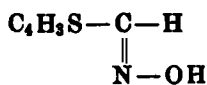


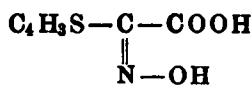
190. Paul Douglas: Ueber einige stickstoffhaltige Thiophen- und Furfuranderivate.

(Eingegangen am 7. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Wie Prof. A. Hantzsch dargethan hat ¹⁾, kann aus dem analogen Verhalten von Thiophen- und Benzolderivaten auf die Configuration gewisser Oxime der Thiophenreihe geschlossen werden. Die Oxime dieser Gruppe sind bisher — mit Ausnahme des Thiénylphenylketoxims — nicht in zwei Stereoisomeren bekannt. Allein die nur in einer Form existirenden Oxime des Thiophenaldehyds und der Thiénylglyoxylsäure verhalten sich physikalisch und chemisch dem Benzsynaldoxim und der Benzsynaldoximcarbonsäure so analog, dass sie sicher ebenfalls den Synaldoximen zugehören und folgenden Configurationsformeln entsprechen:

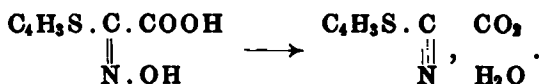


Thiophensyn-
aldoxim.



Thiophensynaldoximcarbonsäure
(Oxim der Thiénylglyoxylsäure).

Diese Auffassung gründet sich — abgesehen von den äusseren Eigenschaften — vor Allem darauf, dass die beiden Oxime schon im freien Zustande, bezw. in Form ihrer Acetate sehr leicht unter Abspaltung der räumlich benachbarten Gruppen (H und OH, bezw. COOH und OH) in Thiophennitril übergehen.



Letztere Reaction gestattet zugleich, das Thiophennitril, welches bisher nur wenig bekannt war, bequemer als aus Thiophensulfosäure und Cyankalium ²⁾ darzustellen.

Thiophennitril, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{CN}$.

Man verwandelt Thiophen in Acetothiënon, dieses in Thiényl-glyoxylsäure, und braucht nur die letztere Säure in rohem Zustande

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 34.

²⁾ V. Meyer und H. Kreis, diese Berichte XVI, 2173.

mit einer concentrirten Lösung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin zu kochen, um mit den Wasserdämpfen übergehendes, bereits reines Thiophennitril zu erhalten. In ätherischer Verdünnung mit Kaliumcarbonat getrocknet, siedet es constant bei 192°.

Das bisher noch nicht analysirte Nitril ergab:

Ber. für C ₄ H ₃ S.CN	Gefunden
S 28.9	29.3 pCt.

Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Aus einer bestimmten Gewichtsmenge Acetothiënon wurde etwa ebenso viel rohe Thiënyl-glyoxylsäure, und aus dieser die Hälfte des Gewichtes, d. i. über 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an fractionirtem Nitril erhalten.

Aus dem Thiophennitril wurde durch Einleiten trocknen Chlorwasserstoffs in die alkoholische Lösung in Krystallen erhalten

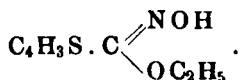
salzsaurer Thiophenimidoäthyläther,



Ber. für C ₇ H ₁₀ NSOCl	Gefunden
Cl 20.2	20.1 pCt.

Der freie Imidoäther wird aus dem Chlorhydrate durch Natron als ein gelbliches Oel von eigenartigem Geruch abgeschieden. Er wurde direct weiter verarbeitet zu

Thiophenoximidoäther oder Aethylthiophenhydroximsäure,



Thiophenimidoäther wurde der alkalisch gemachten Lösung seines Chlorhydrates mit Aether entzogen und mit der anderthalbfachen Menge von Hydroxylaminchlorhydrat in concentrirter wässrig-alkoholischer Lösung schwach erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich wohlausgebildete Krystalle aus, die am besten aus heissem Wasser umkrystallisirt werden und bei 67° schmelzen.

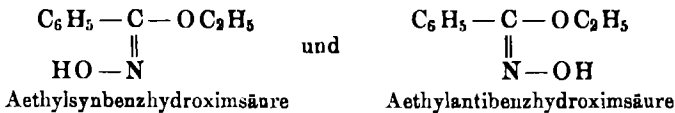
Ber. für C ₇ H ₉ SNO ₂	Gefunden
N 8.2	8.1 pCt.

Bekanntlich existiren nach Lossen zwei verschiedene Aethylbenz-

hydroximsäuren, C₆H₅—C $\begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, welche von A. Werner¹⁾ als

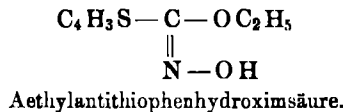
¹⁾ Diese Berichte XXV, 27.

