

steht durch Wasserstoff auf Alizarin als gelbweißes, wasserunlösliches Pulver; die alkalische Lösung absorbiert rasch Sauerstoff.

Methylendioxyanthrachinon, Chrysophansäure, $C_{15}H_{10}O_4$ oder $C_{14}H_8(CH_3)(OH)_2O_2$, findet sich in den Senneblättern, der Rhabarberwurzel sowie in einigen Flechten und bildet goldgelbe Nadeln, die in Alkalien mit purpurroter Farbe löslich sind.

***Chrysarobinum**, *Araroba depurata*, $C_{30}H_{26}O_7$, der wirksame Bestandteil einer Goa- oder Ararobapulver genannten Droge, ist ein gelbes, kristallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser und Ammoniak, gelblöslich in ätzenden Alkalien; schüttelt man die alkalische Lösung mit Luft, so wird sie rot und enthält dann Chrysophansäure: $C_{30}H_{26}O_7 + 4O = 2C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O$.

Purpurin, Trioxyanthrachinon, $C_{14}H_8(OH)_3O_2$, kommt neben Alizarin in den Krappwurzeln vor, aus Alizarin durch Oxydation sich bildend, färbt Wolle ähnlich wie Alizarin.

Methyltrioxyanthrachinon, Emodin, $C_{14}H_4(OH)_3(CH_3)O_2$, in der Rhabarberwurzel und Faulbaumrinde. Orangegelbe Nadeln.

Anthrazenfarben. Vom Alizarin leiten sich durch Substitution mehrere beliebige, künstliche Farbstoffe ab, wie Alizarinkarmin, Alizarinorange, Alizarinblau etc.

III. Heterocyklische Verbindungen.

Heterocyklische Verbindungen heißen solche Verbindungen mit ringförmig geschlossener Kette, welche außer C-Atomen im Ringe noch andere Atome enthalten. Diese Verbindungen sind in ihrem Verhalten den isocyklischen Verbindungen sehr ähnlich.

Sechsgliedrige heterocyklische Verbindungen.

1. Verbindungen neben C-Atomen ein anderes Atom im Ringe enthaltend.

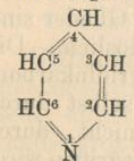
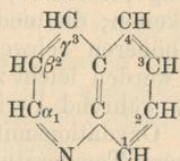
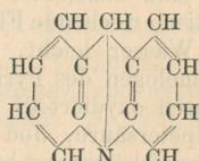
Hierher gehört Pyron $C_5H_4O_2$ (S. 513), Pentiophen C_5H_6S (S. 513), sowie Pyridin C_5H_5N , Chinolin C_9H_7N , und Akridin $C_{13}H_9N$ (S. 509).

Indem in diesen Kohlenwasserstoffen der Wasserstoff durch Alkyle ersetzt wird, leiten sich von ihnen eine Reihe von homologen Verbindungen ab, z. B. $C_5H_4(CH_3)N$, $C_5H_3(CH_3)_2N$ etc., aus welchen, wie aus den entsprechenden Benzolderivaten, durch Oxydation der Alkylgruppen Karbonsäuren entstehen, z. B. Pyridinmono-, Pyridindi-, Pyridintri-, Pyridintetrakarbonsäuren und Pyridinpenta-

karbonsäure; aus diesen Säuren werden durch Abspaltung der Karboxylgruppen wieder die beständigen Stammkohlenwasserstoffe regeneriert.

Die Pyridin-, Chinolin- und Akridinderivate bilden ferner den Benzolderivaten ähnliche Additionsprodukte, indem sich unter ganzer oder teilweiser Lösung der Doppelbindung einwertige Atome oder Radikale an sie anlagern können (S. 452); z. B. entsteht aus Pyridin ein Hexahydrür, $C_5H_5NH_6$, welches durch Oxydation wieder in Pyridin übergeht. Dieses, den Benzolkernen analoge, Verhalten erklärt sich durch die Konstitution des Pyridins, Chinolins und Akridins.

Das Pyridin kann als Benzol aufgefasst werden, in welchem eine dreiwertige =CH (Methin-) Gruppe durch ein Stickstoffatom vertreten ist, während das Chinolin sich in gleicher Weise vom Naphtalin ableitet:

Pyridin, C_5H_5N .Chinolin, C_9H_7N .Akridin, $C_{13}H_9N$.

Ferner leitet sich durch Ersatz einer =CH Gruppe durch =N vom Phenanthren $C_{14}H_{10}$ das Naphtochinolin $C_{13}H_9N$, vom Chrysen $C_{18}H_{12}$ das Anthrachinolin $C_{17}H_{11}N$, ab, welche sich ganz ähnlich wie Chinolinbasen verhalten und entsprechende Derivate bilden können. Die Anzahl der Isomeren ist noch größer als bei den Benzolderivaten, da auch die Stellung der eintretenden Gruppen zum Stickstoff in Betracht kommt (S. 510). In allen diesen Verbindungen ist das =N Atom mit allen drei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, weshalb dieselben als tertiäre Amine zu betrachten sind; sie besitzen dementsprechend den Charakter starker Basen, vereinigen sich wie Ammoniak direkt mit Säuren zu Salzen, mit Alkyljodiden direkt zu den Ammoniumjodiden analogen Verbindungen (S. 367).

Die meisten Alkaloide (S. 522) genannten, stick-

tertiäre

stoffhaltigen Pflanzenbasen sind Hydroderivate des Pyridins, Chinolins und Isochinolins.

a. Pyridinverbindungen.

Pyridinbasen finden sich zugleich mit den Chinolinbasen und den isomeren Anilinen im Steinkohlenteer und im Knochenteeröle (siehe unten), bilden sich bei der Zersetzung vieler Alkaloide und entstehen beim Erhitzen aliphatischer Aldehyde mit Ammoniak (S. 337 k), z. B.: $4C_2H_4O + NH_3 = C_5H_2(CH_3)_3N + 4H_2O$. Die wichtigsten homologen Glieder sind:

Pyridin C_5H_5N (Struktur S. 509).

Pikolin C_6H_7N (Methylpyridin isomer mit Anilin).

Lutidin C_7H_9N (Dimethylpyridin isomer mit Toluidin).

Kollidin $C_8H_{11}N$ (Trimethylpyridin isomer mit Xylidin).

Parvolin $C_9H_{13}N$ (Tetramethylpyridin isomer mit Kumidin).

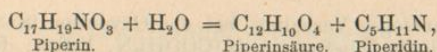
Es sind unzersetzt flüchtige, farblose, giftige charakteristisch riechende Flüssigkeiten; die niederen Glieder sind in Wasser leicht, die höheren schwerer löslich. Die Homologen des Pyridins werden leicht zu Pyridinkarbonsäuren oxydiert (S. 508), während Pyridin selbst durch Salpetersäure, Jod und Oxydationsmittel nicht, durch Schwefelsäure erst bei höherer Temperatur angegriffen wird.

Von isomeren Verbindungen sind bereits drei Methylpyridine möglich, welche, je nachdem die Substitution näher oder entfernter vom N-Atom, also bei 2 oder 6, 5 oder 3, oder bei 4 geschieht, als α -, β - oder γ -Pikolin unterschieden werden. Ferner sind sechs Dimethylpyridine möglich, und wenn zwei verschiedene Radikale 2H-Atome ersetzen, steigt die Anzahl der möglichen Isomeren bereits auf zehn.

Die Konstitution des Pyridins wird aus seiner Bildung aus Chinolin erschlossen; letzteres giebt bei der Oxydation, indem ähnlich wie beim Naphtalin (S. 504) der eine Benzolkern zerstört wird, eine Pyridindikarbonsäure, aus welcher durch Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd Pyridin entsteht (siehe S. 461).

Knochenteeröl, Hirschhornöl, Tieröl (Oleum animale Dippeli) wird durch Rektifikation des durch trockene Destillation der Knochen und anderer Tiersubstanzen erhaltenen rohen Tieröls (Oleum animale foetidum) dargestellt; es enthält namentlich Pyridinbasen, ferner Chinolinbasen, Pyrrol und dessen Homologe (S. 515), Nitrile der Fettsäuren und Benzole.

Piperidin, $C_5H_5(H)_6N$ oder $H_2C < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > NH$, Hexahydropyridin, entsteht aus dem Pfefferalkaloide Piperin:



ferner durch naszierenden H auf Pyridin. Alkalische Flüssigkeit, von pfefferartigem Geruche.

Propylpiperidin, $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}(\text{H})_2$, entsteht durch naszierenden H auf Allylpyridin, ist optisch inaktiv, löst sich in eine rechts- und eine linksdrehende Modifikation spalten.

Koniin, (S. 523) ist rechtsdrehendes Propylpiperidin.

Tropin, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ oder $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\cdot\text{CHOH})(\text{H}_3)$, enthält die Atome im Ringe in einfacher Bindung, und entsteht durch Spaltung der Alkaloide Atropin und Hyoscyamin.

Ekgonin, $\text{C}_9\text{H}_{14}(\text{COOH})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\cdot\text{CHOH})(\text{H}_3)$ oder $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$, enthält die Atome im Ringe in einfacher Bindung und entsteht aus Kokaïn, welches beim Kochen mit Säuren in Ekgonin, Benzoesäure und Methylalkohol zerfällt.

Kokaïn, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, das Alkaloid der Kokablätter, ist Benzoyl-ekgoninmethylester; dasselbe wurde synthetisch dargestellt aus Benzoylchlorid und Ekgoninmethylester.

Hyoscyamin, **Hyoscin**, **Atropin**, **Sparteïn**, **Veratrin**, **Cystin**, **Nikotin** (siehe Alkaloide), sind komplizierte Pyridinderivate.

b. Chinolin- oder Benzopyridinverbindungen.

Chinolinbasen finden sich neben Pyridinbasen im Knochenteeröle (S. 510) und Steinkohlenteer, und werden leicht durch Destillation vieler Alkaloide (S. 522) mit Alkalihydroxyd erhalten.

Die wichtigsten, homologen Glieder sind:

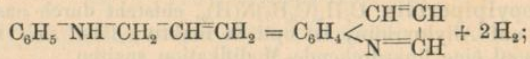
Chinolin	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (N-Atom dem C-Atom benachbart).
Isochinolin	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (N-Atom dem C-Atom nicht benachbart).
Chinaldin	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ (α -Methylchinolin).
Lepidin	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ (γ -Methylchinolin).
Kryptidin	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ (Dimethylchinolin).

Es sind in Wasser schwer lösliche, eigentümlich riechende Flüssigkeiten; Oxydationsmittel, Jod und Salpetersäure wirken nur auf den Benzolkern (wie bei den Benzolderivaten), nicht auf den Pyridinkern ein.

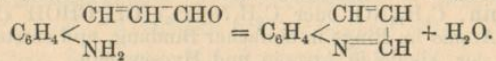
Von isomeren Verbindungen sind bereits für Chinolin selbst zwei möglich und bekannt, je nachdem das N -Atom in α - oder β -Stellung (siehe Naphtalin, S. 504) sich befindet. Ferner sind schon sieben isomere Monochinolinderivate möglich. Die substituierten Wasserstoffatome des Chinolins im Benzolring werden als: Bz. 1, 2, 3, 4 oder o-, m-, p-, a- (ana), im Pyridinring als: Py. 1, 2, 3 oder α -, β -, γ - bezeichnet (S. 509).

Die Konstitution des Chinolins ist durch zahlreiche synthetische Bildungsweisen festgestellt, ferner durch sein dem

Naphtalin analoges Verhalten bei der Oxydation (S. 504), indem es die Pyridinkarbonsäure, $C_6H_5(COOH)_2N$, liefert; ferner bildet es sich z. B. beim Leiten von Allylanilin über erhitztes Bleioxyd (analog wie Naphtalin aus Phenylbutylen):



sowie aus Ortho-Amidozimtaldehyd durch Wasserabspaltung:



Chinolinum tartaricum, $3(C_9H_7N) + 4(C_4H_6O_6)$ und **Chinolinum salicylicum**, $C_9H_7N(C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH)$, bilden kristallinische, leicht lösliche Pulver.

Karbostryrile heißen diejenigen Oxychinoline $C_9H_6(OH)N$, bei denen die Hydroxylgruppen sich im Pyridinkern befinden.

Kynurensäure, $C_9H_5(OH)(COOH)N$, eine Oxychinolinkarbonsäure, findet sich im Hundeharn, bildet farblose Kristalle.

Oxychinaseptol, $C_9H_4(OH)SO_3H + 2C_6H_5(OH)N$, Diaph-
terin, bildet gelbe, wasserlösliche Kristalle.

Oxychinolinsulfonsaures Kalium, $C_9H_5(OH)(SO_3K)N$, Chin-
nosol, bildet gelbe, wasserlösliche Kristalle.

Jodoxychinolinsulfonsäure, Loretin, $C_9H_4J(OH)(SO_3H)N$,
bildet ein gelbes, kristallinisches, wasserunlösliches Pulver.

Methyltrihydroxychinolinkarbonsaures Natrium,
 $C_9H_4(OH)(CH_3)(COONa)N(H_2)$, Thermifugin, bildet leicht lös-
liche, farblose Kristalle.

Oxychinolintrihydroäthyl, $C_9H_6(OH)N(C_2H_5)(H_3)$, bildet ge-
bunden an Salzsäure das Fiebermittel Käirin.

Parachinolin tetrahydromethoxyl, Tetrahydroparachi-
nonanisol, $C_9H_6(OCH_3)N(H_4)$, bildet als Sulfat das *Thallinum
sulfuricum, $(C_{10}H_{13}NO)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$, ein gelbweißes, kristal-
linisches Pulver, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich; die
Lösung wird durch Ferrichlorid grün, daher der Name.

Äthoxybenzoylamidochinolin, $C_9H_5(O \cdot C_2H_5)(NH \cdot C_6H_5 \cdot CO)N$,
Analgen, bildet farblose, wasserunlösliche Kristalle.

Berberin, Papaverin, Narkotin, Narzein, Hydrastin, Kodein, Thebain, (siehe Alkaloide) sind komplizierte Derivate
des Isochinolins.

Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Strychnin, Brucin,
(siehe Alkaloide) sind komplizierte Derivate des Chinolins.

c. Akridin- oder Dibenzopyridinverbindungen.

Akridin, $C_{13}H_9N$ (Struktur S. 509) findet sich im Steinkohlen-
teer, bildet farblose, heftiges Hautjucken erzeugende Nadeln und
ist nebst seinen Homologen eine schwächere Base wie die Chi-
nolin- und Pyridinbasen. Es bildet die Stammsubstanz einiger
Farbstoffe, wie Chrysanilin oder Phosphin, Akridingelb etc.

d. Pyronverbindungen.

α -Pyron, Kumalin, $C_5H_4O_2$ oder $O \langle \begin{smallmatrix} CO-CH \\ CH=CH \end{smallmatrix} \rangle CH$ ist eine farblose, neutrale, bei 209° siedende Flüssigkeit.

γ -Pyron, Pyrokoman, $O \langle \begin{smallmatrix} CH-CH \\ CH=CH \end{smallmatrix} \rangle CO$, bildet farblose, neutrale, bei 32° schmelzende Kristalle. Beide sind die Stammsubstanzen nachstehender Verbindungen und gehen leicht in Pyridin über.

