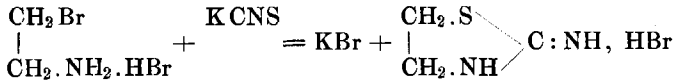


148. W. Baringer: Ueber einige  $\psi$ -Selenharnstoffe.

(Eingegangen am 31. März.)

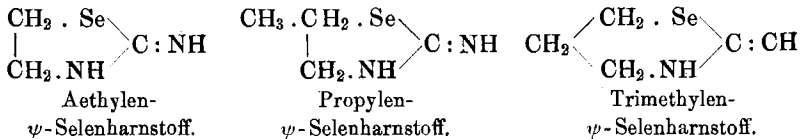
Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXVIII.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> hat Gabriel dargethan, dass bromwasserstoffsäures Bromäthylamin sich mit Rhodankalium nach der Gleichung



zu bromwasserstoffsäurem  $\psi$ -Aethylthioharnstoff umsetzt.  $\beta$ - und  $\gamma$ -Brompropylamin zeigen ein ähnliches Verhalten<sup>2)</sup>.

In der Absicht, analoge Selenverbindungen darzustellen, habe ich, von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, die Bromhydrate der 3 genannten bromirten Basen mit Selencyankalium zusammengebracht: in allen diesen Fällen entstanden Bromhydrate von selenhaltigen Basen. Letztere konnten zwar angesichts ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht in freiem Zustand erhalten werden, und ihre Constitution liess sich durch die Untersuchung der Oxydationsproducte aus dem Grund nicht erweisen, weil die neuen Basen bei der Oxydation selenfreie Producte ergaben, während die schwefelhaltigen Basen beständig sind und bei der Oxydation Taurocarbaminsäuren liefern. Man wird indess kaum fehlgehen, wenn man die neuen Basen im Hinblick auf ihre Entstehungsweise als  $\psi$ -Selenharnstoffe anspricht und wie folgt formulirt:



## 1. Bromäthylaminbromhydrat und Selencyankalium.

Man dampft eine Lösung von 8 g Bromäthylaminbromhydrat und 5 g Selencyankalium auf dem Wasserbade zur Trockne ein, wobei sich geringe Mengen von Selen ausscheiden. Die grünliche, mit Bromkaliumkrystallen durchsetzte Masse enthält nicht mehr Selencyankalium, da eine Probe derselben auf Zusatz von Salzsäure nicht mehr Selen ausfallen lässt. Das Product wird mit absolutem Alkohol aufgekoht und die Lösung vom Bromkalium heiss filtrirt. Beim Erkalten des Alkohols schiessen Nadeln an, welche sich bald röthlich färben. Nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1140.

<sup>2)</sup> Gabriel und Lauer, diese Berichte XXIII, 89; Ph. Hirsch, vergl. die Abhdlg. in diesem Hefte.

einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol schmilzt die Verbindung bei  $170^{\circ}$ ; sie löst sich leicht in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol und Eisessig und ist unlöslich in absolutem Aether. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Ber. für $C_3H_7N_3SeBr$	Gefunden	
		I.	II.
C	15.65	16.41	16.33 pCt.
H	3.04	3.30	3.37 »
N	12.17	12.62	— »
Br	34.78	34.76	— »

Die Verbindung hat also, wie erwartet, die Zusammensetzung des bromwasserstoffsäuren Aethylen- $\psi$ -Selenharnstoffs, und ihr Verhalten zeigt, dass in der That das Bromhydrat einer selenhaltigen Base vorliegt.

Die freie Base scheidet sich als leicht veränderliches, erstarrendes Oel ab, wenn man die Substanz mit 33 procentiger Kalilauge übergiesst.

Das Pikrat der selenhaltigen Base entsteht beim Versetzen des Bromhydrats mit einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure; es bildet derbe Nadeln, welche sich bei  $220^{\circ}$  unter Schwärzung und Schäumen zersetzen:

	Ber. für $C_9H_9N_5SeO_7$	Gefunden
C	28.57	28.87 pCt.
H	3.38	2.95 »

Das Platindoppelsalz wird erhalten durch Schütteln des Bromhydrats mit überschüssigem Chlorsilber und Versetzen der filtrirten und durch Eindampfen concentrirten Lösung mit Platinchlorid. Das Salz scheidet sich als hellgelber Krystallbrei aus, welcher aus mikroskopischen, in Wasser leicht löslichen Würfeln besteht:

	Ber. f. $(C_3H_5N_2Se)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	27.55	27.14 pCt.

Eigenthümlich ist das Verhalten der Base bei der Oxydation mit Bromwasser, welches untersucht wurde in der Hoffnung, event. zu einer der Taurocarbaminsäure  $HSO_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COOH$  entsprechenden Selenverbindung zu gelangen, da die genannte Säure selber auf analogem Wege aus dem Aethylen- $\psi$ -thioharnstoff erhalten worden ist<sup>1)</sup>. Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt. — Man versetzt eine Lösung von 1.5 g Bromhydrat solange mit Bromwasser, bis die Färbung des Broms auch nach dem Erwärmen bestehen bleibt, dampft die Flüssigkeit alsdann auf dem Wasserbade ein, löst den zurückgebliebenen röthlichen Syrup in Wasser und filtrirt von dem abgeschiedenen Selen ab.

