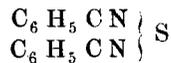


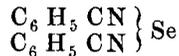
verlangt folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₇	84	45.65	45.70	45.82
H ₇	7	3.80	4.4	4.01
N	14	7.61	—	—
Se	79	42.92	—	—
	184	100.00.		

Leider bedingte der Schluss des Semesters auch den Schluss der Untersuchung, so dass speciellere Angaben über das Selenbenzamid erst späterhin erfolgen können, und ich mich für heute begnügen muss, nur noch kurz eines naheliegenden Versuches zu gedenken. Vor einigen Jahren hat Hr. Prof. Hofmann gezeigt¹⁾, dass dem geschwefelten Benzamid durch Kochen mit Jod die Hälfte des Schwefels entzogen wird, wodurch ein schön krystallisirter Körper



entsteht. Bei analogem Versuch mit dem Selenbenzamid beobachtete ich, wie dort eine Schwefel-, so hier eine Selen-Ausscheidung, wodurch ein in Wasser nicht, dagegen in Alkohol leicht löslicher Körper gebildet wird, dessen Analyse, man kann kaum daran zweifeln, zu der Formel



führen wird.

368. Cäsar Schöllner: Ueber aromatische Sulfine.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXIII.)

Die interessantesten, mit dem Namen Sulfine bezeichneten Verbindungen gehören sämmtlich der Fettreihe an, während solche mit aromatischen Radicalen bis jetzt unbekannt waren.

Um diese Lücke auszufüllen, habe ich einige Versuche angestellt, über deren Ergebnisse ich mir im Folgenden in Kürze zu berichten erlaube.

Ich beabsichtigte zunächst durch Einwirkung von Methyljodid auf Benzylsulfid, das ich nach der Angabe von Märcker²⁾ bereitet hatte, Dibenzylmethylsulfid darzustellen.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte II, 646.

²⁾ Märcker, Ann. Chem. Pharm. CXXXVI, 75.

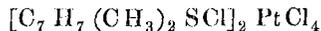
Das Resultat entsprach den gehegten Erwartungen nicht, obwohl ich die beiden Körper sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei 100° auf einander einwirken liess.

Anstatt des in Aussicht genommenen Körpers entstand ein Gemenge von Benzyl dimethylsulfinjodid und Trimethylsulfinjodid, wobei zu bemerken ist, dass der erstere dieser beiden Körper sich in grösseren Mengen bildet, wenn man die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen lässt.

Bringt man 2 Th. Methyljodid und 3 Th. Benzylsulfid in ein Kölbchen und lässt das Gemenge 2 Tage stehen, oder digerirt es während 10 Stunden im zugeschmolzenen Glasrohr bei 100°, so erhält man eine rothbraune, ölige Masse, die am Boden und den Wänden des Gefässes feine Krystalle absetzen lässt.

Zur Reinigung schüttelt man das Product mit Wasser, filtrirt dann durch ein benetztes Filter, auf dem eine ölige Masse zurückbleibt, und führt die in Lösung befindlichen Jodide durch Schütteln mit Chlorsilber in die entsprechenden Chloride über. Zur Trennung der beiden entstandenen Sulfine kann man die Lösung ihrer Chloride mit Platinchlorid fractionirt fällen, und die einzelnen Fractionen durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen.

Es fallen zuerst schöne, lange, orangerothe Nadeln aus, deren Analyse ergab, dass sie die Formel:



besitzen, die also aus Benzyl dimethylsulfinjodid bestehen, wie ein Vergleich der dieser Formel entsprechenden, theoretischen Werthe mit den Versuchszahlen ergibt:

	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₈	216	30.15	29.83	—
H ₂₆	26	3.63	3.84	—
S ₂	64	8.93	—	—
Pt	199.4	27.55	—	27.46
Cl ₆	213	29.74	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	716.4	100.00.		

Die zuletzt ausgefallenen Krystalle des Platinsalzes stellten orangerothe Prismen dar; eine Platinbestimmung führte auf die Formel



wie aus dem Vergleich der gefundenen und für diese Formel berechneten Platinprocente hervorgeht.

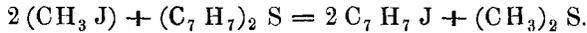
	Theorie.	Versuch.
Pt	34.98	34.53.

Hieraus ergibt sich, dass der zweite hier entstandene Körper mit dem

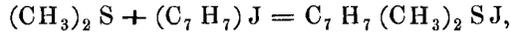
von Cahours¹⁾ bereits beschriebenen Trimethylsulfinplatinchlorid identisch ist.