Komansäure und **Kumalinsäure**, beide $C_5H_3(COOH)O_2$. Erstere entsteht aus Chelidonsäure (siehe unten), letztere aus Äpfelsäure beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure.

Chelidonsäure, $C_5H_3(COOH)_2O_2$, im Kraute von Chelidonium majus, geht erhitzt in Komansäure, dann in Pyron über.

Mekonsäure, $C_5H(OH)(COOH)_2O_2$, findet sich im Opium, geht beim Kochen mit Wasser unter CO_2 Abspaltung über in

Komensäure, Oxypyronkarbonsäure, $C_5H_3(OH)(COOH)O_2$; diese spaltet beim Erhitzen nochmals CO_2 ab und giebt

Pyromekonsäure, Oxypyron, $C_5H_3(OH)O_2$.

e. Penthiophenverbindungen.

Penthiophon, C_5H_5S oder $S \langle \begin{smallmatrix} CH-CH \\ CH=CH \end{smallmatrix} \rangle CH_2$, ist nur in seinen Derivaten bekannt, welche sich wie Thiophenderivate verhalten.

2. Verbindungen, neben C-Atomen mehrere andere Atome im Ringe enthaltend.

Die stickstoffhaltigen Verbindungen der sechsgliedrigen Ringe werden nach der Anzahl der N-Atome im Ringe als Azine, Di-, Tri-, Tetrazine bezeichnet; Oxazine enthalten ein N- und ein O-Atom, Thiazine ein N- und ein S-Atom im Ringe etc.

a. Diazinverbindungen.

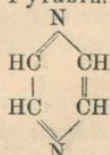
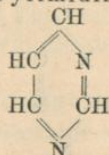
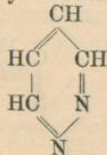
α . Wird im Pyridin abermals eine $=CH^-$ -Gruppe durch $=N^-$ ersetzt, so entstehen drei isomere Körperklassen, welche sich von folgenden drei isomeren Stammsubstanzen $C_4H_4N_2$ ableiten, von denen nur das Pyridazin als farblose Flüssigkeit und das Pyrazin oder Aldin in farblosen Kristallen frei bekannt sind.

Orthodiazin oder **Metadiazin** oder **Paradiazin** oder

Pyridazin.

Pyrimidin.

Pyrazin.



Arnold, Repetitorium. 8. Aufl.

33

Durch Reduktion entstehen aus den Pyrazinverbindungen Hexahydroderivate, die Piperazine, deren Stammsubstanz das

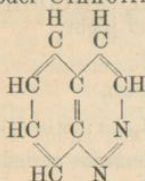
Piperazin, $C_4H_{10}N_2$ oder $HN < \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix} > NH$, Diäthylendiamin ist. Dasselbe wird aus Äthylenbromid und Äthylendiamin erhalten und bildet farblose, wasserlösliche Kristalle, bei 106° schmelzend, welche große Mengen von Harnsäure lösen können.

Lycetol ist ein weinsaures Dimethylpiperazin.

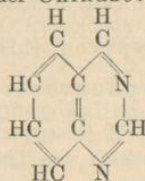
Spermin, SCHREINERSCHE Base, im Sperma vorkommend, scheint dem Piperazin nahe zu stehen.

β . Wird im Chinolin abermals eine $=CH^-$ -Gruppe durch $=N^-$ ersetzt, so entstehen drei isomere Körperklassen, welche sich von drei isomeren Stammsubstanzen $C_8H_8N_2$ ableiten, von denen nur Cinnolin und Chinoxalin frei bekannt sind.

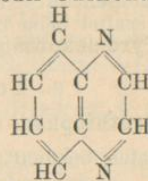
Benzorthodiazin
oder Cinnolin.



Benzometadiazin
oder Chinazolin.



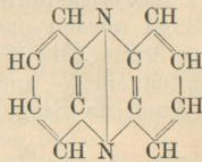
Benzoparadiazin
oder Chinoxalin.



Phenyldihydrochinazolin, $C_8H_5(C_6H_5)_2N_2(H_2)$. Die Verbindung mit $HCl + 2H_2O$ findet als *Orexin* mediz. Verwendung.

γ . Wird im Akridin abermals eine $=CH^-$ -Gruppe durch $=N^-$ ersetzt, so entsteht:

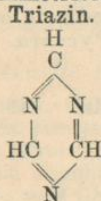
Dibenzoparadiazin, Phenazin, Azophenylen, $C_{12}H_8N$. Dasselbe ist im Steinkohlenteer enthalten und bildet die Stammsubstanz der als Eurhodine, Safranine, Induline und Nigrosine bezeichneten Farbstoffe, z. B. von Magdalarot, Mauveïn, Indoinblau, Anilinschwarz.



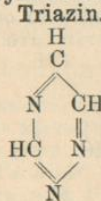
b. Triazinverbindungen.

Wird im Ringe der Diazine abermals eine $=CH^-$ -Gruppe durch $=N^-$ ersetzt, so entstehen drei Körperklassen, welche sich von folgenden drei isomeren Stammsubstanzen $C_3H_3N_3$ ableiten:

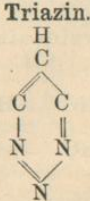
Symmetrisches Triazin.



Unsymmetrisches Triazin.



Benachbartes Triazin.



Das unsymmetrische Triazin oder Kyanidin ist unbekannt und würde dem Tricyanwasserstoff entsprechen; dasselbe ist die Stammsubstanz der Cyanverbindungen (S. 371).

c. Oxazinverbindungen.

Wird im Pyronringe (S. 513) die CO -Gruppe durch NH ersetzt, so entsteht das frei bekannte

p-Oxazin, Morpholin, $\text{HN} < \begin{matrix} \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{O}$, welches vielleicht die Stammsubstanz des Morphiums ist.

Vom Phenazin (S. 514) leitet sich folgende Verbindungen ab:

Phenoxazin, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{O} \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_4$, die Stammsubstanz der Farbstoffe Nilblau, Gallocyanin etc.

d. Thiazinverbindungen.

Vom Phenazin (S. 514) leitet sich folgende Verbindung ab:

Phenthiazin, Thiodiphenylamin, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{S} \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_4$, die Stammsubstanz der sog. Thioninfarbstoffe, z. B. des LAUTSCHEN Violetts und Methylenblaus.

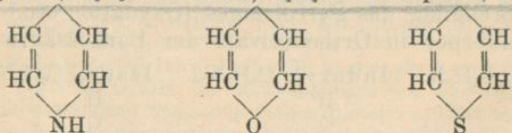
Thiooxyphenthiazin, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{S} \cdot \text{S} \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$, Sulfaminol, Dithiooxydiphenylamin, ist ein geruch- und geschmackloses, wasserunlösliches, antiseptisches Pulver.

Fünfgliedrige, heterocyklische Verbindungen.

1. Verbindungen, neben C-Atomen ein anderes Atom im Ringe enthaltend.

Dieselben enthalten die Gruppe C_4H_4 (Tetrolgruppe), welche mit der Imidgruppe, mit Sauerstoff oder Schwefel eine geschlossene Kette bildet, wobei folgende Körper entstehen:

Pyrrol, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$. Furan, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$. Thiophen, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$.

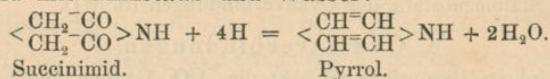


Die Darstellungen und Eigenschaften der Derivate dieser Körper sind analoge, wie die der entsprechenden Benzolderivate.

a. Verbindungen des Pyrrols.

Pyrrol, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ (Struktur oben), im Steinkohlenteer

und Knochensteeröle, entsteht durch Erhitzen von Succinimid mit Zinkstaub und Wasser:



Farblose, chloroformähnlich riechende, basische, bei 130° siedende Flüssigkeit, in Wasser wenig löslich, von chemisch dem Pyridin ähnlichem Verhalten; seine Dämpfe färben mit Salzsäure befeuchtete Fichtenspäne purpurrot.

Indem im Pyrrol der Wasserstoff an einem Kohlenstoffatom oder am Stickstoffatom durch Alkyle vertreten wird, erhält man Homologe des Pyrrols, die Pyrrolbasen, welche sich gleichfalls im Tieröle finden und schwachbasische Flüssigkeiten sind, z. B. Methylpyrrol, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}^-\text{CH}_3$. Homopyrrol, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{CH}_3)^-\text{NH}$. Äthylpyrrol, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^-\text{C}_2\text{H}_5$. Dimethylpyrrol, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{CH}_3)_2\text{N}^-\text{H}$.

Tetraiodpyrrol, Jodol, $\text{C}_4\text{J}_4\text{NH}$, bildet ein gelbes, kristallinisches, geruchloses Pulver, welches als Antiseptikum dient.

Pyrrolin, Dihydropyrrol, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ oder $\text{< } \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{>} \text{NH}$, und

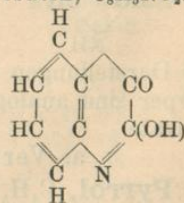
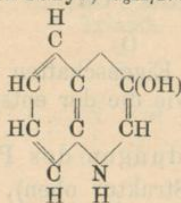
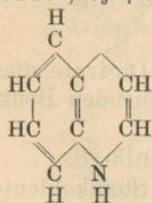
Pyrrolidin, Tetrahydropyrrol, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ oder $\text{< } \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{>} \text{NH}$, entstehen durch Wasserstoffaddition aus Pyrrol.

Nikotin, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$, (S. 523) ist ein Kondensationsprodukt von Pyridin mit Methylpyrrolidin.

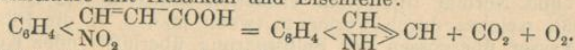
b. Verbindungen des Indols oder Benzopyrrols.

Dieselben enthalten einerseits einen Benzolkern, anderseits eine aus vier Kohlenstoffatomen (wovon zwei dem Benzolkern angehören) und aus einem Stickstoffatom bestehende geschlossene Kette, wie sie auch im Pyrrol, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, enthalten ist; man kann daher deren Stammsubstanz das Indol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$, auch als Benzolpyrrol bezeichnen, wie aus nachstehender Formel zu ersehen ist. Durch Sprengung des Pyrrolringes (Oxydation etc.) gehen die Indolkörper in Orthoderivate der Benzoësäure über.

Indol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$. Indoxyl, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$. Isatin, $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$.



