

Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928.

IV. Heterocyclische Reihe.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 12. September 1930.)

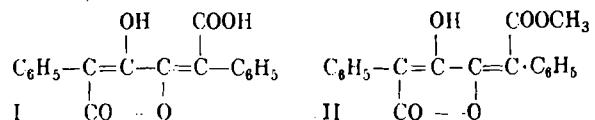
Inhaltsübersicht:

A. Fünfringe: 1. Furangruppe. 2. Thiophengruppe. 3. Pyrrolgruppe: a) Monopyrrole, b) Polypyrrrole, c) Porphyrine, d) Benzopyrrole, Indole, Carbazole. — 4. Azolgruppe: a) Pyrazole, b) Imidazole, c) Triazole, d) Tetrazole, e) Oxazole, f) Oxdiazole, g) Thiazole, h) Thiodiazole. — **B. Sechsringe:** 1. Pyrangruppe: a) Pyryliumverbindungen und Pyrane, b) Pyrone und Cumarine, c) Flavone, d) Thiopyrane.

A. Fünfringe.

1. Furangruppe.

Für die Festigkeit des Heteroringes in Cumaranonen ergibt sich nach K. v. Auwers u. Mitarb.¹⁾ folgendes: 2,2-Dialkylderivate widerstehen allen Spaltungsmittelein; 2-Monoalkylderivate sind leicht spaltbar; Verbindungen ohne 2-Substituenten stehen in der Mitte, solche mit einem Alkyl und einem negativen Substituenten in 2 (Halogen, OH, OR, OAc) sind wieder leicht spaltbar. Ein positiver Rest NH₂ in 2 erhöht die Ringfestigkeit wie ein positiver Substituent. In den Cumarandionen sind, da sie als Lactone labile Verbindungen darstellen, Ringbildung und Ringsprengung durch Veränderungen im Gesamt molekül bedingt. — C. Moureau, C. Dufraisse u. Mitarb.²⁾ erhalten aus dem Dibromid des Furyläthylens das Furylacetylen, C₄H₃O.C≡CH. — Nach J. E. Zanetti³⁾ bildet α-Furfurylbromid, C₄H₃O.CH₂Br mit Alkoholen leicht Furyläther. — J. Kasiwagi⁴⁾ kondensiert Furfurol mit aliphatischen Ketonen und erhält die entsprechenden, ungesättigten Ketone. — Die Kondensation von Furfurol mit Acrolein führt nach W. König⁵⁾ zu ungesättigten Aldehyden der Form C₄H₃O-[CH:CH]_n.CHO (n = 1,2,3). — Pulvinsäure und Vulpinsäure haben, wie P. Karrer u. Mitarb.⁶⁾ mitteilen, die Formeln I bzw. II.



2. Thiophengruppe.

Bei 500° reagieren Acetylen und Schwefeldampf nach J. B. Peel und P. L. Robinson⁷⁾ unter Bildung von 77% Schwefelkohlenstoff, 12% Thiophen und 6% Tiophthen. Selenophen bildet sich aus Acetylen und Selen bei 400°. — V. S. Batasianian⁸⁾ gewinnt Mono- und Dinitrothiophene durch Nitrieren in Eisessig. — G. Stadnikow u. Mitarb.⁹⁾ stellen Alkyl- und Acyl-derivate des Thiophens in Gegenwart von Zinn-tetrachlorid dar. Im russischen Ölschiefer sind je zwei Dimethyl- und Propylthiophene enthalten. — Aus 4-Nitro-2-thiophensäure erhalten W. Steinkopf u. Mitarb.¹⁰⁾ durch Reduktion das Zinndoppelsalz der Aminosäure,

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 2271; 59, 2628. Journ. prakt. chem. (2) 106, 231; 114, 313. ²⁾ Ann. Chim. (10) 7, 5, 14.

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 161, 1065.

⁴⁾ Bull. chem. Soc. Japan 1, 90, 145, 233.

⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2559. Vgl. Ztschr. angew. Chem. 38, 743, Über „vinylengomologe“ Indol- u. Pyrrolfarbstoffe. ⁶⁾ Helv. chim. Acta 9, 446.

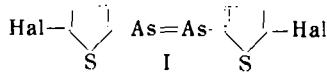
⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 1741, 2068.

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2748.

⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 268; 2341. Brennstoff-Chem. 8, 343.

¹⁰⁾ LIEBIGS Ann. 437, 22; 448, 205, 210. Vgl. Journ. prakt. Chem. (2) 110, 355.

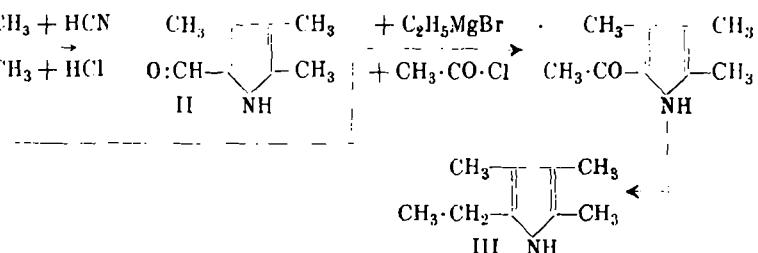
die als Acetyl-derivat charakterisiert wird. Die Amino-gruppe ist in Form des Zinndoppelsalzes diazotierbar und lässt sich mit β-Naphthol kuppeln. 2-Thiophenin lässt sich auf gleiche Weise diazotieren. Ferner werden Thiophenisologe des Eucains, Stovains usw. hergestellt. — C. Finzi¹¹⁾ gelangt von 2-Br- oder 2-J-Thiophen über die HgCl-Halogenthophenverbindungen mit Arsen-trichlorid bei gleichzeitiger Oxydation zu Halogenthio-phensinsäuren, die weiter zu den entsprechenden Arsenoverbindungen I reduziert werden.



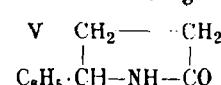
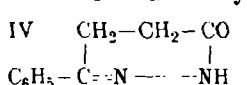
3. Pyrrolgruppe.

a) Monopyrrole.

H. Fischer u. Mitarb.¹²⁾ verwenden Halogen- und Alkylpyrrole zur Synthese von Porphyrinen. 2,3,4-Tri-methyl-5-formylpyrrol II entsteht aus 2,3,4-Tri-methyl-pyrrol I nach der Reaktion:



2,3,4-Tri-methyl-5-äthylpyrrol III wird aus I mit C₂H₅MgBr und CH₃.CO.Cl und Reduktion nach Wolff-Kishner dargestellt. Dipyrromethene entstehen durch Einwirkung von Brom auf trisubstituierte Pyrrole; ferner werden Dipyrromethane und -äthane hergestellt. Auf die Synthesen von Tripyrromethanen, Pyrrolketonen und die Umsetzungen des β-Methyl-β-carbäthoxy-pyrrols kann hier nur hingewiesen werden. — R. Lukeš¹³⁾ setzt N-methylsuccinimid mit Grignardreagens um. Methyl-Mg-bromid reagiert mit einer CO-Gruppe, Phenyl-Mg-bromid auch mit beiden. — Alkyl- und Aryl-succinimide lassen sich nach E. Späth u. Mitarb.¹⁴⁾ elektrolytisch zu den Pyrrolidinen reduzieren. — A. Müller u. Mitarb.¹⁵⁾ synthetisieren Pyrrolidin aus 1,4-Dibrombutan mit p-Toluolsulfamid. — Bei der Hydrierung von 3-Phenylpyridazinon IV erhalten A. Darapski u. Mitarb.¹⁶⁾ N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon, das mit HNO₂ in α'-Phenyl-α-pyrrolidon V übergeht.