Die erwähnten Resultate erklären den bei der Einwirkung des Methyljodids auf Benzylsulfid stattfindenden Vorgang folgendermaassen:

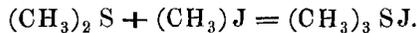
Zunächst setzen sich Jodmethyl und Benzylsulfid in Benzyljodid und Methylsulfid um:



Das gebildete Methylsulfid verbindet sich dann einerseits mit dem Benzyljodid zu Benzyl dimethylsulfinjodid.



andererseits mit einem weiteren Mol. Methyljodid zu Trimethylsulfinjodid



Hieraus wird ersichtlich, dass höchstens die Hälfte des entstandenen Benzyljodids zur Bildung der Sulfinverbindung verbraucht wird, während die andere Hälfte in der vorher erwähnten braunen, öllartigen Masse zurückbleibt, in der es sich durch seinen lauchartigen, widerlichen, zu Thränen reizenden Geruch zu erkennen giebt.

Um es in dieser Masse von dem unzersetzten Benzylsulfid zu trennen, suchte ich es durch Wasserdämpfe überzutreiben, beobachtete aber bei Anstellung des Versuchs, dass auch eine gewisse Menge von Benzylsulfid von den Wasserdämpfen mit übergerissen wurde, was ich durch den Nachweis von Schwefel in dem Inhalt der Vorlage constatiren konnte.

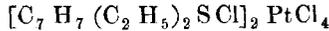
Als ich das in der Vorlage enthaltene Oel einige Stunden mit wässrigem Ammoniak digerirte, bildete sich auf der wässrigen Lösung eine zweite Schicht, die bald zu grossen Blättern krystallinisch erstarrte. Diese wurden aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen bei 91° und bestanden, wie die Analyse ergab, aus Tribenzylamin:

	Theorie.		Versuch.
C ₂₁	252	87.80	87.13
H ₂₁	21	7.32	7.48
N	14	4.88	—
	287	100.00.	

Während Jodmethyl sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit Benzylsulfid verbindet, verläuft die Reaction bei Anwendung von Aethyljodid unter gleichen Umständen viel langsamer, so dass man in diesem Falle die Einwirkung besser durch Digeriren bei 100° im zugeschmolzenen Glasrohr vor sich gehen lässt. Auch hier erhielt ich mit Platinchlorid ein in Nadeln krystallisirendes Product.

Eine Platinbestimmung führte auf die Formel:

¹⁾ Cahours, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 352.



wie ein Vergleich der dieser Formel entsprechenden theoretischen Platinprocente, mit der durch den Versuch gefundenen Zahl ergibt

	Theorie.	Versuch.
Pt	25.56	25.06

und möchte es keinem Zweifel unterliegen, dass wir es hier mit dem Platinsalze des Benzyläthylsulfinchlorids zu thun haben.

Ich gedenke, meine Versuche weiter fortzusetzen und unter andern auch die Einwirkung des Aethylenbromids auf Benzylsulfid in das Bereich meiner Studien zu ziehen.

369. C. Loring Jackson: Ueber einige neue organische Selenverbindungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXIV; vorgetragen in der Sitzung von
Hrn. A. W. Hofmann.)

In der Absicht, Körper darzustellen, welche sich den organischen Schwefelverbindungen zur Seite stellen, aber an Stelle des Schwefels Selen enthalten, wurde nach Wöhler's und Dean's¹⁾ Methode Selenatrium bereitet, indem das Selen durch Salpetersäure oxydirt, sodann die selenige Säure mit Soda neutralisirt und das Salz durch Kohle zu Selenatrium reducirt wurde. Wie Hr. Rathke²⁾ gezeigt hat, entsteht hierbei nicht Natriummonoselenid, sondern -diselenid, was die folgende Untersuchung bestätigt.

Gleiche Gewichtsmengen Natriumdiselenid und Benzylchlorid ($\text{Na}_2 \text{Se}_2 + 2 \text{C}_7 \text{H}_7 \text{Cl}$) wurden zusammen am aufrechten Kühler gekocht. Nach einiger Zeit wurde die Masse in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich gelbe Krystallflocken aus. Nach öfterem Umkrystallisiren wurde die Substanz unter der Luftpumpe getrocknet. Der Körper zersetzt sich leicht oberflächlich durch Einwirkung der Luft, besonders im directen Sonnenlicht, wobei er sich roth färbt. Die Analyse zeigt, dass er aus Dibenzylidisenid bestand.

	Theorie für $(\text{C}_7 \text{H}_7)_2 \text{Se}_2$.	Versuch.
C	49.40	48.13
H	4.01	4.48.

Der Körper besitzt keinen Geruch. Er schmilzt bei 90° ; das Erstarren findet erst lange Zeit nach dem Schmelzen statt. Er löst sich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem, und in Aether. In Wasser ist er unlöslich. Salzsäure wirkt nicht darauf ein.

¹⁾ Wöhler und Dean, Ann. Chem. Pharm. XC, 1.

²⁾ Rathke, Ann. Chem. Pharm. CLII, 308.