

germaniumfluorides mit denen übereinstimmen, welche Mendelejeff bei Aufstellung seines periodischen Systems den Fluorverbindungen des Eka-siliciums zuschrieb, indem er darauf hinwies, dass gerade diese Verbindungen für das Eka-silicium besonders charakteristisch sein würden. Mendelejeff sagt¹⁾: »Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Eka-silicium eine Reihe mit den entsprechenden Salzen von Silicium, Titan, Zirkon und Zinn isomorphen Fluordoppelsalzen: $K_2 EsF_6$ liefern wird; das Kaliumdoppelsalz wird grössere Löslichkeit als das entsprechende Siliciumsalz besitzen. Das Fluoreka-silicium wird in Ueber-einstimmung mit TiF_4 , ZrF_4 , SnF_4 nicht gasförmig sein.«

Stockholm, im April 1887.

**363. Heinrich Goldschmidt und Walter Schulthess:
Ueber das Thienäthylamin.**

(Eingegangen am 27. Mai.)

Die von dem Einen von uns aufgefundene Bildungsweise der Amine aus Oximen lässt sich, wie gefunden wurde, zur Darstellung von Aminen der Furfuranreihe anwenden. Um zu untersuchen, ob sie auch in der Reihe des Thiophens gute Resultate liefert, haben wir die Reduction des von Arnold Peter dargestellten Acetothienoxins in Angriff genommen. Diese Verbindung musste bei der Reduction in Thiänäthylamin, $C_4H_3S \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, übergehen nach der Gleichung:



Wir stellten uns nach der Vorschrift von Peter Acetothienon aus Thiophen, Acetylchlorid und Chloraluminium dar und verwandelten dieses durch Kochen mit einer Hydroxylaminlösung in das Oxim. Die Reduction nahmen wir zuerst bei circa 30° vor. Sie verlief sehr rasch, die Masse färbte sich dunkel und es entwickelten sich ziemliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Nichtsdestoweniger liess sich unter den Producten der Reaction neben viel braunen Schmieren eine Base nachweisen.

Wir änderten nun das Verfahren in der Weise, dass wir die Reduction in einer Kältemischung bei -5° vornahmen. 11 g Oxim

¹⁾ Liebig's Ann. Suppl. VIII, 201.

wurden mit 20 ccm Alkohol übergossen, und nach und nach 260 g 2.5 procentiges Natriumamalgam und 20 g Eisessig eingetragen, so zwar, dass die Masse immer saure Reaction zeigte und die Temperatur den Nullpunkt nie überstieg. Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff war hierbei nur in ganz geringem Maasse wahrnehmbar. Nach vollendeter Reduction wurde in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung hinterblieb ein Oel, das der Fractionirung unterworfen wurde. Die Hauptmenge ging bei 185—187° (uncorr.) über. Es war eine farblose Flüssigkeit von basischem Geruch, die beim Stehen an der Luft Kohlensäure anzog und zu einer wachsartigen Masse erstarrte. In Wasser ist der Körper löslich, Alkalien scheiden ihn aus der Lösung ab. Der Analyse zufolge lag Thiënäthylamin vor.

0.2077 g gaben 20.2 ccm Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₆ H ₉ SN
N	10.52	11.03 pCt.

Die neue Base zersetzte sich beim Eindampfen mit Salzsäure. Hingegen gelang es durch langsames Eindunsten der essigsauren Lösung, ein in farblosen langen Nadeln krystallisirendes Acetat zu erhalten. Dieses ist in Wasser sehr leicht löslich. Es besitzt die Zusammensetzung: C₆H₉SN, C₂H₄O₂.

0.0862 g gaben 0.1097 Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
S	17.46	17.11 pCt.

Die Benzoylverbindung des Thiënäthylamins wurde durch Eingragen der berechneten Menge Benzoylchlorid in die ätherische Lösung der Base erhalten. Von dem ausgeschiedenen ölichen salzauren Salz wurde abfiltrirt. Nach dem langsamen Verdunsten des Aethers hinterblieben weisse, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 95°. Die Benzoylverbindung zeigt die Indopheninreaction mit rothviolettem Farbenton.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnicums.