

Über Selencyanpropionsäure

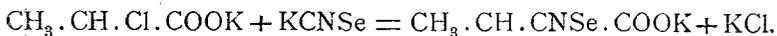
von

M. Simon.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

Nach einer Arbeit von G. Hofmann über Selencyan- und Selénazolverbindungen (Liebig's Annalen, 250, p. 294), in welcher er unter anderem die Selencyanessigsäure dargestellt hat, wurde versucht, eine analoge Verbindung mit der Propionsäure zu erhalten. Als Ausgangsmaterial diente die Chlorpropionsäure, und zwar die α -Verbindung, welche mit Selencyankalium zur Reaktion kommt nach der Gleichung:



Das Kalisalz wurde durch Neutralisieren der α -Chlorpropionsäure mit Pottasche gewonnen.

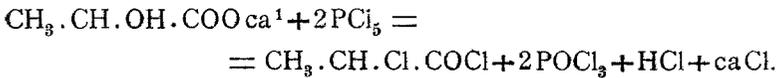
Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Das Selencyankalium wurde fast genau nach W. Muthmann und C. Schroëder (Chem. Zentralblatt, 1900, II, p. 181) dargestellt. 7 g reines Cyankalium werden mit 7.9 g präzipitiertem Selen innig verrieben und in einem Porzellanschälchen unter gelindem Anwärmen mit dem Bunsenbrenner zusammengeschmolzen. Die Schmelze wird mit wenig Wasser versetzt und der entstandene dicke Brei auf dem Wasserbade getrocknet, wobei er nur das Wasser verliert, nicht aber fest wird. Die im Exsikkator erstarrte Masse wird mit zirka 150 cm^3 absolutem Alkohol in einem Kolben zusammengebracht und in die entstandene Lösung durch zirka zwei Stunden Kohlensäure eingeleitet. Nach dem Filtrieren wird der Alkohol im Wasserbad

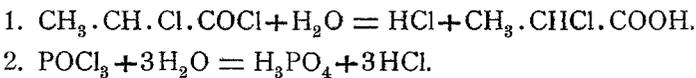
abdestilliert und der Kolben hierauf ins Vakuum gestellt. Das Salz löst sich leicht — nach vollständigem Trocknen — von den Kolbenwänden ab. Die Ausbeute beträgt gegen 90·5%. Eine Kalibestimmung (als Sulfat gewogen) ergab 27·44% K (berechnet 27·08%), ein Zeichen, daß durch bloßes Eindampfen der Lösung ein ziemlich reines Präparat erhalten wird, wie auch ähnlich Hofmann in obgenannter Arbeit, p. 296, angibt. Zu erwähnen wäre noch, daß sich beim Lösen des Selencyanalkiums in Alkohol ein unangenehmer, zwiebelartiger Geruch bemerkbar macht, der auch stark dem festen Salz anhaften bleibt. Er dürfte vielleicht von merkaptanähnlichen Verbindungen herrühren, die sich bei dieser Behandlung des Selens in kleiner Menge bilden.

Zur Darstellung der α -Chlorpropionsäure wurde milchsaurer Kalk und Phosphorchlorid benützt. Die gewöhnliche Milchsäure des Handels vom spezifischen Gewicht 1·21 enthält 75% Säure (nach Schmidt, Pharm. Chemie, organ. Teil, p. 471). Selbe wird mit Wasser in fünffacher Menge verdünnt und mit reinem Calciumcarbonat gesättigt, bis nach dem Erhitzen von letzterem noch ein kleiner Teil ungelöst bleibt. Nach dem Filtrieren fällt beim Erkalten schon ein großer Teil des Salzes aus. Dieses wird abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen auch noch ein reines Präparat. Das Salz schmilzt zuerst in seinem Kristallwasser und die Schmelze wird immer dicker. Läßt man die Masse etwas abkühlen, so kann man sie wie einen Teig auseinanderziehen und bald — nach weiterem Abkühlen — pulvern. Auf diese Weise kommt man mit dem Trocknen viel schneller zum Ziele. Durch das Auseinanderziehen und Zerreiben der Masse mischen sich ganz trockene Teilchen mit den übrigen und das Salz klebt nicht mehr fest zusammen. Bald ist es dann nach weiterem Erwärmen und öfterem Umrühren staubtrocken. Das Calciumlactat verliert sein Wasser (5 aq.) bei 100° vollständig (Beilstein, 3. Aufl., 1. Bd., p. 553); vorsichtshalber wurde es noch durch eine Stunde auf 110° erhitzt.

