2. Ueber das 3-Thiopyrin und das 3-Selenopyrin;bearbeitet von *Wilhelm Hahn.**a. 1-Phenyl-2,5-dimethyl-2,3-thiopyrazol*
(3-Thiopyrin),

Diese Verbindung wurde zuerst von Carl Mayer⁹⁾ durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf 3-Antipyrinchlorid ganz analog dem 5-Thiopyrin dargestellt. Zweckmässiger gewinnt man es aus dem leichter zu erhaltenden Jodmethylat des 1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazols nach der von Michaelis und Besson¹⁷⁾ für die 5-Thiopyrine angegebenen Methode, indem man eine heisse wässrige Lösung des genannten Jodmethylates mit einer concentrirten Lösung von reinem Kaliumsulfhydrat versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das 3-Thiopyrin sofort in weissen Blättchen aus, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

I. 0,1508 g gaben 18 ccm Stickgas bei 17° und 752,5 mm Druck.

0,2033 g „ 0,2280 BaSO₄.II. 0,2016 g „ 0,2310 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	13,72	13,71	—
S	15,69	15,46	15,72

Das 3-Thiopyrin bildet farblose oder weisse, glänzende, monokline Krystalle, schmilzt bei 136° (also erheblich niedriger als das 5-Thiopyrin) und geht wie dieses bei der Destillation in die Pseudoverbindung über. Es löst sich schwer in kaltem Wasser (ein Theil in 227 Theilen Wasser von 15°), leicht in

¹⁷⁾ Diese Annalen **331**, 197.

heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer in Benzol, nicht oder doch sehr schwer in Aether, Petroläther, Ligroin. Es löst sich ferner auch in verdünnten und concentrirten Säuren.

Gegen Reagentien verhält es sich wie folgt: Auf Zusatz von Eisenchlorid zu der wässrigen Lösung tritt keine Färbung ein, Bromwasser ruft einen anfänglich wieder verschwindenden dichten, schwefelgelben Niederschlag hervor, Quecksilberchlorid und ebenso salzsaure Ferrocyankaliumlösung eine weisse, Ferridcyankalium eine blaugrüne Fällung. Platinchloridlösung erzeugt sofort einen gelben, Chlorgoldlösung einen fleischfarbenen, Pikrinsäure einen gelben Niederschlag. Gegen schweflige Säure verhält es sich wie das 5-Thiopyrin, indem die feste Verbindung sich sofort mit dieser gelb färbt und eine wässrige Lösung auf Zusatz von schwefliger Säure einen gelben, krystallinischen Niederschlag ausfallen lässt.

Das 3-Thiopyrin ist nur eine schwache Base; von seinen Salzen lässt sich am leichtesten erhalten das

Jodwasserstoffsäure Salz,

indem man entweder eine heisse salzsaure Lösung des 3-Thiopyrins mit einer concentrirten Jodkaliumlösung versetzt oder das 3-Thiopyrin direct in heisser verdünnter Jodwasserstoffsäure löst. Das beim Erkalten krystallinisch abgeschiedene Salz wird mit kaltem Wasser gewaschen und eventuell aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0,1614 g gaben 0,1140 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	38,16	38,04

Das Salz krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 176° und ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Jodalkylate des 3-Thiopyrins.

Auch gegenüber den Jodalkylen verhält sich das 3-Thiopyrin ganz ähnlich wie das der 5-Reihe, es werden dieselben unter lebhafter Reaction schon in der Kälte aufgenommen, indem das Jodatom zu dem 2-Stickstoffatom, das Alkyl zu dem Schwefel hinzutritt.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man das 3-Thiopyrin am besten in Methylalkohol, fügt die $1\frac{1}{2}$ fache Menge Jodmethyl hinzu und erwärmt, nachdem die sogleich auch in der Verdünnung eintretende Reaction beendet ist, noch kurze Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Alsdann concentrirt man die Lösung stark, versetzt sie mit Aether und krystallisirt das ausgeschiedene Jodmethylat aus Alkohol oder Wasser um.

0,2888 g gaben 0,1961 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	36,66	36,56

Das Jodmethylat bildet weisse, derbe Krystalle, schmilzt bei 168° und ist mässig leicht löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol.

Das entsprechende *Chlormethylat* krystallisirt aus Alkohol in grossen weissen Prismen, schmilzt bei 184° und zerfliesst an der Luft.

0,1242 g gaben 0,0694 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13,90	13,76

Das *Platindoppelsalz*, $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SCH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_6$, krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in gelbrothen Nadeln, welche bei 205° unter Zersetzung schmelzen.

0,1528 g gaben 0,0327 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	21,22	21,40

Jodäthylat,

Die Verbindung wird wie die vorhergehende unter Anwendung von Jodäthyl und etwas längerem Erhitzen erhalten und bildet weisse Nadelchen, die bei 121° schmelzen und sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich sind.

0,1694 g gaben 0,1110 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	35,18	35,30

Jodisopropylat,

Farblose, derbe Krystalle, die bei 99° schmelzen, zwei Mol. Wasser enthalten und an der Luft verwittern.

0,4057 g gaben, bei 100° getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0,0360 g.

0,2025 g der wasserfreien Substanz gaben 0,1270 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	8,72	8,88
J	33,87	33,85

Jodbenzylat,

Versetzt man 3-Thiopyrin mit Benzylchlorid im Ueberschuss, so bildet sich nach einiger Zeit unter schwacher Erwärmung

eine gelbe, ölige Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit erstarrt. Zur Vervollständigung der Reaction wurde das Ganze noch im Einschmelzrohre auf 100—105° erhitzt, der Rohrinhalt mit Wasser und Aether geschüttelt und die wässrige Lösung zur Trockne verdampft. Es hinterblieb dann ein gelbes, nur allmählich erstarrendes Oel, das sich als das Chlorbenzylat erwies, aber nur schwer in reinem Zustande erhalten liess. Aus diesem Grunde wurde dasselbe in das Jodbenzylat übergeführt, indem die wässrige concentrirte Lösung mit einer eben solchen Jodkaliumlösung versetzt wurde. Hierbei schied sich bald eine krystallinische Masse ab, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde.

0,1138 g gaben 0,0632 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	30,01	29,86

Das Jodbenzylat bildet farblose, glänzende Nadelchen, schmilzt bei 146° und löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol.

Chlorbenzoylat des 3-Thiopyrins,

Auch mit Säurechloriden vereinigt sich das 3-Thiopyrin leicht. Zur Darstellung des Chlorbenzoylates löst man das 3-Thiopyrin in Chloroform und fügt zu der kalten Lösung zuerst die berechnete Menge Benzoylchlorid, dann nach einiger Zeit Aether hinzu. Die in feinen Nadeln ausgeschiedene Verbindung wird abfiltrirt, mit Aether gewaschen, bis der Geruch des Benzoylchlorides verschwunden ist und dann aus Chloroform unter Zusatz von Aether umkrystallisirt.

0,1870 g gaben 0,0880 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	11,48	11,59

Das Chlorbenzoylat schmilzt bei 83°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, nicht in Aether, und ist ein sehr leicht veränderlicher Körper. Beständiger ist das entsprechende *Jodbenzoylat*, das man ebenso wie das Jodbenzylat unter Anwendung einer concentrirten Jodkaliumlösung erhält. Es scheidet sich meist als Oel ab, erstarrt aber nach einiger Zeit beim Reiben mit einem Glasstabe, rascher beim Uebergiessen mit Aether. Es wird aus Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt.

0,2170 g gaben 0,1220 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	30,15	30,27

Das Jodbenzoylat krystallisirt in weissen, sich leicht gelb färbenden Nadeln, schmilzt bei 163° und ist fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol.

1-Phenyl-2.5-dimethyl-2,3-trioxythiopyrazol
(3-Thiopyrintrioxyd),

Diese Verbindung lässt sich nach den beiden, bei dem 5-Thiopyrintrioxyd angegebenen Methoden¹⁸⁾ erhalten. Nach der ersten Methode leitet man in die kalte wässrige Lösung des 3-Thiopyrins so lange Chlorgas, bis die anfänglich entstehende Gelbfärbung verschwunden ist und die Flüssigkeit nach Chlor riecht und concentrirt stark auf dem Wasserbade. Das Trioxyd scheidet sich dann in derben Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Nach der zweiten Methode fügt man zu einer Lösung des 1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazoljodmethylenates in heissem Wasser eine ebensolche von neutralem Kalium- oder Natriumsulfit im

¹⁸⁾ Diese Annalen **331**, 206.

Ueberschusse hinzu, wobei anfangs eine violette Färbung eintritt, verdampft das Gemisch auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand öfter mit heissem Chloroform durch Erhitzen am Rückflusskühler aus. Der beim Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibende Rückstand wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0,2227 g gaben 0,2087 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	12,69	12,86

Das Trioxyd bildet weisse Prismen, schmilzt bei 285° unter Braunfärbung und löst sich in Wasser, Alkohol, Chloroform. Es hat neutralen Charakter, löst sich aber in concentrirten Säuren leichter als in Wasser.

b. 1-Phenyl-5-methyl-3-thiomethylpyrazol
(3-Pseudothiopyrin),

Wie schon angegeben, erhält man diese Verbindung durch trockne Destillation des 3-Thiopyrins, besser wird sie aber durch Destillation des Jodmethylates dargestellt, wobei sich Jodmethyl von dem Stickstoffatom in 3-Stellung abspaltet:

Man destillirt das trockne Jodmethylat am besten im luftverdünnten Raume, wobei das Jodmethyl gasförmig abgesogen wird und das 3-Pseudothiopyrin als farblose Flüssigkeit überdestillirt.

0,1531 g gaben 0,1766 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	15,68	15,80

Das 3-Pseudothiopyrin siedet unter Atmosphärendruck bei 327°, unter 22 mm Druck bei 194°, unter 10 mm Druck bei 175° (also höher als das 5-Pseudothiopyrin), besitzt nur einen schwachen Geruch und erstarrt auch in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht. Es löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, nicht in Wasser, leicht in mässig concentrirten Säuren, aus welcher Lösung es durch viel Wasser wieder abgeschieden wird und bildet leicht wohlcharakterisirte Salze.

Salzsaures Salz,

Aus einer Lösung des 3-Pseudothiopyrins in concentrirter Salzsäure scheiden sich beim Verdunsten farblose Krystalle dieses Salzes ab, die mit Aether gewaschen und im Exsiccator neben Natronkalk getrocknet werden. Ebenso bildet es sich leicht beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine ätherische Lösung des Pseudothiopyrins, indem es sich in farblosen Nadelchen in reichlicher Menge abscheidet.

0,1362 g gaben 0,0830 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	14,76	14,96

Das Salz schmilzt bei 132°, löst sich leicht in Alkohol, Chloroform u. s. w., nicht in Aether. Durch Wasser wird es sofort in seine Componenten gespalten.

Platindoppelsalz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in gelben Nadelchen und schmilzt unter Zersetzung bei 130°.

0,1991 g verloren bei 100° 0,0083 g an Gewicht.

0,1908 g des getrockneten Salzes gaben 0,0456 Pt.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	4,22	4,16
Pt	23,74	23,89

Jodalkylate des 3-Pseudothiopyrins.

Das *Jodmethylat* bildet sich beim Erhitzen des 3-Pseudothiopyrins mit Jodmethyl im Einschmelzrohre auf 100—110° und ist völlig identisch mit dem Jodmethylat des 3-Thiopyrins.

Das *Jodäthylat*,

krystallisirt aus Wasser in derben, farblosen Prismen und schmilzt bei 148°.

0,1250 g gaben 0,0811 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	35,18	35,04

1-Phenyl-5-methyl-3-dioxythiomethylpyrazol,

Dieses Sulfon des 3-Pseudothiopyrins wird ganz wie in der 5-Reihe durch Oxydation des Pseudothiopyrins in essigsaurer Lösung mittelst Kaliumpermanganat erhalten.

0,1314 g gaben 0,2690 CO₂ und 0,0640 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	55,93	55,80
H	5,09	5,46

Das Sulfon krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 105° und ist löslich in Alkohol, Aether, schwer in verdünnter Essigsäure, sehr schwer in Wasser.

1-Phenyl-5-methyl-3-thiomethyl-4-brompyrazol
(4-Monobrom-3-pseudothiopyrin),

Das Wasserstoffatom in 4-Stellung lässt sich in dem 3-Pseudothiopyrin leicht durch Brom ersetzen. Man löst zu

diesem Zweck das Pseudothiopyrin in Chloroform, versetzt mit einer ebensolchen Lösung von Brom bis zur starken Braunfärbung und lässt alsdann das Chloroform verdunsten. Der Rückstand wird mit Wasser oder verdünnter Natronlauge bis zur Beseitigung des überschüssigen Broms erwärmt und die beim Erkalten fest werdende Masse aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert. •

0,1192 g gaben 0,0797 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	28,27	28,44

Das Monobrom-3-pseudothiopyrin bildet farblose Nadelchen, schmilzt bei 107° und ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, nicht in Wasser.

c. 1-Phenyl-2,5-dimethyl-2,3-selenopyrazol
(3-Selenopyrin),

Das 3-Selenopyrin wird unter Benutzung desselben Apparates erhalten, wie er früher zur Darstellung des 5-Selenopyrins beschrieben worden ist¹⁹⁾. Man kann dabei entweder das 3-Antipyrinchlorid oder das Jodmethylat des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons anwenden. Im ersteren Falle geht die Umsetzung mit dem Kaliumhydroselenid unter sehr lebhafter Reaction vor sich, so dass man gut thut, einen grossen Kolben zu wählen. Wendet man dagegen das genannte Jodmethylat an, so verläuft die Reaction viel langsamer, so dass man sie zweckmässig durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Zuletzt wird noch einige Zeit ein lebhafter Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet, um allen Selenwasserstoff in die vorgelegte Kalilauge überzutreiben. Nach dem Erkalten scheidet sich dann das Selenopyrin in gelblich gefärbten Krystallblättchen

¹⁹⁾ Diese Annalen **320**, 32.

aus, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

0,1598 g gaben 0,0501 Se.

	Berechnet	Gefunden
Se	31,47	31,35

Das 3-Selenopyrin zeigt denselben Schmelzpunkt wie das 5-Selenopyrin ²⁰⁾ 168°, krystallisirt aber ganz anders als dieses. Während letzteres derbe, dicke, gelbe Krystalle bildet, scheidet sich die 3-Verbindung immer in glänzenden, weissen, schillernden Blättchen aus. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem löslich, indem eine deutlich gelb gefärbte Lösung entsteht. Ziemlich leicht wird es von Alkohol, Chloroform, Benzol u. s. w. aufgenommen.

Eine einprocentige, wässrige, mit etwas Salzsäure versetzte Lösung gab folgende Reactionen:

Eisenchlorid giebt keine Färbung, Platinchlorid einen gelben Niederschlag, Quecksilberchlorid einen weissen, fein krystallinischen Niederschlag, Ferrocyanium einen gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen löste, beim Erkalten wieder ausschied, Ferricyanum keine Fällung, sondern nur eine Grünfärbung, Pikrinsäure gelbe Trübung, beim Erwärmen löslich, Zinnchlorür einen reichlichen gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen zusammenballte und zu einem Oele schmolz, molybdänsaures Ammonium eine gelbe Färbung, die beim Erwärmen weiss wurde.

Gegen schweflige Säure verhält sich das 3-Selenopyrin ganz entsprechend wie die Schwefelverbindung.

Salze des 3-Selenopyrins.