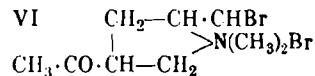
¹¹⁾ Gazz. chim. Ital. 55, 824; vgl. ebenda 45, 290.

¹²⁾ LIEBIGS Ann. 439, 186; 446, 229; 447, 38, 48, 123, 139; 448, 178, 193; 450, 109. Ztschr. physiol. Chem. 155, 52, 72, 99.

¹³⁾ Bull. Intern. d. l'Acad. des Sciences de Bohême 35 [1926]; 36 [1927]. ¹⁴⁾ Monatsh. Chem. 50, 349.

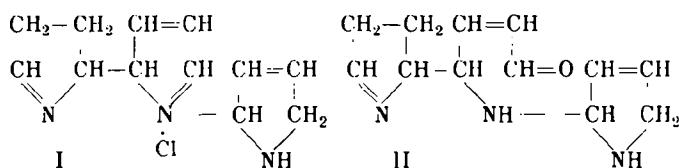
¹⁵⁾ Ebenda 48, 155. ¹⁶⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 116, 129.

Die Einwirkung von Brom auf 1-Dimethylamino-2-alkylbutanon-3, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, führt nach C. Mannich u. Mitarb.¹⁷⁾ zu dem Pyrrolidinderivat VI.



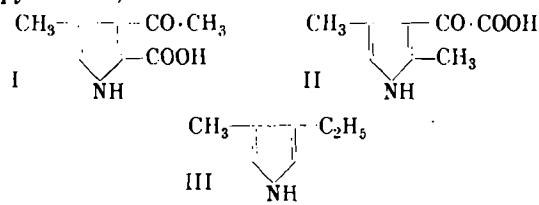
b) Poly pyrrole.

Tripyrrol hat nach B. Tronow u. Mitarb.¹⁸⁾ wahrscheinlich Formel I oder eine entsprechende Formel mit verschobenen Doppelbindungen. Pyrrolrot ist vermutlich das Polymerisationsprodukt des Aldehyds II.

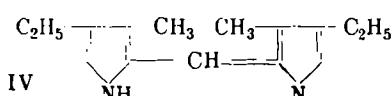


c) Porphyrine.

Auf Grund von Decarboxylierungsreaktionen an Mesoporphyrin und Phylloporphyrin und von Umsetzungen anderer Porphyrine sowie von Studien an den miteinander isomeren Rhodinen und Verdinen kommen H. Fischer, A. Treibs u. Mitarb.¹⁹⁾ zu der Annahme, daß im Chlorophyll vier Pyrrolkerne und eine freie Methingruppe vorhanden sind. Das Ätioporphorin aus Chlorophyll hat 30 C-Atome und ist als Tetramethyltriäthylporphin mit einer freien Methingruppe anzusehen. Von ihm ausgehend, kommt man zu einer Tricarbonsäure C_{33} ; zwei Carboxyle sind mit CH_3OH bzw. Phytol verestert, die dritte ist wie in den Rhodinen mit einer Methingruppe anhydrisiert. Das sauerstoffreichere Chlorophyll B entsteht durch den Eintritt von Oxygruppen an den α -ständigen Methinresten des Porphinkerns. — H. Fischer u. Mitarb.²⁰⁾ kondensieren zur Herstellung von Porphyrinen aus einfachen Pyrrolen Aminoaceton mit Oxalacetone zu 3-Acetyl-4-methylpyrrol-2-carbonsäure I und 2,4-Dimethyl-pyrrol-3-oxalsäure II. Nach Decarboxylierung und Reduktion entsteht aus I Opsopyrrol III,



das mit Ameisensäure unter H-Zufuhr das Methen IV



¹⁷⁾ LIEBIGS Ann. 453, 177.

¹⁸⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 745. Vgl. R. Schöll u. Mitarb.: Über Aryl-peri-pyrrolino-anthranoazyle, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 968.

¹⁹⁾ LIEBIGS Ann. 450, 164, 181, 201; 452, 268; 466, 188—291. Ztschr. physiol. Chem. 138, 288; 139, 107; 140, 223; 142, 120, 155; 145, 202; 149, 65; 150, 44; 154, 39; 159, 120; 161, 1, 17. LIEBIGS Ann. 448, 178, 204.

²⁰⁾ LIEBIGS Ann. 457, 209; 458, 117; 459, 53; 461, 221, 244, 277, 251; 466, 147, 178. Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1987; 61, 1268. Vgl. W. Küster, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1778; Ztschr. physiol. Chem. 168, 152; 175, 75, 248. Vgl. zusammenf. Ber. v. H. Fischer: Über Porphyrine und ihre Synthese, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2611. LIEBIGS Ann. 448, 178, 204; 450, 164, 181, 201; 457, 268. Ztschr. physiol. Chem. 138, 288; 139, 107; 140, 223; 142, 120, 155; 145, 202; 149, 65; 150, 44; 154, 44; 159, 120; 161, 1, 17.

sowie Ätioporphyrin liefert. Auf die Synthese bzw. Umwandlung anderer Porphyrine kann hier aus Raumangst nicht eingegangen werden. — α -Hämatoporphyrin, $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4$, gibt nach A. Papendieck²¹⁾ einen Dimethylester, enthält die beiden unveränderten Seitenketten des Hämatins und läßt sich durch Einführung von Eisen in Hämatin zurückverwandeln. — Die Arbeiten W. Küsters sind in dem Nachruf von P. Pfeiffer²²⁾ besprochen worden. — Entgegen der Küsterschen Ansicht über den individuellen Bau des Blutfarbstoffs beweist F. Haurowitz²³⁾, daß das Methämoglobin einheitlich und insbesondere Cholesterin nicht mit der prosthetischen Gruppe verknüpft ist. — Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Hämatin verläuft so²⁴⁾, daß bei der Umwandlung von 1 Mol. Hämatin in Hämochromogen ein Äquivalent Wasserstoff aufgenommen wird nach der Gleichung $4\text{Hämatin} + \text{N}_2\text{H}_4 = 4\text{Hämochromogen} + \text{N}_2$. — R. Kuhn und A. Wassermann²⁵⁾ zeigen, wie stark das Hämin durch besondere Bindungsweise in seinen katalytischen Wirkungen verändert werden kann. Es wird vermutet, daß auch in den Zellen die Eisenkomplexverbindung, an der sich die Atmung abspielt, einem bestimmten Adsorptionszustand seine Aktivität verdankt. — Über die Oxydation von Methämoglobin mit Ferricyanid und mit Chinon berichtet R. Meier²⁶⁾. Oxyhämoglobin wirkt auf Nitrit oxydierend unter Nitrat- und Methämoglobinbildung. — A. Hammick²⁷⁾ beschreibt die Modifikationen des Oxyhämins und des Chlorhämins. — Der von Brugsch und Pollak²⁸⁾ durch Einwirkung von Brenzatechin auf Hämin erhaltene Farbstoff, der das Verhalten eines Gallenfarbstoffes zeigt, entspricht nach E. Pollak²⁹⁾ der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Die Verbindung ist mit Bilirubin nicht identisch und enthält kein Pyrrol. — Bei der Resorcin-Schmelze von Hämin entsteht nach O. Schumm³⁰⁾ durch Umlagerung Pyratin, das seinerseits in Pyroporphyrin umgelagert werden kann. In eine Anzahl Porphyrine läßt sich durch Schmelzen in Phenol mit Fe-Pulver Eisen einführen. Bei der freiwilligen Fäulnis des Blutes entsteht Kopratin. Das Rohporphyratin aus Hafer enthält Hämaterinsäure. — Aus dem Kupfergehalt des Hämocyanins von Limulus polyphemus (0,17%), das von dem des Octopus und der Schnecke verschieden ist, berechnen A. C. Redfield, Th. Coolidge und Mitarb.³¹⁾ für dieses ein Mindestmolekulargewicht von 36 700. — E. Stedman u. Mitarb.³²⁾ leiten aus dem

²¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 86, 185; 144, 60; 152, 215. Vgl. O. Schumm, ebenda 132, 892.

²²⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 785 [1929].

²³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 173, 118.

²⁴⁾ Ebenda 164, 255. Über die Natur der aktiven Wasserstoffatome des Hämins vgl. R. Kuhn u. Mitarb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 127, 307, 2509), F. Haurowitz (Ztschr. physiol. Chem. 169, 91, 235) u. H. Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1987; Ztschr. physiol. Chem. 152, 300).

²⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1550. Vgl. dazu O. Warburg u. Mitarb., Naturwiss. 16, 345. Über die katalytische Hydrierung des Hämins vgl. R. Kuhn, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1151.

²⁶⁾ Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 108, 280; 110, 241.

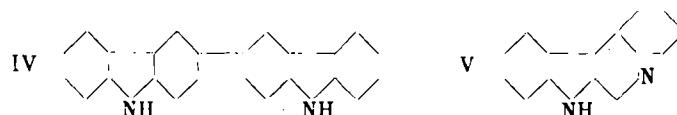
²⁷⁾ Ztschr. physiol. Chem. 148, 49; 156, 218; 158, 15; 176, 173; 178, 67.

²⁸⁾ Biochem. Ztschr. 198, 311. Vgl. Schwerdtel, ebenda 201, 435.

²⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 159, 77, 192, 194; 166, 1; 169, 3, 52; 178, 1. Über das Porphyratin aus Hefe, aus Herzmuskelatur, aus Brustmuskelatur von Wespen vgl. ebenda 144, 272; 147, 221; 149, 1, 111; 152, 55; 153, 225; 154, 71.

³⁰⁾ Journ. biol. Chemistry 76, 185. Vgl. Stedman, Biochemical Journ. 22, 889. ³²⁾ Biochemical Journ. 21, 533.

phenylbenzidin gelangt St. H. Tucker⁵¹⁾ durch Diazotieren zum 3,3'-Dicarbazyl IV. — 5,6-Benz-4-carbolin V und entsprechend dessen Derivate stellen W. O. Kerr-

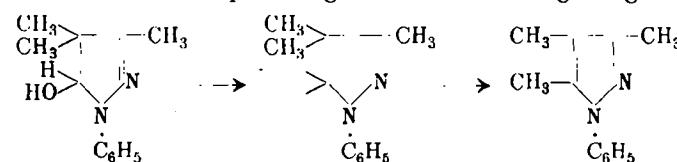


mack und R. H. Slater⁵²⁾ aus 3-o-Aminophenylindol durch Erhitzen mit Ameisensäure und POCl_3 her.

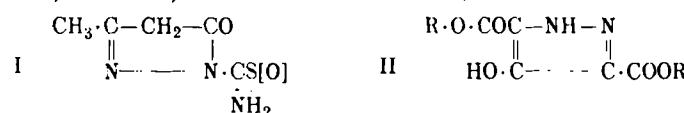
4. Azolgruppe.

a) Pyrazole.

Die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe studieren K. v. Auwers u. Mitarb.⁵³⁾ an Alkylderivaten der 3,5-Methylpyrazolcarbonsäure, an Methyldiphenylpyrazol und anderen Pyrazolderivaten. — Ähnliche Untersuchungen führt C. A. Rojahn⁵⁴⁾ an Halogenpyrazolen und Pyrazolcarbonsäuren aus. — Wanderungsfähigkeit und Haftfestigkeit organischer Radikale vergleichen K. v. Auwers u. Mitarb.⁵⁵⁾ an der Umwandlung alkylierter Oxypyrazoline. Die Versuche ergeben, daß Valenzbeanspruchung und Wanderungsfähigkeit



eines Radikals einander nicht zu entsprechen brauchen. Auch zwischen Haftfestigkeit und Wanderungsfähigkeit besteht keine einfache Beziehung. Eine absolut geltende Haftfestigkeitsreihe lässt sich nicht aufstellen. Diese Verhältnisse werden auch an einer Anzahl von Indazoliumsalzen studiert. — Pyrazolcarbonsäuren stellen G. Minunni u. Mitarb.⁵⁶⁾ aus Aldehydphenylhydrazone mit Acetessigester bzw. Benzoylessigestern dar. — Durch Einwirkung von Semicarbazid bzw. Thiosemicarbazid auf β -Ketonsäureester erhält S. Ch. De⁵⁷⁾ Pyrazolone der Form I. — Diazoessigester verhält sich nach A. Bertho⁵⁸⁾ gegenüber Malonester genau wie Azide. Es entstehen Oxypyrazole der Form II, die Keto-Enol-Tautomerie zeigen. — W. Qvist⁵⁹⁾ beschreibt die Überführung von Phenylhydrazinoisoxazolverbindungen in Isonitrosopyrazolonimide. — Das Hauptmotiv für die Acylwanderung in Indazolen (Wanderung vom 2-N zum 1-N; III \rightarrow IV) sieht K. v. Auwers⁶⁰⁾ in dem Bestreben



⁵¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 3033.

⁵²⁾ Ebenda 1928, 32, 789.

⁵³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 528, 1974, 2072; 59, 601, 611, 1043. LIEBIGS Ann. 458, 175, 186. Journ. prakt. Chem. (2) 110, 153; 117, 311.

⁵⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 607. Vgl. ebenda 55, 2959. Außerdem L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1097.

⁵⁵⁾ LIEBIGS Ann. 462, 104. Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 100, 2411. Vgl. Knorr u. Mitarb., Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 1275. Über spektrochemische Untersuchungen an Azolen vgl. K. v. Auwers u. Mitarb., Ztschr. physikal. Chem. 116, 438; 122, 217.

⁵⁶⁾ Gazz. chim. Ital. 55, 502; 58, 691.

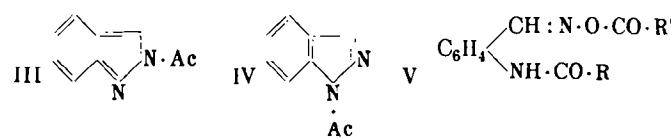
⁵⁷⁾ Quarterly Journ. Indian chem. Soc. 3, 30.

⁵⁸⁾ LIEBIGS Ann. 457, 278.

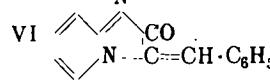
⁵⁹⁾ Acta academiae Aboensis 4, Nr. 3; 5, Nr. 2.

⁶⁰⁾ LIEBIGS Ann. 435, 277; 438, 1; 450, 273 ff.; 451, 282; 453, 211. Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1723; 58, 1360, 1369, 2081; 59, 529, 539, 1284. Vgl. H. J. Backer u. Mitarb., Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 82, 428. Vgl. J. Meisenheimer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1715.

des naphthoiden Systems, in das benzoide (IV) überzugehen. Die 1-Acylderivate des Indazols sind die stabileren. O,N-Diacylderivate des o-Aminobenzaldoxims V gehen, wenn $R' = \text{OCH}_3$ oder $O\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, bei Gegenwart von

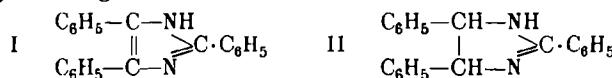


Carbonat in 1-Acylindazole über. — Pyramidazolon-2 setzt sich nach F. Reinhard u. Mitarb.⁶¹⁾ mit aromatischen Aldehyden zu indogenidähnlichen Verbindungen um (z. B. VI). —

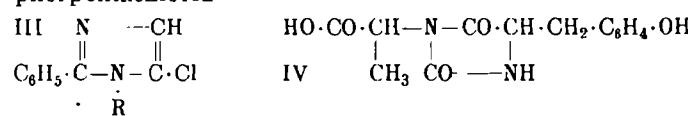


b) Imidazole.

E. Wasser und A. Gratsos⁶²⁾ bestätigen die Unangreifbarkeit des Imidazolringes gegen katalytisch erregten Wasserstoff. Nur Lopinin I und Amarin II lassen sich hydrieren, und zwar nimmt I 10H_2 und II 11H_2 auf. Die N : C-Doppelbindung in I widersteht jedoch der Hydrierung.



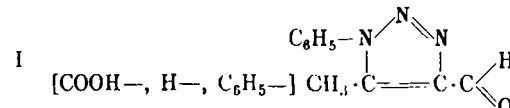
N-substituierte Hippursäureamide liefern nach P. Karrer, Ch. Gränacher u. Mitarb.⁶³⁾ mit Phosphorpentachlorid



Derivate des 5-Chlorimidazols III, mit Phosphorpentoxyd aber Oxazolderivate. Auch Polypeptidketten lassen sich zu Glyoxalonen anhydrisieren. — H. Biltz, K. H. Slotta u. Mitarb.⁶⁴⁾ geben neue Verfahren zur Gewinnung von Hydantoinen an. — D. A. Hahn und E. Gilman⁶⁵⁾ hydrieren Anisalhydantoin zur Anisylverbindung und gelangen durch dessen Anhägung an Propionester und Entmethylierung zum Tyrosyrolalaninhydantoin IV. —

c) Triazole.

Die Annahme, daß die Brünner sche⁶⁶⁾ Triazol-synthese über ein Dimethyltriazolcarbonamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_4$, verläuft, wird nach K. Brünner u. Mitarb.⁶⁷⁾ durch die Darstellung dieser Verbindung aus Dimethyltriazol und Kaliumcyanat gestützt. — C. A. Rojahn u. Mitarbeiter⁶⁸⁾ reduzieren Triazolcarbonsäuren nach Rosenmund zu den entsprechenden Triazolaldehyden (I).



Bei der Synthese von Triazolen aus Arylhydrazen und α -Ketoformhydroxamsäure bilden sich nach C. Gastaaldi u. Mitarb.⁶⁹⁾ je nach der Natur der Radikale bi-

⁶¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2921, 2926.

⁶²⁾ Helv. chim. Acta 11, 944.

⁶³⁾ Ebenda 7, 763; 8, 211, 865, 873; 10, 246.

⁶⁴⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 113, 77, 101, 233, 309, 333; 106, 108.

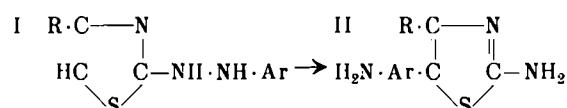
⁶⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 147, 2941, 2953.

⁶⁶⁾ Monatsh. Chem. 37, 473.

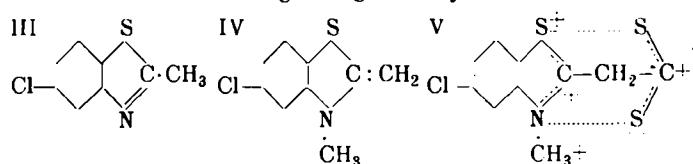
⁶⁷⁾ Ebenda 47, 741, 747, 791; 48, 37. Vgl. H. Lindemann u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. (2) 115, 256, u. A. Bertho u. Mitarb., ebenda (2) 119, 173, 189.

⁶⁸⁾ LIEBIGS Ann. 445, 296; 437, 297. Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 264, 337.

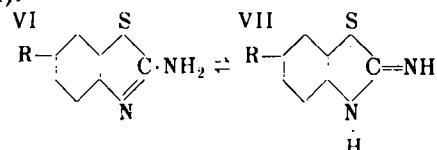
⁶⁹⁾ Gazz. chim. Ital. 56, 550, 557.



Durch Umsetzung von Salzen primärer, aromatischer Amine mit Schwefelchlorür und Reaktion der erhaltenen o-Aminophenylmercaptane mit Acetanhydrid stellt W. König⁸⁹⁾ substituierte μ -Methylbenzthiazole III her. Die zugehörige Methylenbase IV addiert



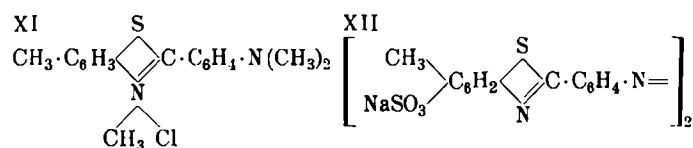
CS_2 zu V. — R. F. Hunter u. Mitarb.⁹⁰⁾ untersuchen die Bromierung substituierter Aminobenzthiazole (VI \rightleftharpoons VII).



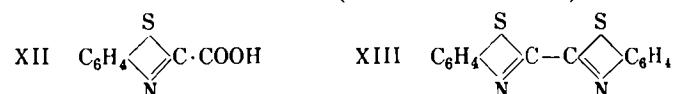
Benz- und Naphthiazole der Formen VIII und IX entstehen aus Thiocarbamiden über die Perbromide.



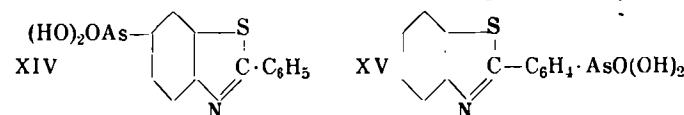
Aus Nitrotoluidinen stellen M. T. Bogert und R. W. Allen⁹¹⁾ Thiazole vom Thioflavintypus X und Chloramingelbtypus XI dar. Durch Einwirkung von



Säurechloriden, Anhydriden und Estern auf o-Aminophenyldisulfid entstehen Acylderivate, die zu Benzthiazolen reduzierbar sind (z. B. XII und XIII). Ferner



werden die Arsinsäuren XIV und XV gewonnen⁹²⁾.



Die von Claas⁹³⁾ aus o-Aminophenylmercaptan und Aldehyden dargestellten Benzthiazoline sind Benzthiazole. — 2-Mercaptobenzthiazole (XVI) gewinnen J. Teppema und L. B. Sebrell⁹⁴⁾ aus o-Nitrochlor-

⁸⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2065. Vgl. Schuloff u. Mitarb., ebenda 61, 2528.

⁹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 1186, 1209; 1928, 3019; 127, 1318, 1488, 2023, 2270; 1926, 258, 1385, 1401, 2951, 2964. Vgl. H. W. Stephen u. F. J. Wilson, Journ. chem. Soc. London 1926, 2531. M. T. Bogert u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. 48, 783. Chem. News 129, 235.

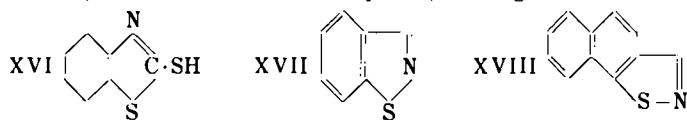
⁹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1315, 1373. Ind. Engin. Chem. 18, 532.

⁹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 3078; 48, 248. Proceed. National Acad. Sciences, Washington 11, 768.

⁹³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 1031; 49, 1141. Über den Geruch der Benzthiazole vgl. M. T. Bogert u. A. Stull, Amer. Perfumer essential Oil Rev. 20, 453. Journ. Amer. chem. Soc. 45, 3045; 46, 1308, 2864.

⁹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1748, 1779.

benzol über o-Aminothiophenol, das mit CS_2 umgesetzt wird. — [Benz-(i)-thiazol-1,2]-carbonsäureamid-3 bildet sich nach R. Stolle u. Mitarb.⁹⁵⁾ aus Thionaphthenchinon, Ammoniak und Perhydrol; analog entsteht aus



α -Benzothionaphthenchinon das [α -Naphth-(i)-thiazol-1,2]-carbonsäureamid-3. Die Amide liefern über die Säuren die i-Thiazole XVII und XVIII.

h) Thiodiazole.

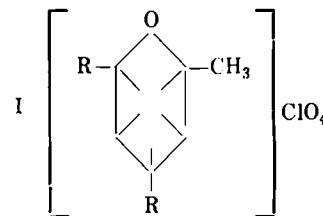
Aus Phenyl-thiocarbohydrazid erhalten P. Ch. Guha u. Mitarb.⁹⁶⁾ mit Ameisensäure 2-Phenylhydrazino-1,3,4-thiodiazol.

B. Sechsringe.

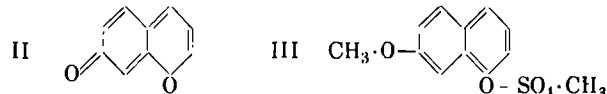
1. Pyrangruppe.

a) Pyryliumverbindungen und Pyran.

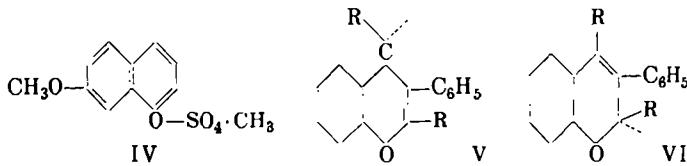
Ein Gemisch von Acetanhydrid und Perchlorsäure wirkt nach O. Diels⁹⁷⁾ auf Toluol unter Bildung des



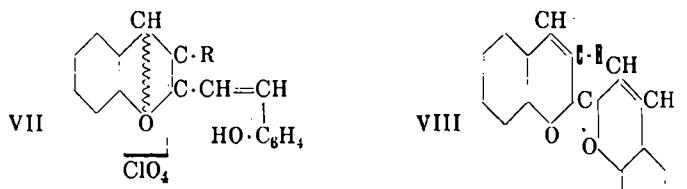
Pyrlyiumperchlorats I und anderer Verbindungen ein. — Die Methylierung von Sauerstoffbasen der Form II mit Dimethylsulfat führt nach F. Kehrmann u. Mitarbeitern⁹⁸⁾ zu Oxoniumsalzen, die sich von III oder IV



ableiten. — A. Löwenbein und B. Rosenbaum⁹⁹⁾ stellen aus Benzopyryliumperchloraten freie Radikale der Formen V oder VI dar. — Radikale derselben



Gruppe erhalten auch K. Ziegler u. Mitarb.¹⁰⁰⁾. Bei der Kondensation von α -Alkylacetessigester mit aromatischen α -Oxaldehyden der Benzol- und Naphthalinreihe entstehen Salze vom Typus VII.



Die Pseudobasen gehen unter Wasserabspaltung in die Spiroverbindungen VIII¹⁰¹⁾ über. — Daß Spiro-

⁹⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2095.

⁹⁶⁾ Journ. Indian chem. Soc. 5, 149.

⁹⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 716.

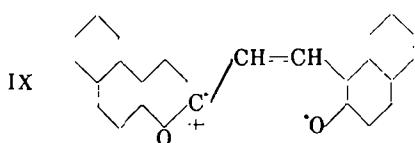
⁹⁸⁾ Helv. chim. Acta 9, 491.

⁹⁹⁾ LIEBICS Ann. 448, 223.

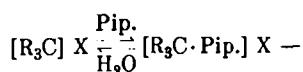
¹⁰⁰⁾ Ebenda 448, 249.

¹⁰¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1377.

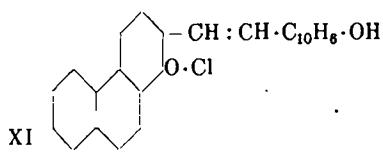
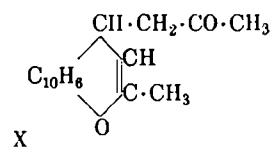
dinaphthopyrane beim Erwärmen blaue Farbe annehmen, erklären W. Dilthey und R. Wizinger¹⁰²⁾ mit ionider Dissoziation gemäß Formel IX. Piperidin



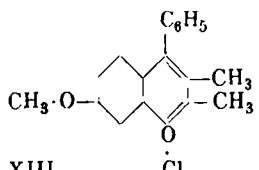
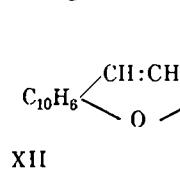
verhindert das Auftreten der Färbung, wofür folgendes Schema gegeben wird:



J. M. Heilbron u. Mitarb.¹⁰³⁾ synthetisieren aus 2-Naphthol-1-aldehyd mit Aceton Styrylmethylketon. Es werden dabei u. a. die Verbindungen X und XI erhalten,

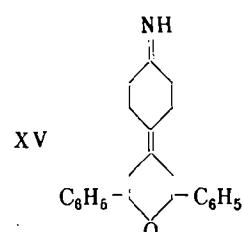
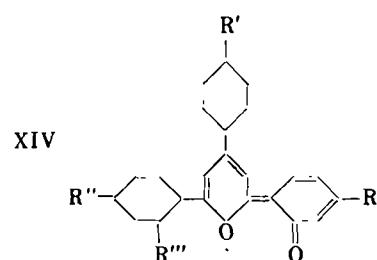


halten, von denen XI leicht in das Spiran XII übergeht. 7-Methoxy-4-phenyl-2,3-dimethylbenzopyrylium-



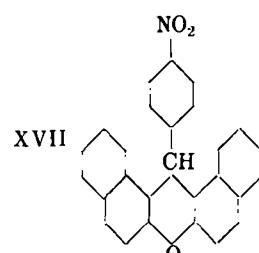
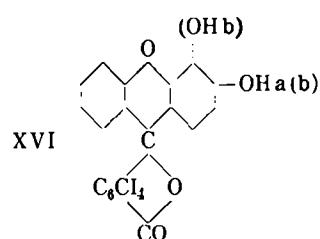
chlorid XIII reagiert leicht mit aromatischen Aldehyden zu 2-Styrylbenzopyryliumsalzen. —

W. Dilthey u. Mitarb.¹⁰⁴⁾ stellen 2-*o*-Violone vom Typus XIV her, sie sind den *p*-Violonen sehr ähnlich. Eine in die Triphenylpyryliumsalze in *m*-Stellung ein-



geförderte Aminogruppe wirkt nicht auxochrom; dagegen vertieft eine *p*-Aminogruppe die Farbe sehr stark. Die vom 4-*p*-Violonimin sich ableitenden Violoniumsalze XV gleichen völlig den einsäurigen Violoniumsalzen (mit OH statt NH₂). —

o-Oxybenzoyltetrachlor-o-benzoësäure kondensiert sich nach W. R. Orndorff u. Mitarb.¹⁰⁵⁾ mit Resorcin



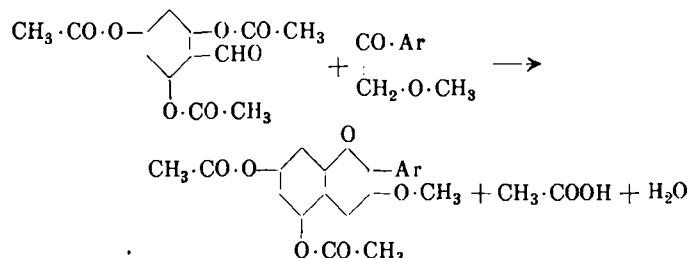
¹⁰²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1848. Journ. prakt. Chem. (2) 114, 179. LIEBIGS Ann. 440, 89.

¹⁰³⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 14; 1926, 676; 1928, 2077; 123, 2521; 127, 685, 690.

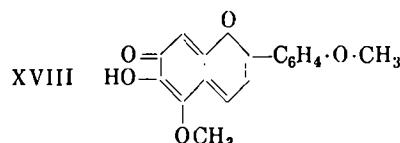
¹⁰⁴⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 108, 332; 111, 153, 340; 114, 153.

¹⁰⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2221.

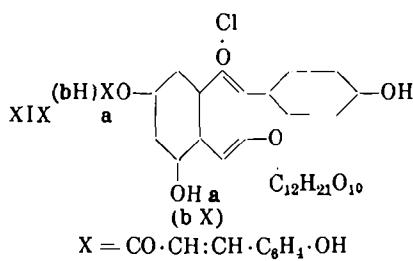
und Pyrogallol zu den Oxytetrafluoranen XVIa und XVIb. — Aus 1 Mol. *p*-Nitrobenzaldehyd und 2 Mol. β -Naphthol entsteht nach O. Dischendorfer u. Mitarb.¹⁰⁶⁾ ms-[*p*-Nitrophenyl]-dinaphthopyran XVII, das auch in der stark gefärbt chinoiden Aciform auftreten kann. Bei Einwirkung von je 1 Mol. der Komponenten aufeinander entstehen Molekülverbindungen. — Durch Kondensation von Polyoxybenzaldehyden mit geeigneten Acetophenonderivaten gelangen R. Robinson u. Mitarb.¹⁰⁷⁾ zu den Anthocyanidinen Chrysanthemin, Apigenidin, Lotoflavinidin, Luteolinidin, Galanginidin, Fisetinidin, Morinidin, Pelargonidin, Cyanidin, Delphinidin, Myrecitin nach dem Schema:



Mit Hilfe des *O*-Tetracetyl- β -glykosides vom ω -4-Dioxyacetophenon und des *O*-Benzoylphloroglucinaldehydes gelingt die Darstellung des 3,5-Glykosidylpelargonidinchlorids, das mit Callistephinchlorid identisch ist¹⁰⁸⁾. — Carajurin, C₁₇H₁₄O₅, ein Farbstoff des von den Indianern zur Hautbemalung benutzten Carajura, hat nach E. Chapman, A. G. Perkin und R. Robinson¹⁰⁹⁾ wahrscheinlich Formel XVIII. — P. Karreir



u. Mitarb.¹¹⁰⁾ bringen Ergänzungen und Berichtigungen zu den von Willstätter u. Mitarb.¹¹¹⁾ für die Anthocyane aufgestellten Formeln. Durch Methylierung und Hydrolyse wird bewiesen, daß der Oxyzimtsäurerest im Monardaein aus Monarda didyma nicht im Zuckerrest sitzt. Es muß Formel XIXa oder XIXb haben. Nach demselben Verfahren beweist K. Kondo¹¹²⁾, daß die beiden *p*-Oxybenzoyle des Delphinins nicht am Zuckerrest haften können. — Der in der roten Rose neben dem Cyanin vorkommende gelbe Farbstoff ist ein



Derivat des Quercetins. Das gleichzeitige Vorkommen von Cyanidin- und Quercetinglykosiden ist pflanzenphysiologisch bemerkenswert, da beide Farbstoffe im Verhältnis von Reduktions- und Oxydationsprodukt stehen.

¹⁰⁶⁾ Monatsh. Chem. 48, 315, 543; 49, 133; 50, 16.

¹⁰⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 125, 199, 2192; 127, 166, 181, 1128, 1182, 1190; 1926, 1902, 1951, 1959, 1968; 1928, 1526–69.

¹⁰⁸⁾ Ebenda 1927, 1710, 1975, 2086, 2196.

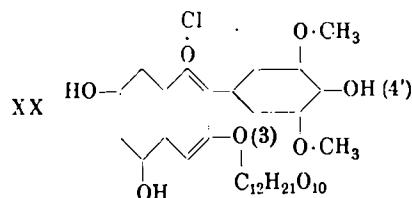
¹⁰⁹⁾ Ebenda 1927, 3015.

¹¹⁰⁾ Helv. chim. Acta 10, 5, 67, 397; 11, 837, 916.

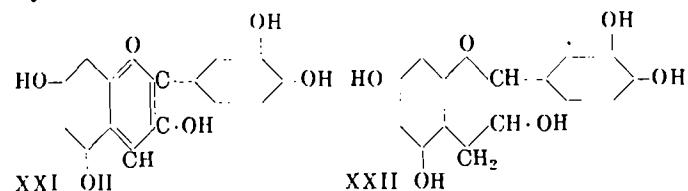
¹¹¹⁾ LIEBIGS Ann. 408 u. 412.

¹¹²⁾ Helv. chim. Acta 11, 919.

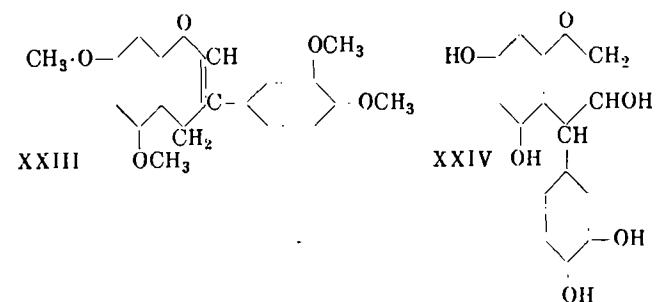
Malvin XX läßt sich mit H_2O_2 zu Malvon oxydieren, aus dem mit Alkali Syringasäure abgespalten wird. Der Zucker wird durch Alkali als Disaccharid abgelöst. In allen Anthocyanaen ist das 4'-ständige OH frei. Es scheint



somit der Pflanze nur bei freiem 4'-OH möglich zu sein, diese Farbstoffe in mehr roter (Oxoniumsalze) oder mehr blauer (chinoide Alkalosalze) Nuance zu verwenden. Daß der Zuckerrest meist am 3-ständigen OH hängt, scheint eine Schutzmaßnahme der Pflanze gegen die alkalische Reaktion des Zellsaftes zu sein, denn die Aglycone verlieren in alkalischer Lösung rascher ihre Farbe als die Glykoside¹¹³⁾. — Durch Hydrierung des Cyanidins XXI erhalten K. Freudenberg u. Mit-



arbeiter¹¹⁴⁾ d,l-Epicatechin, das mit Catechin diastereomer ist. Beide Stoffe entsprechen der Formel XXII. Anhydrocatechintetramethyläther, der aus Catechintetramethyläther unter Wanderung des Aryls entsteht, besitzt Formel XXIII. Für das Acacatechin nimmt M. Nieren-



stein¹¹⁵⁾ Formel XXIV an, für das Cyanidinchlorid das entsprechende, um zwei Wasserstoffatome ärmere Oxoniumsalz. —

b) Pyrone und Cumarine.

Cumarin liefert bei der Tiemann-Reimer-schen Reaktion nach S. Sen u. Mitarb.¹¹⁶⁾ Aldehydocumarin, von dem eine Anzahl Derivate hergestellt werden. — Die aus 2,4-Dioxyacetophenon und Phenylsuccinsäure entstehenden Verbindung ist nach G. Bargellini¹¹⁷⁾ kein Chromon-, sondern ein Cumarinderivat der Formel I. — Die von R. Weiß u. Mitarb.¹¹⁸⁾ aus Athoxymethylenacetessigester und Polyoxyacetophenonen erhaltenen Kondensationsprodukte sind gleichfalls keine Pyron-, sondern Cumarinderivate. — Ausgehend vom Pyrogallol-4-aldehyd, der mit Acetanhydrid

¹¹³⁾ Helv. chim. Acta 10, 729, 758.

¹¹⁴⁾ LIEBIGS Ann. 446, 87; 451, 209, 213. Weitere Abbau- und Aufbauversuche vgl. ebenda 441, 157; 442, 309.

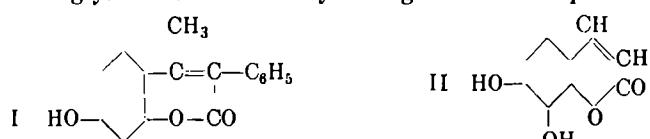
¹¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2100, 2798; 48, 1959. Vgl. Pratt u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 127, 172, u. K. Freudenberg, LIEBIGS Ann. 437, 278. Über ein ψ -Catechin vgl. G. Carrara, Gazz. chim. Ital. 56, 134.

¹¹⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2428.

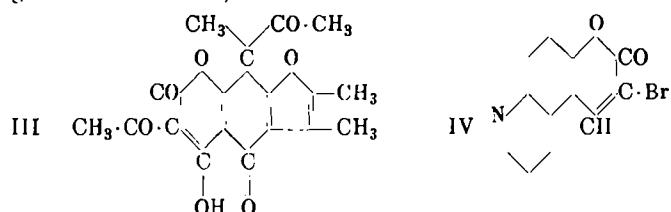
¹¹⁷⁾ Gazz. chim. Ital. 55, 945.

¹¹⁸⁾ Chem. Ztrbl. 1927, I, 1589. Monatsh. Chem. 50, 115.

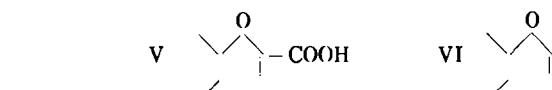
kondensiert wird, gelangt P. Leone¹¹⁹⁾ zum Daphnetin II. Nach Anhängen eines Zuckerrestes mit Acetobromglykose und Entacetylierung entsteht Daphnin. —



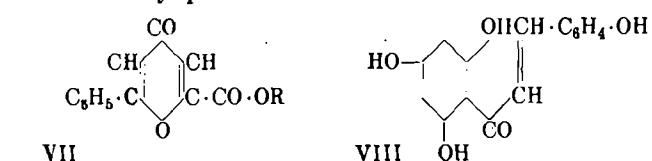
Nach den Ermittlungen von C. Schöpf u. Mitarb.¹²⁰⁾ hat Usninsäure nicht die von Widmann¹²¹⁾ aufgestellte Struktur, sondern die Formel III. — Brom-



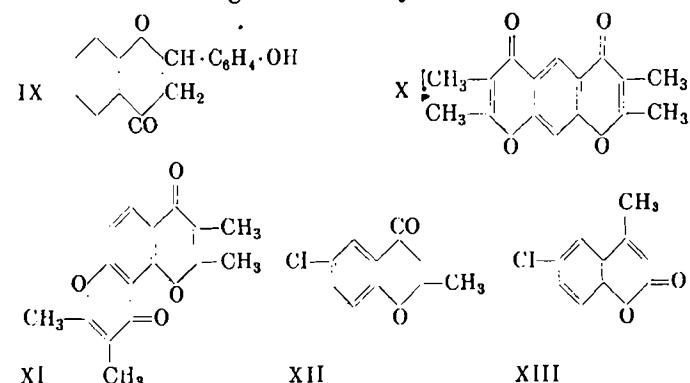
aminocumarine sind nach B. B. De und T. R. Seshadri¹²²⁾ den bekannten Chinolinsynthesen zugänglich. Die entstehenden Chinolinobromopyrone IV gehen als α -Br-cumarine leicht in die Cumarsäuren V über, und



letztere können zu Chinolinfuranen VI decarboxyliert werden. Benzylidenacetonoxalester läßt sich nach W. Borsche u. Mitarb.¹²³⁾ über das Dibromid in 2-Phenyl-4-pyron-6-carbonsäureester VII umwandeln. — Carbmethoxyl-p-cumarsäurechlorid kondensiert sich nach



K. W. Rosenmund u. Mitarb.¹²⁴⁾ mit Phloroglucin zum Chalkon VIII und zum isomeren Flavanon IX, das mit Naringenin übereinstimmt. Naringenin läßt sich unter Aufspaltung der O-Brücke zu Phloretin hydrieren. — o-Acetophenole geben nach G. Wittig u. Mitarb.¹²⁵⁾ bei der Umsetzung mit Acetanhydrid und Natriumacetat



die entsprechenden Derivate des Chromons, des Cumarins und des 3-Acetochromons. Von Propionylresorcin aus gelangt man zu X und XI; vom p-Cl-o-Acetophenol zu XII und XIII. — Dixanthyl addiert nach J. B. Co-

¹¹⁹⁾ Gazz. chim. Ital. 55, 673.

¹²⁰⁾ LIEBIGS Ann. 459, 233.

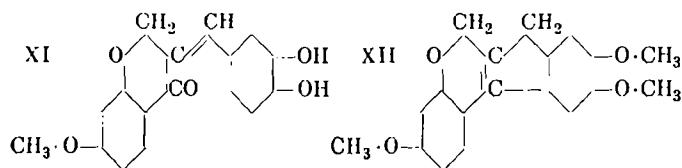
¹²¹⁾ Ebenda 324, 139.

¹²²⁾ Quarterly Journ. Indian chem. Soc. 3, 73, 187.

¹²³⁾ LIEBIGS Ann. 453, 148.

¹²⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2608.

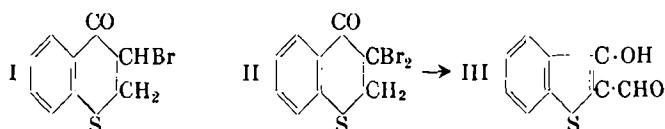
¹²⁵⁾ Ebenda 58, 2627, 2636. LIEBIGS Ann. 446, 155. Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 88. Vgl. W. Baker, Bildung von Chromonen, Journ. chem. Soc. London 127, 2349.



sation von Protokatechualdehyd mit 7-Methoxychromonon zu XI, das nach Methylierung und Reduktion XII ergibt.

d) Thiopyrane.

