aus dem Benzol; auch das Jod wirkt, in Gegenwart von Quecksilberoxyd, schon in der Kälte mit der grössten Leichtigkeit ein; die Substitution erfolgt zuerst in der α -Stellung. — α -Chlorthiophen, Sdp. 130° , Tetrachlorthiophen, atlasglänzende Nadeln, Smp. 36° . — α -Bromthiophen, Sdp. ca. 151° . Bei der Bromirung des Thiophens entsteht stets vorwiegend 1,4-Dibromthiophen $C_4H_2Br_2S$, Oel vom Sdp. 207° (uncorr.); kann wegen der Leichtigkeit seiner Bildung auch zur Abscheidung des Thiophens aus dem Theerbenzol dienen. Tribromthiophen, Smp. 29° ; Sdp. 260° . Tetrabromthiophen, Smp. 114° ; Sdp. 326° . — α -Monojodthiophen, Sdp. 182° ; dem Jodbenzol sehr ähnlich.

Salpetersäure wirkt auf das Thiophen mit grösster Energie ein. Nitrothiophen, $C_4H_3(NO_2)S$, Smp. 44° ; Sdp. 225° . Dinitrothiophene: das beim Nitriren neben dem Mononitroproduct entstehende, Smp. 52° , Sdp. 290° , geht durch Destillation mit Wasserdampf in ein höher schmelzendes vom Smp. 78° über. Amidothiophen, $C_4H_3(NH_2)S$, hellgelbes, an der Luft verharzendes Oel; Chlorhydrat schön glänzende Nadeln.

Schwefelsäure löst das Thiophen und seine Derivate unter Bildung von Sulfosäuren auf. α -Thiophensulfosäure, aus Thiophen (mit sehr viel Petroläther verdünnt) und conc. Schwefelsäure; zerfliessl. krystallinische Masse. β -Thiophensulfosäure, durch Entbromung von Dibromthiophensulfosäure mit Natriumamalgam; zerfliessliche Krystallmasse. Substituirte Sulfosäuren gewinnt man leicht aus den substituirten Thiophenen. Drei isomere Disulfosäuren sind bekannt (4 möglich): aus der α -Monosulfosäure entsteht durch weitere Sulfurirung 1,4-Thiophendisulfosäure, schwierig krystallisirend. Salze, Sulfochloride und Sulfamide dieser Säuren sind gut charakterisirt. Durch Reduction des α -Sulfochlorids erhält man Thiénylsulphydrat, $C_4H_3S \cdot SH$; höchst unangenehm riechendes Oel vom Sdp. 166° .

Thiotolene, $C_4H_3(CH_3)S$. Zwei sind möglich und bekannt; im Theertoluol enthalten und synthetisch, sowie aus Halogenthiophenen und Alkyljodiden darstellbar. α -Thiotolen, aus Lävulinsäure und α -Jodthiophen; Sdp. $112-113^\circ$. Oxydation führt zu α -Thiophensäure Smp. 126.5° . β -Thiotolen, aus brenzweinsauerm Natron s. o. Sdp. 113° . Oxydation liefert β -Thiophensäure vom Smp. 136° .

α -Thiophencarbonsäure, $C_4H_3(CO_2H)S$, wurde zuerst aus Jodthiophen und Chlorkohlensäureester erhalten; entsteht auch durch Oxydation der α -alkylirten Thiophene, sowie aus α -Propionylthiophen, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_4H_3S$ (Darstellung). Der Benzoësäure ähnlich krystallisirt die Thiophensäure aus heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Smp. 126.5° und Sdp. 260° . Ihre Salze krystallisiren gut; der Aethylester siedet bei 218° . Das obige Chlorid siedet gegen 190° , das Amid schmilzt bei 175° . β -Thiophencarbonsäure, $C_4H_3(CO_2H)S$. Aus β -Methylthiophen mit Kaliumpermanganat. Krystallisirt aus heissem Wasser in derben farblosen Nadeln vom Smp. 136° . Wie auch die α -Säure mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Thioxene, $C_4H_2(CH_3)_2S$. Vier stellungsisomere Dimethylthiophene sind möglich und auch bekannt. Thioxen oder 1,4-Dimethyl-

thiophen; aus Theerxylol; synthetisch aus Acetylaceton (S. 214). Sdp. 137°. Oxydation mit MnO_4K gibt 1, 4-Thiophendicarbonsäure, wie Terephtalsäure bei sehr hoher Temperatur sublimirend. — 1, 3-Dimethylthiophen, aus α -Methylävalinsäure; Sdp. 137—138°. Gibt 1, 3-Thiophendicarbonsäure Smp. 118°. — 1, 2-Dimethylthiophen, aus β -Methylävalinsäure, Sdp. 136°. Durch Oxydation erhält man die 1, 2-Dicarbonsäure, die sich oberhalb 260° zersetzt und der Phtalsäure ähnlich reagirt. — 2, 3-Dimethylthiophen, aus Dimethylbernsteinsäure; Sdp. ca. 144°. Ein Tri- und ein Tetramethylthiophen (Sdp. 182—184°) wurden ebenso gewonnen.

α -Phenylthiophen, $C_6H_5(C_6H_5)S$, aus β -Benzoylpropionsäure; aus Weingeist beim Verdunsten in kleinen Tafeln vom Smp. 40—41°. $\alpha\alpha'$ - od. 1, 4-Methylphenylthiophen, aus Acetophenonaceton (s. o.); schmilzt gegen 51° und siedet bei 270—272°.

Tetraphenylthiophen, Thionessal, $C_4(C_6H_5)_4S$ (Laurent 1841). Stilben gibt mit Schwefel bei 250° 60—70 Proc. seines Gewichtes an Thionessal. Durch Destillation von polymerem Thiobenzaldehyd. Seidenglänzende Nadeln, Smp. 184°.

Dithiänyl, $C_4H_3S \cdot C_4H_3S$. Entsteht aus Thiophen bei Rothglut, wie Diphenyl aus Benzol. Smp. 83°; Sdp. 266°. — **Trithiänyl, $C_4H_3S \cdot C_4H_2S \cdot C_4H_3S$** , beim Durchleiten von Benzol und Schwefeldampf durch ein hellroth glühendes Rohr. Nadeln vom Smp. 147°; Sdp. 357°. — **Dithiänylmethan, $C_4H_3S \cdot CH_2 \cdot C_4H_3S$** , lässt sich dem Diphenylmethan entsprechend aus Thiophen und Methylal gewinnen; Dithiänylketon, $C_4H_3S \cdot CO \cdot C_4H_3S$, aus Thiophen und $COCl_2$ vermittelt $AlCl_3$; Smp. 88°; Sdp. 326°. — **Phenylthiänylmethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_4H_3S$** , aus Thiophen und Benzylalkohol, angenehm riechendes Oel vom Sdp. 265°; das entsprechende Keton aus Thiophen und Benzoylchlorid (mit $AlCl_3$) schmilzt bei 55° und siedet gegen 360°.

$\alpha\alpha$ -Thiotolensäure, $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)S$. Aus Jodthiolen und Chlorkohlensäureester oder durch Oxydation aus $\alpha\alpha$ -Thioxen. Smp. 142°. $\alpha\beta$ -Thiotolensäure, lange Nadeln vom Smp. 144°. — **Thiänylessigsäure, $C_4H_3(CH_2 \cdot CO_2H)S$** , aus Thiänylglycolsäure mit JH und P; aus heissem Wasser farblose Krystalle vom Smp. 76°. Von weiteren Säuren seien noch genannt: **Thiänylglycolsäure, $C_4H_3S \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$** . Durch Reduction der Glyoxylsäure; Nadeln vom Smp. 115°. **Thiänylglyoxylsäure, $C_4H_3S \cdot CO \cdot CO_2H$** , wird durch partielle Oxydation von Acetothiänon mit MnO_4K dargestellt; in warmem Wasser leicht lösliche Krystalle vom Smp. 91.5°.

Bei der Destillation zerfällt die Thiänylglyoxylsäure in CO_2 und α -Thiophen- aldehyd, $C_4H_3S \cdot CHO$, bittermandelölartiges Oel vom Sdp. 198°; dieser Aldehyd gibt ein Oxim (Smp. 128°), ein Hydrazon (gelbe Nadeln vom Smp. 119°), condensirt sich mit Dimethylanilin zu einem grünen Farbstoff etc. Geht schon an der Luft in α -Thiophensäure über. Mit wässriger Kalilauge liefert er gleiche Moleküle Thiophensäure und Thiänyl- alkohol, $C_4H_3S \cdot CH_2 \cdot OH$, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, Sdp. 207°.

Die Ketone der Thiophenreihe entstehen aus den Thiophenen und Säurechloriden vermittelt $AlCl_3$. **Acetothiänon, $C_4H_3S \cdot CO \cdot CH_3$** , acetophenonähnliches Oel vom Sdp. 213.5°. **Propiothiänon, $C_4H_3S \cdot CH_2 \cdot COCH_3$** , farbloses Oel vom Sdp. 228°.

Thiänylcyanid, $C_4H_3S \cdot CN$. Benzonnitrilähnliches Oel vom Sdp. 190°.

Additionsproducte des Thiophens wurden nur gelegentlich beobachtet: **Tetrachlorthiophentetrachlorid, C_4Cl_8S** , entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Jodthiophen. Prismen vom Smp. 215°.

Hydro- α -Thiophensäure, $C_4H_7S \cdot CO_2H$, Blätter vom Smp. 51°.

Hydro- $\alpha\alpha$ -Thiophendicarbonsäure, $C_4H_9S(CO_2H)_2$, Krystalle Smp. 162°.

Höher condensirte Thiophenderivate sind bekannt.

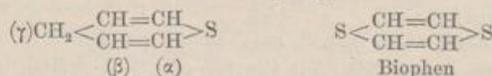
Thionaphten, $C_8H_7S \cdot CH : CH$. Wurde (ähnlich wie Cumaron) mit Hilfe eines *o*-Sulphydryl-*o*-chlorstyrols $ClHC : CH \cdot C_6H_4 \cdot SH$ gewonnen. Smp. 31°. (B. 26, 2809.)

Oxythionaphten, $C_8H_7(OH)S \cdot CH : CH$, wurde durch Condensation von Thiophen- aldehyd mit Bernsteinsäure dargestellt (B. 19, 1618). Weisse, phenolartig riechende Nadeln vom Smp. 72°. In Wasser nur schwer, in verdünnten Alkalien leicht löslich.

Diphenylsulfid, $\overline{C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4}$, beim Durchleiten von Phenylsulfid durch glühende Röhren (Graebe). Glänzende Blättchen vom Smp. 97° und Sdp. 332° .

Thiophthen, $C_8H_4S_2 = \overline{S \cdot CH : CH \cdot C : C \cdot S \cdot CH : CH}$, kann als Naphtalin betrachtet werden, in dessen beiden Ringen je eine $CH : CH$ -Gruppe durch S ersetzt ist. Es wurde aus Citronensäure durch Destillation mit dem doppelten Gewichte P_2S_5 gewonnen. Bei -10° noch flüssige, nach Theerkohlenwasserstoffen riechende Substanz vom Sdp. 226° . Tetrabromthiophthen, $C_8Br_4S_2$, schmilzt bei 172° .

Thianthrengruppe.



Penthiophen.

β -Methylpenthiophen, $C_9H_8(CH_3)S$. Synthetisch aus α -Methylglutarsäure und P_2S_5 . Stark lichtbrechendes Oel vom Sdp. $134-136^\circ$. Gegen Natrium beständig. Gibt in Eisessiglösung mit Isatin und Schwefelsäure eine grüne Färbung.

Biophen, $C_8H_4S_2$. Aus Thiodiglycolsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und P_2S_5 . Wird als widerlich riechendes Oel vom Sdp. $165-170^\circ$ beschrieben.

Thianthren (Diphenylendisulfid), $1, 2-C_6H_4 \cdot \overline{S} \cdot C_6H_4$ (Stenhouse 1869; Graebe 1874). Entsteht u. a. sehr leicht aus Benzol mit S_2Cl_2 in Gegenwart von $ZnCl_2$, oder mit SO_2 vermittelt $AlCl_3$. Durch directe Schwefelung von Benzol oder von Phenylsulfid (B. 29, 435). Die Constitution ergibt sich u. a. aus der Bildung aus Phenylendiazosulfid (B. 22, 911). Thianthren, glänzende Prismen, schmilzt bei $158-159^\circ$, siedet unter 15 mm bei 210° , unter gew. Druck bei 353° .

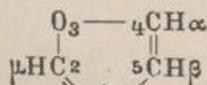
Verd. Salpetersäure oxydirt zu Thianthrendioxyd $\overline{C_6H_4 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot SO}$, das sich schon beim Schmelzpunkt, ca. 229° , in Thianthrenmonosulfon, $\overline{C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S}$, Smp. 279° , umlagert. Thianthrendisulfon, $\overline{C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2}$ schmilzt bei 321° (uncorr.) und geht beim Erhitzen mit 2 S wieder in Thianthren über; mit 2 Se gibt es dagegen Selenanthren, $\overline{C_6H_4 \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot Se}$, Smp. 181° ; Sdp. 223° bei 11 mm (B. 29, 443).

Thianthren und Selenanthren lösen sich in conc. Schwefelsäure mit intensiver Blaufärbung. Letzteres ist ein interessantes Beispiel selenhaltiger Ringe.

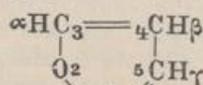
Thioxanthon, $C_{12}H_8(CO)(S)$. Gelbe Nadeln vom Smp. 207° und Sdp. 372° . Geht durch Oxydation mit Chromsäure in Benzophenonsulfon, $C_{12}H_8(CO)(SO_2)$, über; durch Reduction JH und P liefert es quantitativ Thioxanthon oder Diphenylmethansulfid, $C_{12}H_8(CH_2)(S)$, Nadeln vom Smp. 128° ; Sdp. 340° .

Oxazolgruppe.

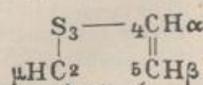
Interessante Substanzen, die neuerdings dargestellt wurden, leiten sich von Oxazol- und Isoxazolring ab; entsprechende schwefelhaltige Körper bezeichnet man als Thiazolderivate; die vorläufig hypothetischen Stammkörper kann man als Furfurane oder Thiophen betrachten, in denen CH -gruppen durch N ersetzt sind:



Oxazol



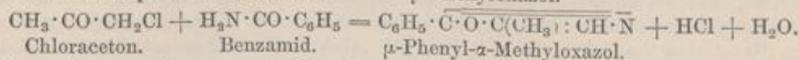
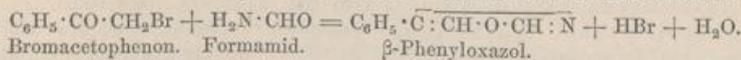
Isoxazol



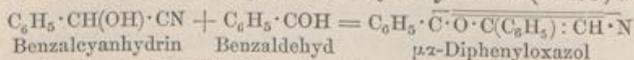
Thiazol.

Oxazolverbindungen.

Alkylirte und phenylirte Oxazole erhält man als schwache Basen durch Condensation halogensubstituierter Ketone mit Säureamiden:

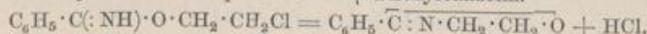
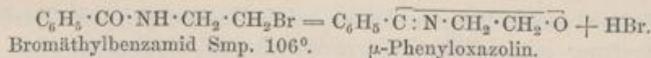


Oxazole entstehen aus Aldehyden und Cyanhydrinen (B. 29, 206; 2097):



β -Phenylloxazol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$. Base vom Smp. + 6° und Sdp. 222° (uncorr.).
 μ -Phenyl- α -methyloxazol, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$. Schwache ölförmige Base; Sdp. ca. 240°.
 U. s. w. Beim Eindampfen mit Halogenwasserstoff erfolgt Ringöffnung der Oxazole.
 $\mu\alpha$ -Diphenylloxazol, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}$, Bildung s. o.; Smp. 74°; Sdp. 360°.

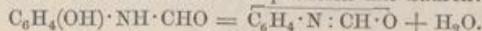
Die 2 H mehr enthaltenden Oxazolinderivate entstehen durch Austritt von Halogenwasserstoff, sowohl aus Säurederivaten der β -halogenirten fetten Amine, wie auch aus Imidoäthern:



Wie bei den alkylirten und phenylirten Abkömmlingen vieler anderer heterocyclischer Ringe ist vorzugsweise auch für Oxazoline mit aromatischem Radical die Ausbeute die befriedigendere. Zur Condensation unter BrH-Abspaltung löst man z. B. Bromäthylbenzamid möglichst rasch in heissem Wasser und setzt 1 Mol. gelöstes NaOH zu.

μ -Phenylloxazolin, $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$. Farbloses, in Wasser nur wenig lösliches Oel. Sdp. 242°. μ -Phenyl- α -Methyloxazolin, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$. Aus β -Brompropylbenzamid; aus Allylbenzamid mit conc. Schwefelsäure. Oel vom Sdp. 243°. Ueber in der Mesostellung benzylirte und cinnamylirte Oxazoline s. B. 24, 3218 u. 3225.

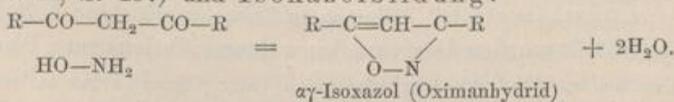
Benzoxazole entstehen u. a. aus Amidophenolen mit Säuren:



Benzoxazol, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$. Glänzende Krystalle vom Smp. 30.5°; Sdp. 182°. Oxybenzoxazol, $\text{C}_8\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, u. a. aus Orthoamidophenol und COCl_2 . Smp. 137°. Gibt zwei pseudomere Reihen von Aethern. μ -Methylbenzoxazol, Oel vom Sdp. 182°.

Isoxazolverbindungen.

β -Diketone $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ reagiren mit salzsaurem Hydroxylamin in Eisessiglösung auf dem Wasserbad (bis FeCl_3 keine Rothfärbung mehr gibt) unter Austritt von $2\text{H}_2\text{O}$ (also ganz ähnlich wie mit Phenylhydrazin, S. 487) und Isoxazolbildung:



Die Isoxazole sind sehr beständig, indifferent gegen Natrium, PCl_5 , Acetylchlorid. Isoxazolbildung dient zur Erkennung der β -Diketongruppe (B. 24, 3900).

α -Methylisoxazol und γ -Methylisoxazol, $\text{C}_3\text{H}_2\text{NO}(\text{CH}_3)$, sind wasserhelle Flüssigkeiten vom Sdp. 122°, resp. 118° (B. 25, 1787).

Trimethylisoxazol, $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO} = \text{C}_3\text{NO}(\text{CH}_3)_3$. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylacetylaceton. Ferner durch Erwärmen von Nitroäthan mit Alkalien:

$4C_2H_5 \cdot NO_2 = 3H_2O + 2NO_2H + CH_3 \cdot CN + C_6H_9NO$. Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Smp. $+3.5^\circ$; Sdp. 171° . $D_{15} = 0.986$. Addirt Wasserstoff und Halogene (B. 24, R. 616 und 767; 3913).

Triäthylisoxazol, $C_9H_{15}NO$. Oel vom Sdp. 214° . $D_{15} = 0.938$.

α -Phenylisoxazol, $C_8H_7NO \cdot C_6H_5$. α -alkylierte Isoxazole entstehen aus Ketoaldehyden; aus Benzoylaldehyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$ und Hydroxylamin erhält man zuerst ein Oxim und dann α -Phenylisoxazol. Benzonitrilähnlich riechende, farblose krystallinische Masse vom Smp. 23° ; Sdp. $247-248^\circ$. Geht mit verdünnten Alkalien auf dem Wasserbade unter Ringöffnung in Cyanacetophenon über ($C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, Smp. 81°). Auch Carbonsäuren der Isoxazole sind bekannt (B. 24, 3908).

Die Isoxazolone (B. 24, 140; 495; 28, 2731) sind Derivate des Rings $CO \cdot O \cdot N : CH \cdot CH_2$.

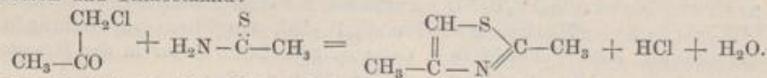
γ -Methylisoxazolone, $C_4H_5O_2N$. Inneres Anhydrid der β -Oximidobuttersäure, aus Acetessigester und Hydroxylaminchlorhydrat. Seidenglänzende Nadeln. Smp. 170° .

γ -Phenylisoxazolone, $C_9H_7O_2N$. Durch Kochen einer Eisessiglösung von Benzoylessigester und Hydroxylaminchlorhydrat. Nadelchen Smp. 147° .

Thiazolverbindungen.

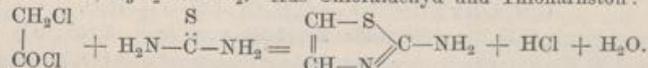
Die Thiazolverbindungen lassen sich betrachten als Pyridine, in denen Vertretung einer $CH:CH$ -gruppe durch ein S-atom ohne wesentliche Aenderung der Eigenschaften erfolgt ist.

Thiazol, C_3H_3NS . Entsteht aus Amidothiazol (s. u.) durch successive Einwirkung von salpetriger Säure und Alkohol. Farblose, dem Pyridin in allen Eigenschaften ähnliche Flüssigkeit vom Sdp. 117° . $D_{17} = 1.2$. Einsäurige Base. β -Methylthiazol, $C_4H_5NS \cdot CH_3$. Aus Amidomethylthiazol. Sdp. $131-132^\circ$. $\beta\mu$ -Dimethylthiazol, aus Chloracetone und Thiacetamid:



Dimethylthiazol siedet bei 145° (720 mm), gibt Salze, ein Jodmethylat etc.

μ -Amidothiazol, $C_3H_2NS \cdot NH_2$. Aus Chloraldehyd und Thioharnstoff:



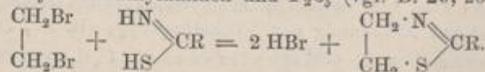
Statt Chloraldehyd zu benutzen, kann man auch 1 Mol. Thioharnstoff in 5 Thl. Wasser mit 1 Mol. Dichloräther erwärmen, und die alkalisch gemachte Lösung mit Aether extrahiren. Das Amidothiazol krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Tafeln vom Smp. 90° . Deutlich alkalisch reagirende einsäurige, in ihrem Verhalten dem Anilin ähnliche Base. — Aus Chloracetone und Thioharnstoff erhält man β -Methyl- μ -Amidothiazol, $C_4H_5NS(CH_3) \cdot NH_2$, vom Smp. 42° .

Dargestellt wurden auch Oxythiazole (B. 25, 3652) und Mercaptothiazole (B. 26, 604).

Ueber Oxythiazole, mit Zinkstaub zu Thiazolen reducibar, s. B. 22, R. 18.

Dargestellt wurden Derivate des wasserstoffreicheren „Thiazolins“.

Dieselben entstehen aus Alkylenbromiden (oder β -Bromalkylaminsalzen) und Thiamiden; ferner aus Acidyl-Bromalkylaminen und P_2S_5 (vgl. B. 29, 2610). Man hat z. B.:

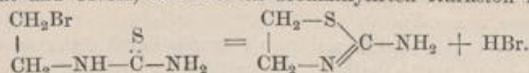


μ -Phenylthiazolin, $C_8H_4NSC \cdot C_6H_5$, basisches Oel vom Sdp. 277° .

μ -Methylthiazolin, $C_4H_4NSC \cdot CH_3$, pyridinähnliche Flüssigkeit, Sdp. 145° .

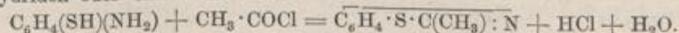
μ -Aethylthiazolin, $C_5H_4NSC \cdot C_2H_5$, der vorigen ähnliche Base, Sdp. 162° .

μ -Amidothiazolin, $C_8H_8N_2S$. Alkylenderivat des Pseudothioharnstoffs. Aus Bromäthylaminbromhydrat und CNSK, durch einen bromalkylieren Harnstoff hindurch:

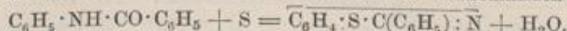


Amidothiazolin krystallisiert aus Benzol in Nadeln, Smp. 85°. Starke Base.

Benzothiazole bilden sich in vielfacher Weise. Aus *o*-Amidomercaptanen mit Säureanhydriden oder Chloriden:



Durch Zusammenschmelzen von S mit aromatischen Säureamididen:



Bei der Oxydation von Thioamididen etc. mit Ferrocyankalium u. s. f.

Benzothiazol, $\overline{C_6H_4 \cdot S \cdot CH : N}$, mit Phenylsenfölen und Rhodanphenyl isomer. Aus *o*-Amidophenylmercaptan mit Ameisensäure. Pyridinähnliches Öl vom Sdp. 230°. Sein Chlorsubstitutionsproduct ist das Chlorphenylsenfölen, $\overline{C_6H_4 \cdot S \cdot CCl : N}$, aus Phenylsenfölen und PCl_5 bei 150°; Smp. 24°, Sdp. 248°. Zinn und Salzsäure reducieren zu Benzothiazol. Das Cl-atom ist ferner durch OH, SH, $O \cdot C_2H_5$, NH_2 , SH u. s. f. vertretbar.

μ -Methylbenzothiazol, C_8H_7NS . Entstehung s. o. Öl vom Sdp. 238°.

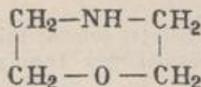
μ -Phenylbenzothiazol, $C_{13}H_9NS$. Bildung s. o. Prismen vom Smp. 114°.

Dehydrothiolutolidin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Entsteht beim Erhitzen von Thioparatoluidin mit S; Smp. 191°. Fortgesetztes Erhitzen mit S und Thiotoluidin gibt das Primulin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Diese Substanzen sind gelb, und ihre Sulfosäuren fixieren sich mit gelber Farbe auf ungebeizter Baumwolle. Alkylierung der Amidogruppe führt zu den Thioflavinen. Noch auf der Faser kann man die Amidogruppen diazotieren und mit Naphtolen etc. zu Azofarbstoffen combinieren.

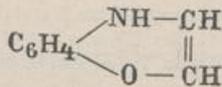
Benzoisothiazol, $\overline{C_6H_4 \cdot CH \cdot S \cdot N}$, Öl; Sdp. 242°. (B. 28, 1028; 29, 162.)

Oxazingruppe.

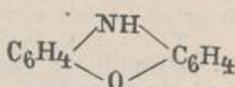
Der eigentliche Oxazinring $\overline{NH \cdot CH : CH \cdot O \cdot CH : CH}$ tritt namentlich in den Benzoxazinen und Phenoxazinen (Oxazinfarbstoffen) auf. Als ein Tetrahydroderivat des einfachsten oder Paraoxazins ist das Morpholin (resp. Derivate) zu betrachten:



Morpholin



Benzoxazin



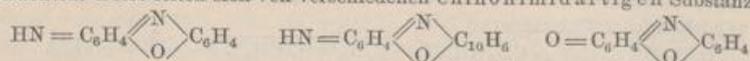
Phenoxazin

Morpholin, Tetrahydrooxazin, C_4H_9NO . Darstellung aus Dioxyäthylamin $HN(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$, durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° (gibt ein Chlorhydrin) und Kochen der Reaktionsmasse mit Alkali; piperidinähnliche Base. Genauer bekannt als das Morpholin sind: *n*-Methylmorpholin, $C_4H_9N(CH_3)O$, flüssige Base vom Sdp. 117°, dem Methylpiperidin ähnlich. *n*-Phenylmorpholin, $C_4H_8N(C_6H_5)O$, Smp. 53°; Sdp. ca. 270°.

Phenylbenzoxazin, $\overline{C_6H_4 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O}$, bei der Reduction von *o*-Nitrophenolphenacyläther, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln vom Smp. 103°. Das Chlorhydrat wird von Wasser zersetzt.

Phenmorpholin (Dihydrobenzoxazin), $\overline{C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O}$, durch Kochen von Chloräthylamidophenol $C_6H_4(OH) \cdot NH(CH_2 \cdot CH_2Cl)$ mit Natronlauge. Leichtbewegliche flüssige Base vom Sdp. 268°.

Phenoxazin, $C_{12}H_8NO$ (Formel s. o.), wurde durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Brenzcatechin auf 260° erhalten. Krystallisiert aus Alkohol in sublimierbaren Blättchen vom Smp. 148°. Es ist als die Muttersubstanz der Oxazinfarbstoffe (B. 25, 1055) zu betrachten. Diese leiten sich von verschiedenen chinonimidartigen Substanzen ab:



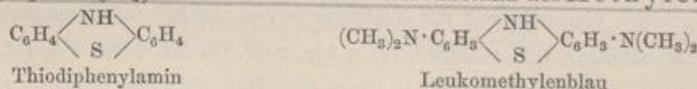
I. [Phenochinoxazin] II. Naphtophenochinoxazin III. Phenochinoxazon.

Von I. leiten sich ab: Galloeyanin, $C_{12}H_{13}N_2O_5Cl$, färbt im Druck mit Chrombeize Wolle und Baumwolle blauviolett. Prune, $C_{15}H_{15}N_2O_5Cl$, färbt ebenso. Dimethylammonium, resp. amidoderivate von II. sind: Meldola's Blau, $C_{18}H_{15}N_2OCl$, färbt gebeizte Baumwolle indigoblau. Muscarin, $C_{18}H_{15}N_2O_2Cl$, färbt blau. Nilblau ($C_{18}H_{16}N_3O_2$) $_2SO_4$ färbt Seide und Wolle, sowie gebeizte Baumwolle blau. Zu Gruppe III gehören das Resorufin mit seinen Abkömmlingen (Resorcinblau), ferner Resorufamin, Orcirufin, Orcirufamin. Auch Dioxazinderivate wurden dargestellt (B. 29, 2076).

Complicirtere Derivate der isomeren Oxazinringe, Orthoxazin, $\overline{C-C-C-C-N-O}$ und Metoxazin, $\overline{C-C-C-N-C-O}$, wurden gleichfalls durch interessante Ringschliessungen gewonnen. Vgl. B. 24, 3213; B. 27, 3515; 2424. U. a. a. O.

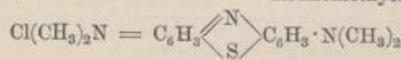
Thiazinverbindungen.

Länger bekannt als das Phenoxazin ist die entsprechend zusammengesetzte schwefelhaltige Verbindung, das Thiodiphenylamin, $\overline{HN \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4}$, von Interesse als Muttersubstanz des Methyleneblaus



Thiodiphenylamin

Leukomethyleneblau



Methyleneblau.

Thiodiphenylamin, $C_{12}H_9NS$. Lässt sich durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel (wie Thioanilin aus Anilin) gewinnen. Synthetisch aus o-Amidophenylmercaptan und Brenzcatechin. Gelbliche Blätter. Smp. 180°; Sdp. ca. 370°.

p-Diamidothiodiphenylamin (Leukothionin), $C_{12}H_7(NH_2)_2NS$. Durch Erhitzen von p-Diamidodiphenylamin $NH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ mit Schwefel; aus Thionin bei der Reduction. Leicht wieder zu Thionin oxydirbare Krystallaggregate.

Thionin, $C_{12}H_6(NH_2)(NH)NS$. Das Chlorhydrat (Lauth's Violett) entsteht bei der Oxydation von Paraphenyldiamin in saurer, schwefelwasserstoffhaltiger Lösung durch Eisenchlorid.

Leukomethyleneblau, $C_{16}H_{19}N_3S$. Durch Reduction des Methyleneblaus. Aus Aether atlasglänzende Nadeln; die sich leicht wieder oxydiren.

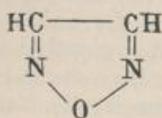
Methyleneblau, $C_{16}H_{18}N_3S$ (Chlorhydrat). Dieser werthvolle Farbstoff, der gebeizte Baumwolle blau färbt, wurde von Caro (1876) entdeckt und besonders von Bernthsen (1883) genauer untersucht. Man erhält ihn auf mehrfache Weise, u. a. durch Oxydation von gleichen Moleculen Dimethylanilin und Paraamido-dimethylanilin (aus Nitrosodimethylanilin) in Gegenwart von unterschwelligsaurem Salz (das den Schwefel liefert). Aus Thiodiphenylamin synthetisch durch die successiven Operationen der Nitrirung, Reduction, Oxydation des Leukothionins zu Violett und Methylierung dieses letzteren. Das Methyleneblau ist ein leicht lösliches, dunkelblaues Krystallpulver.

Von einem isomeren Thiazinring leitet sich ab das μ -Phenylpenthiazolin, $S-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C(C_6H_5)$, aus Thiobenzamid und Trimethylenchlorbromid. Nadelchen Smp. 44–45°. (B. 26, 1077). Vgl. auch B. 22, 2933; 27, 2429 u. 3519.

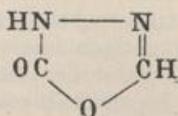
Thiochinanthren, $C_9H_5N(S_2)C_6H_5N$, ist eine gut krystallisierende, sehr beständige und wahrscheinlich dem Thianthren analoge Verbindung (Edinger, 1896.).

Azoxazolverbindungen.

Man kennt einige Substanzen, welche sich von fünfgliedrigen Ringen, wie z. B. „Furazan“ und „Biazolon“, ableiten.



Furazan



Biazolon

Phenylfurazan (Phenylazoxazol), $C_2HN_2O \cdot C_6H_5$. Darstellbar aus Phenylglyoxim $C_6H_5 \cdot C(NO) \cdot C(NO)H$ (aus Dibromacetophenon) durch Wasserentziehung. Aus Weingeist krystallisierende, bei 30° schmelzende, leichtflüchtige Substanz. Gegen Säuren sehr beständig. In kalten Alkalien unlöslich; wird von Sodalösung aufgenommen, indem das Oxim des Benzoyleanids, $C_6H_5 \cdot C(NO) \cdot CN$, entsteht (Blättchen, Smp. 128°).

Furazancarbonsäure, $C_2HN_2O \cdot CO_2H$. Dioximidobernsteinsäure $CO_2H \cdot C(NO) \cdot C(NO) \cdot CO_2H$ gibt durch Abspaltung von CO_2 und H_2O die Furazancarbonsäure. Dieselbe krystallisiert mit $\frac{1}{2}H_2O$ in concentrisch vereinigten Nadeln; schmilzt bei 101° unter lebhafter Gasentwicklung. Silbersalze $C_3HN_2O_3Ag$ und $C_3N_2O_3Ag_2$. — **Furazanpropionsäure**, $C_2HN_2O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus γ -Diisonitrosovaleriansäure (aus Lävulinsäure) mit conc. Schwefelsäure. Krystallisiert aus heissem Wasser in Blättern vom Smp. 86°, und gibt beim Stehen mit Natronlauge durch Umlagerung Cyannitrosobuttersäure, $CN \cdot C(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Smp. 87°. — **Phenylazoxazolcarbonsäure**, $C_2N_2O(C_6H_5)(CO_2H)$, schmilzt bei 110°.

Ueber die mit den Furazanen isomeren **Azoxime** s. S. 528.

Diphenylisazoxim, $O \cdot C(C_6H_5) : N \cdot N \cdot C(C_6H_5)$. Smp. 140°. Aus α -Benzildioxim durch Umlagerung; aus Dibenzylhydrazidin.

Phenylbiazolon, $C_6H_5 \cdot N : N : CH \cdot O \cdot CO$, aus Formylhydrazin (S. 488) und $COCl_2$, Smp. 73°; Sdp. 255°. **Phenylmethylbiazolon**, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(CH_3) \cdot O \cdot CO$, aus Acetylhydrazin; Smp. 94°; Sdp. 280°.

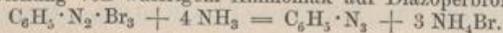
Von ähnlichen stickstoff- und schwefelhaltigen Ringen leiten sich ab die **Azoxulfime**, $N : CH : N : CH : S$ (B. 24, 388; 25, 1586); **Piazthiole**, $N : CH : CH : N : S$ (B. 22, 2895); **Phenylendiazosulfid**, $C_6H_4 \cdot N : N : S$, Smp. 35°; Sdp. 129° (10 mm).

Azoimidgruppe.

