

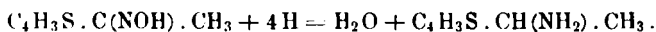
germaniumfluorides mit denen übereinstimmen, welche Mendelejeff bei Aufstellung seines periodischen Systemes den Fluorverbindungen des Ekasiliciums zuschrieb, indem er darauf hinwies, dass gerade diese Verbindungen für das Ekasilicium besonders charakteristisch sein würden. Mendelejeff sagt¹⁾: »Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Ekasilicium eine Reihe mit den entsprechenden Salzen von Silicium, Titan, Zirkon und Zinn isomorphen Fluordoppelsalzen: K_2EsFl_6 liefern wird; das Kaliumdoppelsalz wird grössere Löslichkeit als das entsprechende Siliciumsalz besitzen. Das Fluorekasilicium wird in Uebereinstimmung mit $TiFl_4$, $ZrFl_4$, $SnFl_4$ 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 aufgefundenen 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 Acetothienoxims 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 Schmierem 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 2.5procentiges 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_6H_9SN
N	10.52	11.03 pCt.

Die neue Base zersetzte sich beim Eindampfen mit Salzsäure. Hingegen gelang es durch langsames Eindunsten der essigsauen Lösung, ein in farblosen langen Nadeln krystallisirendes Acetat zu erhalten. Dieses ist in Wasser sehr leicht löslich. Es besitzt die Zusammensetzung: C_6H_9SN , $C_2H_4O_2$.

0.0862 g gaben 0.1097 Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
S	17.46	17.11 pCt.

Die Benzoylverbindung des Thiënäthylamins wurde durch Eintragen der berechneten Menge Benzoylchlorid in die ätherische Lösung der Base erhalten. Von dem ausgeschiedenen öligen salzsauren 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 rothvioletterm Farbenton.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnicums.