

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.

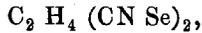
²⁾ Buff, Ann. Chem. Pharm. CVI, 229.

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

Das zu meinen Versuchen dienende Selencyankalium bereitete ich mir nach der von Crookes¹⁾ gegebenen Vorschrift, und schlug im Uebrigen den von Buff (l. c.) vorgezeichneten Weg ein.

Wird in einem mit aufrechtstehenden Kühler verbundenen Kölbchen eine alkoholische Lösung von Kaliumselencyanid mit Aethylbromid digerirt, so scheidet sich Kaliumbromid aus. Die Reaction ist beendet, wenn die Bildung des letzteren Salzes nicht mehr beobachtet wird. Man destillirt dann den Alkohol ab, behandelt zur Entfernung des gebildeten Kaliumbromids und des überschüssigen Kaliumselencyanids mit Wasser, wobei das andere Product der Reaction im unreinen Zustande in gelben, zu Bündeln vereinigten Nadeln zurückbleibt, die, aus reinem Alkohol umkrystallisirt, vollkommen weiss erscheinen.

Die Analyse dieser Krystalle führt zu der Formel:



wie aus folgenden Daten ersichtlich ist:

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C ₄	48	20.16	20.26	20.32	—
H ₄	4	1.68	2.06	2.26	—
N ₂	28	17.78	—	—	—
Se ₂	158	66.38	—	—	65.8
	238	100.00.			

Die Selenbestimmung führte ich durch vorsichtiges Schmelzen der Substanz mit einem Gemenge von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat und Fällen der entstandenen Selensäure mit Bleinitrat aus.

Das Aethylselencyanid zeichnet sich, im Gegensatz zu den meisten andern organischen Selenverbindungen, durch seine grosse Stabilität aus. Es bildet schöne weisse Nadeln, die in kaltem Wasser und Aether unlöslich, in heissem Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich sind, sich aber aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen.

Sie schmelzen bei 128°, indem sie sich zu einer braunen, unangenehm riechenden Flüssigkeit zersetzen.

Das Aethylselencyanid ist löslich in concentrirter und verdünnter Salpetersäure und fällt beim Erkalten der Lösung unverändert wieder aus. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure wird es oxydirt, indem eine Selenosäure entsteht, deren Analyse sie als das der Selenreihe angehörige Analogon der von Buckton und Hofmann²⁾ entdeckten Disulfätholsäure erwies, der also die Zusammensetzung:



¹⁾ Crookes, Ann. Chem. Pharm. LXXVIII, 158.

²⁾ Buckton und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. C, 148.

Das Bariumsalz $C_2 H_4 Ba (Se O_3)_2$ erfordert 32.6 pCt. Barium, während 32.04 pCt. gefunden wurden.

Die Diselenätholsäure ist sehr zerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich und weniger stabil wie das Aethylselenocyanid, indem sich leicht Selen abscheidet. Sie treibt Kohlensäure aus deren Salzen aus.

Das Blei- und Silbersalz sind in Wasser unlöslich, das Bariumsalz löst sich in heissem Wasser.

Aehnlich wie Aethylenbromid wirkt auch Methylenjodid auf Kaliumselenocyanid unter Bildung von Methylselenocyanid ein.

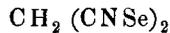
Nach längerem Digeriren von Methylenjodid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumselenocyanid färbt sich der Inhalt des Kölbchens, in dem die Operation vorgenommen wird, braun. Ist eine Veränderung der Farbe nicht mehr bemerkbar so ist die Umsetzung vollendet. Das Methylselenocyanid wird durch Umkrystallisiren von den äusserst unangenehm riechenden Nebenproducten getrennt. Es krystallisirt aus Alkohol im Vacuum in millimeterlangen Rhomboëdern, die sich unter Abscheidung von Selen erst gelb, dann roth färben.

Es ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in kaltem und heissem Alkohol, aus dem es durch Wasser gefällt wird.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 132° .

Bei der Schwierigkeit, das Methylselenocyanid zu reinigen, sind die Versuchszahlen nicht so scharf mit der Theorie übereinstimmend wie es wünschenswerth wäre.

Doch lassen sie keinen Zweifel, dass dem in Rede stehenden Körper die Formel:



zukommt.

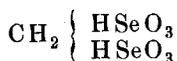
Diese Formel verlangt 16.07 pCt. Kohlenstoff und 0.89 pCt. Wasserstoff, während ich 16.4 pCt. Kohlenstoff und 1.55 pCt. Wasserstoff gefunden habe. Uebrigens ist ja auch die entsprechende Schwefelverbindung erst jüngst noch von Fräulein Lermontoff¹⁾ im hiesigen Laboratorium dargestellt worden.

Gerade wie der entsprechende Aethylkörper löst sich das Methylselenocyanid in warmer Salpetersäure, aus der es beim Erkalten wieder ausfällt.

Beim längeren Digeriren beider Substanzen bildet sich eine Säure, die ein schwer lösliches Bariumsalz, ein unlösliches Blei- und Silbersalz liefert.

Die Analyse dieser Säure habe ich bis jetzt nicht ausführen können, bezweifle aber nicht, dass ihr die Formel:

¹⁾ Lermontoff, diese Berichte VII, 1282.

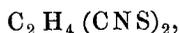


zukömmt, was ich durch spätere Versuche nachzuweisen gedenke.

371. Julie Lermontoff: Ueber das Sulfoeyanmethylen.

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

Aus fast gleichzeitig veröffentlichten Versuchen von Buff¹⁾ und Sonnenschein²⁾ ist es bekannt, dass sich Aethylenbromid und Sulfoeyankalium zu einem schön krystallisirten Körper, dem Sulfoeyanäthylen:



umsetzen. Ein entsprechender Versuch in der Methylenreihe war bis jetzt nicht ausgeführt worden.

Um das Sulfoeyanmethylen darzustellen, wurden 2 Mol. Sulfoeyankalium mit 1 Mol. Methylenjodid in alkoholischer Lösung zusammengebracht und 2—3 Stunden lang im Wasserbade mit aufrechtstehendem Kühler digerirt. Die Digestion darf nicht zu lange fortgesetzt werden, auch ist es rathsam, einen grossen Ueberschuss von Alkohol zu vermeiden, weil sich sonst unter Entwicklung eines starken Geruches nach Blausäure eine braune, harzige Substanz bildet, welche das Product der Reaction in unerfreulicher Weise verunreinigt. Nach 2 bis 3stündigem Erhitzen erfolgt eine starke Absonderung von Jodkalium; lässt man nunmehr den Inhalt des Kolbens erkalten, so scheiden sich aus der alkoholischen Lösung nach einiger Zeit prachtvolle, prismatische Krystalle aus, welche das zuerst niedergefallene Jodkalium als dicke Schicht bedecken.

Diese Krystalle werden von der Flüssigkeit abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei geringe Mengen einer braunen, harzartigen Substanz als unlöslicher Rückstand zurückbleiben. Durch Verdampfen des Alkohols liefert die Mutterlauge noch eine weitere reichliche Ausbeute von denselben Krystallen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper schneeweiss und erscheint, je nach Concentration der Lösung, in laugen Prismen, feinen Nadeln oder rhombischen Blättchen.

Die Analyse dieses prachtvollen Körpers liess keinen Zweifel darüber, dass hier das Methylensulfoeyanat:



vorlag.

Der eben gegebenen Formel entsprechen folgende Werthe:

¹⁾ Buff, Ann. Chem. Pharm. C, 229.

²⁾ Sonnenschein, J. pr. Chemie LXV, 257.