

327. H. Stolte: Ueber einige organische Selenverbindungen.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium I No. DCXXXVII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Nachdem A. W. Hofmann¹⁾ nachgewiesen hatte, dass durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Natriumsulfid, sowie durch Polymerisation des Sulfo-cyanursäuremethyläthers, Sulfo-cyanursäure respective deren Aether entsteht, war es naheliegend zu versuchen, ob sich durch Condensation des Selencyansäuremethyläthers oder durch Wechselwirkung zwischen Cyanurchlorid und Natriumselenid die Selencyanursäure respective deren Aether bilden werde.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann habe ich unternommen, diese Aufgabe auszuführen.

Selencyansäuremethyläther. Zur Darstellung dieses Aethers wurde Kaliumselencyanid nach der von Crookes²⁾ angegebenen Methode bereitet, in heissem Methylalkohol gelöst, und zu der Lösung die berechnete Menge Methyljodid gesetzt. Beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten schied sich sofort Kaliumjodid aus. Um die Reaction zu Ende zu führen, wurde die Mischung einige Zeit am Rückflusskühler im Sieden erhalten, dann wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade der Alkohol verjagt, und der Selencyansäuremethyläther durch Uebertreiben mit Wasserdampf als ein in Wasser unlösliches, darin untersinkendes, leicht bewegliches Oel von schwach gelber Farbe und intensivem, widerwärtigen Geruch gewonnen. Der Siedepunkt der Flüssigkeit liegt bei 158°. Die Analyse des durch Chlorcalcium getrockneten Productes führte zu der Formel:



	Berechnet		Gefunden
C ₂	24	20	19.25 pCt.
H ₃	3	2.5	2.3 „
N	14	11.7	11.8 „
Se	79	65.8	— „
	120	100.0	

Versuche, den Selencyansäuremethyläther zu polymerisiren, führten nicht zum Ziele.

Selencyanursäuretrimethyläther. Nachdem die Bemühung, von dem Selencyansäuremethyläther ausgehend, zum Selencyanursäuremethyläther zu gelangen, keinen Erfolg ergeben hatte, blieb noch übrig zu untersuchen, ob durch doppelte Umsetzung zwischen Cyanurchlorid und Natriumselenid das Natriumselencyanurat entstehen würde.

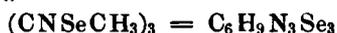
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2196.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 78, 177.

Gepulvertes Natriumselenid, erhalten durch Einleiten von Selenwasserstoff in Natronlauge und Eindampfen der Lösung im Wasserstoffstrom zur Trockne, wurde mit Cyanurchlorid zusammengebracht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fand eine energische Reaction statt, die durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt wurde. Das Reactionsproduct löste sich in Wasser, auf Zusatz einer Säure schied sich eine röthlich gefärbte, amorphe Substanz aus, die durch Alkalien wieder in Lösung gebracht werden konnte. Es gelang nicht, die ausgeschiedene Säure oder eines der Salze zum Krystallisiren zu bringen. Die Analyse der durch Salzsäure gefällten Substanz ergab Resultate, die nur annähernd mit den von der Theorie für die Selencyanursäure angezeigten Zahlen übereinstimmten.

Aus diesem Grunde versuchte ich, aus der offenbar vorliegenden Selencyanursäure den Methyläther derselben darzustellen. Es gelang dieses in leichter Weise dadurch, dass die schwach alkalische Lösung der Säure mit Methyljodid versetzt wurde. Nach kurzem Stehen schieden sich gelbe Flocken aus, die aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden konnten.

Die Analyse ergab Werthe, welche mit den für die Formel



berechneten übereinstimmen.

	Berechnet		Gefunden
C ₆	72	20	20.1 pCt.
H ₉	9	2.5	2.58 »
N ₃	42	11.7	11.13 »
Se ₃	237	65.8	— »
	360	100.0	

Der Selencyanursäuretrimethyläther schmilzt bei 174°.

In ähnlicher Weise, wie der Sulfocyanursäuremethyläther ¹⁾ durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak in Melamin und Mercaptan zerfällt, spaltet sich der Selencyanursäuremethyläther in Melamin und Selenmercaptan.

Monophenylselenharnstoff. Im Anschluss an die vorangehend beschriebenen Versuche sind einige andere organische Selenverbindungen dargestellt worden, von denen ich zunächst nur noch den Monophenylselenharnstoff erwähnen will.

Man weiss durch die Versuche von Baumann ²⁾, dass das Cyanamid mit Leichtigkeit ein Molekül Schwefelwasserstoff fixirt und Sulfharnstoff liefert. Dieser Reaction entsprechend hat A. Verneuil ³⁾

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2755.

²⁾ Diese Berichte VI, 1375.

³⁾ Diese Berichte XVII, R. 350.

in letzter Zeit aus Selenwasserstoff und Cyanamid den Selenharnstoff dargestellt. Ich habe versucht, ob sich auch substituirte Selenharnstoffe auf diesem Wege gewinnen lassen.

Phenylcyanamid wurde in Benzol gelöst, und durch diese Lösung ein langsamer Strom von Selenwasserstoff geleitet. Nach kurzer Zeit schieden sich weisse Krystalle aus, welche aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisirt werden konnten. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 182°.

Die Analyse führte zu der Formel



	Berechnet		Gefunden
C ₇	84	42.21	41.9 pCt.
H ₈	8	4.02	4.1 „
N ₂	28	14.07	14.0 „
Se	79	39.70	38.2 „
	199	100.00	

Bei dem Versuche, durch Erwärmen des Monophenylselenharnstoffs mit Anilin durch Abspaltung von Ammoniak den Diphenylselenharnstoff zu erhalten, wurde allerdings eine reichliche Entwicklung von Ammoniak bemerkt; es schied sich jedoch gleichzeitig auch Selen, und zwar in kleinen graphitähnlichen Krystallen aus.

328. A. Horstmann: Ueber die Vergleichbarkeit flüssiger Verbindungen in Bezug auf ihr Volum bei den Siedepunkten und bei anderen Temperaturen.

(Eingegangen am 8. März.)

In neuerer Zeit sind eine Reihe von Untersuchungen über die Abhängigkeit der Raumerfüllung flüssiger Verbindungen von der chemischen Zusammensetzung und Constitution erschienen, welche alle an die klassischen Arbeiten von H. Kopp anknüpfen. Die letzteren konnten zwar nicht durch grössere Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Messungen übertroffen werden; wohl aber standen den jüngeren Forschern geeignete Verbindungen in grösserer Zahl und Mannigfaltigkeit zu Gebote, und dem umfassenderen Beobachtungsmateriale gegenüber sind manche Schlüsse unsicher geworden oder mussten in