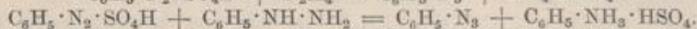
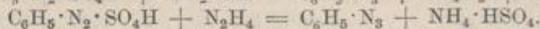
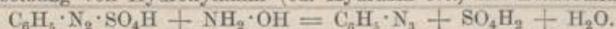
Einen von Kohlenstoffatomen völlig freien Nebenring enthalten nur die Azoimide (Diazoimide) $R \cdot N_3$. Deren ältester Repräsentant ist das von Griess durch Eintragen von Diazobenzolperbromid in wässriges Ammoniak erhaltene Diazobenzolimid, $C_6H_5 \cdot N : N : N$. Der freie Stickstoffring selbst, das höchst explosive Azoimid N_3H , wurde wie in manchen anderen Fällen erst entdeckt (Curtius 1890), nachdem man Kenntniss von vielen Derivaten desselben hatte.

Man hat insbesondere folgende Bildungsweisen der Azoimide:

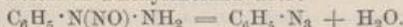
Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazoperbromide:



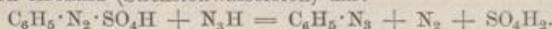
Umsetzung von Hydroxylamin (od. Hydrazin etc.) mit Diazosulfaten:



Die beim Zusammenbringen von NO_2Na mit Phenylhydrazinchlorhydrat entstehende Nitroverbindung geht sofort in Phenylazoimid über:



Diazoverbindungen (somit indirect auch Amine) setzen sich glatt mit einer wässrigen Lösung von Azoimid (Stickstoffwasserstoff) um:



Die Azoimide sind ölförmige oder krystallinische und bei mittleren Temperaturen schmelzende Substanzen, die sich mit Wasserdampf unzersetzt verflüchtigen lassen, dagegen unter gewöhnlichem Druck für sich erhitzt (als Ester des Stickstoffwasserstoffs) meist explodiren. Die interessanteste Eigenschaft mancher von ihnen ist die, der letzterwähnten Bildungsweise (B. 26, 86) entgegengesetzte Abspaltung von Azoimid oder Stickstoffwasserstoff (s. o.) bei der Verseifung.

Diazobenzolimid (Phenylazoimid, Triazobenzol), $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_3$. Blassgelbes Oel von betäubendem ammoniakalischen Geruch; in Wasser nicht, in Alkohol und Aether nur wenig löslich. Explodirt beim Erhitzen, ist jedoch im Vacuum flüchtig. Wird von Kalilauge nicht verseift, dagegen durch Kochen mit conc. Salzsäure zerlegt.

Bistriazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_3)(\text{N}_3)$. Aus p-Amidotriazobenzol. Weisse Tafelchen die bei 83° schmelzen und stärker erhitzt äusserst heftig explodiren (B. 21, 1559).

Benzoylazoimid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$. Aus Benzoylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, durch Versetzen mit 1 Mol. NO_2Na und Ansäuern mit Essigsäure. Benzoylazoimid bildet farblose, intensiv nach Chlorbenzoyl riechende Prismen vom Smp. 30° . Es wird durch Erhitzen mit Säuren nicht zerlegt, zerfällt aber beim Kochen mit Alkalien in das Kaliumsalz des Stickstoffwasserstoffs (Azoimid — erste Darstellung, B. 23, 3029).

Wie das Benzoylazoimid verhalten sich gegen alkoholische Kalilauge auch noch andere in Para- und Orthostellung nitrierte aromatische Azoimide, z. B. p-Nitro-diazobenzolimid, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_3$, weisse, sich bald färbende Blättchen vom Smp. 74° ; o-, Smp. 52° ; m-, Smp. 55° . (B. 25, 3328).

Isomer mit Diazobenzolimid ist **Azimidobenzol**, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_3\text{H}$, aus o-Phenylendiaminsulfat und Natriumnitrit; krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Smp. 98.5° . Ausser den Derivaten des Azimidobenzols kennt man noch **Pseudoazimide** (od. Benzosotriazole), die bei der Oxydation von o-Amidoazokörpern entstehen.

Eiweissstoffe.

Die erschöpfende Charakterisirung der chemischen Individuen, welche als Träger der Lebenserscheinungen zu gelten haben, muss für das Complicirteste gelten, was die organische Chemie kennt, und zu dessen Aufklärung bisher leider oft nur ungenügende rein chemische oder physikalische Methoden verfügbar sind. So müssen denn an dieser Stelle zur Uebersicht über ein Gebiet, das vorläufig noch fast ganz der physiologischen Chemie angehört, wenige orientirende Bemerkungen genügen, obwohl dies Capitel voraussichtlich einmal alle übrigen der organischen Chemie an Ausdehnung und Bedeutung übertreffen wird.

Von den beiden Theilen der pflanzlichen und thierischen Zellen besteht das Protoplasma wesentlich aus Eiweisskörpern, der Zellkern dagegen aus Nucleoalbuminen. Ausserdem begegnet

man in allen Zellen noch dem Lecithin und Cholestearin, sowie anorganischen Substanzen; manche Zellen enthalten ferner Fett, oder Mucin, Glycogen u. s. f.

Die **Eiweisskörper** werden nur in der Pflanze synthetisch gebildet, finden sich aber als wesentlicher Bestandtheil des Protoplasmas in allen pflanzlichen und thierischen Geweben. Sie sind daher auch in jedem Nahrungsmittel enthalten und müssen dem thierischen Organismus als ein vollkommen unentbehrlicher Ernährungsstoff zugeführt werden.

Bei oft sehr abweichendem Aussehen und Verhalten haben die Eiweisskörper doch gewisse gemeinsame Merkmale. Zunächst besitzen sie eine annähernde Uebereinstimmung in der procentischen Zusammensetzung, indem sie sämmtlich aus denselben Elementen in den nämlichen Gewichtsverhältnissen bestehen. Die Ergebnisse der bisherigen Analysen der Eiweisskörper liegen innerhalb der folgenden Grenzen:

Kohlenstoff	50—55	Proc.
Wasserstoff	6.6—7.3	"
Stickstoff	15—19	"
Schwefel	0.4—5	"
Sauerstoff	19—24	"

Zudem ist die Frage aufgeworfen worden, ob es überhaupt ein vollkommen eisen- und phosphorfrees Eiweiss gibt. Trotz dieser annähernden Uebereinstimmung der Procentzahlen führen indessen die genauesten Analysen zu sehr verschiedenen Formeln. So wurden folgende, vielleicht von der Wahrheit noch beträchtlich abweichende Formeln vorgeschlagen:

Hühnereiweiss	$C_{204}H_{322}N_{52}O_{66}S_2$
Eiweiss des Hämoglobins	$C_{680}H_{1098}N_{210}O_{241}S_2$
Globulin der Kürbissamen	$C_{292}H_{480}N_{90}O_{33}S_2$

Manche Eiweisskörper sind schon in Wasser allein löslich, wie z. B. Eieralbumin und Serumalbumin (des Bluts). Andere, wie die Globuline, lösen sich erst durch Vermittelung von Kochsalz auf. Wieder andere bedürfen zur Lösung basischer Alkalisalze, so das Casein der Milch und die künstlichen Alkalialbuminate.

Die optisch activen, linksdrehenden Lösungen der Eiweisskörper besitzen (im Gegensatz zu den Krystalloïden) die Eigenschaft der Colloïdlösungen: sie diffundiren nicht durch thierische Membranen und scheiden aus der Lösung unter verschiedenartigen Bedingungen durch Gerinnung oder Coagulation die Eiweisskörper in gelatinösem, nach dem Trocknen pulverig amorphem Zustande aus. Es geschieht das namentlich durch Erhitzen bei neutraler oder schwach saurer Reaction und in Gegenwart von Alkalisalzen; durch concentrirte Mineralsäuren (namentlich NO_3H und PO_3H), Gerbsäure, Phosphorwolframsäure oder -molybdänsäure, viele Metallsalze, Alkohol. Durch eine salpetrig-säurehaltige Lösung von Mercurinitrat werden die meisten Eiweisskörper mehr oder weniger roth gefärbt; Aufkochen mit wenig Kupfervitriol und Natronlauge bewirkt Violett- oder Rothfärbung, mit conc. Salpetersäure Gelbfärbung (die durch Alkalien oder Ammoniak in Orange umschlägt).

Die eigenthümlichen Bedingungen, unter denen verschiedene Kategorien von Eiweisskörpern aus der gelösten in die geronnene Modification übergehen, benutzt man auch als Classificationsmittel für dieselben.

Die Schwierigkeiten bei der Gewinnung krystallisirter Eiweisskörper sind sehr beträchtliche, theils weil sich die Eiweissstoffe aus vielen Lösungsmitteln stets coagulirt ausscheiden, theils auch in Folge der Empfindlichkeit des complicirten Eiweissmoleculs gegen lösende und spaltende Agentien. Es wird deshalb wohl noch geraume Zeit dauern, bis durch Untersuchung krystallisirter Individuen die Zusammensetzung verschiedener Eiweissarten mit Sicherheit ermittelt und verglichen werden kann, um darauf das ganze übrige physiologische Lehrgebäude zu begründen.

Aleuronkrystalle nennt man die in manchen Pflanzensamen aufgespeicherten mikroskopischen Gebilde von nur unvollkommen krystallinischer Beschaffenheit. Von ähnlicher Art sind die im Eidotter mancher Thiere auftretenden Dotterblättchen. Wenn man diese Körper durch mechanische Methoden isolirt, dann sieht man Eiweisskörper von den Eigenschaften der Globuline vor sich; vielleicht sind jedoch diese Präparate Eiweiss, das an ganz geringe Basenmengen gebunden ist. — Das Eiweiss der Paranuss lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und bildet krystallinische Verbindungen mit Kalk, Magnesia oder Baryt. Diese letzteren erscheinen, wie auch beim Hühnereiweiss die freilich amorphen Silber- und Kupferverbindungen, als Hilfsmittel für die Moleculargewichtsbestimmung solcher Eiweisskörper. — Aus Salzlösungen hat man durch Abkühlung die Eiweisskörper der Kürbissamen, der Hanf- und Ricinusamen krystallisiren können. — Auch der rothe Blutfarbstoff, Hämoglobin, ist eine krystallisirbare Eiweissverbindung.

Die **vegetabilischen Eiweisskörper**, welche durch vollständige Synthese von der Natur erzeugt werden, finden sich in der Pflanze in nicht allzu grosser Menge und zwar vorzugsweise in den Samen, für den Keimungsprocess bestimmt. Mit den animalischen Eiweisskörpern theilen sie die Fähigkeit, durch Temperaturänderung oder durch gewisse Agentien zu coaguliren; sie werden wie jene verdaut und zeigen auch sonst deren chemisches Verhalten. Die Identität irgend eines pflanzlichen mit einem thierischen Eiweisskörper konnte indessen bis jetzt nicht erwiesen werden. Ueber die Umformung der pflanzlichen in die thierischen Eiweissstoffe, durch die Peptone etc. hindurch s. u. Es gibt zwar vegetabilische Albumine, die in Wasser löslich und durch Hitze coagulirbar sind, dieselben wurden jedoch noch nicht vollständig isolirt. Die Pflanzenglobuline treten meist in Form von Krystalloiden (s. o.) auf, lösen sich kaum in reinem Wasser, dagegen reichlich in 5—20procentiger Kochsalzlösung, aus der sie durch einen Wasserzusatz wieder ausgefällt werden. Säure- und alkalilösliche Substanzen sind die Proteinstoffe des Klebers, der beim Durchkneten eines Weizenmehlteigs und Auswaschen der Stärkekörner unter fliessendem Wasser als zähe elastische Masse zurückbleibt; dieser Kleber ist bereits ein ziemlich complicirtes Gemenge, dessen Bestandtheile sich auch in den Körnern anderer Getreidearten vorfinden. Pflanzencaseïne, die ganz wie das Caseïn der Milch von sehr verdünnten Alkalien gelöst und durch vorsichtigen Säurezusatz intact wieder abgeschieden werden, sind gleichfalls untersucht worden.

Vom Magensaft (Pepsin) werden die den Pflanzen entstammenden Eiweisskörper durch Albumosen hindurch in **Peptone** umgewandelt, welche die colloidalen Eigenschaften der Eiweisskörper nicht mehr besitzen, daher nicht mehr coaguliren, durch thierische Membranen diffundiren und vom Blute aufgenommen werden können. Dieselbe Veränderung erleiden die Eiweisskörper auch durch den Pankreassaft. Die Peptone konnten bisher nicht in krystallisirtem Zustande erhalten

werden; ihre procentische Zusammensetzung stimmt jedoch mit der für die Eiweisskörper gefundenen im Wesentlichen überein. Durch die Resorption gehen die Peptone als regenerirtes Eiweiss ins Blut über und betheiligen sich schliesslich an der Bildung der Zellen. Da eine directe Resorption von Nahrungseiweiss aus rein mechanischen Gründen nicht unmöglich erscheinen kann, so ist wohl die Ursache der vorübergehenden Peptonisirung des Eiweisses darin zu suchen, dass der thierische Organismus anderer Eiweissarten bedarf, als gerade derjenigen, welche als Nahrungsmittel ihm zugeführt werden. Vielleicht sind die Eiweisskörper Condensationsproducte der Peptone, in ähnlichem Sinne wie Stärke, Glycogen u. s. w. dieses nachgewiesenermaassen für den Traubenzucker sind. Es liegt für eine derartige Möglichkeit nahe, eine Parallele zu ziehen einerseits zwischen der Umwandlung des Pflanzeneiweisses durch die Peptone hindurch in thierisches Eiweiss, und andererseits der Umwandlung des pflanzlichen Reservestoffs, der Stärke, in den thierischen Reservestoff, das Glycogen, durch Maltose oder Traubenzucker hindurch. Einwurfsfreie Behauptungen lassen sich hier jedoch vorläufig noch nicht aufstellen.

Während die Peptone, weil in rein chemischem Sinne noch so gut wie unbekannt, keine Andeutung über die Constitution des Eiweisses zu geben vermögen, ist das der Fall mit weitergehenden Spaltungsproducten, die man aus den Eiweisskörpern beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren, oder auch durch fortgesetzte Einwirkung der Verdauungs- und anderer Spaltungsfermente auf die Peptone im thierischen Organismus selbst erhält.

Diese Producte sind im Allgemeinen bei Verwendung desselben spaltenden Reagens die gleichen, nur wechseln ihre Mengenverhältnisse bei Zerlegung verschiedenartiger Eiweisskörper. Mit besonderer Sorgfalt wurde die Spaltung vermittelt Barythydrat und Wasser untersucht; es erfolgt hierdurch bei etwa 200° vollständige Zersetzung der Eiweissstoffe und es resultiren neben Ammoniak, Kohlendioxyd, Oxalsäure, Essigsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, namentlich Amidosäuren, wie Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin, und zahlreiche ähnlich zusammengesetzte Substanzen. Man hat die Ansicht aufgestellt, dass Ammoniak und Kohlensäure, resp. Oxalsäure als Carbamid, resp. Oxamid im Eiweiss vorhanden sind. In der That konnte auch eine Colloidsubstanz durch Zusammenschmelzen von Harnstoff und Asparaginsäureanhydrid gewonnen werden, welche ganz so wie die Eiweisskörper gerinnt und durch Erhitzen mit Barytwasser wieder gespalten wird.

Durch Fäulnis- und Gährungsprocesse erfolgen gleichfalls ähnliche interessante Spaltungen der Eiweissstoffe, und man erhält ausser den Amidofettsäuren auch Fettsäuren und zahlreiche aromatische Verbindungen; es ist schwer zu sagen, wie viele dieser letzteren im Eiweiss präformirt sein mögen, oder welche erst bei dem Spaltungsprocess unter Ringschliessung entstehen. Unter diesen Verbindungen sind zu nennen Phenylpropionsäure, Hydroparacumarsäure, Skatolelessigsäure; ferner Phenole, Indol, Skatol; ausserdem erhält man durch solche Fäulnisprocesse noch basische Verbindungen, Pto- maïne oder Toxine, grossentheils aliphatische Diamine und Imine. Eine ebensolche tiefgehende basische Spaltung liefert die giftigen Toxalbumine (zu denen auch das sogenannte Tuberculin zu rechnen sein dürfte).

Die Gründe, aus denen eine befriedigende Eintheilung der **animalischen Eiweisskörper** noch nicht möglich ist, ergeben sich aus dem vorstehend Gesagten.

Coagulirbare Eiweisskörper. Albumine, in Wasser leicht löslich und weder durch Kochsalz, noch durch sehr verdünnte Säuren oder Alkalicarbonate fällbar, aber beim Erhitzen der wässrigen Lösung coagulirend. Ein derartiges Verhalten zeigen: das Eieralbumin aus dem Weissen der Vogeleier; das Serumalbumin des Bluts

und alle übrigen Ernährungssäfte. — Globuline, in reinem Wasser nicht, wohl aber in Salzlösungen von einiger Concentration löslich, jedoch durch Wasserezusatz oder einen Ueberschuss des Salzes wieder fällbar. Hierher gehören das Paraglobulin des Bluterserums, das Fibrinogen des Blutplasmas, das den Pflanzoglobulinen ähnliche, aber durch blosse Sättigung seiner Lösung durch Kochsalz nicht fällbare Vitellin.

Coagulirte Eiweisskörper. Fibrin bildet sich durch spontanes Gerinnen des Fibrinogens als weisse elastische Masse, in Wasser vollkommen unlöslich, mit verdünnten Säuren und Alkalien stark quellend. Aus dem Plasma lebender Muskeln scheidet sich das Myosin aus. Durch Einwirkung von heissem Wasser scheint aus jedem Albumin oder Globulin ein entsprechender, coagulirter Eiweisskörper zu entstehen.

Acidalbumine entstehen aus Albuminen, Globulinen, Fibrinen und coagulirten Eiweisskörpern durch Einwirkung von überschüssiger Salzsäure, sie sind unlöslich in Kochsalzlösung und anderen Neutralsalzen, werden dagegen von verdünnten Säuren oder Alkalien gelöst und durch Neutralisation, aber nicht durch Erhitzen wieder ausgefällt.

Alkalialbuminate erhält man durch die Einwirkung von wenig Kali- oder Natronlauge auf Eiereiweiss etc. als durchsichtige Gallerten, in Wasser und Salzen unlöslich; aus der Lösung in Alkalien durch Essigsäure fällbar.

Als wesentliche Träger der Lebenserscheinungen sind von Bedeutung einige Kategorien höchst complicirter Eiweissverbindungen, namentlich die Hämoglobine, Nucleoalbumine und Caseïne.

Nucleoalbumine sind Verbindungen von Eiweiss mit organischen Phosphorsäureestern, den Nucleïnen. Die Nucleoalbumine treten in allen vegetabilischen und animalischen Geweben auf, vorzugsweise in den Zellkernen. Im Eidotter ist das Eisen in Form einer nucleoalbuminartigen Verbindung enthalten.

Hämoglobine, im venösen Blut, bilden etwa $\frac{9}{10}$ der Trockensubstanz der rothen Blutkörperchen und sind die Verbindung eines Eiweisskörpers mit einem eisenhaltigen Körper, dem Hämatin $C_{22}H_{22}N_4O_4Fe$ (mit 8 Proc. Eisen). In den Lungenalveolen nimmt das Hämoglobin Sauerstoff auf, unter Bildung von Oxyhämoglobin, das sich daher im arteriellen Blute findet und seinen Sauerstoff leicht (z. B. schon unter der Luftpumpe oder an Reductionsmitel) wieder abgibt. Aus dem Oxyhämoglobin wird der Sauerstoff verdrängt beim Einleiten von Kohlenoxyd, indem sich Kohlenoxydhämoglobin bildet (giftige Wirkung des Kohlenoxyds). Diese Substanzen lassen sich sämmtlich in gut ausgebildeten Krystallen erhalten; sie zeigen charakteristische Absorptionsspectra.

Caseïne wurden bisher nur in der Milch nachgewiesen, aus der sie sich auf Zusatz von wenig Salz- oder Essigsäure ausscheiden; nach dem Trocknen bilden sie ein weisses, aschenfreies aber phosphorhaltiges Pulver. In Wasser sind die Caseïne nicht löslich, wohl aber in Alkalien und alkalischen Erden oder deren Phosphaten und Carbonaten, aus welcher Lösung sie durch verdünnte Säuren wieder gefällt werden. Durch Labferment wird das Caseïn in seinen Lösungen, auch in der Milch, bei etwa 50° in zwei Körper gespalten, deren einer unter Gerinnen der Lösung in Verbindung mit Calciumphosphat als Käse ausfällt, während der andere, das Molkeneiweiss, von dem nur wenig entsteht, in Lösung bleibt.

Die **Leimstoffe** sind Producte der beginnenden Oxydation und Spaltung von Eiweiss im Thierkörper. Es fehlen in ihnen diejenigen kohlenstoffreichen Ringe, die beim Zerfall der Eiweissstoffe als Tyrosin auftreten; weshalb auch bei den Leimstoffen die Reaction mit salpetersäurehaltigem Mercurinitrat ausbleibt. In Uebereinstimmung mit der ganzen Richtung des thierischen Stoffwechsels aus den Eiweissstoffen durch eine spaltende Oxydation entstanden, vermögen sie im Organismus nicht wieder in die letzteren überzugehen. Daher kann, wie der Thierversuch beweist, die Fütterung mit Leimstoffen das Eiweiss der Nahrung nicht vollständig ersetzen, wohl aber denjenigen Theil desselben sparen, der unter Bildung der nothwendigen Leimstoffe zerfallen würde.

Die Leimstoffe erscheinen im Thierkörper als Hauptbestandtheile der Bindegewebe und machen daher einen bedeutenden Theil der Nahrung von Fleischfressern und Omnivoren aus. Von den Eiweisskörpern unterscheiden sie sich sehr wesentlich dadurch, dass sie von siedendem Wasser mit neutraler oder schwach saurer Reaction gelöst werden, und sich beim Erkalten wieder ausscheiden. Es erklärt sich aus diesem geradezu entgegengesetzten Verhalten beider Körpergruppen, dass die Eiweisssubstanzen (ausser in der Ablagerung in Samen, Knollen und im Eidotter) sich im Organismus stets in der gelösten oder doch beweglichen Modification vorfinden, die Leimstoffe dagegen stets in fester Form, als diejenigen Substanzen, welche das Gerüst des Thierkörpers aufbauen.

Das Collagen (Chondrin) oder leimgebende Gewebe ist der Hauptbestandtheil der Bindegewebe, Knochen und Knorpel; aus letzteren lässt es sich durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure in der Kälte als zurückbleibende weiche Masse isoliren. Wie in Wasser und verdünnten Säuren ist es auch in Alkalien und Salzen unlöslich; durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird es jedoch in Leim (Gelatine), der in heissem Wasser leicht löslich ist, übergeführt; anhaltendes Kochen mit wenig Salpetersäure führt den Leim in einen flüssigen, nicht mehr gelatinirenden Zustand über. Eine gewisse Sonderstellung unter den hierher gehörenden Substanzen nimmt das Keratin ein, der Hauptbestandtheil von Epidermis, Haaren, Nägeln, sowie von Klauen, Hörnern, Federn etc.; durch seinen hohen Schwefelgehalt unterscheidet es sich von den Eiweissstoffen, von den Leimstoffen dagegen durch die Bildung von Tyrosin bei der Spaltung, dessen Fehlen sonst für viele Leimstoffe als charakteristisch betrachtet wird. Das Chitin findet sich in den Schalen der Gliederthiere (Krebse, Hummern); es ist nicht, wie Keratin, in Alkalien löslich. Das Elastin ist das wesentliche Baumaterial für die elastischen Bänder und Sehnen des Organismus. — Das Mucin tritt in den schleimigen Geweben auf. Hierher sind auch die sog. ungeformten Fermente, wie das Pepsin des Magensafts, welches die Eiweisskörper peptonisirt, das Pankreasferment oder Trypsin, welches nicht nur die Eiweisskörper peptonisirt, sondern auch das Stärkemehl in lösliche Kohlenhydrate spaltet und die Fette in Glycerin und Fettsäuren zerlegt, die Diastase u. s. w. (S. 264) zu rechnen.

Gallenstoffe.

Gegenstand vielfacher Untersuchung ist die Galle gewesen, das Secret der Leber, welches mit Wasser klar mischbar ist und beim Kochen nicht gerinnt. Nie fehlende Bestandtheile insbesondere der Rindergalle sind die Natronsalze der Gallensäuren, Gallenfarbstoffe, Cholesterin.

Glycocholsäure, $C_{26}H_{43}NO_6$. In kaltem Wasser schwerlösliche, feine seiden-glänzende Nadeln vom Smp. 133° . Rechtsdrehend. Wird durch Kochen mit Alkalien in Cholsäure und Glycocholl gespalten.

Taurocholsäure, $C_{26}H_{45}NSO_7$. Die freie Säure bildet in Wasser und Alkohol äusserst leicht lösliche Nadeln. Rechtsdrehend. Sie zersetzt sich schon beim Eindampfen der wässrigen Lösung in Cholsäure und Taurin.

Cholsäure (Cholalsäure), $C_{24}H_{40}O_6$. Zersetzungsproduct der beiden Gallensäuren. Krystallisirt aus Aether in Säulen, die sich in Wasser kaum lösen; schmilzt wasserfrei bei 195° . Einbasische Säure. Vgl. B. 26, 146.

Gallenfarbstoffe treten nur bei den Thieren auf, deren Blut hämoglobinhaltig ist, und stehen wahrscheinlich in nahen Beziehungen zum Hämatin (s. o.). **Bilirubin**, $C_{32}H_{36}N_4O_6$, amorphes orangefarbenes Pulver, in Wasser unlöslich; krystallisirt aus Chloroform in dunkelrothen Tafelchen. **Biliverdin**, $C_{32}H_{36}N_4O_8$, amorphes dunkelgrünes Pulver, in Wasser nicht löslich; krystallisirt aus Eisessig in grünen rhombischen Tafelchen.

Cholesterin zeigt sich vielleicht in Form homologer Substanzen $C_{26}H_{44}O$ und $C_{27}H_{46}O$; es findet sich auch im Blut und Gehirn. Krystallisirt aus heissem Weingeist mit H_2O in rhombischen Tafeln; aus wasserfreien Lösungsmitteln in seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 145° . Im stark luftverdünnten Raume destillirbar. Einwerthiger Alkohol, der gut charakterisirte Ester liefert. Neuerdings wurden eine Reihe dem Cholesterin verwandter Substanzen, meist pflanzlichen Ursprungs, bekannt.

Cholesterinester treten im Fett der rohen Schafwolle, dem Wollfett, auf, und dienen unter der Bezeichnung Lanolin (mit Wasser verriebenes Wollfett) oder Adeps lanae als Salbenfette, die nicht ranzig werden und von der Haut leicht aufgenommen werden.

Substanzen, deren Constitution noch nicht feststeht, die jedoch wiederholt und theilweise bis in die letzte Zeit Gegenstand der Untersuchung waren, sind namentlich die folgenden:

Aloëin, $C_{17}H_{18}O_7$, in verschiedenen Aloëarten; feine Nadeln von bitterem Geschmack. Scheint ein Anthracenderivat zu sein.

Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, Farbstoff des Brasilienholzes. Bildet in freiem Zustande weisse glänzende Nadeln, deren Lösung in verdünnter Natronlauge unter Sauerstoffaufnahme an der Luft carminroth wird. Dem Resorcin verwandt.

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$ findet sich in den spanischen Fliegen und einigen anderen Käfern; leicht sublimirende Prismen vom Smp. 218° . Blasenziehend. Gibt durch Wasseraufnahme Cantharinsäure, $C_{10}H_{14}O_5$; mit JH Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$.

Carminsäure, $C_{11}H_{12}O_7$. In einer Schildlausart, der Cochenille; leicht lösliche purpurbraune Masse; zweibasische Säure; gibt rothe Salze. Näheres B. 26, 2647; 27, 2979.

Chlorophyll (Blattgrün) findet sich in den grünen Theilen der Pflanzen; in seiner grünen alkoholischen Lösung zeigt es ein charakteristisches Absorptionsspectrum.

Curcumin, vielleicht $C_{14}H_{14}O_4$, der gelbe Farbstoff der Curcumawurzel; Krystalle vom Smp. 178° . Wird durch Alkalien braun.

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$. Der Farbstoff des Blauholzes (Campecheholzes); farblose Prismen, in Alkalien mit Purpurfarbe löslich.

Santonin, $C_{11}H_{16}O_3$, wirksamer Bestandtheil der Wurmsamen (Blüthen von asiat. Artemisiaarten). Farblose Krystalle vom Smp. 170° , die sich am Licht rasch gelb färben. Derivat eines Hexahydrodimethylnaphtalins (B. 27, 530; 28, R. 392). Löst sich in heisser Alkalilauge als Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, die in freiem Zustande schon bei 120° wieder in Santonin übergeht. Durch Kochen von Santonin mit Barytwasser erhält man die isomere Santonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, schwer lösliche Krystalle vom Smp. 171° . Zwischen diesen Körpern bestehen ähnliche Beziehungen, wie zwischen Cumarin, Cumarinsäure und Cumarsäure.

Zur Nomenclatur der Kohlenstoffverbindungen.

Bereits in der ersten Ausgabe dieses Lehrbuchs wurde S. 698 f. dargelegt, dass die Ausarbeitung eines einheitlichen Systems der Kohlenstoffverbindungen der Aufstellung einer einheitlichen Nomenclatur vorausgehen müsse; wie aber das erstere zu erreichen sei, ist an zahlreichen Stellen der ersten und auch dieser zweiten Auflage erörtert worden. Ein einheitliches System ist in vollem Werden, eine einheitliche Nomenclatur heute aber noch verfrüht, was übrigens klar aus dem Schicksal der bisherigen Versuche hervorgeht. Nichtsdestoweniger hat es Interesse, von den Bemühungen um eine solche Nomenclatur wenigstens in Kürze Kenntniss zu nehmen.

Chemiker verschiedener Länder (worunter 7 aus Deutschland und Oesterreich) haben sich im April 1892 in Genf versammelt und Vorschläge für die Nomenclatur der Kohlenstoffverbindungen formulirt, die indessen noch unvollständig sind. Neben der üblichen Bezeichnungsweise soll hiernach jede organische Verbindung von be-

kannter Constitution noch einen officiellen Namen erhalten, der „gestattet, sie ohne Aufenthalt in Tabellen und Handwörterbüchern aufzufinden.“ Man bildet zu dem Ende die Benennung aller organischen Substanzen aus derjenigen der Kohlenwasserstoffe durch beigefügte Silben.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe behalten ihre gewöhnlichen, mit Ausnahme der 4 ersten von den griechischen Zahlwörtern abgeleiteten Benennungen auf „an“; diejenigen mit verzweigten Ketten werden als Derivate der normalen betrachtet und die Stellung der Seitenketten durch die Ordnungszahl (von 1 an gerechnet) des Kohlenstoffatoms angegeben, an welches Bindung der betreffenden Seitenkette anzunehmen ist: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 = \text{Methyl-3-hexan}$. Die Nummerirung beginnt mit 1 in möglichster Nähe einer (möglichst einfachen) Seitenkette. — Die Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung bekommen stets die Endsilbe „en“; diejenigen mit einer dreifachen Bindung die Endsilbe „in“; solche mit doppelter und dreifacher Bindung endigen in „enin“; die Nummerirung der einzelnen Kohlenstoffatome beginnt an dem

jenigen Ende, welches der stärksten Bindung am nächsten ist: $\text{CH} : \overset{(1)}{\text{C}} \cdot \overset{(2)}{\text{CH}_2} \cdot \overset{(3)}{\text{CH}} : \overset{(4)}{\text{CH}_2} \cdot \overset{(5)}{\text{CH}_3}$, Pent-1-in-4-en. Nöthigenfalls wird der Ort einer Doppelbindung durch die Zahl des ersten Kohlenstoffatoms, von dem sie ausgeht, angegeben. Die Nummerirung der Kohlenwasserstoffe wird für ihre sämtlichen Substitutionsproducte beibehalten.

Die Alkohole und Phenole bezeichnet man durch Anhängung der Endsilbe „ol“ an den Kohlenwasserstoff, von dem sie deriviren. Methylalkohol würde hiernach = Methanol, Aethylalkohol = Aethanol, Butylalkohol = Butanol. Zwei, drei oder mehr Hydroxylgruppen kann man durch die Silben „di“, „tri“, „tetra“ angeben: beispielsweise wäre die offizielle Benennung des Glycerins = Propantriol. Um die Aether zu benennen, verbindet man die Namen ihrer Stammkohlenwasserstoffe durch „oxy“: $\text{C}_2\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ist Pentan-oxy-äthan.

Die Mercaptane erhalten die Endsilbe „thiol“: derart wird Aethylmercaptan = Aethanthiol; den Aethern stellt man die analog zusammengesetzten Sulfide mit „thio“ zur Seite: Aethylsulfid wird Aethanthioäthan; die Disulfide werden ebenso durch „dithio-“ charakterisirt, die Sulfone durch „sulfon-“.

Die Aldehyde benennt man durch Anhängung von „al“ an den Stammkohlenwasserstoff: Methyl- oder Formaldehyd wird hiernach Methanal, Aethyl- oder Acetaldehyd wird Aethanal. Die schwefelhaltigen Aldehyde erhalten ebenso die Endsilbe „thial“.

Die Ketone bekommen die Endsilbe „on“: statt Aceton sagt man hiernach Propanon; Diketone heissen „-dione“, Triketone „-trione“; Thioketone „-thione“.

Für die Fettsäuren betrachtet man das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe als noch zum Kern gehörend: hiernach würde Essigsäure = Aethansäure (Acide éthanoïque), Oxalsäure = Aethandisäure, Bernsteinsäure = Butandisäure werden u. s. f. An der Bezeichnungsweise der Salze und Ester wird nichts geändert; auch die Anhydridnamen leiten sich wie bisher von den neuen Hydraten ab. Die Nummerirung beginnt für Fettsäuren mit normaler oder symmetrischer Formel bei der Carboxylgruppe; für andere Fälle richtet man sich nach der Nummerirung des Stammkohlenwasserstoffs.

Amine kennzeichnet man durch die Vorsilbe „-amin“, Imine durch die Endsilbe „-imin“; die bisherige Bezeichnung der Amide, Imide, Amidoxime bleibt als jeweilige Endung für den betreffenden Stammkohlenwasserstoff bestehen; ebenso diejenige der Amidine wie auch die vieler anderer Stickstoffverbindungen.

Die Genfer Versammlung hat ferner Vorschläge für die Benennung einiger Radicale gemacht: es soll werden neben $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot = \text{Aethyl}$, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot = \text{Aethenyl}$, $\text{CH} : \text{C} \cdot = \text{Aethinyl}$ u. s. f.

Bei den aromatischen Verbindungen und allen Substanzen mit geschlossenen Ringen, betrachtet man sämtliche Seitenketten als substituierende Gruppen, um auf diese letzteren die nach obigem vorgeschlagenen Bezeichnungen anzuwenden. Speciell für die heterocyclischen Ringe wurden noch keine Vorschläge gemacht, jedoch in Aussicht gestellt. Eine erschöpfende Darlegung dieses interessanten Versuchs zur Regelung der Nomenclatur findet man B. 26, 1595.

Die Kohlenstoffchemie ist heutzutage eine Chemie ringförmiger Atomgebilde geworden; es entzieht sich einstweilen jedem Urtheil, ob sie eines Tages noch weiter gehen, und sämtliche Atome eines Molecüls in bestimmten Zusammenhang bringen wird. Zwingende Gründe hierfür liegen einstweilen nicht vor, doch lässt sich auch die Möglichkeit einer solchen Entwicklung nicht vollständig verneinen. Für das stetige Vorwärtsschreiten der organischen Chemie bürgt indessen der hohe Standpunkt, den sie schon jetzt hat erreichen können.

Abkürzungen.

- A. oder Ann. = Liebig's Annalen der Chemie.
B. = Berichte der deutschen chem. Ges.
Bull. soc. chim. = Bulletin de la société chimique.
J. chem. soc. = Journal of the chemical society.
Smp. = Schmelzpunkt. Sdp. = Siedepunkt. D = Specif. Gewicht.
N- oder n- = Normal. I- oder i- = Iso-. O- oder o- = Ortho-. M- oder m- = Meta-. P- oder p- = Para.- A- oder a- = Ana-. v- = Vicinal. as = Asymmetrisch.
s- = Symmetrisch.
ac = Alicyclisch. ar = Aromatisch.
d- = Rechtsdrehend. l- = Linksdrehend. (d + l)- = Inactiv.
-