

Alfred Dornow und Klaus Fischer

Synthesen stickstoffhaltiger Heterocyclen, XXXV¹⁾

Über einige Reaktionen von Hydroximsäurechloriden *)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

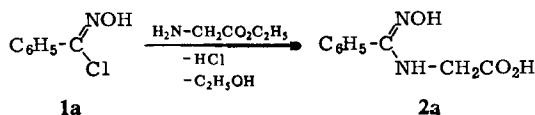
(Eingegangen am 20. Mai 1965)

■

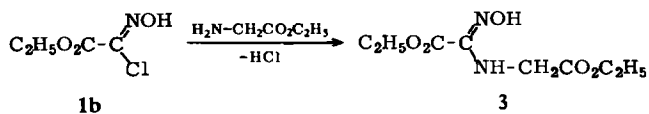
Hydroximsäurechloride liefern mit Glycin-äthylester Amidoxime und mit Anthranilsäure-methylester *N*-Hydroxy-chinazoline. Aus dem Chloroximinoessigester entsteht mit 2-Aminopyridin ein Imidazo[1,2-*a*]pyridin. Hydroximsäurechloride bilden mit Dithiocarbazinsäure-methylester 2-substituierte Amino-5-methylmercapto-1.3.4-thiadiazole, mit Thiocarbohydrazid und Thiosemicarbazid Dithiocarbamoyl-Derivate. Benzhydroximid reagiert mit Schwefelkohlenstoff zu einem 1.3.4-Thiadiazol.

■

Benzhydroximsäurechlorid (**1a**) setzt sich mit Glycin-äthylester bei Raumtemperatur zu *N*-Carboxymethyl-benzamidoxim (**2a**) um, wobei neben der Substitution des Halogens sofort die Verseifung der Estergruppe eintritt.



Dagegen ist aus Chloroximinoessigsäure-äthylester (**1b**) und Glycin-äthylester zunächst das Amidoxim **3** zugänglich, das in siedendem Wasser unter Verseifung einer Estergruppe eine Monocarbonsäure liefert. Die Einwirkung von Glycin auf **1a** und **1b** führt nicht zur Substitution des Halogens.



Anthranilsäure-methylester ergibt mit **1b** das Amidoxim **4**, das bei Einwirkung von Natronlauge und verdünnter Salzsäure unter Verseifung und Decarboxylierung in das *N*-Hydroxy-Derivat **5a** des 4-Oxo-3.4-dihydro-chinazolins übergeht. Aus **1a** und Anthranilsäure-methylester ist sofort das Chinazolin **5b** zu gewinnen.

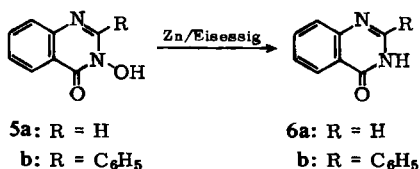
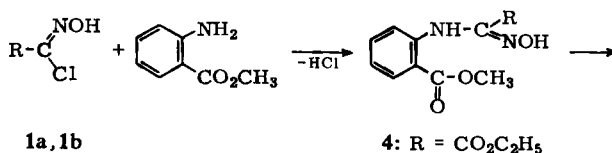
5a und **5b** lassen sich mit Zink in Eisessig/Wasser zu den 4-Oxo-3.4-dihydro-chinazolinen (**6a, b**)^{2,3)} reduzieren.

*) Hydroximsäurechloride werden häufig als Hydroxamsäurechloride bezeichnet.

¹⁾ XXXIV. Mittel.: A. Dornow und K. Fischer, Chem. Ber. **99**, 68 (1966), vorstehend.

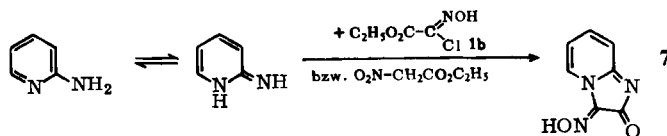
²⁾ V. Niementowski, J. prakt. Chem. **51**, 566 (1895).

³⁾ H. Finger und L. Schupp, J. prakt. Chem. **74**, 154 (1906).



Die IR-Spektren (KBr)⁴⁾ von **5a** und **5b** weisen bei 1678 (**5a**) und 1660/cm (**5b**) je eine starke Bande auf, die auch in den Spektren der 4-Oxo-chinazoline **6a** und **6b** bei 1692 (**6a**) und 1670/cm (**6b**) auftreten. Diese Banden können von der CO-Gruppierung herrühren, die hier amidartig gebunden vorliegt. Der Verlauf der Banden im Bereich von 3200 bis 2500/cm bei **5a** und **5b** deutet auf Wasserstoffbrückenbindungen hin. Auf Grund dieser Befunde ist zu vermuten, daß die Derivate **5a** und **5b** in festem Zustand als *N*-Hydroxy-Verbindungen und nicht als *N*-Oxide vorliegen. Diese Beobachtung stimmt mit der *N*-Hydroxy-Struktur von 2-Hydroxy-pyridin-*N*-oxid⁵⁾ und 2-Hydroxy-chinolin-*N*-oxid⁶⁾ überein.

2-Amino-pyridin reagiert mit Chloroximinoessigester (**1b**) unter Ringschluß zum Imidazo[1.2-*a*]pyridin (**7**), das auch aus Nitroessigsäure-äthylester und 2-Amino-pyridin zu gewinnen ist.



Obwohl das 2-Amino-pyridin als ein Amidin aufgefaßt werden kann, ist die aus Amidinen und Hydroximsäurechloriden beobachtete Bildung von 1.2.4-Oxadiazolen⁷⁾ bei diesem Pyridinabkömmling nicht festzustellen.

Während Hydrazin auf Benzhydroximsäurechlorid (**1a**) unter Bildung des entsprechenden Hydrazoxims (**8**)⁸⁾ einwirkt und dieses mit Schwefelkohlenstoff in 2-Thio-oxo-5-phenyl- Δ^4 -1.3.4-thiadiazolin (**9**) übergeht, entstehen bei Einwirkung des substi-

4) Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-IR-Spektrographen aufgenommen, den die Deutsche Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt hat. Wir danken für die wertvolle Unterstützung.

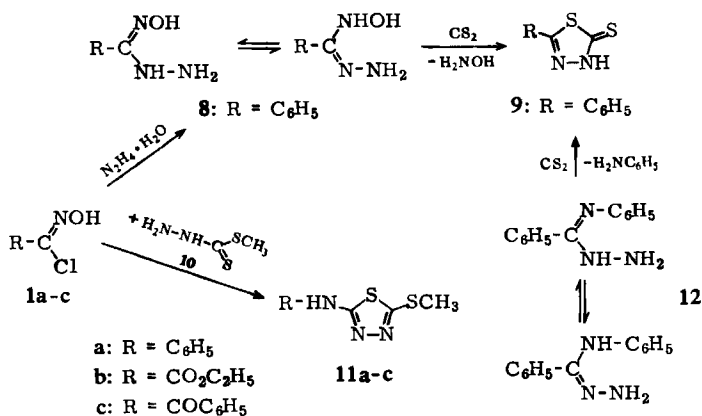
5) E. Shaw, J. Amer. chem. Soc. **71**, 67 (1949).

6) K. G. Cunningham, G. T. Newbold, F. S. Spring und J. Sharp, J. chem. Soc. [London] **1949**, 2091.

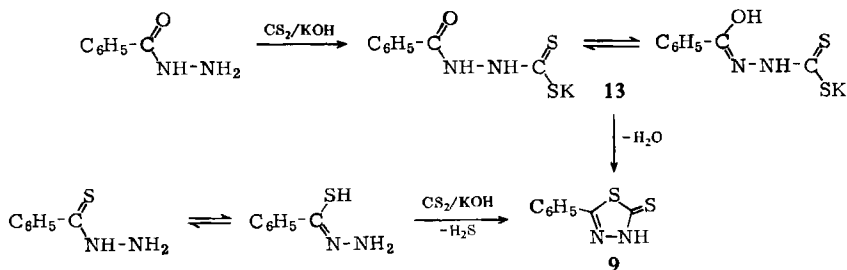
7) C. Musante, Gazz. chim. ital. **68**, 331 (1938).

8) H. Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 4201 (1909).

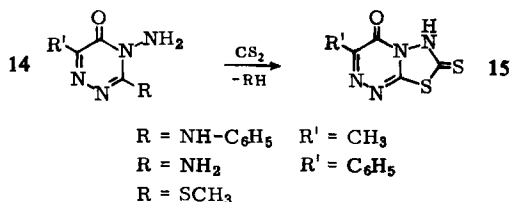
tierten Hydrazinderivates **10**, dem Dithiocarbazinsäure-methylester, auf verschiedene Hydroximsäurechloride (**1a-c**) *N*-substituierte 2-Amino-5-methylmercapto-1.3.4-thiadiazole (**11**). Es handelt sich also um unterschiedliche Reaktionsabläufe.



Die Cyclisierung des Hydrazoxims zu **9** vollzieht sich unter Hydroxylaminabspaltung. Benzanilid-hydrazon (**12**) bildet mit Schwefelkohlenstoff unter Abspaltung von Anilin gleichfalls **9**. Beide Reaktionen sind mit der schon bekannten Darstellung aus **13**⁹⁻¹²⁾ und aus Thiobenzhydrazid vergleichbar.



Auch die Synthese der 1.3.4-Thiadiazolo[2.3-*c*]-*as*-triazine (**15**)¹³⁾ aus 3.4-Diamino-*as*-triazinen (**14**) und Schwefelkohlenstoff in Pyridin kann als analoge Reaktion aufgefaßt werden.



9) M. Busch und M. Stark, J. prakt. Chem. **93**, 49 (1916).

10) E. Hoggarth, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4811.

11) R. W. Young und K. H. Wood, J. Amer. chem. Soc. **77**, 400 (1955).

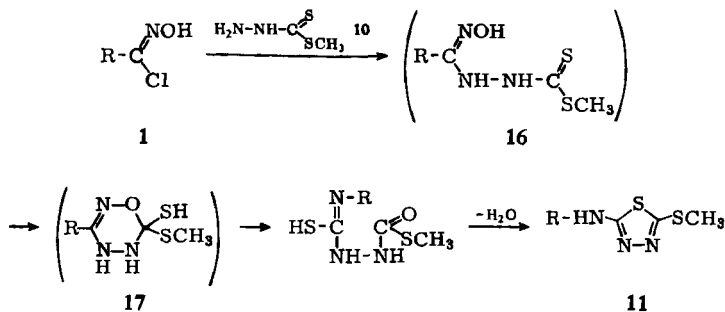
12) M. Baron und C. V. Wilson, J. org. Chemistry **23**, 1021 (1958).

13) A. Dornow und P. Marx, Chem. Ber. **97**, 2640 (1964).

Bei diesen Umsetzungen mit Schwefelkohlenstoff bleibt also die Hydrazongruppierung in **8**, **12**, **13** und **14** erhalten, während der am gleichen C-Atom gebundene einwertige Substituent ($-\text{NHOH}$, $-\text{NHC}_6\text{H}_5$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SCH}_3$) nucleofug austritt.

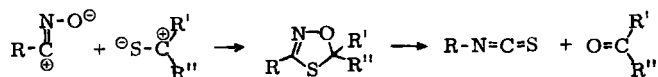
Wenn man annimmt, daß nicht nur aus Hydraziden Dithiocarbaminsäurederivate, sondern auch aus Amidrazonen, Hydroximen und 3,4-Diamino-*as*-triazinen (**14**) entsprechende, jedoch nicht isolierbare Dithiocarbaminsäure-Derivate Zwischenstufen bilden, könnte man den Ringschluß zu den Thiadiazolen **9** und **15** als Folge einer intramolekularen nucleophilen Substitution erklären. Für den Ablauf der Reaktion von **1a–c** mit **10** zu **11** wären verschiedene Möglichkeiten zu diskutieren.

Es sollte zunächst Substitution des Halogens durch die Base **10** erfolgen. Das entstehende Zwischenprodukt **16** könnte sich dann nach Art einer Beckmannschen Umlagerung und unter Abspaltung von Wasser in **11** umwandeln. Das Reaktionsmedium erwies sich aber als nur schwach sauer, so daß eine derartige Umlagerung wenig wahrscheinlich ist.



Aus **16** könnte sich aber auch die Ringverbindung **17** bilden. Eine heterolytische Spaltung der N–O-Bindung im Ring, nachfolgende Umlagerungen und Abspaltung von Wasser würden zu **11** führen¹⁴). Diese Annahme erklärt jedoch nicht alle hier aufgeführten Versuchsergebnisse.

Eine andere Deutung der Bildung von **11** ergibt sich auf Grund der Arbeiten von *Huisgen* und Mitarbb.¹⁵); sie erhalten aus Nitriloxiden und Verbindungen mit einer C=S-Doppelbindung durch 1.3-dipolare Cycloaddition 1,4,2-Oxathiazole, die sich thermisch leicht in ein Isothiocyanat und ein Sauerstoffanalogon der Ausgangsthionverbindung spalten lassen.

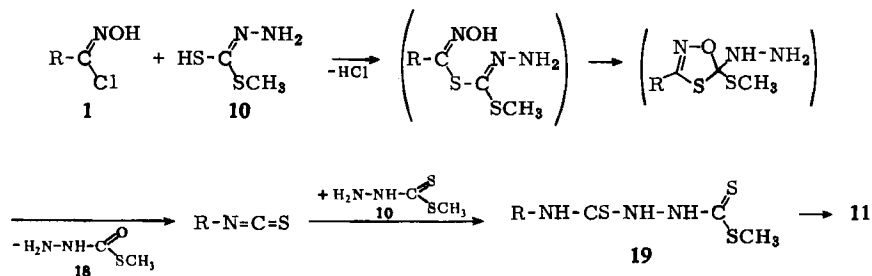


¹⁴) Für den freundlichen Hinweis auf diese Möglichkeit danken wir Herrn Prof. Dr. *W. Theilacker*.

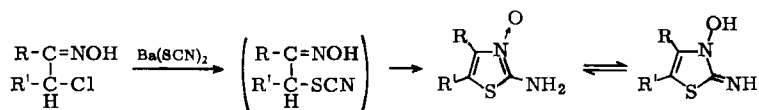
¹⁵) *R. Huisgen, W. Mack* und *E. Anneser*, *Angew. Chem.* **73**, 656 (1961); *R. Huisgen*, ebenda **75**, 604 (1963).

In unserem Falle ist das Auftreten eines Nitriloxides im Reaktionsgemisch unwahrscheinlich, da Nitriloxide aus Hydroximsäurechloriden mit tertiären Basen hergestellt werden, die bei der hier beschriebenen Umsetzung der Hydroximsäurechloride mit **10** nicht zugegen sind.

Ein unbeständiges 1.4.2-Oxathiazol als Zwischenprodukt kann sich aber auch dann direkt aus dem Hydroximsäurechlorid bilden, wenn die Mercaptogruppe von **10** mit **1a–c** zunächst zu einem ringoffenen Produkt reagiert und sich die Oximinogruppe dieser Zwischenverbindung an die CN-Doppelbindung anlagert. Das Oxathiazol zerfällt in Senföl und ein Sauerstoffanalogon (**18**), wie von *Huisgen* und Mitarbb.¹⁵⁾ an anderen Beispielen gezeigt. Aus dem Isothiocyanat entsteht mit überschüssigem Ausgangsmaterial (**10**) das Thiosemicarbazid **19**, das leicht Schwefelwasserstoff abspaltet¹⁶⁾ und in **11** übergeht. Der Ablauf der Reaktion wäre also nach unserer Vorstellung so zu formulieren:



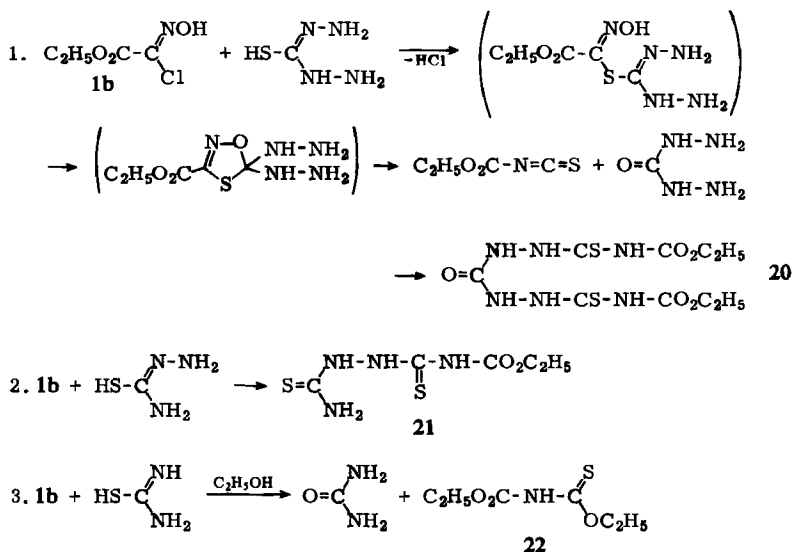
Diese Reaktionsweise ist mit der bei der Synthese von Thiazol-*N*-oxiden aus α -Chlor-oximen und Rhodaniden¹⁷⁾ beobachteten vergleichbar. Hierbei lagert sich die Oximinogruppe an eine CN-Dreifachbindung unter Bildung eines Fünfringes mit *N*-Oxid-Struktur bzw. mit der tautomeren Hydroxylaminstruktur an.



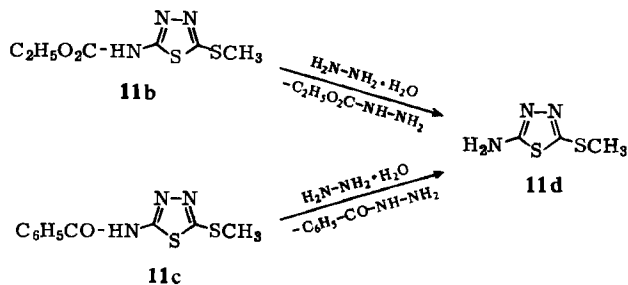
Auch bei Umsetzungen von Thiocarbohydrazid, Thiosemicarbazid und Thioharnstoff mit **1b** bildet sich vermutlich wieder ein 1.4.2-Oxathiazol. Das beim Zerfall entstehende Isothiocyanat kann 1. mit dem bei der Reaktion entstehenden Sauerstoffanalogon (Carbohydrazid aus Thiocarbohydrazid), 2. mit dem Ausgangsmaterial, wenn es im Überschuß angewendet wird (Thiosemicarbazid), oder 3. mit dem Lösungsmittel (Äthanol bei der Umsetzung mit Thioharnstoff) reagieren.

16) *M. Busch*, J. prakt. Chem. **93**, 352 (1916).

17) *A. Dornow, H. H. Marquardt und H. Paucksch*, Chem. Ber. **97**, 2165 (1964).



Die Verbindungen **11b** und **11c** erweisen sich gegenüber konz. Alkali als sehr beständig. Mit Hydrazinhydrat jedoch werden beide Stoffe in das 2-Amino-5-methylmercapto-1.3.4-thiadiazol (**11d**) übergeführt. Bei der Umsetzung von **11c** konnte das gebildete Benzhydrazid nachgewiesen werden.



Über weitere Umsetzungen von Hydroximsäurechloriden mit Verbindungen, die die Thio-carbamoyl-Gruppierung im Ring enthalten, wird demnächst berichtet.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1) *N*-Carboxymethyl-benzamidoxim (**2a**): 10.3 g *Glycin*-äthylester (100 mMol) in 50 ccm absol. Äther wurden unter Eiskühlung in eine Lösung von 7.8 g *Benzhydroximsäurechlorid* (**1a**) (50 mMol) in 50 ccm Äther getropft. Die Mischung blieb 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Der Äther wurde abgedampft, der Rückstand mit wenig kaltem Wasser behandelt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 3.6 g (37%), Zers.-P. 161°, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol. Die wäßr. Lösung von **2a** zeigte den pH-Wert 4.

$C_9H_{10}N_2O_3$ (194.2) Ber. C 55.66 H 5.19 N 14.43 Gef. C 55.66 H 4.95 N 14.41

2) *N*-Äthoxycarbonylmethyl-oxalsäure-äthylester-amidoxim (**3**): Wie vorher aus 5.7 g *Glycin*-äthylester (55 mMol) in 20 ccm absol. Äther und 4.2 g *Chloroximinoessigsäure*-äthylester (**1b**) (27 mMol) in 20 ccm absol. Äther. Der Rückstand lieferte (aus Benzol) 5.0 g (83%) **3**, Schmp. 95–97°, in kaltem Wasser schwer, in Äthanol, heißem Wasser und heißem Benzol leicht löslich.

$C_8H_{14}N_2O_5$ (218.2) Ber. C 44.03 H 6.47 N 12.84 Gef. C 44.18 H 6.71 N 13.01

3) *Monocarbonsäure* aus **3**: 5.0 g **3** (23 mMol) wurden in 10 ccm *Wasser* 20 Min. zum Sieden erhitzt und die ausgeschiedenen Kristalle aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 3.3 g (75%), Zers.-P. 165°, farblos, in Wasser leicht, in Benzol und Äther schwer löslich.

$C_6H_{10}N_2O_5$ (190.2) Ber. C 37.90 H 5.30 N 14.73 Gef. C 37.93 H 5.33 N 14.74

4) *N*-[2-Methoxycarbonyl-phenyl]-oxalsäure-äthylester-amidoxim (**4**): 5.3 g **1b** (35 mMol) wurden mit 10.6 g *Anthranilsäure-methylester* (70 mMol) in 20 ccm Benzol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Aus der ausgeschiedenen Kristallmasse wurde das Anthranilsäure-methylester-hydrochlorid mit kaltem Wasser herausgelöst. Es verblieb ein Rückstand von 0.6 g **4**. Die von der Kristallmasse abgegossene benzol. Lösung dampfte man i. Vak. ein und kristallisierte die Kristalle aus Benzol um. Ausb. 3.9 g (41%) **4**, Schmp. 154–156°, in Wasser und Äther schwer, in Äthanol und heißem Benzol leicht löslich.

$C_{12}H_{14}N_2O_5$ (266.3) Ber. C 54.13 H 5.30 N 10.52 Gef. C 54.35 H 5.12 N 10.66

5) *3-Hydroxy-4-oxo-3,4-dihydro-chinazolin* (**5a**): 2.0 g **4** wurden in 12 ccm 2.5*n* NaOH 5 Min. zum Sieden erhitzt. Es wurde mit 6*n* HCl angesäuert, die Mischung dann zum Sieden erhitzt und 2 Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Die abgeschiedenen Kristalle kristallisierte man aus Methanol oder 3*n* HCl um. Ausb. 1.2 g (98%), Schmp. 239–240° (Lit.¹⁸): 239 bis 240°).

6) *3-Hydroxy-4-oxo-2-phenyl-3,4-dihydro-chinazolin* (**5b**): 7.8 g **1a** (50 mMol) wurden mit 15.1 g *Anthranilsäure-methylester* (100 mMol) in 30 ccm Benzol versetzt. Das Gemisch blieb 10 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Die Kristalle wurden aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 8.9 g (75%) **5b**, Schmp. 178°, in Laugen und siedendem Eisessig löslich, schwer löslich in verd. Säuren, Benzol und Wasser.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$ (238.2) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76 Gef. C 70.31 H 4.14 N 11.99

7) *4-Oxo-3,4-dihydro-chinazolin* (**6a**): 0.10 g **5a** wurden in 3 ccm *Eisessig*/Wasser (2:1) in der Hitze gelöst. Zur siedenden Lösung gab man portionsweise 0.2 g *Zinkstaub*, erhitze noch 5 Min. weiter und dampfte die Lösung bis zur Trockne ein. Ausb. quantit., Schmp. 208°, Misch-Schmp. mit authent. Material²⁾ ohne Depression.

8) *4-Oxo-2-phenyl-3,4-dihydro-chinazolin* (**6b**): 0.5 g **5b** in 20 ccm 50-proz. *Essigsäure* wurden in kleinen Portionen mit 1 g *Zinkstaub* versetzt und 10 Min. zum Sieden erhitzt. Die

¹⁸) K. Adachi, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **77**, 507 (1957), C. A. **51**, 1474 (1957).

Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.2 g (41%), Schmp. 233–235°. Die Substanz stimmt in ihren Eigenschaften mit authent. Material überein³⁾.

9) 2-Oxo-3-oximino-2,3-dihydro-imidazo[1,2-a]pyridin (7)

a) Aus 2-Amino-pyridin und **1b**: 5 g **1b** (33 mMol) in 20 ccm Äther wurden tropfenweise mit 6.2 g 2-Amino-pyridin (66 mMol) in 50 ccm Äther versetzt. Das Gemisch blieb 30 Min. bei Raumtemperatur stehen. Der Äther wurde i. Vak. abgedampft und der hygroskopische Rückstand mit 50 ccm kaltem Wasser versetzt. Nach 12 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemperatur Ausb. 3.3 g (61%), Zers.-P. 235° (Dimethylformamid/Wasser 2:1). Die Eigenschaften stimmen mit einem nach Literaturangaben¹⁹⁾ hergestellten Präparat (Zers.-P. 229°) überein.

b) Aus 2-Amino-pyridin und Nitroessigsäure-äthylester: 1.3 g Nitroessigsäure-äthylester (10 mMol) und 1.9 g 2-Amino-pyridin (20 mMol) wurden 6 Stdn. in 25 ccm Äthanol unter Rückfluß erhitzt, wobei sich gelbe Kristalle abschieden. Ausb. 0.75 g (46%), Zers.-P. 236°.

10) 2-Thioxo-5-phenyl- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin (9)

a) 2.8 g Benzhydrazoxim (**8**) wurden in 5 ccm Methanol suspendiert und mit 1 ccm Schwefelkohlenstoff in 5 ccm Methanol versetzt. Das Hydrazoxim ging in Lösung. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (55%), Schmp. 212°.

b) 0.21 g Benzanilid-hydrazon (**12**) in 2 ccm Methanol wurden mit 0.5 ccm Schwefelkohlenstoff 10 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Ausb. 0.18 g (93%), Schmp. 210°.

11) 2-Äthoxycarbonylamino-5-methylmercapto-1,3,4-thiadiazol (**11b**): 0.75 g **1b** (5 mMol) wurden in 5 ccm Benzol mit einer heißen Lösung von 1.2 g **10** (10 mMol) in 25 ccm Benzol versetzt. Das Gemisch wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Es entwickelte sich Schwefelwasserstoff. Die schwach saure, heiße, benzol. Lösung wurde anschließend vom Rückstand abgegossen, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.9 g (83%) **11b**, Schmp. 163–165°, in Methanol und Äthanol löslich, schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol.

$C_6H_9N_3O_2S_2$ (219.2) Ber. C 32.88 H 4.14 N 19.18 S 29.21

Gef. C 32.92 H 4.12 N 19.31 S 29.24

Analog lassen sich aus Benzhydroximsäurechlorid (**1a**) und Benzoylformhydroximsäurechlorid (**1c**) darstellen:

-1,3,4-thiadiazol	% Ausb.	Schmp.
2-Anilino-5-methylmercapto- (11a)	48	126–127° ¹⁶⁾
2-Benzamino-5-methylmercapto- (11c)	67	205–206° ²⁰⁾

12) 1,5-Bis-äthoxycarbonylthiocarbamoyl-carbohydrazid (**20**): 3.0 g **1b** (20 mMol) und 2.1 g Thiocarbonylhydrazid (20 mMol) wurden in 50 ccm Wasser 5 Min. zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle lieferten aus Dimethylformamid/Wasser 0.8 g (24%) **20**, farblose Nadeln vom Zers.-P. 209°, in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich.

$C_9H_{16}N_6O_5S_2$ (352.3) Ber. C 30.68 H 4.58 Gef. C 30.89 H 4.49

13) 1-Äthoxycarbonylthiocarbamoyl-thiosemicarbazid (**21**): 1.8 g Thiosemicarbazid (20 mMol) und 1.5 g **1b** (10 mMol) wurden in 40 ccm Äthanol 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und die ausgeschiedenen Kristalle aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (85%), Zers.-P. 180–182°.

¹⁹⁾ A. E. Tschitschibabin, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 2092 (1924); F. Reindel, ebenda **57**, 1381 (1924).

²⁰⁾ G. Pala, Farmaco [Pavia] **13**, 650 (1958), C. A. **53**, 18947 (1959).

14) *Äthoxythiocarbonyl-urethan* (**22**): 0.5 g **1b** (3 mMol) und 0.25 g *Thioharnstoff* (3 mMol) wurden in 10 ccm absol. *Äthanol* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Petroläther ausgezogen. Ausb. 0.2 g (34%), Schmp. 43 bis 44° (Petroläther), identisch mit einem authent. Präparat²¹⁾.

15) *2-Amino-5-methylmercapto-1.3.4-thiadiazol* (**11d**)

a) 1.5 g **11b** wurden auf dem siedenden Wasserbad 2 Stdn. mit 2 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* erhitzt, dann **11d** mit 4 ccm Wasser ausgefällt; Ausb. 0.62 g (61%), Schmp. 176° (Wasser).

b) 0.5 g **11c**, 1 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* und 1 ccm Wasser wurden 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad in offener Schale erwärmt. Die ausgeschiedenen Kristalle erwiesen sich als ein Gemisch aus Benzhydrazid und **11d**. Durch Umkristallisieren aus Wasser war **11d** rein zu gewinnen. Ausb. 0.2 g (68%), Schmp. 174°.

Zur Gewinnung des *Benzhydrazids* wurde eine Probe des Rückstandes in siedendem Benzol gelöst, wobei das Hydrazid in Lösung ging und identifiziert werden konnte.

²¹⁾ G. Delitsch, J. prakt. Chem. [2] **10**, 118 (1874).