Milchsaurer Kalk und Phosphorchlorid wirken nach folgender Gleichung aufeinander ein (Brühl, Berl. Ber., 9, p. 35):



Es wurden 80 g Phosphorchlorid in eine tubulierte Retorte gebracht und dazu 30 g milchsaurer Kalk gegeben. Ein aufsteigender Kühler dient dazu, um die Dämpfe bei der bald erfolgenden heftigen Reaktion zu kondensieren, während Salzsäuregas entweicht. Ist die Reaktion beendet, so destilliert man nach Vertreibung des Salzsäuregases den Inhalt der Retorte ab, wobei man alles, was über 110° übergeht, aufbewahrt. Diese Flüssigkeit — α -Chlorpropionylchlorid in Phosphoroxychlorid gelöst — wird mit zirka der vierfachen Menge Wasser unter guter Kühlung versetzt. Dabei verlaufen folgende Vorgänge:



Nach beendeter Reaktion wird wiederum aus einer tubulierten Retorte destilliert. Das Thermometer steigt allmählich bis 180 und 186°. Dieses Destillat ist schon fast reine α -Chlorpropionsäure, die nur noch einmal zu rektifizieren ist. Der Anteil, welcher unter 180° übergeht, ist auch noch zu verwenden. Die Säure destilliert nämlich in wässriger Lösung mit den Wasserdämpfen, wobei die Temperatur stetig steigt (Buchanan, Annalen, 148, p. 171), bis bei 180° die Säure fast wasserfrei übergeht. Man gewinnt daher noch von der Säure, wenn man den Teil, der nach Vertreibung des Salzsäuregases von 100 bis 180° übergeht, mit Äther ausschüttelt, ihn abdestilliert und das Rückbleibende mit der erstgewonnenen Säure behufs Rektifizierung vereinigt.

Bei dreimaliger Wiederholung der Darstellungsmethode wurden 15 g reine Säure erzielt.

Kaliumsalz der Selencyanpropionsäure.

Nach der schon oben angegebenen Gleichung wurden 5.4 g α -Chlorpropionsäure mit kohlensaurem Kalium unter

¹ ca = 1/2 Ca.

Zugabe von wenig Wasser neutralisiert, dann erwärmt und zu dieser Lösung des α -chlorpropionsauren Kaliums wurde dann die berechnete Menge (7.2 g) festes Selencyankalium gegeben. Nach gelindem Erwärmen war eine Reaktion bemerkbar, worauf der Kolbéninhalt zu einer breiigen Kristallmasse von gelblicher Farbe gestand. Mit Alkohol — unter Erwärmen auf dem Wasserbade — löst sich das gebildete selencyanpropionsaure Salz unter Zurückbleiben von kristallinischem Chlorkalium, welches abfiltriert und mit etwas Alkohol ausgewaschen wird. Vom Filtrate wurde dann der größte Teil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand in einer kleinen Porzellanschale am Wasserbade zur weitmöglichen Trockne gebracht. Um ein zu hohes Aufsteigen der Flüssigkeit an der Schalenwand zu hindern, wurde mit einem über dem Niveau stehenden Glasrohre der Alkoholdampf abgesaugt. Der Rückstand wurde dann in einen Exsikkator über Schwefelsäure und später in einen solchen mit Phosphorsäureanhydrid gegeben und im Vakuum gehalten. Das Trocknen geht sehr langsam vor sich und dauert mehrere Tage. Zum Schlusse resultiert eine bräunliche, kristallinische Masse, welche überaus hygroskopisch ist. Diese Masse wurde nochmals in absolutem Alkohol gelöst, um die letzten Reste von Chlorkalium zu entfernen. Nach abermaligem gründlichen Trocknen des Rückstandes der Alkoholdestillation wurde in Methylalkohol gelöst, woraus das Salz auch kristallisiert erhalten werden kann. In der Mutterlauge bleibt dann unverbrauchtes Selencyankalium und eventuell chlorpropionsaures oder auch schon etwas milchsaures Kalium zurück. Das Kalisalz bildet sehr zerfließliche, gelbe bis bräunliche Kristalle, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, kaum dagegen in Benzol oder Chloroform.