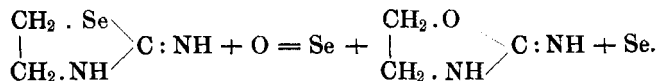
Aus der klaren, wässerigen Lösung werden durch pikrinsaures Natrium prächtige, gelbe, seidenglänzende Nadeln eines Pikrates gefällt.

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte XXII, 1143; vgl. auch 2987.

Nach dem Schmp. 188—190° und nach der Analyse

	Ber. f. C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden
C	34.28	34.80 pCt.
H	2.85	3.15 »

zu urtheilen, stimmt das Pikrat mit dem kürzlich beschriebenen Aethylen- $\psi$ -harnstoffpikrat (Schmp. 185—186°) überein: die Oxydation scheint sich also wie folgt vollzogen zu haben:



## 2. $\gamma$ -Brompropylaminbromhydrat und Selencyankalium.

8.5 g  $\gamma$ -Brompropylaminbromhydrat und 5.2 g Selencyankalium werden in Wasser gelöst und zur Trockne verdampft. Die von Bromkaliumkrystallen durchsetzte Masse kocht man mit absolutem Alkohol auf und filtrirt sie heiss. Beim Erkalten scheiden sich derbe, weisse Krystallnadeln aus, welche sich jedoch bald röthlich färben. Die aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 133—135°; sie ist leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether und besteht der Analyse nach aus bromwasserstoffsauerm Trimethylen- $\psi$ -Selenharnstoff:

	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> SeBr	Gefunden
C	19.67	20.34 pCt.
H	3.68	4.07 »
N	11.47	11.81 »

Das pikrinsaure Salz entsteht, wenn man eine möglichst concentrirte Lösung des Bromhydrats mit pikrinsaurem Natrium versetzt. Es bildet kleine, concentrische Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind und bei 50—53° unter Zersetzung schmelzen:

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> SeO <sub>7</sub>	Gefunden
N	17.85	17.87 pCt.

Das Platindoppelsalz stellt hellgelbe, in Wasser leicht lösliche Krystallblättchen dar.

## 3. $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat und Selencyankalium.

Man löst äquivalente Mengen Selencyankalium und  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat in Wasser und erhitzt auf dem Wasserbade, bis eine Probe des Productes mit einer Säure versetzt nicht mehr eine Ausscheidung von Selen giebt. Die syrupöse Masse wird mit absolutem Alkohol ausgezogen und vom Bromkalium abfiltrirt. Da es nicht gelang, aus der alkoholischen Lösung Krystalle abzuscheiden, so wurde von der Darstellung des bromwasserstoffsaueren Salzes Abstand genommen.

Dagegen gewinnt man leicht das pikrinsaure Salz des Propylen- $\psi$ -Selenharnstoffs,  $C_4H_5N_2Se$ ,  $C_6H_3N_3O_7$ , wenn man den Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, den Rückstand in Wasser löst und mit kalter wässriger Natriumpikratlösung versetzt. Das Salz bildet baumartig verzweigte Krystalle, welche bei  $110^0$  unter Zersetzung schmelzen:

Ber. für $C_{10}H_{11}SeN_5O_7$	Gefunden
C 30.61	31.26 pCt.
H 2.80	3.15 »
N 17.85	18.27 »

Das Platindoppelsalz, welches auf gewöhnliche Weise erhalten wird, bildet hellgelbe Krystallblättchen:

Ber. für $(C_4H_5SeN_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 26.50	27.27 pCt.

#### 149. Eug. Bamberger und C. Burgdorf: Ueber Amidochrysen.

(Eingegangen am 31. März.)

Hr. R. Abegg theilt in dem uns soeben zugehenden Heft<sup>1)</sup> dieser Berichte mit, dass Versuche, das Nitrochrysen mit Zinn und Salzsäure, Zink- und Essigsäure oder Salzsäure zu reduciren, zu keinem Resultat führten. Erst die Anwendung von Jodwasserstoffsäure habe ihn zum Ziele gebracht.

Wir haben Amidochrysen schon vor einiger Zeit — gelegentlich einer analytischen Untersuchung des Chrysens — aus Nitrochrysen dargestellt, indem wir uns der üblichen Methode der Reduction mittels Zinn und Salzsäure bedienten. Die Base scheidet sich dabei in Form eines hübsch krystallisirten, schwer löslichen Zinndoppelsalzes ab, welches durch wässrige Natronlauge leicht zersetzt werden kann.

Wir werden über die Eigenschaften des Amidochrysens<sup>2)</sup> sowie anderer Derivate des Chrysens ausführlichen Bericht erstatten, sobald

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 792.

<sup>2)</sup> Analytische Daten dieser Substanz, Eigenschaften, Umsetzungserscheinungen etc. finden sich in der (noch ungedruckten) Inaugural-Dissertation des Einen von uns und können im Augenblick nicht mitgetheilt werden, da ich hier in Meran, wo ich dies niederschreibe, meine Laboratoriumsnotizen nicht zur Hand habe.