

Das soeben beschriebene Verhalten des Phenylselenids bestätigt vollkommen die (von anderer Seite grundlos bezweifelten) Beobachtungen Hrn. Rathke's, der aus einer Lösung des Aethyldiselenids  $(C_6H_5)_2Se_2$  in Salpetersäure mit Salzsäure monocline Krystalle von der Formel  $C_2H_5 \cdot SeO_2H \cdot HCl$  erhielt (Ann. Chem. Pharm. 152, 219). Der Genannte ist der Ansicht, dass dieses Additionsproduct wohl  $Se(C_2H_5)(OH)_2Cl$  zu formuliren ist; ganz entsprechend würde man dann das obige Phenyl derivat  $Se(C_6H_5)(OH)_2(NO_3)$  zu schreiben haben. Auch in der Fettreihe weicht übrigens das Verhalten der Disulfide von dem der Diselenide ab, indem auch hier die ersteren zu Sulfonsäuren oxydirt werden, das Aethyldisulfid beispielsweise zwei Moleküle Aethylsulfonsäure giebt.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

**80. F. Krafft und A. Kaschau:  
Ueber die Synthese der aromatischen Selenverbindungen  
vermittelst Chloraluminium.**

(Eingegangen am 26. Februar.)

Eine Erwiderung des Hrn. C. Chabrié (Bull. Soc. Chim. 11, 1080) auf die sachgemäße Kritik, welche der Eine von uns und R. E. Lyons (diese Berichte 27, 1765) der Arbeit des Genannten über das vorstehende Thema zu Theil werden liessen, zeigt, dass es Hrn. Chabrié auch nachträglich nicht hat gelingen wollen, so einfach zusammengesetzte Substanzen wie Phenylselenid, Phenylselenhydrat, Phenylselenid und Phenylselenoxyd mit denjenigen Eigenschaften zu gewinnen, die ihnen nach den Versuchen von Krafft, Vorster und Lyons in Wirklichkeit zukommen. Die letzteren haben seiner Zeit, wie ausdrücklich bemerkt wurde (vergl. loc. cit. S. 1767), ganz freiwillig darauf verzichtet, jene ja auf andere Weise so ungemein bequem erreichbaren Körper auch vermittelst der Chloraluminiumreaction darzustellen: es erschien ihnen das ziemlich nutzlos, nachdem die negativen Ergebnisse Chabrié's und ausserdem auch ein eigener Versuch die Schwierigkeiten und die geringe Bedeutung jenes mitunter so werthvollen Verfahrens für den vorliegenden Fall dargethan hatten. Nun hat aber Hr. Chabrié in seiner obigen Erwiderung unter Anderem die Behauptung aufgestellt, dass Krafft und seine Mitarbeiter die ver-suchsweise in Angriff genommene Chloraluminumsynthese der Selen-verbindungen, mit Hülfe deren er selbst zu Resultaten gelangt sei, durch deren viele Schwierigkeiten gezwungen hätten verlassen müssen (*ils ont dû l'abandonner*). Da ausserdem Hr. Chabrié inzwischen

seine unrichtigen Angaben nicht zurückgenommen hat, haben wir uns dem gegenüber der Aufgabe nicht entziehen können, schliesslich auch noch mit Hülfe der Chloraluminiumreaction die oben genannten Selenverbindungen rein darzustellen. Hierdurch wird definitiv die Exactheit der Angaben von unserer Seite dargethan und gezeigt, warum in den Händen Chabrié's jenes Verfahren nicht zum Ziele — der Gewinnung ausreichend charakterisirter Präparate — führte.

In eine Lösung von 30 g Selentetrachlorid in 80 g Benzol, die gegen Feuchtigkeit der Luft geschützt und anfangs auf etwa 0° abgekühlt war, wurden im Verlauf von etwa 8 Stunden 18 g Chloraluminium in kleinen Mengen eingetragen. Es erfolgte dabei jedesmal so lebhafte Reaction unter Salzsäureentwicklung, dass es zur Vermeidung von Harzbildung zweckmässig erschien, die Kühlung mit Eiswasser zunächst durch eine Kältemischung zu ersetzen und erst nach dem vollständigen Zusatz des Condensationsmittels und als die braunroth gefärbte Flüssigkeit homogen geworden war, wieder Eiskühlung zu verwenden. Nach 24 Stunden war die Chlorwasserstoffentwicklung auch bei niedriger Zimmertemperatur eine ganz ruhige, und nach einem weiteren gleichen Zeitraum konnte auf 25—27° erwärmt werden; nach etwa 100 Stunden war keine Reaction mehr wahrnehmbar, und die Masse wurde daher in angesäuertes Wasser gegeben. Die hierbei erhaltene benzolische Lösung liess sich von etwas ausgeschiedenem Selen leicht durch Filtration trennen. Nach dem Verjagen des Benzols destillirte zuerst Monochlorbenzol über, und hierauf stieg für die Hauptmenge (9.3 g) des eigentlichen Reactionsproductes, das unter einem Druck von 21 mm fractionirt wurde, die Siedetemperatur von 174—192°. Zur weiteren Reinigung wurde dies gelbbraune Oel in einem kleinen Colonnenapparat und aus einem sorgfältig regulirten Bade von Wood'scher Legirung langsam rectificirt; dabei ging unter 18—19 mm fast Alles bei 169—173° über und es hinterblieb nur ein kleiner, durch Abkühlung grösstentheils gut krystallisirenden Rückstand. Ein wesentlich grösserer (ca. 4 g) Rückstand von ebensolchen Eigenschaften war bereits bei der ersten Destillation hinterblieben. Bei Ausführung der Reaction unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln waren somit im Wesentlichen nur zwei selenhaltige Producte entstanden: ein Oel und eine krystallinische Substanz; das erstere erwies sich als Diphenylselenid und die letztere war nichts Anderes als das circa 40° höher siedende Diphenyldiselenid, beide von den Eigenschaften, welche wir früher angegeben haben.

Die nähere Untersuchung des noch durch wiederholte Rectification mit einiger Sorgfalt gereinigten Diphenylselenids zeigte, dass dessen Eigenschaften durchaus befriedigend mit denen der identischen Präparate aus Sulfobenzid und Quecksilberphenyl übereinstimmten: des sicheren Vergleichs halber war übrigens ein Selenidpräparat aus Sul-

fobenzid nochmals frisch dargestellt worden. Das specifische Gewicht des Phenylselenids aus Sulfobenzid wurde von Krafft und Vorster (diese Berichte 26, 2818) an einem grösseren Quantum zu  $D_0 = 1.3712$ ;  $D_{15,2} = 1.3561$  bestimmt und wir fanden ebenso für das neue Präparat gleicher Darstellung  $D_0 = 1.3709$ ;  $D_{15,2} = 1.3554$ ; für das mittels Chloraluminium von uns gewonnene Selenid ergab sich das specifische Gewicht noch um ein wenig höher, nämlich zu  $D_0 = 1.3801$ ;  $D_{15,2} = 1.3647$ , und es erklärt sich diese kleine Differenz aus dem Vorhandensein einer ganz geringen Beimengung von Diselenid, das durch mehrmalige Rectification noch nicht völlig entfernt worden war. Dieser letzteren Annahme entsprach auch der Befund bei der Siedepunktsbestimmung der beiden Präparate von verschiedener Herkunft. Das Phenylselenid aus Sulfobenzid siedete unter 15 mm bei 165 — 165,5°, während von dem, mit der Chloraluminiumreaction dargestellten Producte 7.8 g unter 15 mm bei 165—166° übergingen und für die letzten Tropfen das Thermometer noch auf 168° stieg. Unter gewöhnlichem Druck ging das Diphenylselenid aus Sulfobenzid bei 302° ohne irgend welche Zersetzung und ohne den geringsten Rückstand über, ein Verhalten, das sich auch bei wiederholter Destillation derselben Menge nicht änderte; auch eine Probe des Diphenylselenids aus Benzol und Selenchlorid ging genau bei 302° über, hinterliess jedoch nach der wiederholten Destillation, obwohl es vorher nur noch schwach gelbstichig gewesen war, einen kleinen braunen selenhaltigen Rückstand.

Die Analyse des Phenylselenids aus Benzol und Selenchlorid liess über dessen Zusammensetzung keinen Zweifel.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot Se \cdot C_6H_5$ .

Procente: C 61.80, H 4.29.

Gef.       »     » 61.55, » 4.52.

Die unbedeutenden Beimengungen von Selen resp. Diselenid, welche dem mittels Chloraluminium gewonnenen Präparat noch anhafteten, lassen sich indessen nach den Angaben des Einen von uns und Lyons durch Behandlung mit Kupferpulver entfernen und somit kann man, obwohl nicht ganz leicht, auch nach der Methode von Friedel und Crafts ein reines Phenylselenid herstellen.

Dass man viel weiter kommen kann, als bis zu dem früheren sehr unreinen Präparat Chabrié's, giebt dieser letztere übrigens selbst zu. In seiner Erwiderung theilt er mit, dass er für das Phenylselenid früher mit 227° bei 50—60 mm einen zu hohen Siedepunkt angegeben habe, und hat dasselbe Präparat jetzt so lange rectificirt, bis er bei der Analyse gut mit der Rechnung stimmende Zahlen erhielt (C 61.40 pCt., H 4.50 pCt., Se 33.40 pCt.); ebensolche Zahlen hat er aber auch früher schon für das zu hoch siedende Product gefunden (C 62.31 und 61.20 pCt., H 4.64 und 4.34 pCt., Se 32.93 und 33.13 pCt.); seine Analysen beweisen hiernach nichts, denn da die neuen Siede-

punktszahlen (s. u.) sehr wesentlich von der alten Angabe abweichen, ist mindestens in einem Falle sein Präparat trotz der hinreichend stimmenden Zahlen ganz unrein gewesen. Man muss übrigens annehmen, dass das auch mit dem herausrectificirten Product noch der Fall war, denn auch die neuen Siedepunktsbestimmungen des Phenylselenids weichen von denjenigen, welche mit reinem Material durch Krafft und Lyons ausgeführt wurden, noch ganz bedeutend ab, wie die Zusammenstellung zeigt.

Chabrié findet neuerdings:

|                |        |
|----------------|--------|
| 227° . . . . . | 100 mm |
| 221° . . . . . | 75 mm  |
| 208° . . . . . | 48 mm  |
| 197° . . . . . | 30 mm  |
| 181° . . . . . | 12 mm  |
| 179° . . . . . | 10 mm  |

Krafft und Lyons fanden  
(Therm. im Dampf):

|                |         |
|----------------|---------|
| 227° . . . . . | 126 mm  |
| 219° . . . . . | 100 mm  |
| 199° . . . . . | 55 mm   |
| 167° . . . . . | 16.5 mm |
| 163° . . . . . | 14 mm   |
| 159° . . . . . | 10 mm   |

Unter 16.5 mm wurde von uns stets der Siedepunkt 167° beobachtet (die statt dessen einmal als Citat unrichtig abgedruckte Zahl 157° ist natürlich ein beim Vergleich mit sämmtlichen übrigen Stellen sich sofort erledigendes, die Sachlage zudem nicht einmal wesentlich änderndes Druckversehen); da Chabrié aber den Siedepunkt seines Präparats für 16.5 mm durch Interpolation definitiv zu 186—187° angiebt, war er nicht im Stande, dasselbe zu reinigen.

Der neben Diphenylselenid bei der Chloraluminiumsynthese gebildete, höher siedende und fast ganz krystallinisch erstarrende Rückstand ist nämlich nichts anderes, als das zuerst von Krafft und Lyons (diese Berichte 27, 1762) durch direkte Anlagerung von Selen an Diphenylselenid rein dargestellte und richtig charakterisierte Diphenyldiselenid,  $(C_6H_5)_2Se_2$ . Bei der ersten Rectification unter 13 mm stieg das Thermometer auch zuletzt nicht über 225°, beim nochmaligen Destilliren wurde für die letzten Tropfen nur noch 220° erreicht, und schon bei der dritten Rectification kounte der überwiegende Theil dieses Products, nämlich 2.8 g unter 12.5 mm vollständig innerhalb 203—208° aufgefangen werden; der Siedepunkt des reinen Diselenids ist aber an der eben citirten Stelle zu 202—203° unter ca. 11 mm angegeben worden. Das möglichst vorgereinigte Diselenid, welches in der Vorlage zu einer orangegelben, harten Krystallmasse erstarrt war, wurde in einer Reibschale zur Beseitigung anhaftender Selenidspuren mit kaltem Alkohol verrieben; die ungelöste Substanz wird abfiltrirt und ausgepresst. Schliesslich wurde das Diselenid aus mässig erwärmtem Alkohol durch starke Abkühlung umkrystallisiert und schmolz dann bei 61.5—62.5°; nach nochmaliger Krystallisation stieg der Schmelzpunkt der gelben Nadeln nur bis auf 62.5—63°. Für das Phenyldiselenid geben Krafft und Lyons den

Schmelzpunkt 63.5° an. Die Analyse dieses Präparats, die man wie diejenige aller Substanzen dieser Gruppe am besten mit Bleichromat und im Sauerstoffstrome ausführt, führt mit Sicherheit zur Formel des Diphenyldiselenids.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5)_2Se_2$ .

Procente: C 46.15, H 3.21.

Gef.      »      » 46.08, » 3.45.

Die vorstehenden Versuche beweisen nicht nur definitiv die Behauptung von Krafft und Lyons (l. c. 1765), wonach Chabrié ein ganz unreines Diphenylselenid in der Hand hatte: unsres Versuche zeigen namentlich auch, warum er dasselbe nicht reinigen konnte. Dabei muss jedoch eine Complication, deren Chabrié Erwähnung thut, nämlich die Bildung gechlorter Selenverbindungen außer Betracht bleiben, da wir bei unserer allerdings sehr vorsichtigen mehrmaligen Ausführung der Chloraluminiumsynthese solche nicht in wahrnehmbarer Weise beobachteten; wenigstens erhielten wir durch ein Reinigungsverfahren, das wohl kein geübter Chemiker wesentlich anders ausgeführt hätte, Producte, deren Uebereinstimmung mit den von unsrer Seite dargestellten chlorfreien Präparaten eine nahezu vollkommene war. Chabrié hat, abgesehen von der Bildung solcher gewiss sehr störenden chlorhaltigen Substanzen, die man aber nach unsren Beobachtungen durch richtiges Arbeiten wie gesagt ganz unterdrücken kann, vollständig übersehen, dass neben dem Diphenylselenid stets das nur wenig höher siedende Diphenyldiselenid entsteht. Krafft und Lyons haben das (l. c. 1766) bereits festgestellt, und sich bemüht, dieses Versehen Chabrié's in entgegenkommender Weise durch die von ihnen damals constatirte Zersetzung des Diselenids (in Selenid und Selen), und die geringe Menge, über welche derselbe nach seinen Angaben verfügte, zu erklären. Schwer erklärlich ist es aber, dass Chabrié auch in seiner Erwiderung bei der Behauptung bleibt, das Diselenid könne, blos weil es einige gar nicht näher studirte Fällungsreactionen giebt, Selenhydrat,  $C_6H_5.SeH$ , sein. Schon die Analysen Chabrié's (Ann. Chim. Phys. (6) 20, 229) stimmen sehr viel besser auf Diselenid als auf Selenhydrat, wie der Vergleich seiner und unsrer Zahlen mit den berechneten auf den ersten Blick zeigt.

| Ber. für<br>$(C_6H_5)_2Se_2$ | Gef. (Chabrié<br>p. 229 und p. 259) | Gef. (Krafft<br>und Kaschau) | Ber.<br>für $C_6H_5.SeH$ |
|------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Proc.: C 46.15               | 46.29, 46.31, 46.33                 | 46.08                        | 45.86                    |
| »      » 3.21                | 3.33, 3.46, 3.59                    | 3.45                         | 3.81                     |

Chabrié giebt zwar an, dass sein Präparat noch durch Spuren eines rothen Oeles verunreinigt war; wenn hier die gewöhnliche Verunreinigung des Diselenids, nämlich seine Spaltungsproducte Monoselenid und Selen in äquivalenten Mengen vorlagen, konnte diese

zudem geringfügige Beimischung das Resultat seiner Analyse nicht alteriren.

Die Natur des von Krafft und Lyons aus Phenylselenid und Selen gewonnenen Körpers, der auch stets bei der Chloraluminiumsynthese des Phenylselenids entsteht, folgt nicht nur aus seiner Analyse, sondern aus dem bereits (diese Berichte 27, 1773) angestellten Vergleich seiner Eigenschaften mit denen des längst bekannten Phenyldisulfids:

Phenyldisulfid,  $(C_6H_5)_2S_2$ , Schmp. 60°, Sdp. 187—189° (13 mm).

Phenyldiselenid,  $(C_6H_5)_2Se_2$ , „ 63.5°, „ 202—203° (11 „ ).

Dass aber das Phenylselenid nicht, wie Chabrié noch immer für möglich hält, mit dem Phenylselenhydrat,  $C_6H_5 \cdot SeH$ , identisch sein kann, geht zur Evidenz daraus hervor, dass die oben Genannten (loc. cit. 1764) das Selenhydrat als eine bei 183° siedende, dem bekannten Phenylsulphhydrat (Sdp. 172°) durchaus ähnliche Flüssigkeit erhielten. Um jedoch auch den letzten Zweifel nach dieser Richtung zu beseitigen, haben wir gleichfalls das obige, bei der Chloraluminiumsynthese gewonnene Diselenid (Schmp. 62.5—63°) vermittelst Spaltung durch Natrium genau nach dem früher angegebenen Verfahren (loc. cit. 1763) in Phenylselenhydrat,  $C_6H_5 \cdot SeH$ , umgewandelt. Hierbei genügten 0.6 g, um eine zur Identificirung mit dem damaligen Präparat ausreichende Menge des Phenylselenhydrats als ein farbloses, scharf bei 183° siedendes, nach angebrantem Kautschuk riechendes Oel zu erhalten. Mit Silberlösung gibt das Selenhydrat einen gelben, mit Bleilösung einen orangerothen, mit Sublimat einen weissen Niederschlag. Die Niederschläge, welche eine alkoholische Lösung des Diselenids mit Metallsalzen giebt, unterscheiden sich in Färbung und Form wesentlich von denen des Selenhydrats, stimmen jedoch für die Diselenide verschiedener Darstellung ganz überein.

Aus alledem ergiebt sich, dass Chabrié das Phenylselenid, obwohl er es in sehr annähernd reinem Zustande besass, selbst nach unseren eingehenden Veröffentlichungen nicht richtig zu deuten vermochte; das Phenylselenhydrat (»Selenophenol«) aber hat er überhaupt nie in Händen gehabt.

Aehnlich wie für das Phenylselenhydrat, behauptet Chabrié gegenüber dem früher (diese Berichte 27, 1766) von uns Bemerkten in seiner Erwiderung S. 1082 immer noch für das Phenylselenoxyd (»Diphenylselenin«),  $(C_6H_5)_2SeO$ , er habe es, wenn auch vielleicht als ein durch eine Spur Selenid verunreinigtes und flüssig gebliebenes, indifferentes und unter 65 mm bei 230° siedendes Liquidum erhalten. Diese Frage entscheidet sich endgültig dadurch, dass Chabrié jetzt die Siedepunktsangabe durch diejenige des benutzten **Minderdrucks** vervollständigt, was er in seiner ausführlichen Abhandlung (Ann. Chim. Phys. (VI), 20, 254) unterliess. Für das Phenyl-

selenid bestätigt nämlich Chabrié auf der vorausgehenden Seite, dass er dessen Siedepunkt früher bei 50—60 mm zu 227° gefunden habe. Die Identificirung dieses unreinen Phenylselenids mit seinem »Phenylselenoxyd« (Diphenylselenin) ist durch diese Angaben mit aller Schärfe erbracht, denn ein unter 65 mm bei 230° siedendes indifferentes Oel von der Molekulargrösse des Phenylselenids wird unter einem Druck von ca. 60 mm den Siedepunkt 227° zeigen. Dass Chabrié nach einer Reinigung durch Destillation unter obigem Druck das wirkliche Phenylselenoxyd überhaupt nicht in Händen haben konnte, weil dieses basische Oxyd nach Krafft und Vorster bei 230° unter Sauerstoffabspaltung nahezu glatt in Phenylselenid übergeht, wurde übrigens schon früher (diese Berichte 27, 1766) bemerkt, sodass hierfür mit Obigem die Bestätigung folgt. Hiernach wird also auch das Chabrié'sche Phenylselenoxyd aus der Literatur wieder verschwinden müssen.

Ganz unschwer kann man aber auch mit dem durch die Chlor-aluminiumsynthese gewonnenen und nach unseren Angaben gereinigten Diphenylselenid, nach den Angaben von Krafft und Vorster arbeitend, wie wir uns durch den directen Versuch überzeugten, sowohl das gegen 182° unter Zersetzung schmelzende Phenylselenidchlorid,  $(C_6H_5)_2SeCl_2$ , wie auch das correspondirende Bromid gewinnen. Letzteres wandelten wir ohne Mühe in das getrocknet diesmal bei 113° (frühere Beobachtung 114°) schmelzende basische Selenoxyd,  $(C_6H_5)_2SeO$  um. Chabrié hat sich vergeblich bemüht, Diphenylselenid zu oxydiren, um zum Phenylselenoxyd und zum Phenylselenon zu gelangen; mit Salpetersäure, die äusserst leicht zum Phenylselenoxyd führt, erhielt er nur unsichere Zwischenproducte und zuletzt völlige Verbrennung; und vom Kaliumpermanganat, mit dem man, wie aus der vorausgehenden Mittheilung ersichtlich ist, bequem das Selenon gewinnt, sagt er, dass es das Molekül des Selenids sofort verbrenne (loc. cit. 226).

Auf einige persönliche Bemerkungen des Hrn. Chabrié (S. 1083) hat der Eine von uns (F. K.) Folgendes zu erwideren. Als er mit Vorster aus Sulfonylbenzid durch Destillation mit Schwefel glatt Phenylsulfid, und analog mit Selen das Phenylselenid darstellte, waren ihm die umfangreichen Untersuchungen des Hrn. Chabrié völlig entfallen, und erst nachdem in kurzer Frist Phenylselenid und Phenylselenoxyd, sowie Phenylselenid und Selenhydrat rein dargestellt und untersucht waren, kamen ihm die mehrjährigen, zur Gewinnung dieser Körper ausgeführten Versuche Chabrié's zu Gesicht. Die von Krafft und Lyons (nicht von Vorster) an denselben geübte Kritik war daher eine von vornherein nicht im entferntesten beabsichtigte und möglichst sachliche. Sie hätte nie geübt werden können, wenn jener Chemiker zugleich mit den Formeln jener Verbindungen in einem

oder dem anderen Falle auch die zugehörige Substanz einigermaassen zutreffend beschrieben hätte, war jedoch bei der gegebenen Sachlage nicht zu umgehen. Wären uns aber die Veröffentlichungen Chabrié's vor Ausführung unserer Arbeit bekannt gewesen, dann wäre es uns nicht in den Sinn gekommen, einen Körper, der wie das Phenylselenid des Genannten selbst im Vacuum stets nur unter Hinterlassung eines Zersetzungsrückstandes sieden soll, durch die trockne Destillation von Sulfobenzid mit Selen bei der Siedetemperatur des Quecksilbers glatt darstellen zu wollen. Die wirklichen aromatischen Selenverbindungen wären dann noch so gut wie unbekannt, und das wäre, ohne deren Bedeutung irgendwie zu überschätzen, schade mit Rücksicht auf ihre nicht uninteressante Stellung neben den entsprechenden Verbindungen des Schwefels.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

**81. F. Krafft und R. E. Lyons: Ueber Thianthren  
(Diphenyldisulfid)  $C_{12}H_8S_2$  und Selenanthren. I.**

(Eingegangen am 26. Februar.)

Bei mässigem Erhitzen verbindet sich Phenylsulfid,  $(C_6H_5)_2S$ , mit Schwefel zu Phenyldisulfid,  $(C_6H_5)_2S_2$ . Schmelzpunkt  $60^\circ$  (diese Berichte 26, 2815) und ebenso Phenylselenid mit Selen zu Phenyl-diselenid,  $(C_6H_5)_2Se_2$ , Schmelzpunkt  $63.5^\circ$  (diese Berichte 27, 1762). Bei einem analogen Versuch, auch Schwefel an das Diphenylselenid anzulagern, bemerkten wir in Folge von etwas stärkerem Erhitzen eine andauernde Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Diese Beobachtung veranlasste uns. Phenylsulfid (28 g) mit 2 Atomen Schwefel (9.3 g) zunächst in Gegenwart von Selen (2.5 g) — welches wir uns als Schwefelüberträger dachten — bis zum gelinden Sieden der Mischung zu erhitzen, wobei in der That ein anhaltender schwacher Strom von Schwefelwasserstoff entweicht. Nach etwa 30stündigen Erhitzen wurde der Kolbeninhalt unter einem Druck von ca. 16 mm abdestillirt. Während hierbei das unterhalb  $200^\circ$  Uebergehende flüssig bleibt, oder doch erst nach einiger Zeit eine hauptsächlich aus Phenyldisulfid bestehende Krystallisation abscheidet, erstarrt der zwischen  $200$  und  $240^\circ$  destillirende Rest fast ganz zu einer nadlig-kristallinischen Masse. Dieselbe wurde zuerst mit kaltem, dann mit erwärmtem Alkohol ausgezogen und schliesslich aus einer grösseren Menge heissen Alkohols umkrystallisiert. Man bekommt dann lange, glänzende Prismen von blendender Weise, deren Schmelzpunkt bei  $157.5 - 158.5^\circ$  liegt.