Zur Bestimmung des Kaliums wurde das im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz in einer kleinen Platinschale mit Salzsäure versetzt, dann am Wasserbade bis zur Trockne gebracht, schwach geglüht und mit konzentrierter Schwefelsäure in Kaliumsulfat übergeführt. Das gebildete Chlorkalium ist nicht frei von Selen und zur Verjagung desselben kann man es nicht so stark erhitzen wie das spätere Kaliumsulfat.

- I. 0·1298 g Substanz gaben 0·0531 g K_2SO_4 .
 II. 0·1391 g Substanz gaben 0·0568 g K_2SO_4 .

Ferner wurde eine Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat durchgeführt, wobei 0·3176 g Substanz 0·2586 g CO_2 und 0·0662 g H_2O gaben.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_4O_2NSeK$
	I	II	
K	18·33	18·26	18·06
C	22·19	—	22·22
H	2·29	—	1·85

Natriumsalz.

Wegen der übergroßen Zerfließlichkeit des Kaliumsalzes wurde versucht, das Natriumsalz auf analoge Weise herzustellen. Um es nur mit Natronsalzen zu tun zu haben, wurde ein Selencyannatrium bereitet, und zwar auf dieselbe Art wie das Selencyankalium. Diese Darstellung dürfte noch nicht versucht worden sein, denn Crookes (Annalen, 78, p. 185) erwähnt nur kurz, daß er genanntes Salz durch Neutralisation der freien Selencyanwasserstoffsäure (mit Soda) und Abdampfen im Vakuum erhielt.

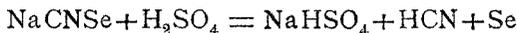
Das Cyannatrium wurde nach Wöhler (Graham-Otto, 2, p. 863) dargestellt, und zwar wurden 150 g gelbes Blutlaugensalz mit 105 g Schwefelsäure, die mit 210 g Wasser verdünnt war, in eine geräumige Retorte gebracht, in deren Tubus ein Glasrohr eingesetzt war, um während des Erwärmens — behufs Vermeidung des Stoßens — Luft durchleiten zu können. Vom nach aufwärts gerichteten Halse der Retorte geht ein Glasrohr in eine Wulf'sche Flasche mit Chlorcalcium, welche mit einem U-Rohre verbunden ist, das auch Chlorcalcium enthält. Diese beiden Gefäße stehen in 30° warmem Wasser. An das U-Rohr wurde die Vorlage angeschlossen, welche reines Ätznatron (aus Natrium), und zwar 28 g, in der hinreichenden Menge Alkohol gelöst, enthielt. Von dieser führt noch ein Rohr in den Kamin, um die entweichende Blausäure zu entfernen. Der Inhalt der Vorlage scheidet bald kristalli-

nisches Cyannatrium aus. Nach Beendigung der Operation wird das Salz vorsichtig auf eine Porzellanplatte mit Filtrierpapier gebracht und abgesaugt, darauf über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug zirka 20 g.

Zur Herstellung des Selencyannatriums wurden 5 g Cyannatrium und 7·9 g Selen in einem Porzellanschälchen zusammengesmolzen und im übrigen gerade wie beim Selencyankalium verfahren. Wird das eingeengte alkoholische Filtrat über Schwefelsäure gestellt, so kristallisieren bald weiße Blättchen aus. Das sonstige Verhalten des Salzes entspricht ganz dem der Kaliumverbindung.

Die quantitative Analyse der Substanz wurde vollständig durchgeführt, und zwar wie folgend: Das bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorsäureanhydrid getrocknete Salz wurde in ein Erlenmayerkölbchen gebracht, welches einen zweifach durchbohrten Kork besitzt. In der einen Bohrung steckt ein kleiner Scheidetrichter zur Aufnahme von verdünnter Schwefelsäure, in der zweiten ein Knierohr, welches mit einem kleinen Kühler verbunden ist, an welchen sich zwei schmale Zylinder anschließen, die je ein Ein- und Ableitungsrohr tragen und mit saurer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt beschickt werden. Nachdem die Schwefelsäure zur Salzlösung geflossen ist, wobei sofort Selenausscheidung erfolgt, wird erwärmt, während gleichzeitig ein Kohlensäurestrom durch den Trichter eingeleitet wird. In den Zylindern beginnt bald die Fällung von Cyansilber.

Nachdem alle Blausäure übergetrieben ist, wurde das Cyansilber abfiltriert und im Filtrat der Überschuß des Silbernitrates durch Rhodanlösung bestimmt. Im Kölbchen wurde das Selen vom schwefelsauren Natron durch Filtration getrennt und bei 100° auf gewogenem Filter getrocknet. Das Filtrat wurde in einem Platinschälchen eingedampft und das Natron wie gewöhnlich als Sulfat bestimmt. Da sich das Salz nach folgender Gleichung zersetzt:



(Crookes, l. c. p. 178), so ist es möglich, alle Bestimmungen in einer Operation zu vollführen.

