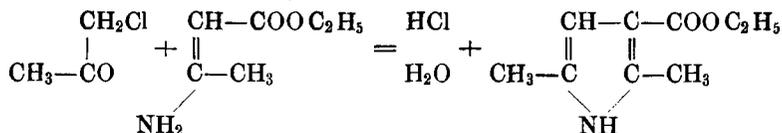


sammentritt, und dass dieser letztere alsdann mit dem Chloraceton das Derivat des 2.5-Dimethylpyrrols erzeugt:



Die Ausführung der zu diesen beiden Mittheilungen gehörenden Versuche habe ich Hrn. Dr. E. Hagenbach zu verdanken.

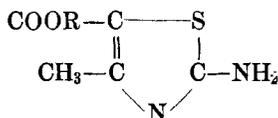
Zürich, im Mai 1890.

## 227. A. Hantzsch: Ueber die »Diazothiazole« und ihre Umsetzungen.

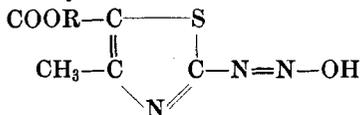
(Eingegangen am 21. Mai.)

Die Amidothiazole lassen sich bekanntlich in Form ihrer Salze in wässriger Lösung durch salpetrige Säure »diazotiren«; d. i. die so erhaltenen Flüssigkeiten geben beim Kochen mit Alkohol nach G. Popp<sup>1)</sup> Thiazole und bei der Condensation mit Phenolen und aromatischen Aminen nach V. Traumann<sup>2)</sup> Azofarbstoffe der Thiazolreihe. Sie verhalten sich also in diesen beiden Punkten ganz analog den Diazobenzolsalzen; allein wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit waren sie bisher noch nicht in fester Form gewonnen und analysirt worden, sind also immer noch hypothetischer Natur geblieben. Ebenso wenig waren die übrigen typischen Reactionen der Diazoverbindungen in der Thiazolreihe untersucht worden.

Hr. Wohmann hat nun gefunden, dass sich unter gewissen Umständen Diazothiazole, zwar nicht in Form von Salzen, wohl aber in Form von Hydraten isoliren lassen. Aus dem methyilirten Amidothiazolcarbonsäureäther



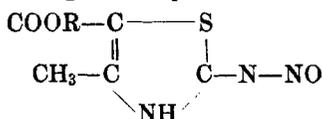
ist das Hydrat des methyilirten Diazothiazolcarbonsäureäthers



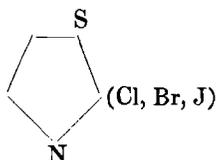
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 250, 273.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 249, 39.

in fester Form zu erhalten, welches vielleicht auch in der tautomeren Form als Nitrosoverbindung des entsprechenden Imidothiazolinderivates



aufgefasst werden könnte. Ferner hat Hr. Wohmann dieses Hydrat durch Halogenwasserstoffsäuren verhältnissmässig glatt und direct in die halogenisirten Ester überführen können und Hr. Schatzmann auf analoge Weise aus dem Amidothiazol Chlor- und Bromthiazol gewonnen. Diese Halogenthiazole der Mesoreihe, d. i. von der allgemeinen Form



sind weiterhin sehr leicht zu den Thiazolen zu reduciren und, wenigstens die Carbonsäureäther, glatt durch Alkali in Oxythiazol-derivate umzuwandeln.

Diese Entstehungsweise der Mesooxythiazole ist deshalb von einiger Wichtigkeit, weil diese letztere nicht, analog den Phenolen, aus den Diazoverbindungen durch Erwärmen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure hervorgehen. Hierbei entstehen grosse Mengen harzartiger Zersetzungsproducte und nur kleine Mengen des nicht hydroxylierten Thiazols, also z. B. aus methylirtem Diazothiazolcarbonsäureäther Methylthiazolcarbonsäureäther.

Abweichend von den meisten übrigen Diazothiazolen verhält sich nach Hrn. Wohmann speciell die letzt erwähnte Verbindung gegen Alkohol; sie erzeugt unter Abspaltung von salpetriger Säure ein eigenthümliches, farbiges Azimidderivat, in welchem statt der Gruppe  $\text{NN}-\text{OH}$  die

Gruppe  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{N} \quad \quad \text{N}- \end{array}$ , zwei Thiazolringe verbindend, eingetreten ist.

Ueber diese hier nur kurz skizzirten Reactionen werden die genannten Herren in den »Annalen der Chemie« ausführlicher berichten; hier sollte nur hervorgehoben werden, in welcher Hinsicht sich die Diazoverbindungen der Thiazolreihe analog, und in welcher sie sich anders verhalten, wie die der Benzolreihe.

Die in Mesostellung befindliche Amidogruppe des Thiazolringes lässt sich also durch Vermittlung des Diazokörpers in der Regel durch Wasserstoff ersetzen: beim Kochen mit Alkohol; in den meisten Fällen durch Chlor, Brom oder Jod: beim directen Erwärmen mit Halogenwasserstoffsäuren von bestimmter Concentration, ohne dass man hier Sand-

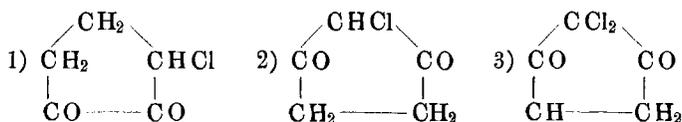
meyer's, bez. Gattermann's neueste interessante Reaction<sup>1)</sup> in Anspruch zu nehmen nöthig hätte; nicht dagegen durch Hydroxyl beim Erwärmen mit Wasser bezw. verdünnter Schwefelsäure. Dafür können die Oxythiazole indirect aus den Amidothiazolen, d. i. aus den Halogenthiazolen durch Alkali erhalten werden, ebenso wie man die Thiazole indirect aus den Amidothiazolen auch durch Reduction der erwähnten Halogenthiazole darstellen kann.

Zürich, im Mai 1890.

## 228. Walter H. Ince: Einwirkung von Aminen auf Diketopentamethylene.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Aus dem Spaltungsproducte des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung, der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure, lassen sich nach Prof. Hantzsch bekanntlich auf verschiedene Weise drei chlorhaltige Diketone des Pentamethylens erhalten<sup>2)</sup>, deren erstes vom 1, 2-Orthodiketon abzuleiten ist, während die beiden anderen Derivate des 1, 3-Diketons sind, welches auch, obgleich nicht so correct, als Paradiketon bezeichnet werden könnte:



Von denselben ist das Orthodiketon (1) durch eine überraschende Reactionsfähigkeit ausgezeichnet; es liefert beim Erwärmen mit Ammoniak  $\beta$ -Chlorpyridin und mit Schwefelwasserstoff  $\alpha$ -Thiophenaldehyd<sup>3)</sup>-Processe, die man nur durch die Annahme einer vorherigen Sprengung des Fünfringes zwischen den beiden direct verbundenen Carbonylen erklären kann. Diese Reactionen mussten dazu anregen, auch die Einwirkung primärer und secundärer Amine auf dieses Diketon zu untersuchen, einmal, um dieselbe mit der des Ammoniaks zu vergleichen, und sodann, um aus der Natur der gebildeten Producte eventuell einen Schluss auf die des Diketons selbst ziehen zu können. Denn dass das letztere als solches zu reagiren vermag, ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1218.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1238.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 2827.