

folglich ist auch die Metastellung der beiden Amidogruppen unwahrscheinlich. Es verblieb somit als einzige Möglichkeit die Parastellung der beiden Amidogruppen, welche in der That auf das Schärfste durch die Indaminbildung beim Zusatz von Metatoluyldiamin und Eisenchlorid bewiesen wurde. Selbst in der allerverdünntesten Lösung des beschriebenen Reductionsproductes brachten die genannten Reagentien eine prachtvolle Violettfärbung zu Wege.

Die weitere Untersuchung der beschriebenen Nitroamidobenzolsulfosäure sowie ihres Reductionsproductes behalte ich mir vor.

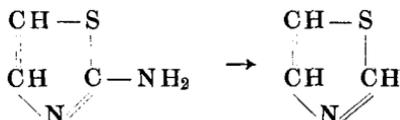
Organisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin. Juli 1888.

#### 475. A. Hantzsch und G. Popp: Ueber das Thiazol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August.)

Homologe des Thiazols, noch nicht aber das Thiazol selbst, sind bisher nach zwei Methoden erhalten worden: erstens durch Condensation von Thioamiden mit Körpern der Form  $\text{CHCl}-\text{CO}$ , beispielsweise mit Chloraceton<sup>1)</sup>; zweitens durch Reduction der Oxythiazole vermittels Zinkstaub<sup>2)</sup>. Diesen Bildungsweisen kann noch eine dritte, bereits vor einiger Zeit von uns aufgefundenen hinzugefügt werden, welche deshalb ein besonderes Interesse besitzt, weil sie unter anderem auch die Gewinnung des ursprünglichen Thiazols gestattet. Dieselbe besteht, ganz analog der bekannten Griess'schen Reaction in der Benzolreihe, in der Umwandlung der Amidothiazole (der Condensationsproducte von Thioharnstoff mit Körpern der Form  $\text{CHCl}-\text{CO}$ ) in Thiazole vermittels der Diazoverbindungen. Durch Kochen der Einwirkungsproducte von salpetriger Säure auf Amidothiazole mit Alkohol wird das Amid durch Wasserstoff ersetzt; man erhält alsdann aus dem Condensationsproduct von Thioharnstoff mit Dichloräther, dem Amidothiazol oder Thiazylamin, das freie Thiazol:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 942.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 941.

Dasselbe unterscheidet sich vom Pyridin hinsichtlich seines Geruches gar nicht, hinsichtlich seines Siedepunktes nur wenig, hinsichtlich seiner Salze dagegen nicht unerheblich.

Genauere Angaben über das Thiazol und andere nach dieser Methode gewonnene Homologe werden demnächst in den »Annalen der Chemie« publicirt werden.

Zürich, im August 1888.

#### 476. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Oxallävulinsäureester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. August.)

Aus meinen Versuchen zur Synthese von Ketonsäureestern<sup>1)</sup> geht hervor, dass sich jene Ester, welche eine CH<sub>2</sub>-Gruppe benachbart zur Carbäthoxylgruppe enthalten, durch Natrium oder Natriumäthylat, besonders leicht mit Oxalsäureester, in Reaction bringen lassen. Nachstehend soll über die Versuche mit Lävulinsäureester berichtet werden, indem ich mir Mittheilungen über die Vereinigung von Oxalester mit Bernsteinsäureester, Acetessigester und Malonsäureester vorbehalte.

##### Oxallävulinsäureester.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung ist conform mit der zweiten von mir angegebenen (a. a. O. S. 315) Bereitungsweise des Oxalessigesters.

Nachdem man sich trockenes Natriumäthylat aus einer gewogenen Menge Natrium bereitet hat, übergiesst man es mit der zehnfachen Menge absolutem Aether, fügt etwas mehr als die für 1 Molekül berechnete Menge Oxalester unter anhaltendem Schütteln hinzu und lässt nach der Lösung des Aethylates ca. 12 Stunden ruhig stehen. Dann wird die berechnete Menge Lävulinsäureester zugegeben. So vermeidet man, dass letzterer noch freies Natriumäthylat vorfindet, auf welches er lebhaft einwirkt, welches aber bei obigem Verfahren vollständig vom Oxalester gebunden wird. Nach mehrtägigem Stehen wird die trübe ätherische Lösung mit Wasser unter Kühlung geschüttelt, die ätherische Schicht, welche noch Oxalester enthält, abgehoben und die alkalische wässrige Lösung angesäuert. Dabei scheidet

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 246, 306 ff.