0·2966 g Substanz gaben 0·1820 g Selen und zur Bildung des Cyansilbers wurden 0·3942 g Silbernitrat verbraucht. Da die Natronbestimmung verloren ging, wurde mit 0·4294 g Substanz eine zweite vollführt, welche 0·2358 g Na_2SO_4 gab.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für CNSeNa
Na	17·79	17·96
CN	20·33	20·32
Se	61·36	61·72

Das Natriumsalz der α -Chlorpropionsäure wurde durch Neutralisieren von freier Säure (8 g) mit Soda (4 g) unter Zugabe von etwas Alkohol erhalten und dann in diese Lösung sofort die berechnete Menge (9·5 g) Selencyannatrium gegeben. Hierauf wurde der Kolben mit einem Luftkühler versehen und auf dem Wasserbade 3 bis 4 Stunden erhitzt. Die Flüssigkeit scheidet bald Kristalle von Chlornatrium aus und erstarrt weiterhin fast ganz. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das Salzgemisch mit absolutem Alkohol unter Erwärmen ausgesogen und vom Chlornatrium abfiltriert. Die Lösung wird eingeeengt, worauf das Salz auskristallisiert. Es wird getrocknet und dann noch zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert, wobei die kleinen Reste von Chlornatrium jedesmal abfiltriert werden. Eventuell unverbraucht gebliebenes Selencyannatrium bleibt in der Mutterlauge. Das reine selencyanpropionsaure Natron scheidet mit verdünnter Schwefelsäure kein Selen ab, wohl aber das Selencyannatrium. Man kann dadurch die Reinheit des Salzes erkennen. Um zu erfahren, ob es chlorfrei ist, wurde folgendermaßen verfahren: Etwas von der alkoholischen Lösung wurde in einen Tiegel gegeben, dann entzündet und nach dem Abbrennen des Alkohols wurde der Rest schwach geglüht, wobei sich das Selen zum Teil verflüchtigte, zum Teil als selenigsaures Natron zurückblieb. Wird die Lösung davon direkt mit Silbernitrat geprüft, so gibt auch das selenigsaure Natron außer dem eventuell vorhandenen Chlornatrium einen in Salpetersäure nur schwer löslichen Niederschlag. Man kann in diesem Falle die selenige Säure durch Zusatz von etwas

Kupfervitriollösung ausfällen. Selenigsäures Kupfer ist in Wasser unlöslich (Gmelin-Kraut, Handbuch, 6. Aufl., 3. Bd., p. 624). Nach dem Abfiltrieren desselben kann wie gewöhnlich auf Chlor geprüft werden.¹

Das Salz bildet weiße, kleine Kristalle mit gelbem Stich, leicht löslich im Wasser, etwas schwer in Alkohol. Es ist fast nicht hygroskopisch.

Zur Bestimmung des Natriums wurde genau wie beim Kaliumsalz verfahren.

0·1891 g Substanz gaben 0·0678 g Na_2SO_4 .

Ferner wurden 0·1464 g Substanz mit Kupferoxyd und Bleichromat bei vorgelegtem, auf 160° erhitztem Bleisuperoxyd verbrannt und gab 0·1287 g CO_2 und 0·0262 g H_2O .

In 100. Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{NSeNa}$
Na	11·58	11·50
C	23·97	24·00
H	1·98	2·00

Äthylester.

3 g chlorpropionsäures Äthyl (käuflich) wurde mit etwas Alkohol und 3·2 g Selencyankalium in einen kleinen Kolben gebracht, dann bei aufgesetztem Luftkühler gegen zwei Stunden am Wasserbad erhitzt, wobei reichliche Ausscheidung von Chlorkalium stattfand. Das Produkt wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung durch Destillation zum größten Teile vom Alkohol befreit und der Rest im Vakuum getrocknet. Um noch vorhandenes Chlorkalium beziehungsweise Selencyankalium zu entfernen, wurde der Ester in Äther gelöst,² von den zurückgebliebenen Salzen abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand wieder im Vakuum getrocknet.

¹ Selenigsäures Silber schwärzt sich nicht am Licht (Gmelin-Kraut, l. c., p. 929); durch eine Schwärzung wird ein allenfalls ausfallendes Chlorsilber doch als solches bestätigt.

