

sowenig aus der Welt geschafft werden kann, wie die Feststellung, dass Stickstoff von Sauerstoff beim Abdestilliren hartnäckig zurückgehalten wird und selbst durch lange eingeleiteten Sauerstoffgasstrom, wie Versuch 4 zeigt, nicht völlig verdrängt wird.

Wenn wir von einer Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Stickstoff sprechen, so haben wir dabei nicht an eine chemische, sondern an eine physikalische Verwandtschaft gedacht, wie sie nach unserer Auffassung allen Körpern zukommt, welche sich mit einander mischen oder in einander lösen.

Was schliesslich unseren, Hrn. Stock so sehr missfallenden Vergleich der Löslichkeit von Stickstoff in flüssigem Sauerstoff mit der Löslichkeit von Ammoniak in Wasser betrifft, so können wir etwas Unzutreffendes in demselben nicht erblicken. Ebenso wie flüssiger Stickstoff und Sauerstoff haben flüssiges Ammoniak und Wasser viele physikalische Eigenschaften gemein; auch die von Stock bei der flüssigen Luft hervorgehobene »Regelmässigkeit«, dass ihre Siedepunkte zwischen den Siedepunkten der beiden Componenten liegen, ist gerade so beim Salmiakgeist vorhanden. Durch Kochen aber lässt sich das Ammoniak aus seiner wässrigen Lösung leichter austreiben als der Stickstoff aus seiner Lösung in Sauerstoff.

382. W. Becker und Julius Meyer:
Ueber die Einwirkung von Selenwasserstoff auf Nitrile.
 [Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]
 (Eingegangen am 25. Juni 1904.)

Schwefelwasserstoff wirkt glatt auf Nitrile der aliphatischen wie der aromatischen Reihe ein, indem aus Acetonitril Thioacetamid und aus Benzonitril Thiobenzamid entsteht. Die Einwirkung von Selenwasserstoff auf Nitrile ist wenig untersucht, und es liegt nur eine Arbeit von v. Dechend¹⁾ vor. Durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine alkoholische schwach ammoniakalische Lösung von Benzonitril hatte er die Verbindung $C_6H_5 \cdot CSe \cdot NH_2$ Selenbenzamid erhalten. Beim Kochen dieser Verbindung mit Jod entstand hieraus eine neue Verbindung, von der er annahm, dass sie die Constitution $C_6H_5 \cdot CN \} Se$ $C_6H_5 \cdot CN \} Se$ besass.

Wir versuchten nun Selenwasserstoff sowohl in Nitrile der aliphatischen wie der aromatischen Reihe einzuführen.

¹⁾ Diese Berichte 7, 1273 [1874].

Zur Darstellung von Selenwasserstoff erwies sich die folgende Methode als die geeignetste. Zunächst wurde Phosphorpentaselenid in der Weise sehr schnell und leicht dargestellt, dass wir Selen mit rothem Phosphor im Molekularverhältniss (11 g P und 66 g Selen) innig mischten und in einem Reagenzglas erhitzten. Auf dieses Phosphorpentaselenid liessen wir Wasser unter geringem Erwärmen einwirken und bekamen einen verhältnismässig lebhaften Strom von Selenwasserstoff.

Bei der häufig empfohlenen Anwendung von Alkohol oder Wasser-Alkohol war der Strom bedeutend schwächer.

Wir untersuchten zuerst die Einwirkung von Selenwasserstoff auf aromatische Nitrile.

In 5 g käufliches Benzonitril wurde Selenwasserstoff eingeleitet, nachdem dieses mit einigen ccm concentrirten, ammoniakalischen, absoluten Alkohols versetzt war. Es zeigte sich bald eine Rothfärbung, die wahrscheinlich auf Abscheidung von amorphem Selen zurückzuführen ist. Nach längerem Einleiten wurde der Alkohol im Vacuumexsiccator abgedunstet. Beim Umkristallisiren aus Aether schieden sich aus dem mit Selen untermischten Reactionsproducte goldglänzende Nadeln ab. Wie die Analyse ergab, lag hier die schon von v. Dechend hergestellte Verbindung $C_6H_5.CSe.NH_3$ vor, das Selenbenzamid.

0.2042 g Sbst.: 0.3821 g Ag_2SeO_3 .

Ber. Se 42.93. Gef. Se 43.09.

Diese sowie alle folgenden Selenanalysen wurden nach der von Frerichs angegebenen Methode ausgeführt. Die zu analysirende Substanz wurde nach Carius im Bombenrohr mit ca. 0.4—0.5 g $AgNO_3$ erhitzt. Es erwies sich jedoch als zweckmässiger die nach dem Erhitzen noch vorhandene rauchende Salpetersäure nicht im Schiessrohr selbst wegzurauchen. Der Bombeninhalt wurde vielmehr mit Alkohol in einer Glasschale gespült. Dann wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet und die Salpetersäure verjagt. Das entstandene Ag_2SeO_3 brachte man auf ein gewogenes Filter und wusch es tüchtig mit warmen Alkohol, um das noch vorhandene Silbernitrat fortzu bringen. Das gut getrocknete Filter mit Ag_2SeO_3 wurde dann wieder gewogen.

Der Schmelzpunkt von Selenbenzamid liegt bei 115^0 . Die Verbindung selbst ist nicht allzu beständig und zersetzt sich bei Gegenwart von Alkalien unter Abscheidung von Selen. Sogar längeres Liegen an der Luft verursacht eine Zersetzung der Verbindung.

Dibenzenzylazoselenim.

Es wurden nun berechnete Mengen von Selenbenzamid in alkoholischer Lösung und Jod zusammengebracht, und zwar in der Weise, das auf 2 Moleköl Selenbenzamid 4 Atome Jod kamen. Bei der Reaction schied sich reichlich Selen ab. Nach dem Abfiltriren setzten wir dem Filtrat viel Wasser hinzu; es schied sich ein weisser, volu-

minöser Niederschlag ab, der sich durch Stehenlassen und Erwärmern bald zusammenballte.

0.1656 g Sbst.: 0.2015 g Ag_2SeO_3 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Se}$. Ber. Se 27.72. Gef. Se 28.02.

Die Verbindung schmilzt bei 85° . Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Sie krystallisiert in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln und ist sehr beständig.

Von den Salzen haben wir nur das Platinsalz hergestellt. Bei der Darstellung hielten wir uns an eine Arbeit von R. v. Walther¹⁾. Wir sättigten Eisessig mit Salzsäuregas, lösten die neue Verbindung darin auf und fügten eine genügende Menge von Platinchlorid in Eisessig hinzu. Das Platinsalz fiel nicht sofort aus. Nach längerem Stehen schieden sich Krystalle von goldgelber Farbe ab, welche das Platinsalz darstellten.

0.1748 g Sbst.: 0.0344 g Pt.

$(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SeHCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 19.96. Gef. Pt 19.68.

Ohne Erfolg war der Versuch Methyljodid mit dem Körper zu vereinigen. Letzterer löste sich sehr leicht in Methyljodid. Nach der bekannten Ladenburg'schen Reductionsmethode versuchten wir nun die Verbindung durch Natrium und Alkohol zu reduciren. Das Reductionsgemisch wurde ausgeäthert, der Aether getrocknet und mit Salzsäuregas gesättigt. Es fiel, wie der Schmelzpunkt von $183-185^\circ$ bewies, salzsäures Benzylamin aus. Der neue Körper war also zu Benzylamin reducirt worden.

Die Reduction mit Zink und Salzsäure ergab leider aus Mangel an Substanz, welche nur schwierig gewonnen werden kann, kein einwandfreies Resultat.

Man könnte nun annehmen, dass die Einwirkung von Jod auf das Selenobenzamid nach folgender Gleichung verläuft.



Dann würde sich auch die Bildung des Benzylamins durch Reduction erklären. Da indessen die Reduction mit Zink und Salzsäure selbst bei längerer Dauer nicht zu dem gleichen Resultate führte, ist es wohl angebrachter, wenn wir dieser Verbindung eine analoge Constitution geben wie der entsprechenden Schwefelverbindung, die durch A. W. v. Hoffmann und S. Gabriel²⁾ aufgeklärt worden ist. Wir müssen daher den Körper als ein Dibenzylazoselenim betrachten, das

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 69, 48.

²⁾ A. W. v. Hoffmann und S. Gabriel, diese Berichte 25, 1578 [1892].

in Parallelie steht mit den entsprechenden Dibenzylazoximen und Dibenzylazosulfimen. Seine Constitution wäre daher



Erwähnt sei hier noch folgender Versuch. Wir liessen Jod auf Thio-benzamid und Selenobenzamid einwirken. Es zeigte sich, dass sich zuerst unter Ausscheidung von Selen Dibenzylazoselenim bildete, darauf erst unter Abscheidung von Schwefel Dibenzylazosulfim.

p-Toluylsäureselenamid.

Bei den Versuchen Selenwasserstoff in die Tolunitrile einzuführen, reagirte nur das *p*-Tolunitril. Wir leiteten in *o*- und *m*-Tolunitril sowohl in der Kälte wie in der Wärme Selenwasserstoff ein, erhitzten auch nachträglich unter gelindem Druck; es gelang jedoch nicht Selenwasserstoff einzuführen.

Nur beim *p*-Tolunitril trat eine Reaction ein. In 5 g *p*-Tolunitril, welches mit einigen ccm concentrirten, ammoniakalischen Alkohol vermischt war, wurde Selenwasserstoff eingeleitet. Das ursprünglich gelbe Gemisch färbte sich bald roth, was wiederum auf eine Abscheidung von Selen zurückzuführen ist. Nach längerem Einleiten von Selenwasserstoff und Verdunsten des Alkohols im Vacuumexsiccator schieden sich goldglänzende Nadeln ab. Es gelang uns nicht diese Reaction vollständig durchzuführen, denn neben diesen goldglänzenden Nadeln blieb stets ein Rückstand von *p*-Tolunitril. Da beide Körper in den verschiedenen Lösungsmitteln fast gleich löslich waren, konnte der eine von dem anderen durch Umkrystallisiren nicht getrennt werden. Durch Wegdampfen des *p*-Tolunitrils auf dem Wasserbade erhielten wir dann einen Körper, der sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, goldglänzenden Nadeln abschied und dessen Schmelzpunkt bei 161° liegt. Beim Schmelzen zersetzte sich der Körper unter Abscheidung von Selen.

0.1738 g Sbst.: 0.2996 g Ag_2SeO_3 .

$\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CSe.NH}_2$. Ber. Se 39.89. Gef. Se 39.70.

Es lag also das *p*-Toluylsäureselenamid vor. Auch hier gelang die Zusammenkuppelung zweier Moleküle unter Wasserstoff- und Selen-Austritt durch Einwirkung von Jod. Es wurden wiederum 2 Atome Jod auf ein Molekül des Selenamids angewandt. Eine berechnete Menge *p*-Toluylsäureselenamid wurde mit der entsprechenden Menge Jod in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Nachdem das abgeschiedene amorphe Selen durch Erhitzen auf dem Wasserbade und durch Schütteln in die krystallisierte Modification übergegangen war, wurde abfiltrirt und das Filtrat mit viel Wasser versetzt. Es

schied sich ein weisser, voluminöser Niederschlag ab, der nach einigen Stunden abfiltrirt werden konnte. Als Lösungsmittel erwies sich Alkohol als geeignet. Nach mehrfachem Umkristallisiren aus diesem fanden wir den Schmelzpunkt bei 116°. Der dargestellte Körper kristallisiert in schönen, rein weissen Nadeln.

0.1205 g Sbst.: 0.1209 g Ag_2SeO_3 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Se}$. Ber. Se 25.24. Gef. Se 23.11.

Aus Mangel an Substanz konnte eine zweite genauere Analyse nicht ausgeführt werden.

Das Platinsalz stellten wir analog dem des Dibenzylazoselenins dar:

0.1826 g Sbst.: 0.0348 g Pt.

$(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{SeCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 18.87. Gef. Pt 19.05.

Wenn also auch die erste Analyse nicht genau mit dem Werthe übereinstimmt, so können wir doch ruhig auf Grund der letzteren Analyse annehmen, dass, entsprechend dem Vorgange beim Selenbenzamid, hier das Dimethylbenzylazoselenin vorliegt.

Es wurden mit diesem Körper noch einige Reductionsversuche gemacht.

Zuerst wurde die Substanz in alkoholischer Lösung durch Natrium reducirt und die Lösung ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und mit Salzsäure gesättigt, wodurch ein fast weisses Product erhalten wurde, das nach dem Umkristallisiren constant bei 235° schmilzt. Es lag also das salzaure Salz des *p*-Tolylmethylamins vor, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$.

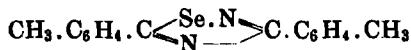
Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung wurde jedoch ein anderes Product erhalten. Nachdem das Zink 24 Stunden lang eingewirkt hatte, wurde erst der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Alkali übersättigt und ausgeäthert. Aus der getrockneten ätherischen Lösung fiel beim Einleiten von Chlorwasserstoff ein Product aus, das nach mehrfachem Umkristallisiren bei 176—178° schmolz. Demnach war die Reaction hier in anderer Richtung verlaufen. Eine Analyse konnte aus Mangel an Substanz, die nur schwierig darzustellen ist, nicht ausgeführt werden. Es ist aber wohl zweifellos, dass die Reductionsverhältnisse hier ganz ähnlich liegen wie beim Dibenzylazosulfid, wo man bei der Reduction mit Zink und Salzsäure ein benzylirtes Benzenylamidin enthält,



Wenn wir unser Reductionsgemisch als ein methylbenzylirtes Methylbenzenylamidin auffassen,



so können wir analog wie vorhin dem Reactionsproducte von Jod auf Selenomethylbenzamid die Formel



geben. Es liegt demnach das *p*-Dimethyldibenzylazoselenim vor.

Die Versuche, Selenwasserstoff in Verbindungen der aliphatischen Reihe einzuführen, versagten vollständig. Einerseits wurde Acetamid mit Phosphorpentaselenid, andererseits Acetamid mit Phosphor und Selen im Schiessrohr auf 250° erhitzt. Es gelang nicht, Selenwasserstoff anzulagern.

Bekanntlich lässt sich Schwefelwasserstoff sehr leicht in Acetamid unter Bildung von Thioacetamid einführen. Dieses Thioacetamid ist von Hantzsch¹⁾ dargestellt worden.

Wir versuchten, zwei Molekel dieses Thioacetamids durch Jod an einander zu kuppeln unter Austritt von Schwefel und Wasserstoff, eine Reaction, die beim Thiobenzamid glatt und vollständig verläuft. Gegen Erwarten liess sich diese Kuppelung nicht durchführen.

Auch ein Zusammentritt je eines Molekels Thioacetamids und Thiobenzamids unter den gleichen Bedingungen konnte nicht erreicht werden.

Schliesslich wurde noch die Einwirkung von Selenwasserstoff auf Benzylcyanid untersucht. Beim Einleiten des Selenwasserstoffs, der sich schwer trocknen lässt, da er äusserst leicht zersetztlich ist, wurde durch mitgerissenes Wasser dieses Benzylcyanid unter Bildung von Phenylsäure verseift.

Wegen des äusserst unangenehmen Arbeitens mit Selenwasserstoff und der dadurch hervorgerufenen Krankheitssymptome, die sich in fortwährendem Selenschnupfen und heftigen Kopfschmerzen etc. äusserten, mussten wir leider hier die Untersuchung abbrechen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 264.