Indol, Benzopyrrol, C_8H_7N , wird durch Destillation von Oxindol mit Zinkstaub erhalten, ferner durch Erhitzen von Ortho-nitrozimtsäure mit Ätzalkali und Eisenfeile:



Es bildet sich ferner beim Schmelzen der Eiweißkörper mit Ätzalkalien, sowie bei der Fäulnis derselben und findet sich auch in den Fäces. Farblose, schwach basische, nach Fäces riechende Blättchen, mit Wasserdampf leicht flüchtig; es kann aus den Fäces nebst den in diesen vorhandenen Skatol und Phenolen durch Destillation mit Wasser erhalten werden; es färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot. Durch Ozon wird es in Indigoblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$ verwandelt.

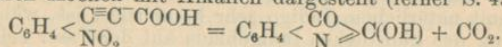
Oxindol, C_8H_7NO , (siehe S. 459) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Isatin in saurer Lösung entstehend, bildet farblose Nadeln, geht durch weitere Reduktion in Indol, C_8H_7N , über, oxydiert sich an der Luft zu Dioxindol (siehe unten).

Indoxyl, Harnindikan, C_8H_7NO , isomer dem Oxindol, kommt als Indoxylschwefelsäure, $C_8H_6N(O \cdot SO_2 \cdot OH)$, in geringer Menge im Harn der Fleischfresser, in größerer in dem der Pflanzenfresser vor. Versetzt man Harn vorsichtig mit oxydierenden Substanzen, so wird die Indoxylschwefelsäure zu Indigoblau oxydiert, welches beim Schütteln des Harns mit Chloroform dieses blau färbt. Bei starker Oxydation bildet sich Isatin. Reines Indoxyl ist eine unbeständige, ölige Flüssigkeit, welche sich in alkalischer Lösung schon an der Luft zu Indigoblau oxydiert (S. 518. c.). Prozeß und Synthese des Indoxyls beim künstlichen Indigoblau.

Indoxylsäure, $C_9H_7NO_3$, oder $C_8H_5(OH)N \cdot COOH$, wird aus Orthonitrophenylpropionsäureester erhalten, geht oxydiert in Indigoblau über, zerfällt beim Erhitzen in Indoxyl und CO_2 .

Dioxindol, $C_8H_7NO_2$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf alkalische Isatinlösung, bildet farblose Prismen und oxydiert sich in wässriger Lösung leicht zu Isatin.

Isatin, $C_8H_5NO_2$, durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure entstehend, bildet gelbrote, in heißem Wasser und Alkohol lösliche Prismen. Wird künstlich aus Orthonitrophenylpropionsäure durch Kochen mit Alkalien dargestellt (ferner S. 459):



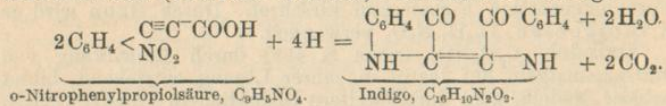
Skatol, β -Methylindol, C_9H_9N , kommt als Skatoxylschwefelsäure, $C_9H_8N \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$, im Menschenharn vor und entsteht bei allen Bildungsweisen des Indols neben diesem und kristallisiert in farblosen, bei 94° schmelzenden Blättchen, welche in Wasser viel schwerer löslich sind als Indol und einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan nicht färben. Der Geruch der Exkremente rührt jedenfalls hauptsächlich vom Skatol her.

Indigoblau, Indigo, Indigotin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$. (Strukturformel S. 518.) *Vorkommen*. Nicht fertig gebildet; es ist der Hauptbestandteil des käuflichen Indigos und kann auch in kleinerer Menge aus Harn erhalten werden (siehe Indoxyl).

Darstellung käuflichen Indigos. Verschiedene Indigoferarten Ostindiens und Amerikas, ferner *Isatis tinctoria* (Waid), Polygonum- und Nerium tinctorium enthalten das Glukosid Indikan (S. 533), welches durch Fermente (wenn man z. B. die Pflanzen mit Wasser übergossen der Selbstgärung überläßt) oder Kochen mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von Zucker in Indigoblau zerfällt, welches sich als blaues Pulver absetzt.

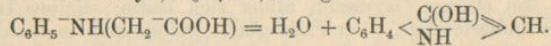
Darstellung reinen Indigos. a. Durch vorsichtige Sublimation von käuflichem Indigo oder aus Indigoweiß (S. 519).

b. Aus Orthonitrophenylpropionsäure (S. 492) mit Reduktionsmitteln (Traubenzucker etc.) in alkalischer Lösung:

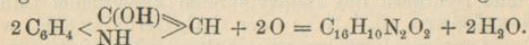


Man kann demnach Indigoblau als Doppelverbindung der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} > \text{C}^=$ betrachten und findet daher bei seiner Bildung aus Indolkörpern eine Verkettung zweier Indolgruppen statt.

c. Aus Anilin und Chloressigsäure entsteht Anilidoessigsäure (Phenylglykokoll, welche beim Schmelzen mit ätzenden Alkalien in Indoxyl, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$, übergeht.



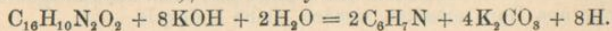
Indoxyl geht schon durch den Luftsauerstoff in Indigoblau über.



d. Aus Nitrobenzaldehyd beim Erwärmen mit Aceton in alkalischer Lösung: $2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CHO} + 2 \text{CH}_3^-\text{CO}^-\text{CH}_3 = \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

e. Außerdem kann Indigoblau noch auf verschiedene Art erhalten werden (z. B. aus den meisten Indolkörpern), jedoch ist das Produkt noch zu teuer, um das natürliche beim Färben zu verdrängen. Hingegen wird im Kattundruck der natürliche Indigo durch den künstlichen verdrängt, da die Herstellung von Druckartikeln mit natürlichem Indigo sehr kompliziert ist, während die Herstellung des künstlichen Indigoblaus auf der Faser selbst stattfindet und äußerst einfach ist, indem die Zeuge z. B. mit einem Gemenge von Orthonitrophenylpropionsäure und einem alkalischen Reduktionsmittel bedruckt und dann gedämpft werden.

Eigenschaften. Dunkelblaues, rötlich schimmerndes Pulver, das bei 300° verdampft und in kupferroten, metallisch glänzenden Prismen sublimiert; es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, verdünnten Säuren und Alkalien, löslich in Chloroform, Anilin, Terpentinöl, Paraffin, Phenol, Benzol. Mit Kalihydrat geschmolzen entsteht Salizyl- und Anthranilsäure (o-Amidobenzoessäure); mit Kalihydrat Anilin:



Oxydiert bildet es Isatin, reduziert Indigoweiß. In sehr konzentrierter oder besser in rauchender Schwefelsäure löst es sich zu

Indigomonosulfonsäure, $C_{16}H_9N_2O_2(SO_3H)$, und

Indigodisulfonsäure, $C_{16}H_9N_2O_2(SO_3H)_2$, welche in der Wollfärberei verwendet werden. Das Natriumsalz $C_{16}H_9N_2O_2(SO_3Na)_2$, in Wasser mit blauer Farbe löslich, heißt Indigokarmin.

Indirubin, Indigopurpurin, $C_{15}H_{10}N_2O_2$, isomer dem Indigoblau, findet sich im käuflichen Indigoblau und entsteht neben Indigoblau beim Zersetzen der Indoxylschwefelsäure im Harn durch Salzsäure. Es bildet braunrote glänzende Nadeln.

Indigoweiß, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, entsteht durch Reduktion aus dem Indigoblau mit Ferrosulfat oder Traubenzucker in alkalischer Lösung, indem man den Indigo mit diesen Substanzen und Wasser in einer ganz damit angefüllten und geschlossenen Flasche mischt und stehen läßt (Indigoküpe der Färber). Die entstandene gelbe Lösung wird bei Luftabschluß mit Salzsäure versetzt, worauf Indigoweiß als weißes, kristallinisches Pulver ausfällt, das sich an der Luft zu Indigoblau oxydiert. (Darstellung reinen Indigoblaus aus käuflichem). Indigoweiß löst sich im Gegensatz zum Indigoblau in Alkohol, Äther und Alkalien; letztere Eigenschaft bedingt seine Anwendung in der Färberei.

Das Färben geschieht nach zwei Methoden: Man taucht entweder die Zeuge in eine wässrige Lösung der Indigosulfonsäure (Sächsischblau-Färberei), oder man taucht sie in Indigoküpe und setzt sie dann der Luft aus, worauf das Indigoweiß zu Indigoblau oxydiert wird, welches sich in dem Gewebe niederschlägt.

c. Verbindungen des Furans oder Furfurans.

Furan, Furfuran, Tetrol, C_4H_4O oder $\left\langle \begin{array}{c} CH-CH \\ CH-CH \end{array} \right\rangle O$,

im Vorlaufe (dem ersten Destillate) des Fichtenholztees, entsteht bei der Destillation der Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$, mit Natronkalk. Neutrale, in Wasser unlösliche, bei 32° siedende, eigentümlich riechende Flüssigkeit; einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan grün färbend.

Furanalkohol, $C_4H_5(CH_2OH)O$, wurde aus seinem Aldehyd dargestellt. Farblose Flüssigkeit, bei 169° siedend.

Furol, Furanaldehyd, Furfurol, Fukusol, $C_4H_3(CHO)O$, ein Zersetzungsprodukt der Eiweißkörper, findet sich im Bier und Branntwein, entsteht durch Destillation von Kleie (Furfur, daher der Name), Seetangen, sowie der meisten Kohlenhydrate (S. 437) und Glukoside mit verd. Schwefelsäure. Farblose, aromatische, bei 162° siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft bräunt; Silberoxyd oxydiert es zu

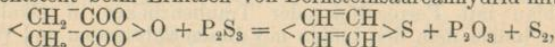
Brenzschleimsäure, Furankarbonsäure, $C_4H_3(COOH)O$, bei 134° schmelzende Nadeln, auch bei der trockenen Destillation der Schleimsäure, $C_6H_{10}O_6$, entstehend.

Benzofurfuran, Kumaron, $C_8H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ O \end{smallmatrix} > CH$, steht zum Furfuran in Beziehung wie Indol zum Pyrrol, findet sich nebst seinen Homologen im Steinkohlenteer und ist eine ölige Flüssigkeit.

d. Verbindungen des Thiophens.