² Auch Schwefelkohlenstoff eignet sich gut zur Lösung.

0·2819 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, Bleichromat und vorgelegtem Kupfer 0·3657 g CO₂ und 0·1175 g H₂O.

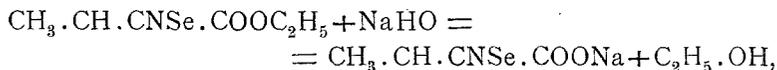
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₉ O ₂ NSe
C	35·36	34·95
H	4·64	4·37

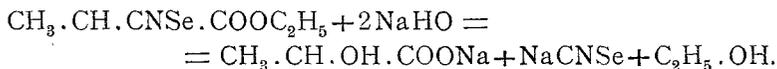
Der Ester stellt ein rotbraunes Öl dar, von abscheulichem Geruch und brennendem Geschmack. Eine kleine Menge, in den Mund gebracht, bringt schon Anschwellungen hervor, welcher Zustand längere Zeit anhält. In Wasser sinkt der Ester unter, beim Kochen damit verändert er sich nur wenig und langsam. In einer Eprovette erhitzt, zersetzt er sich unter Verkohlung und Ausstoßung von Dämpfen, die isonitrilartig riechen.

Verseifung des Esters.

Etwas von dem Ester wurde mit alkoholischer Natronlauge am Wasserbade längere Zeit erhitzt, darauf noch Alkohol bis zur klaren Lösung zugefügt und dann Kohlensäure eingeleitet, bis alles überschüssige Natronhydrat gebunden war. Filtriert man vom gebildeten Natriumcarbonat unter Erwärmen ab und verjagt den Alkohol, so zeigt sich beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Rückstandes sofort eine Ausscheidung von Selen. Es tritt also keine Reaktion entsprechend der Gleichung ein:



sondern sie dürfte wie folgend verlaufen:



Die Ausscheidung von Selen beim Ansäuern deutet schon auf Selencyansalz; ferner wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Flüssigkeit aufgeköcht und darüber ein mit Eisenoxyduloxysalz getränkter und alkalisch gemachter Papierstreifen gehalten, der darauf, mit Salzsäure befeuchtet, blau wurde; es war also Blausäure aufgetreten. Nach

dem Vertreiben derselben wurde mit Permanganat erhitzt und etwas von den Dämpfen in destilliertes Wasser geleitet. Dabei konnte man schon Aldehydgeruch wahrnehmen und nach Vorsezen des Destillats mit ein paar Tropfen fuchsinschweflicher Säure trat schöne Rotfärbung ein, ein Zeichen, daß auch Milchsäure sich gebildet hatte.

Methylester.

Dieser Ester wurde dargestellt durch gelindes Erwärmen von selencyanpropionsaurem Kali ($2 \cdot 2 \text{ g}$) mit Jodmethyl ($1 \cdot 5 \text{ g}$) auf dem Wasserbade. Das Kalisalz wurde in wenig Methylalkohol gelöst und dann das Jodmethyl zugefügt. Nach längerem Erwärmen wurde vom gebildeten Jodkalium abfiltriert und das Filtrat im Vakuum behandelt. Der Ester ist in Schwefelkohlenstoff löslich und kann daher durch dieses Lösungsmittel von noch vorhandenen Salzen gereinigt werden.

Der Ester ist ebenfalls ein rotbraunes Öl von widerlichem Geruch und gleicht in allen seinen Eigenschaften ganz der Äthylverbindung. Von einer Elementaranalyse wurde wegen Mangel an genügendem Material abgesehen.

Freie Säure.

Säuert man das Natronsalz der Selencyanpropionsäure in wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus, so geht die frei gewordene Säure in diesen über, wobei er sich gelb färbt. Die ätherische Lösung wird zum größten Teil vom Äther durch Destillation befreit und der Rückstand ins Vakuum gebracht. Es resultiert eine gelbliche, dicke Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche, die bei -15° noch nicht erstarrt.

Sie reagiert stark sauer und löst kohlen saure Alkalien langsam auf. Läßt man sie längere Zeit in einem verschlossenen Kolben stehen, der eine geringe Menge Wasser enthält, so tritt eine reichliche Entwicklung von Blausäuredämpfen ein, die so weit gehen kann, daß sie den Pfropfen vom Kolben treibt. Hierbei ist jedoch keine Veränderung der Farbe und keine Selenausscheidung bemerkbar; auch bildet sich keine Selencyanwasserstoffsäure, da verdünnte Schwefelsäure z. B. keine

Fällung von Selen bewirkt. Auf Filtrierpapier läßt ein Tropfen der Säure nach längerer Zeit einen roten Selenfleck zurück.

