

165. L. Hagelberg: Ueber einige Schwefelecyan- und Selencyanverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCLXXXIX.]

(Eingegangen am 12. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das von Buff<sup>1)</sup> und Sonnenschein<sup>2)</sup> fast gleichzeitig im Jahre 1855 entdeckte Aethylenrhodanid war lange Zeit der einzige Vertreter der Rhodanide:  $C_nH_{2n}(SCN)_2$  in der Fettreihe, bis 1874 Lermontoff<sup>3)</sup> das Methylrhodanid darstellte.

Da nun weitere Dirhodanide in der Fettreihe noch nicht bekannt sind, erschien es zunächst als Zweck dieser Arbeit, solche Ester darzustellen und eingehend zu untersuchen.

1. *Trimethylenrhodanid*,  $NCS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SCN$ .

Man kocht ein Molekül Trimethylenbromid mit zwei Molekülen Rhodankalium in alkoholischer Lösung mehrere Stunden am Rückflusskühler, bis die Ausscheidung von Bromkalium beendet ist. Dann wird ein Strom von Wasserdampf durch das Reactionsproduct geleitet; der Alkohol destillirt ab, Bromkalium geht in Lösung, etwaige Spuren von unzersetztem Trimethylenbromid werden durch die Wasserdämpfe übergetrieben, und ein schweres, braunes, halogenfreies Oel sinkt zu Boden, welches in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig Methylalkohol gewaschen und abfiltrirt; über Schwefelsäure getrocknet ergaben dieselben bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	37.97	37.89	—	—	pCt.
H	3.80	3.92	—	—	»
N	17.72	—	18.04	—	»
S	40.51	—	—	40.60	»

Das demnach vorliegende, in 83 procentiger Ausbeute erhaltene Trimethylenrhodanid krystallisirt in weissen, bei 23° schmelzenden Blättchen; es ist löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether und lässt sich auch im luftleeren Raum nicht unzersetzt destilliren. Es reizt zum Niesen und erregt auf der Haut heftiges Brennen. Seine Lösung giebt nach dem Kochen mit wässriger Natronlauge auf Zusatz von Eisenchlorid die Rhodanreaction.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 100, 229.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 65, 257.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VII, 1282.

## Sulfid.

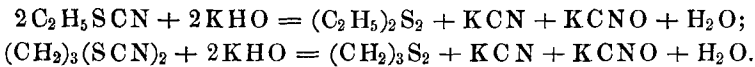
Fügt man zu einem Molekül Trimethylenrhodanid zwei Moleküle Kalilauge in Form einer frisch bereiteten 25 procentigen alkoholischen Lösung, so erstarrt das Ganze zu einem dicken, unangenehm ammoniakalisch riechenden Brei von alkalischer Reaction, der nach dem Filtriren als gelblich gefärbtes Pulver erscheint; im Filtrat lässt sich Blausäure nachweisen. Das Pulver wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und umkrystallisirt, darauf nochmals gewaschen und umkrystallisirt und so fort, bis es weiss glänzend erscheint. Dasselbe hat die Formel  $C_3H_6S_2$ , wie folgende Analyse der unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Verbindung erweist:

	Ber. für $C_3H_6S_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	33.96	34.60	—	pCt.
H	5.66	5.96	—	»
S	60.38	—	60.11	»

Die Ausbeute betrug 71 pCt.

Dem Sulfide kommt entweder die einfache Formel  $C_3H_6S_2$  (= Trimethylen-disulfid  $SCH_2CH_2CH_2S$ ) oder die verdoppelte d. i.  $C_6H_{12}S_4$  (Ditrimethylen-tetrasulfid  $C_3H_6 < \begin{smallmatrix} S_2 \\ S_2 \end{smallmatrix} > C_3H_6$ ) zu.

Das Trimethylenrhodanid ist demnach in ähnlicher Weise zerfallen, wie das Aethylrhodanid unter gleichen Bedingungen nach Brünning<sup>1)</sup> gespalten wird:



Das neue Sulfid ist ein blendend weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt  $71^\circ$ , unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Benzol, Cumol, Nitrobenzol und in warmer Kalilauge. Es ist nicht destillirbar und verbrennt mit Schwefelflamme.

Für die Annahme eines Ditrimethylen-tetrasulfids, also für die verdoppelte Formel spricht folgende Beobachtung: Als man Aethylrhodanid ebenfalls mit 2 Mol. Kali in 25 procentiger alkoholischer Lösung behandelte, trat heftige Erwärmung ein und es entstand eine Fällung, die nach dem Auswaschen und Trocknen sich identisch erwies mit Fasbender's<sup>2)</sup> Diäthylentetrasulfid  $C_2H_4 < \begin{smallmatrix} SS \\ SS \end{smallmatrix} > C_2H_4$ .

	Ber. für $C_4H_8S_4$	Gefunden		
		I.	II.	
C	26.09	26.24	—	pCt.
H	4.35	4.61	—	»
S	69.56	—	69.35	»

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 104, 198.

<sup>2)</sup> Fasbender, diese Berichte XX, 464; Otto, diese Berichte XX, 79.

Von rauchender Salpetersäure wird das neue Sulfid leicht aufgenommen, auch verdünnte Salpetersäure löst es in der Wärme; dampft man die Lösung wiederholt mit Wasser ein, so hinterbleibt ein saurer Syrup. In Schwefelsäure ist das Sulfid beim Erwärmen löslich, auf Zusatz von Zink macht sich ein starker Mercaptangeruch geltend; die bei der Reaction sich entwickelnden Dämpfe färben Bleipapier gelb, und das Umsetzungsproduct giebt mit Kupfersulfat einen grünblauen Niederschlag; ohne Zweifel bildet sich das später noch näher zu beschreibende Trimethylenmercaptan. Das Sulfid kann man, wie wir nachher sehen werden, auch aus dem Trimethylenmercaptan durch Brom oder Salpetersäure erhalten.

#### Sulfonsäure.

Durch Salpetersäure wird Trimethylenrhodanid beim Erwärmen auf dem Wasserbade theils zu Schwefelsäure, theils zu Trimethylen-sulfonsäure oxydirt.

#### Trimethylenmercaptan, $\text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$ .

Wird Trimethylenrhodanid mit Zink und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so geht beim Destilliren mit Wasserdampf ein brennbares, schwefelhaltiges Oel von starkem Mercaptangeruch über.

Um dasselbe mit Trimethylenmercaptan zu identificiren, stellte ich letzteres auf dem üblichen Wege dar:

Zu einem Molekül Trimethylenbromid fügt man zwei Moleküle Kaliumsulfhydrat einer 14 procentigen, frisch bereiteten alkoholischen Lösung; sobald die erste heftige Reaction, welche sich unter starker Erwärmung vollzieht, vorüber ist, erhitzt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, dann treibt man das Oel mit Wasserdämpfen über und schüttelt das Destillat mit Aether; die ätherische Lösung wird verdunstet.

Das so gewonnene, halogenfreie, widerlich und betäubend riechende, wasserhelle Oel wurde in einer Ausbeute von ca. 80 pCt. erhalten; es brennt mit Schwefelflamme, ist schwerer als Wasser, lässt sich mit Wasserdämpfen übertreiben und destillirt unzersetzt bei 169°.

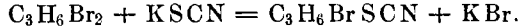
	Ber. für $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	33.33	33.80	— pCt.
H	7.41	7.42	— »
S	59.26	—	59.24 »

Die alkoholische Lösung des Trimethylenmercaptans giebt mit Bleisalzen eine gelbe, mit Kupfersulfat eine zeisiggrüne und mit Quecksilberchlorid eine weiße Fällung; mit gelbem Quecksilberoxyd verbindet sich das Mercaptan unter Zischen bei heftiger Erwärmung zu einer grauen Masse.

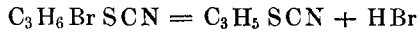
Bei längerem Stehen über Schwefelsäure zersetzt sich das Mercaptan unter Bildung von schwefliger Säure.

Eine ätherische Lösung des Mercaptans scheidet beim Verdunsten weisse Flocken des Sulfids ab; die nämliche Substanz entsteht, wenn man das Mercaptan mit Brom oder Salpetersäure oxydirt.

Hier mag noch ein Versuch Platz finden, welcher den Zweck hatte, aus einem Molekül Trimethylenrhodanid und einem Molekül Rhodankalium ein Brompropylrhodanid zu gewinnen gemäss der Gleichung:



40 g Trimethylenbromid, in 100 ccm Alkohol gelöst, wurden auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler unter langsamem Zufließen einer wässrigen Lösung von 19.2 g Rhodankalium erwärmt. Es schied sich Bromkalium aus, und auf Zusatz von Wasser zeigte eine dem Reactionsproduct entnommene Probe saure Reaction. Beim Destilliren mit Wasserdampf blieb Trimethylenrhodanid im Rückstand, während ein Oel übergang von starkem Senfölgeruch; dasselbe bestand aus Trimethylenbromid und Allylsenföl, welches letzteres sich durch sein Additionsproduct mit Ammoniak und Anilin nachweisen lässt. Die Bildung des Senföls ist zu erklären durch die Annahme, dass zunächst in der That Brompropylrhodanid entstanden und alsdann in Allylrhodanid und Bromwasserstoffsäure zerfallen ist:



und letzteres sich, wie bekannt, in Senföl umgelagert hat.

## 2. Propylenrhodanid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{SCN} \cdot \text{CH}_2\text{SCN}$ .

Ein Molekül Propylenbromid wird mit zwei Molekülen Rhodankalium in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler erhitzt, bis beim Erkalten der Lösung kein Rhodankalium mehr auskrystallisirt; die Operation nimmt etwa zwanzig Stunden in Anspruch. Darauf wird der Alkohol abdestillirt, zu dem Rückstand Wasser gegossen, bis das ausgeschiedene Bromkalium gelöst ist, und die Flüssigkeit mit Aether aufgenommen. Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein braunes, halogenfreies Oel, das sich nicht unzersetzt destilliren lässt; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Nitrobenzol. Die Ausbeute beträgt 46 pCt. Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab:

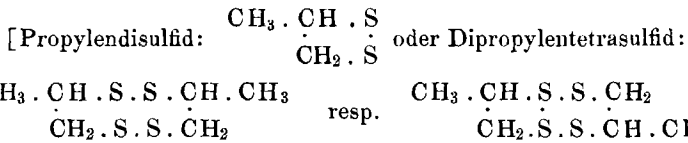
	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	37.97	38.07	—	—	
H	3.80	4.02	—	—	»
N	17.72	—	17.99	—	»
S	40.51	—	—	39.88	»

Mit Natronlauge gekocht giebt eine Lösung des Propylenrhodanids auf Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorid die Rhodanfärbung.

## S u l f i d.

Versetzt man ein Molekül Propylenrhodanid mit zwei Molekülen Kalilauge, in Alkohol gelöst, so tritt heftige Erwärmung ein, es macht sich wie bei der Entstehung des weiter oben genannten Sulfides ein Ammoniakgeruch geltend, und auf Zusatz von Wasser fällt ein weisser, in Aether, Benzol, Amylenbromid löslicher Niederschlag zu Boden, der bei dem Versuch, ihn abzufiltriren, schon auf dem Filter zu einem braunen Oel schmilzt, welches mit Schwefelflamme verbrennt.

