

#### 491. H. Stolte: Ueber Phenylselenenöl und Diphenylselenharnstoff.

[Aus dem Beri. Univ.-Labor. I. No. DCLV.]

(Eingegangen am 14. August.)

E. Sell und G. Zierold<sup>1)</sup> haben durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das von ihnen aus Phenylsenöl dargestellte Isocyanphenylchlorid das Senöl wieder erhalten. Die genannten Forscher stellten auch den Versuch an, durch doppelte Umsetzung zwischen Selenwasserstoff und Isocyanphenylchlorid das Phenylselenenöl zu gewinnen, ohne jedoch das angestrebte Resultat zu erreichen; der Selenwasserstoff reagierte nicht dem Schwefelwasserstoff entsprechend.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann habe ich diese Versuche wieder aufgenommen.

Phenylselenenöl. Der Gedanke lag nahe zu versuchen, ob man nicht durch Anwendung von Natriumselenid statt des Selenwasserstoffs das Chlor des Isocyanphenylchlorides gegen Selen im Sinne der Gleichung:



austauschen könne. Der Erfolg hat die Richtigkeit dieser Annahme ergeben.

Gepulvertes Natriumselenid, das durch Einleiten von Selenwasserstoff in Natronlauge und Eindampfen der Lösung erhalten worden war, wurde mit Isocyanphenylchlorid zusammengebracht. Es trat eine so energische Reaction und lebhafte Wärmeentwicklung ein, dass bei späteren Versuchen zur Mässigung der Einwirkung das Isocyanphenylchlorid zweckmässig mit Aether verdünnt wurde. Um alles Isocyanphenylchlorid sicher in das Senöl überzuführen, wurde das Natriumselenid im Ueberschuss angewandt, und die Mischung beider Substanzen unter mehrmaligem Umrühren einen Tag lang stehen gelassen. Dann filtrirte man die ätherische Lösung von dem überschüssigen Natriumselenid und dem durch die Reaction entstandenen Kochsalz ab, und verdunstete den Aether auf dem Wasserbade. Da bei dem Versuch, das zurückbleibende Oel durch Destillation zu reinigen, eine tiefgreifende Zersetzung eintrat, so wurde es mit Wasserdampf übergetrieben und dann *in vacuo* über Schwefelsäure mehrere Tage getrocknet.

Das Phenylselenenöl bildet eine schwach gelbroth gefärbte, ölige Flüssigkeit, welche sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether löst; es ist schwerer als Wasser und besitzt im

<sup>1)</sup> Sell und Zierold, Diese Berichte VII, 1231.

Gegensatz zu vielen andern Selenverbindungen einen nur schwachen Geruch.

Die Analyse des getrockneten Oeles lässt keinen Zweifel darüber, dass das Phenylselenenöl, wenn auch noch in nicht völlig reinem Zustande, vorlag.

Die Formel  $C_6H_5NCSe$  verlangt folgende Werthe:

	Theorie	Versuch		
C	46.15	46.74	—	—
H	2.75	4.73	—	—
N	7.69	—	7.49	—
Se	43.41	—	—	40.2

Einen Beweis für die richtige Interpretation der nicht genau stimmenden Analysenzahlen bildet die Thatsache, dass beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Oeles, wie nicht anders zu erwarten war, mit Leichtigkeit derselbe Monophenylselenharnstoff entsteht, welchen ich früher durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Phenylcyanamid erhalten habe<sup>1)</sup>. Die Identität der beiden Substanzen wurde durch eine Bestimmung des Schmelzpunktes festgestellt.

Diphenylselenharnstoff. Aus dem Phenylselenenöl lässt sich der Diphenylselenharnstoff dadurch gewinnen, dass man zu einer Lösung des Selenenöles in Aether Anilin setzt:



Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der abgesogen und mit Aether ausgewaschen wird. Die erhaltene weisse Substanz löst sich nur schwierig in Aether, leichter in Alkohol, aus dem sie umkrystallisirt werden kann. Durch den Sauerstoff der Luft wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, es zeigten aber die obersten Schichten der bei 100° getrockneten Substanz leichte Röthung. Die Krystalle schmelzen bei 186°, und zwar unter Zersetzung.

Die Analyse führte zu der Formel des Diphenylselenharnstoffes, ein weiterer Beleg dafür, dass die Deutung der oben angeführten, nicht gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch zeigenden Analyse auf das Phenylselenenöl zutreffend ist.

Die Formel  $CSe(NH.C_6H_5)_2$  verlangt folgende Werthe:

	Theorie	Versuch		
C	56.73	56.53	—	—
H	4.36	4.75	—	—
N	10.18	—	10.18	—
Se	28.73	—	—	27.34

<sup>1)</sup> Stolte, Diese Berichte XIX, 1579.

Zur Bestimmung des Selen wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr erhitzt, dann die Salpetersäure durch Soda neutralisirt, durch Glühen der so erhaltenen Masse mit überschüssigem Soda alles Selen in Selensäure übergeführt und diese als Baryumselenat gefällt.

#### 492. J. M. Gill: Ueber Citronensäurederivate des *p*-Toluidins.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCLVI.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die bemerkenswerthen Umbildungen, welche nach den neuerdings von Behrmann und Hofmann veröffentlichten Untersuchungen die Amide der Citronensäure unter dem Einflusse der Schwefelsäure erleiden, sind die Veranlassung gewesen, das Studium auch der substituirten Citronensäureamide wieder aufzunehmen. Als Vorbild für die im Folgenden beschriebenen Versuche hat die schöne Arbeit von Pebal über die Anilide der Citronensäure gedient.

Citro-*p*-toluidid,  $C_6H_5O_4(NHC_7H_7)_3$ . Eine Mischung von Citronensäure (1 Mol.) und *p*-Toluidin (3 Mol.) 10 Stunden auf 140—145° erhitzt, gab eine theilweis krystallinische Substanz, welche durch Auskochen mit Ammoniak und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Die Analyse zeigte, dass sich das tertiäre Toluidid der Citronensäure gebildet hatte.

	Theorie für $C_{27}H_{29}N_3O_4$	Versuch	
		I.	II.
C	70.59	70.77	— pCt.
H	6.32	6.73	— »
N	9.13	—	9.57 »

Citro-*p*-toluidid schmilzt bei 189°. Es ist nicht in Wasser und wenig in Alkohol löslich. Aus kochendem Alkohol krystallisirt es beim Erkalten in weissen, mikroskopischen, seideglänzenden Nadeln. Mit Salzsäure oder Ammoniak im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, erleidet es keine merkliche Veränderung.

Citro-*p*-bitoluid,  $C_6H_5O_4 \begin{matrix} \diagup NHC_7H_7 \\ \diagdown NC_7H_7 \end{matrix}$ , wird erhalten, wenn man Citronensäure (1 Mol.) und *p*-Toluidin (2 Mol.) 3 Stunden auf 160—170° erhitzt. Es krystallisirt aus Alkohol oder Eissig in