Zu den Analysen der freien Säure möge bemerkt werden, daß das Wasser respektive der Wasserstoffgehalt stets zu hoch ausfiel. Der Grund liegt darin, daß es nach den gewöhnlichen Methoden bei organischen Verbrennungen unmöglich war, die selenige Säure in diesem Falle vollständig zurückzuhalten. Die Bindung mit Bleichromat respektive vorgelegtem metallischem Kupfer oder Bleisuperoxyd kann nur eine sehr lose sein, da im Chlorcalciumrohr das Wasser sauer reagierte und selenige Säure darin nachweisbar war. G. Hofmann (l. c.) scheint bei der analogen Verbindung der Essigsäure ähnliche Erfahrungen gemacht zu haben. Es sollen hier vier Analysen aufgeführt werden, und zwar zwei vollständige und zwei, bei denen nur das Wasser respektive der Wasserstoff bestimmt wurde. Die Substanz war dabei jedesmal bis zum konstanten Gewicht im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet worden.

- I. 0·2594 g Substanz gaben 0·0824 g H₂O und 0·2571 g CO₂.
 II. 0·2521 g Substanz gaben 0·0824 g H₂O.
 III. 0·2063 g Substanz gaben 0·0645 g H₂O und 0·2042 g CO₂.
 IV. 0·1591 g Substanz gaben 0·0500 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C ₄ H ₅ O ₂ NSe
	I	II	III	IV	
C	27·02	—	26·99	—	26·97
H	3·50	3·60	3·44	3·45	2·81

Versuche zur Darstellung von Schwermetallsalzen der Selencyanpropionsäure.

Selencyanpropionsaures Kali oder Natron gibt in wässriger Lösung mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag, der sich am Licht bräunt. Ein anderer Versuch wurde mit den beiden Agenzien in alkoholischer Lösung gemacht. Es fällt da zuerst ein weißer, an Chlorsilber erinnernder Niederschlag aus, der bald zitronengelb wird und, dem Licht ausgesetzt, sich braun färbt. Wird selber getrocknet und am Platinblech erhitzt, so flammt er plötzlich mit schön blauem Licht auf unter Zurücklassung eines voluminösen Rückstandes von Selensilber. Zwei quantitative Bestimmungen des Silbers gaben keine brauchbaren Resultate und waren auch untereinander ungleich. Es liegt also kein homogener Körper vor, sondern er dürfte ein Gemisch von Selencyansilber und milchsauerm Silber sein.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure konnte Blausäure (wie oben) nachgewiesen werden; zugleich schied sich dabei etwas Selen ab. Wird die schwefelsaure Lösung mit Kaliumbichromat (oder Permanganat) versetzt, so entweicht beim Kochen Aldehyd (nachgewiesen mit fuchsinschwefliger Säure), welche Reaktion für Milchsäure spricht.

Ebenso ungünstig fielen auch die Versuche zur Herstellung des Kupfersalzes aus. Versetzt man eine Lösung von selencyanpropionsaurem Natron mit Kupfervitriol- oder Grünspanlösung, so entsteht kein Niederschlag. Sättigt man mit wenig Wasser verdünnte Selencyanpropionsäure mit grünem, basisch kohlen-saurem Kupfer unter Erwärmen ab, so färbt sich der Überschuß des Carbonates bald dunkel von Selenkupfer. Aus der grünen Lösung entweicht beim Ansäuern Blausäure und mit Permanganat erwärmt, entsteht Aldehyd. Es findet also bei dieser Darstellung eine Zersetzung statt.

Macht man obigen Versuch in der Kälte, so bleibt der Überschuß des Kupfercarbonats rein grün. Wird dann das wässerigalkoholische Filtrat im Vakuum verdunstet, so tritt eine Zersetzung ein, indem sich schön grüne, ölige Tropfen oberhalb der Lösung abscheiden, die in Äther löslich sind, welche Lösung aber unter Abscheidung von Selen weiter zerfällt; außer diesen Tropfen bleibt ein lichtgrünes, in Alkohol lösliches Produkt zurück, das beim Abdampfen desselben auch zerfällt, wobei es sich dunkel färbt.