Offenbar hat sich auch im vorliegenden Falle ein Sulfid gebildet,



doch konnte die Formel durch die Analyse nicht bestätigt werden, weil die Substanz nicht zu reinigen war; sie löst sich nämlich zwar in heissem Alkohol oder Eisessig und fällt beim Erkalten, noch besser auf Zusatz von Wasser, als weisses krystallinisches Pulver aus, doch schmilzt letzteres schon, während es noch im Lösungsmittel fein vertheilt ist, und es ballen sich die einzelnen Tröpfchen zu einer Oelschicht zusammen.

## S u l f o n s ä u r e.

Propylenrhodanid wird durch Erwärmen mit Salpetersäure auf dem Wasserbade zu Propylendisulfonsäure oxydirt, wobei gleichzeitig Schwefelsäure auftritt.

Propylenmercaptan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{SH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$ 

entsteht, wenn man Propylenrhodanid durch Zink und Salzsäure reducirt, und kann durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen gewonnen werden. Zweckmässiger bereitet man es wie folgt:

Ein Molekül Propylenbromid wird mit zwei Molekülen Kaliumsulfhydrat einer 14proc., absolut alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt; sowie eine Reaction eintritt, die alsbald sehr heftig wird, entfernt man die Wärmequelle, um später noch kurze Zeit auf dem Wasserbade zu digeriren. Das Bromkalium wird abfiltrirt und mit Alkohol gut ausgewaschen; die Filtrate werden mit Wasser behandelt und das sich ausscheidende Oel durch Extraktion mit Aether gewonnen. Die Ausbeute betrug 71 pCt. Das so erhaltene wasserhelle, halogenfreie Oel ist schwerer als Wasser, es besitzt einen widerlichen Geruch und verbrennt mit Schwefelflamme. Mit Wasserdämpfen lässt es sich nur schwierig übertreiben und destillirt im Kohlensäurestrom bei 152°; an der Luft zersetzt es sich beim Sieden unter Bildung des Sulfides.

	Ber. für $C_3H_6S_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	33.33	33.41	—	pCt.
H	7.41	7.46	—	»
S	59.26	—	58.80	»

Die alkoholische Lösung des Propylenmercaptans giebt mit Bleinitrat einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag; mit Quecksilberoxyd verbindet sich das Mercaptan unter Zischen bei heftiger Erwärmung zu einem grauen Körper.

3. *Die Einwirkung von Rhodankalium auf Isobutylenbromid resp. Amylenbromid*

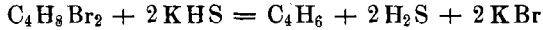
fürhte nicht zum Rhodanid, vielmehr bildete sich ein gelber Körper, der nach den Reactionen als ein Gemenge von Persulfocyanäure:  $C_2N_2S_3H_2$  und Dithiocyanäure:  $C_2N_2S_2H_2$  erkannt wurde.

Da man also auf diesem Wege nicht zum Isobutylenrhodanid gelangte, wollte ich versuchen, dasselbe durch Einwirkung von Chlorcyan auf ein Salz des Isobutylenmercaptans zu gewinnen.

Zur Darstellung des Isobutylenmercaptans verfuhr ich zunächst wie folgt: 1 Mol. Isobutylenbromid wurde mit 2 Mol. Kaliumsulfhydrat einer 14 proc. alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt; alsbald trat unter Entwicklung eines Gases die äusserst heftige Reaction ein, welche trotz starken Kühlens kaum gemässigt werden konnte; nach Erkalten der Lösung wurde dieselbe wieder erwärmt, nach Eintritt der Reaction wieder gekühlt und so fort, bis sich kein Bromkalium mehr ausschied, und durch Erwärmen keine Reaction mehr hervorgerufen wurde. Darauf fügte man zum Umsetzungsproduct Wasser und extrahirte mit Aether. Aus der ätherischen Lösung schied sich ein Oel ab, welches nach seinen Eigenschaften anscheinend als Isobutylenmercaptan,  $(CH_3)_2.C.SH.CH_2.SH$ , anzusprechen war, doch reichte seine Menge für die Analyse nicht aus. Das Mercaptan ist schwerer als Wasser, besitzt starken Mercaptangeruch und lässt sich mit Wasserdämpfen übertreiben; seine Lösung in verdünntem Alkohol giebt mit stark wässrigem Kupfersulfat einen hellgrünen, mit Bleinitrat einen gelben und mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der in Alkohol löslich ist.

