

Wasser in geruchlosen Monalkylharnstoff und Kohlensäure zerfällt oder es wird das primäre Amin geradezu zurückgebildet. So kommt es, dass man aus einer Mischung von Monaminen, in welcher nur geringe Mengen des primärenamins vorhanden sind, des Oefteren kein Senföl erhält.

Verringert man aber in einem zweiten Versuche die Quantität des zugesetzten Quecksilberchlorids, so erscheint alsbald der Geruch des Senföls und bei der Destillation gehen Tropfen der Verbindung über. Man thut daher bei derartigen Versuchen wohl das alkylsulfocarbaminsaure Salz zunächst mit der geringsten Menge Sublimatlösung zu erhitzen. In zweifelhaften Fällen wird man ausserdem immer noch auf die Isonitrilreaction zurückgreifen, bei welcher ähnliche Schwierigkeiten nicht auftreten.

### 34. C. Loring Jackson: Ueber Methyl- und Benzylmonoselenid.

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

I. Methylmonoselenid  $(\text{CH}^3)^2\text{Se}$ . Die von Wöhler und Dean<sup>1)</sup> unter diesem Namen beschriebene Substanz ist nicht Monoselenid sondern Methylselenid, wie dies nach Hrn. Rathkes<sup>2)</sup> Versuchen in der Aethylreihe nicht bezweifelt werden konnte. Das Monoselenid ist bis jetzt nicht dargestellt worden. Dies kann leicht nach der Methode gewonnen werden, welche Rathke zur Bereitung des Aethylmonoselenids angewendet hat, nämlich durch Destillation von Phosphorpentaselenid mit starker Natronlauge und methylschwefelsaurem Kalium. Es destillirt alsdann nebst Wasser eine gelbe Flüssigkeit über. Nachdem das Destillat vom Wasser getrennt ist, wird zugleich entstandenes Diselenid durch fractionirte Destillation abgetrennt.

Das Methylmonoselenid  $(\text{CH}^3)^2\text{Se}$ , ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von äusserst unangenehmem Geruch. Es siedet bei  $58.2^\circ$  und brennt mit blauer Selen-Flamme. Es sinkt in Wasser unter und wird bei längerer Berührung davon zersetzt, indem sich Selen abscheidet. Rascher geht diese Zersetzung beim Erwärmen vor sich. Es löst sich in Alkohol und Aether, wird weder durch Salzsäure, noch durch Natriumhydrat angegriffen, löst sich aber in starker Salpetersäure.

Methylselenid-Platinchlorid  $[(\text{CH}^3)^2\text{Se}]^2\text{PtCl}^4$ . Methylselenid giebt mit wässrigem Platinchlorid einen blassrothen Nieder-

<sup>1)</sup> Wöhler und Dean, Ann. Chem. Pharm. 97, S. 1.

<sup>2)</sup> Rathke, Ann. Chem. Pharm. 152, S. 208.

schlag, der beim Kochen mit Wasser citronengelb wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird der Körper rein erhalten.

Er bildet Blättchen, die aus federartig gruppirten Nadeln bestehen. Bei ziemlich niedriger Temperatur wird er schwarz und giebt Methylselenid ab; jedoch ist sehr starkes Glühen nothwendig, bis er reines Platin hinterlässt. Er ist sehr wenig löslich in Wasser, etwas mehr in heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

Methylselenidnitrat  $(\text{CH}^3)^2\text{Se}(\text{NO}^3)\text{OH}$ . (?) Methylselenid löst sich unter Entwicklung rother Dämpfe in starker Salpetersäure. Beim Verdampfen der Lösung bilden sich farblose oft zolllange Prismen, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol rein erhalten werden können. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $90.5^\circ$ ; sie verflüchtigen sich unter  $100^\circ$ . In Wasser und heissem Alkohol sind sie sehr leicht löslich, in Aether unlöslich.

Methylselenid-Chlorid  $(\text{CH}^3)^2\text{SeCl}^2$ . Eine concentrirte wässrige Lösung des vorhergehenden Körpers giebt mit Salzsäure einen Niederschlag von farblosen Schuppen, die im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind. Der Körper bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol breite weisse, perlmutterartig glänzende Schuppen von unangenehmem Geruch. Schmelzp.  $59.5^\circ$ . Er scheint sich bei ungefähr  $70^\circ$  zu zersetzen; er ist wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, besonders in heissem, weniger in Aether.

