



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 ($Na_2 Se_2 + 2 C_7 H_7 Cl$) 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 Dibenzylselenid bestand.

	Theorie für $(C_7 H_7)_2 Se_2$.	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.

Bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure dagegen findet schon in der Kälte eine starke Reaction statt, unter Ausgabe von rothen Dämpfen. Beim Erkalten schieden sich sternförmige Gruppen von Krystallnadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Körper rein erhalten; er erwies sich als benzylselenige Säure $C_7 H_7 SeO, OH$.

	Theorie.	Versuch.
C	41.17	41.61
H	3.92	4.24.

Die Säure ist also der von Hrn. Rathke¹⁾ beschriebenen äthylselenigen Säure analog zusammengesetzt. Sie ist in reinem Zustande weiss und krystallisirt bei langsamer Verdunstung in schönen platten Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 85° . Die Verbindung ist wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, sie reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen. Sie besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch.

Durch Auflösen der Säure in wässrigem Ammoniak und Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks erhält man das sehr lösliche Ammoniaksalz in warzenförmigen Krystallaggregaten.

Aus der Lösung des Ammoniumsalses fällt Silbernitrat ein weisses Silbersalz, $C_7 H_7, SeO, OAg$, welches durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser, in welchem es etwas löslich ist, in haarförmigen Krystallen zu erhalten ist.

	Theorie.	Versuch.
Ag	34.72	34.33.

Das Silber wurde als Chlorid bestimmt, da beim Erhitzen nicht alles Selen vom Silber zu entfernen war. Bei 100° schwärzt sich das Salz.

Durch Neutralisation der wässrigen Säurelösung mit Soda, wurde ein weisses, sehr lösliches Natriumsalz dargestellt. Bariumcarbonat liefert ein weisses, ebenfalls sehr lösliches Bariumsalz. Durch Fällung des Ammoniumsalses mit Bleinitrat erhält man das in kaltem Wasser unlösliche Bleisalz in krystallinischen Flocken.

Phosphorpentachlorid erzeugt ein krystallinisches Säurechlorid, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist.

Um ein den Sulfinen analoges Selenin zu erhalten, wurde nun ferner Dibenzylselenid mit Methyljodid behandelt. Das Gemisch blieb in verschlossener Flasche zwei Tage lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war der Inhalt schwarz geworden. Derselbe wurde mit Wasser behandelt, und die wässrige Lösung sodann möglichst vollständig von einem schwarzen öligen Rückstand abgegossen, welcher

¹⁾ Rathke a. a. O.

einen höchst widerwärtigen Geruch besitzt und die Augen stark an- greift. Die wässrige Lösung gab beim Verdampfen farblose Krystalle. Da durch Zusatz von Silberoxyd alkalische Reaction eintrat, so war die Gegenwart eines Selenins anzunehmen. Die Lösung wurde mit Chlorsilber digerirt, bis sich kein Jodsilber mehr bildete. Die filtrirte Lösung wurde sodann mit Platinchlorid versetzt, welches einen gelben Niederschlag hervorrief. Derselbe löste sich schwer in heissem Wasser woraus er in dunkelrothen Octaedern krystallisirte.

Die Analyse zeigte, dass der gebildete Körper die Platinverbin- dung eines Trimethylselenins ist.

Theorie für $[(\text{CH}_3)_3\text{SeCl}]_2\text{PtCl}_4$.		Versuch.		
		I.	II.	III.
C	10.90	11.42	—	—
H	2.72	2.79	—	—
Pt	29.89	—	29.29	29.27.

Der Grund, dass nicht Benzylselenin, sondern Trimethylselenin er- halten wurde, ist wohl darin zu suchen, dass wahrscheinlich anfänglich ge- bildetes Benzylmethylseleninjodid $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{SeCH}_3\text{J}$ sich mit zwei weiteren Moleculen Jodmethyl unter Bildung von Benzyljodid umge- setzt hat, ähnlich wie dies von Hrn. Schöller¹⁾ für das Benzyl- sulfid nachgewiesen ist. Ein gemischtes Methylbenzylselenin, analog der von Hrn. Schöller erhaltenen Schwefelverbindung wurde nicht beobachtet. Uebrigens liegen hier auch die Verhältnisse insofern anders, als das Jodmethyl in meinen Versuchen auf ein Diselenid einwirkte, während es in dem Schöller'schen Versuch mit einem Monosulfid in Reaction trat.

Mit der weiteren Ermittlung dieses Processes bin ich noch be- schäftigt.

370. Bernhard Proskauer: Ueber Selencyanäthylen und Selencyanmethylen.

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

Durch Einwirkung von Kaliumsulfocyanid auf Aethylenbromid haben Buff²⁾ und gleichzeitig Sonnenschein³⁾ einen Körper von der Formel $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CNS})_2$ erhalten, der sich durch grosse Krystallisa- tionsfähigkeit auszeichnet und als Aethylensulfocyanid zu bezeichnen ist.

Ich habe es unternommen die diesem Körper entsprechende Verbindung der Selenreihe darzustellen und in ihren Eigenschaften zu studiren, und erlaube mir in wenigen Worten Folgendes mitzutheilen.

¹⁾ Vergl. den vorhergehenden Aufsatz.

²⁾ Buff, Ann. Chem. Pharm. CVI, 229.

³⁾ Sonnenschein, J. pr. Chem. LXV, 257.