Da trotz der schlechten Ausbeute an Mercaptan im Reactionsproduct sich neben Bromkalium und Alkohol keine weitere Verbindung nachweisen liess, und auch kein unzersetztes Isobutylenbromid im Rückstand blieb, wurde bei einem neuen Versuch das sich entwickelnde Gas einer näheren Untersuchung unterzogen. Zu dem Zweck war das äusserste Ende des auf dem Reaktionskolben befestigten Kühlers mit einer Gasentbindungsröhre versehen. Sobald die Reaction eintrat, entwickelte sich in Strömen ein mit russender Flamme brennendes Gas,

welches Bromwasser entfärbte; es erwies sich als ein Gemenge des ungesättigten Kohlenwasserstoffes  $C_4H_6$  und von Schwefelwasserstoff, deren Entstehung durch die Gleichung:



gegeben wird.

Als man den Kohlenwasserstoff in Brom leitete, wurde er vollständig absorbiert und zwar unter so heftiger Erwärmung, dass starkes Abkühlen nöthig war. Es bildete sich ein bromhaltiges Oel, welches durch Schütteln mit Natriumsulfatlösung von dem überschüssigen Brom befreit wurde; nach der Destillation — der Siedepunkt liegt bei  $150^0$  — erscheint das Oel klar und durchsichtig; es erwies sich über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet durch die Analyse als ein Dibrombutylen:

Ber. für $C_4H_6Br_2$		Gefunden	
		I.	II.
$C_4$	22.43	22.03	— pCt.
$H_6$	2.80	2.78	— »
$Br_2$	74.77	—	74.69 »

Da also durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Isobutylbromid das Mercaptan nicht in genügender Menge entsteht, auch ein Versuch, dasselbe durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in siedendes Isobutylbromid zu erhalten, vergeblich war, versuchte man durch Reduction des Chlorides der Isobutylendisulfonsäure das Mercaptan zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde die Isobutylendisulfonsäure  $(CH_3)_2CSO_3H \cdot CH_2 \cdot SO_3H$  und zwar auf folgendem Wege dargestellt:

Ein Molekül Isobutylbromid wird mit zwei Molekülen Natriumsulfid einer gesättigten wässerigen Lösung über freiem Feuer am Rückflusskühler erhitzt, bis das Bromid vollständig in Lösung gegangen ist; die Operation nimmt mehrere Stunden in Anspruch. Die Flüssigkeit, in welcher sich das Natriumsalz der Isobutylendisulfonsäure und Bromnatrium befinden, dampft man mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade ein. Die rückständige, zähe Masse wird wiederholt mit Alkohol extrahiert. Der nach Verdunsten des Alkohols hinterbleibende dicke Syrup, welcher die freie Sulfonsäure in unreinem Zustande vorstellt, wird mit Wasser aufgenommen, mit Baryumcarbonat neutralisirt, filtrirt, und das Filtrat zur Trockene eingedampft; den Rückstand extrahiert man darauf mit Alkohol, worauf nach Verdunsten des Alkohols das Baryumsalz der Isobutylendisulfonsäure in Krusten hinterbleibt; aus wenig heissem Alkohol erhält man es in drusenförmigen Krystallen.