Thiophen, C_4H_4S oder $< \begin{smallmatrix} CH-CH \\ CH-CH \end{smallmatrix} > S$, findet sich nebst seinen Homologen in geringer Menge im leichten Steinkohlenteeröle (S. 462) und daher auch im Rohbenzol.

Es entsteht beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit P_2S_3 :



oder wenn man Acetylen durch kochenden Schwefel leitet:

$2C_2H_2 + S = C_4H_4S$. Farblose, bei 84° siedende, neutrale Flüssigkeit, welche mit Isatin und Schwefelsäure blaues Indophenin, $C_{12}H_7NOS$, giebt (scharfe Reaktion auf Thiophen).

Thiophendijodid, $C_4H_4J_2S$, bildet wasserunlösliche Kristalle, als Ersatzmittel des Jodoforms dienend, bei $40,5^\circ$ schmelzend.

Benzothiophen, Thionaphten, $C_8H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ S \end{smallmatrix} > CH$, verhält sich zum Thiophen wie Benzofurfuran zum Furfuran. Farbl. Kristalle.

2. Verbindungen, neben C-Atomen mehrere andere Atome im Ringe enthaltend.

Die stickstoffhaltigen Verbindungen der fünfgliedrigen Ringe werden nach der Anzahl der N-Atome im Ringe als Di-, Tri-, Tetrazole bezeichnet. Oxazole enthalten ein N- und ein O-Atom, Thiazol ein N- und ein S-Atom im Ringe etc.

a. Diazolverbindungen.

α . Wird im Pyrrol eine $=CH-$ Gruppe durch $=N-$ ersetzt, so entstehen zwei weitere isomere Körperklassen, welche sich von folgenden zwei isomeren Stammsubstanzen $C_3H_4N_2$ ableiten, welche beide bekannt sind und farblose Kristalle bilden, nämlich

Metadiazol, Glyoxalin, Imidazol $< \begin{smallmatrix} CH-CH \\ N=CH \end{smallmatrix} > NH$, und

Orthodiazol, Pyrrazol, $< \begin{smallmatrix} CH-CH \\ CH=N \end{smallmatrix} > NH$.

Dihydropyrrazol, Pyrrazolin, $< \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ CH=N \end{smallmatrix} > NH$, ist frei bekannt und die Stammsubstanz von Jodmethylphenylpyrrazolin, Mydrol, welches pupillenerweiternd wie Atropin wirkt

Tetrahydropyrrazol, Pyrrazolidin, $< \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-NH \end{smallmatrix} > NH$, ist nur in seinen Derivaten bekannt.

Methyldihydroimidazol, Äthylenäthyldiamin, Ly-sidin, $\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \rangle \text{NH}$, bildet farblose, nach Schierling riechende Kristalle und dient als harnsäurelösendes Mittel.

Pyrazolon, $\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \rangle \text{NH}$, ist frei bekannt und die Stammsubstanz von

Phenyldimethylpyrazolon, *Antipyrinum, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ oder $\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{C}(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \rangle \text{CO}$ $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$. Dieses entsteht durch Erwärmen von Methylphenylhydrazin mit Acetessigester:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 = \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.
Methylphenylhydrazin. Acetessigester. Alkohol.
Es ist ein weißes, kristallinisches, bei 113° schmelzendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, antipyretisches Pulver.

Salipyrin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}\text{COOH})$, salizylsaurer Antipyrin, bildet farblose, bei 92° schmelzende Kristalle.

Hypnal, Chloralantipyrin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} + \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, bildet farblose, leicht lösliche Kristalle, bei 67° schmelzend.

Tolpyrin, p-Tolyl- $\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{C}(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \rangle \text{CO}$ $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$, bildet farblose, wasserlösliche Kristalle.

Tolysal, salizylsaurer Tolpyrin; schwerlösliche Kristalle.
Tussol, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}\text{COOH})$, mandelsaurer Antipyrin, dient gegen Keuchhusten.

Jodopyrin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{JN}_2\text{O}$, entsteht aus Chlorjod und Antipyrin.

b. Triazolverbindungen.

Wird im Ringe der beiden Diazole abermals eine CH -Gruppe durch N ersetzt, so entstehen zwei weitere Körperklassen, welche sich von folgenden zwei frei bekannten Stammsubstanzen $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ ableiten, die farblose Kristalle bilden.

Ostotriazol, $\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \rangle \text{NH}$, symmetr. Triazol.

Triazol, $\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \rangle \text{NH}$, Pyrroldiazol.

c. Oxazolverbindungen.

Werden im Furanringe CH -Gruppen durch N ersetzt, so entstehen drei Körperklassen, welche sich von folgenden, frei nicht bekannten Stammsubstanzen ableiten:

Oxazol, $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}$. **Isoxazol**, $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}$. **Azooxazol**, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}$.

$\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \rangle \text{O}$.

$\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \rangle \text{O}$.

$\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \rangle \text{O}$.

d. Thiazolverbindungen.

Wird im Thiophen eine CH -Gruppe durch N ersetzt, so entsteht eine Körperklasse, welche sich von dem frei bekannten

Thiazol, $\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \rangle \text{S}$ ableitet, einer farblosen Flüssigkeit.