

342. Granville Cole: Ueber Benzselenaldehyd.

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

Die Untersuchung verschiedener organischer Selenverbindungen im hiesigen Laboratorium während des letzten Semesters veranlasste mich, die Darstellung des dem Bittermandelöl entsprechenden Selenkörpers zu versuchen. Derselbe wurde ohne alle Schwierigkeit erhalten. Die Selenkaliumlösung wurde durch Erhitzen vom Pentaselenphosphor mit einer alkoholischen Kalilösung, das Benzalchlorid durch Behandlung von Bittermandelöl mit Phosphorpentachlorid gewonnen. Beide Körper mischen sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung.

Die Mischung wurde längere Zeit erhitzt, bis alles Chlorkalium ausgefallen war. Die von dem Salze abgeessene Lösung setzt beim Kühlen schöne gelbe Krystalle ab, welche durch mehrere Krystallisationen aus Alkohol gereinigt wurden.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung

| | $C_7 H_6 Se$ | | |
|-------|---|--|----------|
| | Theorie. | | Versuch. |
| C_7 | 84 | 50.00 | 50.2 |
| H_6 | 6 | 3.57 | 3.98 |
| Se | 78 | 46.63 | — |
| | <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 168 | <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.00 | |

Das Selenbittermandelöl krystallisirt in gelben Nadeln, welche einen sehr unangenehmen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 70° , ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich sowohl in kaltem, als in heissem Wasser.

Auf die ätherische Lösung des Aldehyds wirkt trockenes Ammoniak gar nicht ein, auch nach dreissigstündigem Erhitzen mit Blausäure und Salzsäure auf 100° im zugeschmolzenen Rohr blieb er unverändert.

Der Benzselenaldehyd verhält sich also gegen diese Reagentien ebenso indifferent wie sein Analogon, der Sulfaldehyd, mit welchem Körper Hr. A. Raab vor Kurzem im hiesigen Laboratorium ähnliche Resultate erhalten hat.

343. S. Gabriel: Notiz über Ammelid und Melanurensäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXV;

vorgelesen in der Sitzung vom 12. Juli vom Verfasser.)

Mit der Darstellung der Melamverbindungen beschäftigt, schien es mir von Interesse, die Zusammensetzung des Ammelids zu untersuchen, da Liebig¹⁾ und Knapp²⁾ die Formel



¹⁾ Liebig, Ann. Chem. Pharm. X, 31.

²⁾ Knapp, Ann. Chem. Pharm. XXI, 248.

dafür aufstellen, während Gerhardt die Zusammensetzung



annimmt. Liebig verwarf die Gerhardt'sche Formel, entdeckte aber in Gemeinschaft mit Wöhler einen Körper in den Calcinationsrückständen des Harnstoffs, der der Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ entspricht, von Henneberg ¹⁾ Melanurensäure benannt worden ist und in der That auch aus dem Liebig'schen Ammelid entstehen kann, wie folgende Uebersicht der Melamkörper zeigt:

- | | |
|-------------------|---|
| 1) Melamin | $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{NH}_2)_3$ |
| 2) Ammelin | $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{OH}$ |
| 3) Ammelid | $(\text{C}_3\text{N}_3)_2(\text{NH}_2)_3(\text{OH})_3$ |
| 4) Melanurensäure | $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$ |
| 5) Cyanursäure | $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{OH})_3$ |

Die Formeln 3 und 4 differiren, was den Kohlenstoff und Wasserstoff angeht, um $\frac{1}{10}$ resp. $\frac{4}{10}$ pCt., der Stickstoffgehalt ist bei der ersteren dagegen um 6 pCt. höher; ich habe daher vorzugsweise den Stickstoff bestimmt, und erhielt für Ammelid (aus salpetersaurem Ammelin durch Calcination bis zum Festwerden der breiigen Masse dargestellt) 50.71 — 51.59 pCt. N. Nach Knapp's Vorschrift bereitet, enthielt es 51.02 — 51.44 pCt. N. Aus Schwefelsäure und reinem Melam bereitet, ergab es den Stickstoffgehalt noch höher. Der Liebig'schen Formel entsprechen 49.41 pCt., der Gerhardt'schen 43.75 pCt. Stickstoff.

Dagegen erhielt ich ein constant zusammengesetztes Product durch Lösen von rohem Melam in concentrirter heisser Schwefelsäure, Fällen mit Alkohol und anhaltendes Auswaschen des Niederschlags mit kochendem Wasser. Das Product war schneeweiss und kreideartig und zeigte sich vollkommen identisch mit dem aus Harnstoff entstehenden Körper, den ich zur Vergleichung darstellte (ca. 1 pCt. Ausbeute); seine Zusammensetzung entsprach genau der Formel des Gerhardt'schen Ammelids:



Auf die leichte Verbindbarkeit dieses Ammelids hat bereits Volhard ²⁾ aufmerksam gemacht. Ich habe das salpetersaure und salzsaure Salz dargestellt und untersucht. Ersteres stellt glänzende Krystallschuppen dar von der Zusammensetzung



N berechnet = 36.65 pCt., der Versuch gab 36.83 pCt.;

letzteres erhält man in mikroskopischen Nadeln von der Formel



Cl berechnet = 21.56 pCt., der Versuch gab 21.58 pCt.

¹⁾ Henneberg, Ann. Chem. Pharm. XCL, 264.

²⁾ Diese Berichte VII, 92.

Im Verhalten gegen Salpetersäure zeigt das Gerhardt'sche Ammelid vom Liebig'schen grosse Verschiedenheit; denn ersteres giebt die genannte, leicht krystallisirende Verbindung, die in schwach saurem Wasser ohne Zersetzung löslich ist; die Lösung des letzteren in concentrirter Säure giebt gar keine oder nur undeutliche Anzeichen von Krystallisation, und lässt auf Zusatz einer ganz geringen Wassermenge das Ammelid wieder fallen. Die Annahme, dass Liebig's Ammelid ein Gemenge gleicher Molecule Ammelin $C_3 H_5 N_5 O$ und Melanurensäure $C_3 H_4 N_4 O_2$ sei, wodurch der obigen Formel Genüge geleistet würde, ist unhaltbar, weil beide supponirten Bestandtheile mit Salpetersäure leicht und schön krystallisirende Verbindungen eingehen, die selbst in schwach saurer Lösung beständig sind.

Weitere Versuche, einen Körper genau von der Zusammensetzung des Liebig'schen Ammelids zu erhalten, beschäftigen mich gegenwärtig.

344. A. Helms: Ueber einige Derivate der normalen Oenanthylsäure.

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

(Eingegangen am 25. August.)

Das von Bussy¹⁾ aus den Producten der trockenen Destillation von Ricinusöl dargestellte Oenanthol, der Aldehyd der C_7 -Reihe, und die entsprechende Monocarbonsäure, von Laurent²⁾ in unreinem Zustande gewonnen und Azoleinsäure genannt, von Tilley³⁾ zuerst annähernd rein dargestellt und mit dem ihr seither verbliebenen Namen Oenanthylsäure belegt, sind so häufig Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, dass es fast zu verwundern ist, wie bisher in der 7. Reihe weder ein Homologon der Glycolsäure, noch des Glycocolis bekannt war, eine Lücke, deren Ausfüllung der Zweck der nachstehenden kleinen Untersuchung ist.

Die Frage, von welchem der vielen theoretisch möglichen Kohlenwasserstoffe $C_7 H_{16}$ das in Rede stehende Oenanthol ein Derivat sei, ist durch Schorlemmer's⁴⁾ Untersuchungen zu Gunsten des normalen Heptans

$CH_3 \text{ --- } CH_2 \text{ --- } CH_3$
entschieden worden.

Das Oenanthol wurde nach der bekannten Methode als farblose, bei $155 - 156^\circ$ siedende Flüssigkeit gewonnen, und zum Theil mit

¹⁾ Bussy, Ann. Chem. Pharm. LX, 246.

²⁾ Laurent, Ann. chim. phys. XXVIII, 257.

³⁾ Tilley, Ann. Chem. Pharm. XXXIX, 160.

⁴⁾ Schorlemmer, Ann. Chem. Pharm. CLXI, 280 und CLXX, 137.