Ber. für $C_4H_8S_2O_6Ba$		Gefunden		
		I.	II.	III.
$C$	13.60	13.74	—	— pCt.
$H$	2.27	2.43	—	— »
$S$	18.13	—	17.96	— »
$Ba$	38.81	—	—	38.95 »

Aus dem Baryumsalz wurde mit Schwefelsäure die freie Isobutylendisulfonsäure als dicker Syrup gewonnen, der nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Um von dem Natriumsalz der Isobutylendisulfonsäure durch das Sulfonsäurechlorid hindurch zum Isobutylenmercaptan zu gelangen, verfuhr ich folgendermaassen: Ein Molekül isobutylensulfonsaures Natrium wurde mit zwei Molekülen Phosphorpentachlorid in einer Retorte mit aufrechtstehendem Halse auf  $120^{\circ}$  erhitzt. Das Reactionsproduct, welches das gebildete Isobutylendisulfonsäurechlorid:  $C_4H_8(SO_2Cl)_2$  enthält, wird zu einer Mischung von Zink und Schwefelsäure gegeben; nach kurzer Zeit destilliren Oeltropfen von starkem Mercaptangeruch, deren alkoholische Lösung mit stark wässerigem Kupfersulfat eine grüne, mit Bleiacetat eine gelbliche, mit Quecksilberchlorid eine weisse Fällung hervorruft, welche auf Zusatz von Alkohol wieder verschwindet. Die Reactionen deuten demnach allerdings darauf hin, dass in der That durch Reduction des Säurechlorides Mercaptan entsteht, doch ermunthigten die Ausbeuten nicht zu weiteren Versuchen.

#### 4. Trimethylselencyanid, $NCSe \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SeCN$ .

Ein Molekül Trimethylenbromid wird mit zwei Molekülen Selenocyanalium in absolut alkoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Abscheidung von Bromkalium beendet ist; die Operation nimmt etwa eine Stunde in Anspruch. Durch Zugabe von Wasser fällt ein leicht erstarrendes, halogenfreies Oel, welches mit Aether extrahirt wird und nach dem Abdunsten des letzteren in prächtigen, glänzend weissen Würfeln oder Nadeln krystallisirt. Die Krystalle werden mit kaltem, verdünntem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Constanz getrocknet; sie sind hygroskopisch, lösen sich in Alkohol, Aether, Eisessig, besitzen einen widerlichen Geruch und verbrennen mit Selenflamme: ihr Schmelzpunkt liegt bei  $51^{\circ}$ .

	Ber. für $C_5H_8N_2Se_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	23.81	23.98	—	— pCt.
H	2.38	2.51	—	»
N	11.11	—	11.07	»
Se	62.70	—	—	61.14 »

Trimethylselenocyanid löst sich in Salpetersäure beim Erwärmen unter Entwicklung brauner Dämpfe; engt man nun die Lösung auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich Selen ab; im Filtrat ist eine selenhaltige, organische Säure nicht enthalten.

Uebergiesst man ein Molekül fein gepulvertes Trimethylselenocyanid mit zwei Molekülen Kalilauge in alkoholischer Lösung und rührt das Reactionsproduct zur vollständigen Umsetzung tüchtig durch, verdünnt darauf mit Wasser, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht



mit Alkohol und Aether, bis die Waschflüssigkeit ganz klar abläuft, so verbleibt eine höchst beständige Verbindung, welche sich nicht in Aether, dagegen in Benzol, Eisessig und beissam Alkohol und ungemein leicht in Jodmethyl und Aethylenbromid löst. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 54.5°. Die im Vacuum über Schwefelsäure gut getrocknete Verbindung lieferte bei der Analyse folgende Zahlen, welche auf Trimethylendiselenid stimmen:

	Ber. für C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Se <sub>2</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	18.00	18.22	— pCt.
H	3.00	3.36	— »
Se	79.00	—	78.12 »

Man kann diese Verbindung auch, da sie sich analog dem Ditrimehtylentetrasulfid bildet, als Ditrimehtylentetraselenid (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Se<sub>4</sub> auffassen.