Methylselenid - Bromid  $(\text{CH}^3)^2\text{SeBr}^2$  wurde wie das Chlorid bereitet. Der durch Bromwasserstoff entstehende Niederschlag ist gelb. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er breite schwefelgelbe Schuppen mit Perlmutterglanz und von widerlichem Geruch. Er schmilzt unter Zersetzung bei  $82^\circ$ , ist unlöslich in Aether, nur wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Beim Erhitzen mit Alkohol löst sich ein Theil; der Rest schmilzt, wobei er dunkelbraun wird. Beim Erkalten tritt plötzliche Krystallisation ein, es entwickelt sich ein starker Geruch nach  $(\text{CH}^3)^2\text{Se}$  und die Mutterlauge färbt sich braun. Die Substanz scheint sich daher in  $(\text{CH}^3)^2\text{Se}$  und  $\text{Br}^2$  zu zerlegen und beim Abkühlen wieder regenerirt zu werden. In der That verbinden sich Methylselenid und Brom direct zu  $(\text{CH}^3)^2\text{SeBr}^2$ .

Methylselenid-Jodid  $(\text{CH}^3)^2\text{SeJ}^2$ . Jodkalium ruft in der Lösung des Nitrats einen ziegelrothen Niederschlag hervor. Die Verbindung ist sehr wenig stabil, selbst in Vacuo wird allmählich Jod frei. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; die Lösungen zersetzen sich indess beim Eindampfen. Krystalle konnten nicht erhalten werden.

Ein Versuch, das Oxyd  $(\text{CH}^3)^2\text{SeO}$  durch Behandeln des Chlorids mit Silberoxyd zu erhalten, hatte keinen Erfolg. Das Cyanid  $(\text{CH}^3)^2\text{SeCy}^2$  scheint sehr unbeständig zu sein. Beim Zersetzen des

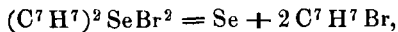
Chloride mit Silbersulfat wurden weisse Nadeln erhalten, welche vermuthlich  $(\text{CH}^3)^2\text{SeSO}^4$  sind.

Körper, welchen die obigen Verbindungen sich zur Seite stellen, sind aus  $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Se}$  von Joy<sup>1)</sup>, aus  $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Te}$  von Mallet<sup>2)</sup> und von Wöhler<sup>3)</sup> dargestellt worden.

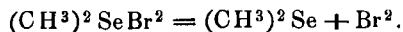
II. Benzylmonoselenid  $(\text{C}^7\text{H}^7)^2\text{Se}$ . Eine alkoholische Lösung von Natriumhydrat wird mit  $\text{P}^2\text{Se}^5$  versetzt und nach der Bildung des  $\text{Na}^2\text{Se}$  mit Benzylchlorid behandelt. Beim Verdampfen des Alkohols bilden sich anfangs lange weisse Nadeln von Benzylmonoselenid, alsdann gelbe Schuppen von Benzylidisenid<sup>4)</sup>. Das Monoselenid kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt werden. Es kann, ausser in Nadeln, auch in breiten gut ausgebildeten Prismen erhalten werden, besonders dann, wenn bei seiner Bereitung ein Ueberschuss von Benzylchlorid gebraucht worden ist. Es hat nur schwachen Geruch. Schmelzp.  $45.5^\circ$ . Es ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, brennt mit russender Flamme, welche die blaue Selenfärbung zeigt.

Benzylselenid-Platinchlorid  $[(\text{C}^7\text{H}^7)^2\text{Se}]^2\text{PtCl}^4$ , wird aus der alkoholischen Lösung des Selenids mittelst Platinchlorid als gelbes Pulver gefällt. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, woraus keine Krystalle zu erhalten sind.

Wenn Benzylselenid mit Salpetersäure gelinde erwärmt wird, so entsteht eine weisse Masse, die, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne rhombische Krystalle vom Schmelzp.  $88^\circ$  liefert. Sie sind fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. Die alkoholische Lösung dieses Nitrats liefert mit Salzsäure einen weissen Niederschlag, der, aus Alkohol krystallisirt, gelbe Nadeln bildet. Schon unter dem Siedepunkt des Alkohols wird er zersetzt, unter Abgabe von Selen und Dämpfen, welche den Geruch des Benzylchlorids besitzen. Beim Behandeln des Nitrats mit Bromwasserstoff scheidet sich sofort Selen ab, und Dämpfe, welche die Augen stark reizen, entwickeln sich. Bromnatrium ruft dieselben Erscheinungen, nur langsamer, hervor. Jodkalium bewirkt in der Lösung des Nitrats einen gelben Niederschlag, welcher bald braun wird. Das Chlorid und Bromid des Benzylselenids scheinen sich also in folgender Weise zu zersetzen:



während die Zersetzung des Methylselenid-Bromids sich folgendermaassen zu vollziehen scheint:



1) Joy, Ann. Chem. Pharm. 86, S. 36.

2) Mallet, Ann. Chem. Pharm. 79, S. 228.

3) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 84, S. 69.

4) Vgl. diese Berichte VII, S. 1277.

Der Eintritt der Phenylgruppen in das Molecul des Methylselenids bedingt also eine bemerkenswerthe Verschiedenheit der Zersetzungsproducte.

### 35. C. Bender: Das Gas der Aepfel.

(Eingegangen am 22. Januar.)

Presst man Aepfelmark, so beobachtet man leicht ein Auftreten von Gasbläschen, welche aufsammelbar sind, wenn man die Pressung unter Quecksilber vornimmt. Es hat jedoch Schwierigkeiten sich auf diesem Wege eine grössere Quantität des Gases zu verschaffen und ich bediente mich daher behufs Ausführung einer Gasanalyse folgender Darstellungsmethode des Gases.

In einem geräumigen Glaskolben wurde destillirtes Wasser zum Sieden erhitzt. Nach längerem Sieden wurde dasselbe, vor Luftzutritt geschützt, erkalten gelassen. Die in passende Stücke geschnittenen Aepfel wurden in das noch lauwarme Wasser eingetragen. Eine Gasleitungsröhre, ebenfalls mit destillirtem, luftfreiem Wasser gefüllt, führte unter Quecksilber. Das Aufsammeln geschah in einem Quecksilbergasometer. Das Gas wird bei der Temperatur von  $60^{\circ}$  schon leicht entbunden, es findet sich aber demselben immer noch etwas Luft beigemischt, welche, da sie allen festen Körpern anhaftet, nicht ganz vermieden werden kann. Eine lebhaft Gasentwicklung erfolgt bei dem Kochpunkte des Wassers. Da bei der erwähnten Darstellungsweise immer etwas Flüssigkeit in den Gasometer mit übergeht, so wurde der Versuch soweit fortgesetzt, bis durch die nachströmenden Wasserdämpfe die übergegangene Flüssigkeit auf nahezu  $100^{\circ}$  C. gebracht war. Die Vertheilung der gewonnenen Gasmenge in verschiedene Eudiometerröhren geschah sobald als möglich, um eine Absorption des Gases durch diese Flüssigkeit thunlichst zu verhindern.

Die zum Versuche angewandten Aepfel waren Kohläpfel von mittlerer Grösse. Die Ausbeute betrug bei vier Aepfeln etwa 100 CC. bei mittlerer Temperatur gemessen.

Bei einer ersten und zweiten Darstellung gelang es mir nur sehr unvollkommen die Luft auszuschliessen, ich gebe daher die Resultate einer Analyse des Gases einer dritten Darstellung.

43.89 CC. des feuchten Gases bei der Temperatur  $t = 11.3^{\circ}$  C. und dem Barometerstande  $b = 758^{\text{mm}}$  Quecksilberdruck gemessen, gaben an concentrirte Kalilauge 17.64 CC. Kohlensäure, an Pyrogallussäure 0.19 CC. Sauerstoff ab. Das übrig gebliebene Gas war nicht brennbar. Ein brennender Körper erlosch darin, es war offenbar Stickstoff. Da bei dem ganzen Versuche weder der Barometerstand noch die Temperatur des Zimmers sich änderte, so erhalten wir direkt: in 100 Theilen des Gases: