

0.2 g Natrium in 10 ccm Alkohol eine Stunde am Rückflußkühler. Es schied sich reichlich Bromkalium ab, das sich beim Durchschütteln mit Wasser löste. Ungelöst blieb ein schweres Öl, das langsam krystallinisch erstarnte und nach dem Trocknen auf Ton ein weißes krystallinisches Produkt gab (0.15 g). Schmp. 125—126°. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, erschien es in kleinen Tafeln vom Schmp. 129—130° und erwies sich identisch mit dem von Schmidt<sup>1)</sup> beschriebenen, aus Bromäthyl-phenyläther und Phthalimid-Kalium dargestellten Phenoxäthyl-phthalimid.

## 2. Aus $\beta$ -Oxyäthyl-phthalimid.

$\beta$ -Oxyäthyl-phthalimid wurde analog der für  $\gamma$ -Oxyäthyl-phthalimid von S. Gabriel<sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift aus  $\beta$ -Bromäthyl-phthalimid dargestellt.

Es gelingt, Vinyl-phthalimid allerdings nur in äußerst geringen Mengen aus Oxyäthyl-phthalimid durch Abspaltung von Wasser zu gewinnen:



Man verfährt wie folgt: Oxyäthyl-phthalimid wird mit ungefähr der dreifachen Menge Phosphorpentoxid gut gemischt und im Cumolbad 20 Minuten erwärmt, wobei Sintern und Dunkelfärbung des Gemisches eintritt. Das überschüssige Phosphorpentoxid wird mit Wasser zerstört; ungelöst bleiben dunkle, harzige Massen, die mit Wasserdampf destilliert werden. Aus dem Destillat krystallisiert eine Substanz, deren Eigenschaften mit denen des oben beschriebenen Vinyl-phthalimids übereinstimmen.

---

## 406. Julius Meyer:

### Eine neue Darstellungsweise kolloiden Schwefels und Selens.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 29. September 1913.)

Bei einer Untersuchung über das Atomgewicht des Selens beobachtete Hr. J. Jannek<sup>3)</sup>, daß Selendioxyd in wässriger Lösung nur durch genügend verdünntes Hydrazinhydrat zu elementarem Selen reduziert wird, das sich in der siedenden Lösung zuerst in der roten Modifikation abscheidet, die aber bald in die krystallinische, schwarzgraue, gut filtrierbare Form übergeht. Nimmt man hochkonzentrierte

---

<sup>1)</sup> B. 22, 3255 [1889]. <sup>2)</sup> B. 38, 633 [1905]. <sup>3)</sup> B. 46, 2876 [1913].

Hydrazinhydrat-Lösungen, so wird die selenige Säure zwar ebenfalls reduziert, aber das sich ausscheidende rote Selen fällt nicht aus, sondern bleibt gelöst und die entstehende rote Lösung ist selbst gegen längeres Kochen beständig. Auf Zusatz von Säuren wird die rote Lösung sofort entfärbt, indem sich rotes Selen ausscheidet, das dann beim Kochen in der bekannten Weise in die krystallinische Form übergeht.

Eine weitere Untersuchung zeigte nun, daß die rote Lösung sich außerordentlich stark verdünnen läßt und dann gegen Säuren außerordentlich stabil ist. Während in der letzteren verdünnten Lösung eine kolloide Lösung vorliegt, haben wir es im ersten Falle mit einer echten Lösung zu tun. Ganz analog wie das Selen verhält sich auch der Schwefel gegen Hydrazinhydrat, während wir das Tellur bisher nicht in Lösung bringen konnten. Daß sich Schwefel in Hydrazinhydrat zu lösen vermag, hat bereits Lobry de Bruyn<sup>1)</sup> gefunden. Er stellte auch fest, daß die Lösung nach Schwefelwasserstoff riecht und beim Verdünnen Schwefel abscheidet. Indessen dürfte von einer direkten Reduktionswirkung des Hydrazins auf Schwefel und ebenso auf Selen kaum die Rede sein. Vielmehr ist die Auflösung der beiden Stoffe ein Vorgang, welcher der Auflösung von Halogen in Alkali an die Seite zu stellen ist und sich durch die Gleichungen

$$3 \text{ NH}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{OH} + 3 \text{ S} = 2 \text{ H}_2 \text{N} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{SH} + \text{H}_2 \text{N} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3 \text{H} \text{ oder}$$

$$6 \text{ NH}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{OH} + 3 \text{ S} = 2 (\text{H}_2 \text{N} \cdot \text{NH}_3)_2 \text{S} + (\text{H}_2 \text{N} \cdot \text{NH}_3)_2 \text{SO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$$

wiedergeben läßt. Die entstandenen Hydrazoniumsulfide und -selenide, die an sich farblos sind, bilden mit dem überschüssigen Schwefel und Selen dann die intensiv gefärbten Polysulfide und Polyselenide. Als Salze einer sehr schwachen Säure und einer schwachen Base sind diese Sulfide und Selenide zum größten Teile in ihre Komponenten zerfallen. Denn die Schwefel-Hydrazin-Lösung riecht deutlich nach Schwefelwasserstoff. Leitet man ferner einen langsamen Luftstrom durch die Schwefellösung und dann durch eine mit Bleiacetat gefüllte Waschflasche, so tritt hier Braunfärbung unter Bildung von Schwefelblei ein. Daß man es bei den konzentrierten Schwefel- und Selenlösungen mit einer echten Lösung zu tun hat, geht auch aus der Dialysierfähigkeit dieser Lösungen durch Pergament hervor.

Beim starken Verdünnen dieser Lösungen erhält man nun kolloide Schwefel- und Selenlösungen. Die Abscheidung der beiden Elemente ist darauf zurückzuführen, daß die oben gegebenen Reaktionsgleichungen nun von rechts nach links verlaufen. Die geringe Hydrazinmenge in der Lösung scheint infolge ihres schwachen basi-

<sup>1)</sup> R. 13, 433 [1894].

schen Charakters die Bildung der kolloiden Lösung noch zu begünstigen. Daß die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure zur Darstellung kolloiden Schwefels sehr geeignet ist, hat u. a. Sv. Odén<sup>1)</sup> gezeigt.

Zur Herstellung der kolloiden Schwefel- und Selen-Lösungen löst man in einigen Kubikzentimetern Hydrazinhydrat (Kahlbaum) gepulverten Schwefel oder gepulvertes Selen, sei es rotes amorphes oder graues kristallinisches oder selbst geschmolzenes, bis zur Sättigung auf, was bei energischem Umschütteln sehr rasch unter Bildung dicker, sirupöser, dunkel gefärbter Lösungen erfolgt. Gibt man zu diesen Lösungen einige Tropfen unter schnellem Umrühren in mehrere Liter Wasser, so erhält man beim Selen eine intensiv rot gefärbte, beim Schwefel eine im ersten Augenblick citronengelb, dann durch Bildung des kolloiden Schwefels gelblichweiß gefärbte Lösung. Die Selenlösung ist außerordentlich stabil, kann lange gekocht werden, ohne sich zu verändern, und hält sich monatelang. Bei rubigem Stehen scheidet sich eine minimale Menge roten Selens ab, die aber durch Schütteln wieder verschwindet. Die Schwefellösung ist im konzentrierteren Zustande nicht so beständig wie die Selenlösung. Dialysierbarkeit ist nicht vorhanden.

Läßt man die konzentrierte Selen-Hydrazinhydrat-Lösung einige Tage stehen und säuert sie dann nach mäßigem Verdünnen schwach mit Salzsäure an, so riecht sie intensiv nach Selenwasserstoff. Wahrscheinlich reduziert das überschüssige Hydrazinhydrat etwas selenige Säure zu Selen, so daß bei der Reaktion zwischen seleniger Säure und Selenwasserstoff, die beim Verdünnen eintritt, etwas Selenwasserstoff unzersetzt übrig bleibt und beim Ansäuern mit Salzsäure von der Hydrazoniumverbindung freigemacht wird.

---

#### 407. H. Apitzsch: Über $\alpha$ -p-Nitrophenyl- $\beta$ -oxy-thionaphthen.

[Mitt. a. d. Pharm. Inst. u. Labor. für angew. Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1913.)

Der *p*-Nitro-benzyläther des aus Aceton-dicarbonsäureester, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali erhaltenen  $\alpha, \alpha_1$ -Disulphhydryl-thio- $\gamma$ -pyron- $\beta, \beta_1$ -dicarbonsäureesters<sup>2)</sup> löst sich im Gegensatz zu dem nicht nitrierten Benzyläther, der die Reaktion nicht gibt, in

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 78, 682 [1912]; Ztschr. Chem. Industrie der Kolloide 8, 186 [1913].

<sup>2)</sup> B. 41, 4029 [1908].