Zur Konstitutionsbestimmung der aus β -Arylmercaptopropionsäuren durch Ringschluß erhaltenen Thiochromanone spalten F. Krollpfeiffer u. Mitarb.¹³⁹⁾ die 3-Bromthiochromanone I mit Alkali, wobei diese Verbindungen in HCOOH und o-Acetothiophenole zerfallen. 3,3-Dibromthiochromane II werden in 3-Oxythionaphthen-



2-aldehyde III übergeführt. Ferner werden Thiochromane, α -Thiochromene und Thiochromanone spektrochemisch untersucht. — F. Arndt u. Mitarb.¹⁴⁰⁾ berichten über die Bromierung von Thiochromanonen,

¹³⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1819; 58, 1654, 1677.

¹⁴⁰⁾ Ebenda 57, 1910; 58, 1612, 1633, 1644, 1646, 1648.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zusammenkunft der mittel- und ostdeutschen Chemiedozenten am 18. Oktober 1930 in Prag.

Vorsitzender: H. Meyer, Prag.

M. Le Blanc, Leipzig: „Über die Leitfähigkeit von Nickel- und Uranoxiden.“

Die Versuche sind in Gemeinschaft mit H. Sachse ausgeführt worden und haben Beziehungen erkennen lassen, die zwischen der Elektronenleitfähigkeit in festem Zustande und der Anordnung bzw. Bindung der Elektronen bestehen. Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt in den Berichten der Sächsischen Akademie der Wissenschaften.

Aussprache:

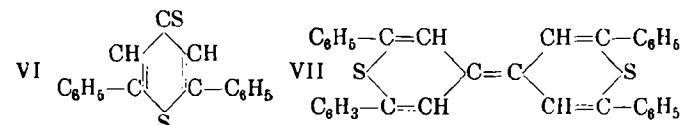
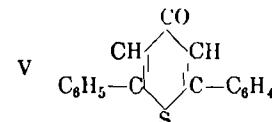
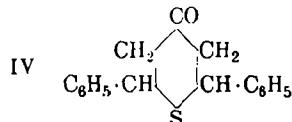
G. F. Hüttig, Prag. — A. Simon, Stuttgart: Auch Sb_2O_4 vermag Sauerstoff bei gleichzeitiger Farbvertiefung aufzunehmen, ohne daß röntgenspektroskopisch eine Gitteränderung feststellbar wäre. — R. Suhmann, Breslau: Man könnte sich die Erhöhung der Leitfähigkeit der Oxyde infolge weiterer Sauerstoffaufnahme so erklären, daß sich der Sauerstoff atomar löst und durch seine Elektronenaffinität die Abtrennung des Leitfähigkeitselektrons bewirkt. —

Vorsitzender: M. Le Blanc, Leipzig.

E. Müller, Dresden: „Über Passivität des Chroms.“

Das Chrom zeigt die Eigentümlichkeit, daß es sich nicht in jeder Säure löst, sondern bei gewöhnlicher Temperatur nur in Salzsäure. Mit steigender Temperatur wird es auch in anderen Säuren löslich — „aktiv“ — und es zeigt sich, daß jede Säure ihre eigne Aktivierungstemperatur besitzt, die um so tiefer liegt, je kleiner der Anionenradius der Säure ist. Im Zusammenhang mit analogen Erscheinungen wird das darauf zurückgeführt, daß die Gitterbausteine an der Oberfläche des Chromkristalls aus oxydierten Chromatomen bestehen, die als durch Gitterkräfte gebundenes Netz das Metall überziehen. Die Maschen dieses Netzes lassen keine Chromatome in eine Säurelösung dringen, so daß diese latent, von ihrer Reaktion mit derselben abgeschnitten sind. Nur an lädierten Stellen tritt Chrom als Ion in Lösung und polarisiert das nicht lädierte Metall mehr und mehr kathodisch, bis durch elektrostatische Kräfte mit den Wasserstoffionen auch das Anion durch die Maschen hindurchgezogen und damit das Netz gelöst, das Metall aktiv wird.

Thiochromonen und Thioflavonen. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf α,α' -Diolefinketone entstehen Pyranone, zum Beispiel IV, und zwar in zwei cis-trans-



isomeren Formen. Sie lassen sich nach Löwenstein zu den Thiopyronen V dehydrieren. Der Ringschwefel in V hebt die Diolefinketoneigenschaften genau so auf wie der Ringsauerstoff in den einfachen Pyronen. Durch Umsetzung von V mit P_2S_5 entsteht das Dithiopyron VI. Dieses verwandelt sich durch einfaches Erhitzen in Tetraphenyldithiopyrulen VII, ähnlich wie das Xanthion in Dixanthylen nach A. Schönberg¹⁴¹⁾ übergeht. Außerdem werden die Halochromieerscheinungen der Thienobenzopyranone und Thiopyranone studiert¹⁴²⁾.

(Fortsetzung folgt.)

¹⁴¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 2133.

¹⁴²⁾ Ebenda 62, 36.

Aussprache:

Helferich, Leipzig. — M. Le Blanc, Leipzig: Das kathodische Verhalten von niedrig konzentrierter Salpetersäure ist dem Verhalten der Chromsäure analog. In dem Element Zink-Zinksulfat-Salpetersäure-Platin verhält sich die Salpetersäure wie jede andere Säure, z. B. Schwefelsäure. Setzt man eine geringe Menge salpetriger Säure hinzu, so schnellt die EK des Elementes um etwa 1 V empor, die Wasserstoffentwicklung hört auf und die Salpetersäure wirkt als Oxydationsmittel. Man sieht hier die Wirkung der salpetrigen Säure als katalytisch an. Eine direkte Mitwirkung der Elektrode nimmt man nicht an. — Ruff, Breslau: Die Sauerstoffbeladung der Chromoberfläche findet eine Parallele in der des aktiven Kohlenstoffs. Im letzteren Fall ist aber die Unordnung der C-Atome maßgebend für die Festigkeit der Bindung. Liegen ähnliche Beobachtungen auch hinsichtlich des Einflusses des Ordnungsgrades der Cr-Atome vor? — Suhmann, Breslau: Die Erklärungen Müllers für die Nicht-Passivierbarkeit einer Metallocberfläche durch eine schützende Wasserstoffhaut kann durch Messung der Elektronenaustrittsarbeit gestützt werden. —

C. Wagner, Jena: „Über Methoden zur quantitativen Beurteilung des Ordnungszustandes intermetallischer Verbindungen.“

Aus Röntgenstrukturuntersuchungen ist bekannt, daß in den sog. intermetallischen Verbindungen vielfach jede der Komponenten ihr besonderes Teilstück hat, so daß die Verteilung der verschiedenen Atome auf die Plätze des Gesamtgitters einem bestimmten Ordnungsgesetz gehorcht. Vielfach kann ein Überschuß der einen oder anderen Komponente über das stöchiometrische Verhältnis hinaus von der Verbindung homogen gelöst werden. Hierbei treten Gitterstörungen auf. Die zusammen mit W. Schottky durchgeführte statistisch-thermodynamische Untersuchung ergibt, daß auch bei genau stöchiometrischer Zusammensetzung noch einzelne „Fehlordnungsstellen“ im Gleichgewicht mit dem Kristallganzem vorhanden sein müssen. Die Zahl der Fehlordnungsstellen relativ zur Gesamtzahl aller Atome bei genau stöchiometrischer Zusammensetzung wird als Fehlordnungsgrad bezeichnet.

Auf Grund der Theorie können Formeln für die chemischen Potentiale, Aktivitäten, Partialdrucke der Komponenten usw. als Funktion der Zusammensetzung angegeben werden. Bei geringen Änderungen der Zusammensetzung (Überschuß der einen Komponente) erfolgt eine erhebliche Änderung der erwähnten thermodynamischen Größen. Die Zahl der Fehl-