Stereoisomere von den Configurationen



erkannt worden sind. Erstere schmilzt bei 53.5°, letztere bei 67.5—68°.

In der Thiophenreihe wurde hier, wie auch sonst, nur ein Oxim gefunden; wenigstens entstand unter den angegebenen Bedingungen und auch auf andere Weise nur das bei 67° schmelzende Product. Da dieses aber fast denselben Schmelzpunkt besitzt, wie die Aethylantibenzhydroximsäure, so wird auch hier, wie beim Thiophenaldoxim, die Configuration mit Gegenstellung des Thiophen- und Wasserrestes vorliegen; d. i. die einzig bekannte Form ist die der Aethylantibenzhydroximsäure analoge



Beiläufig wurde auch festgestellt, dass aus Thiophennitril durch Hydroxylamin Thiophenamidoxim und aus Thiophenimidoäther durch Ammoniak Thiophenamidin entsteht.

Einige ähnliche Reactionen wurden auch in der Furfuranreihe ausgeführt.

Furfuronitril, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CN}$,

ist zwar bereits von Wallach, bezw. Ciamician und Dennstedt¹⁾ aus Brenzschleimsäure mittelst ihres Amids erhalten worden, entsteht jedoch ebenfalls weit bequemer aus Furfurol, Hydroxylamin und Essiganhydrid, wobei man das Furfuraldoxim ebenfalls nicht weiter zu reinigen braucht.

Furfurol wird mit der entsprechenden Menge einer neutralen Hydroxylaminlösung schwach erwärmt, der krystallinisch erstarrte ätherische Extract mit Essiganhydrid übergossen, unter gelindem Erwärmen gelöst und alsdann sofort mit Sodalösung neutralisirt. Das mit den Wasserdämpfen übergelende Oel ist reines Furfuronitril; es siedet nach dem Trocknen über Potasche, wie angegeben, bei 147°.

Furfurimidoäthyläther entsteht schwieriger als Thiophenimidoäther. Unter den daselbst angegebenen Bedingungen verwandelt sich das Furfuronitril grösstentheils in eine schwarze, kohlige Masse. Behandelt man jedoch das Nitril in stark alkoholischer Verdünnung unter Eiskühlung vorsichtig mit Salzsäuregas, so erhält man zwar auch eine

¹⁾ Diese Berichte XIV, 751 und 1058.

stark geschwärzte Abscheidung, aber aus dieser nach Behandlung mit wässriger Sodalösung und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol, wobei etwas Kohle zurückbleibt, schneeweisse Krystalle, die wahrscheinlich den freien Imidoäther darstellen, aber sehr leicht zersetzlich sind.

Thio-Brenzschleimsäureamid, $C_4H_5O.CS.NH_2$, wird dagegen leicht durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an das Nitril gebildet. Am besten leitet man in eine Lösung gleicher Theile Nitril und Alkohol mit dem doppelten Volum Aether trockenen Schwefelwasserstoff ein; beim schwachen Erwärmen scheiden sich nach Zusatz 25procentigen Ammoniaks gelbliche Krystalle ab, die sich in kaltem Wasser kaum, leicht in heissem, sowie in Alkohol und Aether lösen, und nach dem Umkrystallisiren bei 127° schmelzen.

Ber. für C_5H_5NSO	Gefunden
S 25.2	24.9 pCt.

Auch andere ähnliche Reactionen lassen sich mit Furfuronitril leicht ausführen; so giebt es mit neutralem Hydroxylamin bei etwa 70° ein krystallisirendes Amidoxim.

Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.

191. Spencer Umfreville Pickering: Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.

(Eingegangen am 30. März).

II. Theil. Natriumchlorid und Kupfersulfat.

Im ersten Theil ¹⁾ habe ich gezeigt, dass die beobachteten Gefrierpunkte schwacher Lösungen von Schwefelsäure nicht innerhalb des Versuchsfehlers mit den nach der Dissociationshypothese berechneten Werthen übereinstimmen, und dass eine sorgfältige Prüfung derselben der Ansicht zur Stütze dient, dass sie mehr oder weniger plötzliche Krümmungswechsel an gewissen Punkten anzeigen. Um festzustellen, ob andere Elektrolyte zu ähnlichen Schlussfolgerungen führen, wurden Natriumchlorid und Kupfersulfat zur Untersuchung ausgewählt; das erstere als ein Beispiel, in welchem das Salz sich in hohem Maasse

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1099.