Das 3-Selenopyrin löst sich in verdünnten Säuren leichter als in Wasser; beim Verdunsten krystallisirt aber fast immer

²⁰⁾ Das 3-Antipyrin und 3-Selenopyrin zeigen also gleiche Schmelzpunkte wie die 5-Verbindungen, während 3- und 5-Thiopyrin ganz verschieden schmelzen.

reines Selenopyrin aus. Nur das jodwasserstoffsäure Salz und einige Doppelsalze konnten erhalten werden.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{12}N_2Se, HCl)_2PtCl_4$. Rothbraunes, in Wasser, Alkohol, Salzsäure unlösliches Pulver, das keinen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt, sondern bei hoher Temperatur unter Zersetzung zusammensintert.

0,2462 g gaben 0,0529 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	21,29	21,48

Quecksilberdoppelsalz, $C_{11}H_{12}N_2Se, HgCl_2$. Weisser, krystallinischer Niederschlag, Schmelzp. 198° , unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, löslich in verdünnter Salpetersäure.

0,2402 g gaben 0,1062 HgS.

	Berechnet	Gefunden
Hg	38,3	38,5

Jodwasserstoffsäures Salz, $C_{11}H_{12}N_2Se, HJ$. Die Verbindung scheidet sich in gelben Nadelchen aus, wenn man eine Lösung des Selenopyrins in heissem Wasser mit farbloser concentrirter Jodwasserstoffsäure versetzt.

0,1725 g gaben 0,1056 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	33,4	32,97

Das Salz schmilzt bei 183° und ist leicht zersetzlich.

Jodalkylate des 3-Selenopyrins.

Das 3-Selenopyrin verbindet sich mit Jodalkylen noch leichter als die Schwefelverbindung. Das *Jodmethylat*,

krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 180° .

0,2415 g gaben 0,1431 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	32,20	31,95

Das Jodäthylat,

bildet, aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällt, farblose Nadelchen und schmilzt bei 132°.

0,1598 g gaben 0,0916 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	31,11	30,91

3-Selenopyrintetrabromid,

Versetzt man eine Chloroformlösung des 3-Selenopyrins mit einer ebensolchen Bromlösung im Ueberschuss, so tritt lebhaftere Erwärmung ein und beim Erkalten scheiden sich allmählich rubinrothe Krystalle eines Tetrabromides aus. Reibt man die Wände des Gefässes mit einem Glasstabe, so erfolgt die Ausscheidung so reichlich, dass die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden mit Aether gewaschen, eventuell zerdrückt und über Natronkalk im Exsiccator bis zur Abgabe alles überschüssigen Broms aufbewahrt.

0,1700 g gaben 0,2230 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	56,1	55,76

Das Tetrabromid bildet wie angegeben grosse, gut ausgebildete, rothe Krystalle oder feine, rothe Nadeln, schmilzt bei 69° und ist löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether. Es verliert beim Erhitzen, auch schon unter Wasser, sehr leicht Brom und geht in das Dibromid über. Ob die beiden, sich so leicht abspaltenden Bromatome, wie in obiger Formel angenommen, unter Lösung der Doppelbindung der Atome 2 und 3 an Stickstoff und Kohlenstoff oder etwa ganz

an Selen gebunden sind (Br_3Se -) liess sich nicht mit Sicherheit feststellen.

3-Selenopyrindibromid,

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man das eben beschriebene Tetrabromid mit Wasser so lange, bis kein freies Brom mehr entweicht, trocknet die hinterbleibende, rothbraun gefärbte Krystallmasse auf Thontellern und krystallisirt sie dann aus heissem absoluten Alkohol um. Auch kann man das Tetrabromid direct mit Alkohol kochen, wobei ein Theil des letzteren von dem frei werdenden Brom oxydirt wird.

I. 0,1878 g gaben 0,2224 CO_2 und 0,0478 H_2O .

0,1970 g „ 0,1794 AgBr.

II. 0,1901 g „ 0,1758 AgBr.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	32,11	32,30	—
H	2,91	2,82	—
Br	38,90	38,73	39,01

Das Dibromid bildet glänzende, goldgelbe Nadeln und schmilzt bei 174° . Es löst sich in Wasser und in Alkohol, namentlich heissem, nicht in Aether. Durch Natriumcarbonat erleidet es in wässriger Lösung eine interessante Zersetzung, indem unter Abspaltung des Selen als selenige Säure entsteht das

Brommethylat des 1-Phenyl-5-methylpyrazols,

Uebergiesst man das 3-Selenopyrindibromid mit Wasser und fügt eine concentrirte wässrige Sodalösung hinzu, so beobachtet man, dass das Dibromid allmählich unter Entfärbung

in Lösung geht. Plötzlich aber scheidet sich ein Niederschlag von farblosen, glänzenden Blättchen aus, dessen Menge beim Umschütteln und Erwärmen noch zunimmt. Derselbe erwies sich seinem Aussehen, seinem Schmelzpunkt und seinen Reactionen nach als reines 3-Selenopyrin. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit heissem Chloroform ausgezogen. Beim Verdampfen des letzteren hinterblieb eine grauweiße Krystallmasse, die sich, durch Auflösen in Alkohol und Füllen mit Aether gereinigt, als völlig frei von Selen erwies. Sie löste sich leicht in Wasser und enthielt nur Brom, das völlig aus wässriger Lösung durch Silbernitrat fällbar war. Die Analyse erwies, dass das Brom-methylat des 1-Phenyl-5-methylpyrazols vorlag:

0,1502 g gaben 10,4 ccm Stickgas bei 20° und 763 mm Druck.

0,1688 g „ 0,1244 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
N	11,20	11,36
Br	31,60	31,33

Zur weiteren Identificirung wurde ein Theil des Brom-methylates in einem Fractionirkölbchen der trocknen Destillation unterworfen. Es spaltete sich dabei zuerst eine gasförmige Verbindung ab, die angezündet mit grünesäumter Flamme verbrannte und sich in einem Röhrchen, das mit einer Kältemischung abgekühlt war, zu einer farblosen, leicht wieder verdunstenden Flüssigkeit condensirte. Diese Verbindung ergab sich als Brommethyl. Bei weiterem Erhitzen des Kolbeninhaltes destillirte eine ölige, hellgelb gefärbte Flüssigkeit, die einen unangenehmen, chinolinähnlichen Geruch besass und bei nochmaliger Destillation einen Siedepunkt von 255—258° zeigte. Sie besass danach alle Eigenschaften des von Claisen und Roosen²¹⁾ beschriebenen 1-Phenyl-5-methylpyrazols. Die Analyse ergab, dass der Substanz noch eine geringe Menge Brom anhaftete, das sich, da die Verbindung überhaupt nur in kleiner Menge vorlag, nicht völlig entfernen liess.

²¹⁾ Diese Annalen **278**, 290.

0,1832 g gaben 0,4994 CO₂ und 0,1040 H₂O.

0,1180 g „ 18 ccm Stickgas bei 21° und 768,5 mm Druck.

0,1604 g „ 0,0082 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C	75,94	74,34
H	6,33	6,33
N	17,73	17,55
Br	—	2,12

Oggleich die berechneten und gefundenen analytischen Zahlen nicht völlig übereinstimmen, geht doch aus dieser Analyse in Verbindung mit den beobachteten Eigenschaften des Körpers mit Sicherheit hervor, dass in demselben das 1-Phenyl-5-methylpyrazol vorlag. Näher charakterisirt wurde dasselbe noch durch das Jodmethylat, das durch Erhitzen der Verbindung mit Jodmethyl im Einschmelzrohre auf 100—110° erhalten wurde. Es bildete aus Alkohol und Aether umkrystallisirt kleine, farblose Tafeln, die wie angegeben sich beim Erhitzen auf etwa 296° unter Abspaltung von Jodmethyl zersetzten.

0,1520 g gaben 0,1128 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	40,2	39,93

Die anorganischen Salze, aus denen das Brommethylat durch Chloroform ausgezogen war, enthielten neben überschüssigem Natriumcarbonat noch Bromnatrium und selenigsaures Natrium. Letzteres wurde dadurch nachgewiesen, dass die wässrige Lösung, in der Kälte mit verdünnter Salzsäure übersättigt, auf Zusatz von schwefliger Säure nach kurzer Zeit einen reichlichen Niederschlag von rothem, flockigem Selen ausschied.

Die Zersetzungsproducte des 3-Selenopyrindibromides durch Natriumcarbonat waren also: 3-Selenopyrin, Brommethylat des 1-Phenyl-5-methylpyrazols, Bromnatrium und selenigsaures Natrium. Danach verläuft die Umsetzung nach folgender Gleichung, wenn man in dieselbe der Einfachheit wegen Wasser statt Natriumcarbonat einsetzt:

d. 1-Phenyl-5-methyl-3-selenomethylpyrazol
(3-Pseudoselenopyrin),

Durch Destillation des Jodmethyates des 3-Selenopyrins im luftverdünntem Raume erhält man diese Verbindung leicht völlig rein, während man durch Destillation des 3-Selenopyrins selbst nur ein dunkles, sehr unreines Product gewinnt.

0,2124 g gaben 0,0665 Se.

	Berechnet	Gefunden
Se	31,47	31,30

Das 3-Pseudoselenopyrin bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und siedet bei 195° unter 13 mm Druck. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck tritt ziemlich starke Zersetzung ein. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie in starken Säuren.

Salzsaures Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Se.HCl}$. Dasselbe wird wie das des 3-Pseudothiopyrins dargestellt und bildet eine weisse, krystallinische Masse, schmilzt bei 135°, löst sich leicht in Alkohol und wird von Wasser sofort in seine Componenten zersetzt.

0,1890 g gaben 0,0960 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	12,34	12,54

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{12}N_2Se, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Mikrokristallinisches, gelbes Pulver, das bei hoher Temperatur zusammensintert und sich dann ohne eigentlich zu schmelzen zersetzt.

0,2456 g verloren bei 100° 0,0095 g an Gewicht.

0,2361 g des getrockneten Salzes gaben 0,0530 Pt.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3,80	3,90
Pt	21,29	21,39

Jodmethylat. Mit Jodmethyl vereinigt sich das 3-Pseudoselenopyrin beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 105—110°, indem eine mit dem Jodmethylat des 3-Selenopyrins identische Verbindung entsteht.

Das **Jodäthylat**,

krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt bei 110°.

0,2569 g gaben 0,0905 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	31,11	31,03

3-Pseudoselenopyrintetrabromid,

Auch das 3-Pseudoselenopyrin nimmt, in Chloroformlösung mit einer eben solchen Bromlösung im Ueberschuss versetzt, vier Atome Brom auf. Das Tetrabromid scheidet sich zuerst ölig aus und wird erst nach Verdunsten des Chloroforms und überschüssigen Broms beim Reiben mit einem Glasstabe fest. Die Masse wird dann über Natronkalk im Exsiccator getrocknet, zerrieben, mit Aether gewaschen und abermals getrocknet.

0,2241 g gaben 0,2976 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	56,10	56,40

Das Tetrabromid ist ein gelbbraunes Pulver, schmilzt bei 191° und ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Chloroform, unlöslich in Wasser oder in Aether. Da es beim Erhitzen leicht unter Abgabe von Brom in ein 4-Bromsubstitutionsproduct übergeht, halte ich die oben angeführte Constitutionsformel für wahrscheinlich.

3-Pseudoselenopyrinmonobromid,

Das eben beschriebene Tetrabromid geht durch Kochen mit Wasser oder Alkohol leicht in dieses 4-Monobromid über, das von Natriumcarbonat nicht weiter verändert wird und das Bromatom fest gebunden enthält.

0,1710 g gaben 0,0970 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	24,2	24,0

Das Monobromid krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Nadeln, beginnt bei 178° zu schmelzen und zersetzt sich bei 181° unter Braunfärbung. Es ist nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leichter in Benzol löslich.

3. Ueber die p- und o-1-Tolyl-5-methyl-3-pyrazolone;

bearbeitet von *Johann Behrens.*

Die isomeren 1-Tolylmethyl-3-pyrazolone wurden in guter Ausbeute im Wesentlichen nach der in der vorhergehenden Abhandlung angegebenen Methode von Carl Mayer, jedoch unter Anwendung einer etwas grösseren Menge von Phos-