#### 5. Propylselencyanid, CH<sub>3</sub>.CH.SeCN.CH<sub>2</sub>.SeCN.

Wirken zwei Moleküle Selencyankalium auf ein Molekül Propylbromid in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade ein, so ist nach ca. zwei Stunden die Reaction beendet; alsdann verdünnt man stark mit Wasser und extrahirt mit Aether. Aus der ätherischen Lösung schießt die Verbindung in Nadelbüscheln an, welche durch ausgeschiedenes Selen schwach röthlich gefärbt sind; diese Selenabscheidung findet sehr leicht schon beim Stehen an der Luft statt und wird durch Kochen mit Wasser oder Alkohol wie durch Sonnenlicht beschleunigt. Man läßt daher die methylalkoholische, filtrirte Lösung der Substanz im Dunkeln verdunsten, wobei schneeweisse Krystalladern vom Schmelzpunkt 66° anschliessen, welche sich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Essigsäure, Benzol, Aceton lösen.

	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	23.81	23.97	—	— pCt.
H	2.38	2.49	—	— »
N	11.11	—	10.99	— »
Se	62.70	—	—	61.35 »

Das Propylselencyanid besitzt einen widerlichen Geruch, es reizt zum Niesen und erzeugt einen heftigen Schnupfen.

Alkoholische Kalilauge wirkt auf den Ester unter Abscheidung eines weissen krystallinischen Pulvers, das sich jedoch namentlich auf Zusatz von Wasser sofort zersetzt unter Abscheidung von Selen.

#### 6. Die Einwirkung von Selencyankalium auf Isobutylbromid

vollzieht sich in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Filtrirt man den Niederschlag vom Bromkalium ab, so krystallisiren aus dem Filtrat beim Erkalten rubinrothe, zu kugligen Aggregaten

vereinigte Nadeln; dieselben wurden aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. In Aether sind sie fast unlöslich, sie verbrennen mit Selenflamme. Die so gewonnene Verbindung ist jedoch nicht das gesuchte Isobutylselenocyanid, sondern es erwies sich als identisch mit dem bereits von Verneuil<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Jod auf Selenocyanium erhaltenen Körper:  $C_3N_3Se_4K + H_2O$ :

	Ber. für $C_3H_2N_3OSe_4K$	Gefunden	
		I.	II.
C	7.98	8.13	— pCt.
H	0.44	0.81	— »
N	9.31	—	9.24 »
K	8.65	—	— »

### 7. Aethylselenocyanid.

Da das Aethylselenocyanid noch wenig untersucht ist, schien es von Interesse, die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auch auf diesen Ester zu studiren.

Das Aethylselenocyanid erhält man nach Proskauer<sup>2)</sup> durch Erwärmen von alkoholischem Selenocyanium mit Aethylenbromid auf dem Wasserbade; es bildet sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 138° (gegen 128° nach Proskauer l. c.), welche in Aether schwer löslich sind. Ein Molekül des Aethylselenocyanids wurde mit zwei Molekülen Kalilauge einer absolut alkoholischen Lösung übergossen, und das Product gut durchgerührt. Sofort macht sich der auch bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Disulfocyan- und Diselenocyan-Ester beobachtete, charakteristische, unangenehm ammoniakalische, von der Zersetzung des bei der Reaction gebildeten cyansauren Kaliums herrührende Geruch geltend und Blausäure war nachweisbar. Der in Wasser unlösliche Antheil des Reactionproductes ist ein widerlich riechendes gelbliches Pulver. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Aethylenbromid geruchlos und besass den Schmelzpunkt 130.5°. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Das Selenid ballt sich, mit Alkohol oder Aether behandelt, zu einem Oel zusammen, ist aber unlöslich in diesen Lösungsmitteln, wenig löslich in Benzol und Eisessig; es verbrennt mit Selenflamme.

	Ber. für $C_2H_4Se_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	12.90	13.05	—
H	2.15	2.29	—
Se	84.95	—	83.73

Im Hinblick auf die analoge Bildungsweise des Diäthylentetra-sulfids sollte man die verdoppelte Formel:  $C_4H_8Se_4$  vorziehen.

<sup>1)</sup> Bulletin de la société chimique 41, 18.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1281.