I. Über ein Selenopyrazolon und über das
Selenopyramidon;von *A. Michaelis* und *Paul Langenkamp*.

(Eingelaufen am 21. Februar 1914.)

Nach der Darstellung der Thiopyrazolone¹⁾ schien es uns von Interesse zu sein, auch die Selenopyrazolone zu untersuchen. Der Gewinnung derselben stellten sich jedoch erhebliche Schwierigkeiten entgegen, obgleich es leicht gelungen war, das Selenopyrin darzustellen und auch leicht ist, das Selenopyramidon zu erhalten. Die Methode von Michaelis und Pander²⁾ sowohl wie die von Stoermer und Johannsen³⁾ zur Gewinnung der Thiopyrazolone führte bei den Selenopyrazolonen nicht zum Ziel. Bei der Destillation der Verbindung des Selenopyrins mit Benzoylchlorid ging nur Pseudoselenopyrin neben Benzoylchlorid über, und bei der Einwirkung von Selenphosphor auf Phenylmethylpyrazolon durch Erhitzen im Einschmelzrohr wurde Phenylmethylpyrazol erhalten. Nur bei dem 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-4-benzoylpyrazol,

in dem das Chloratom nach den Untersuchungen von Michaelis und Bender⁴⁾, sowie von Michaelis und

¹⁾ Diese Annalen **361**, 251 (1908).²⁾ Diese Annalen **361**, 261 (1908).³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3701 (1907).⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 524 (1903).

Lehmann¹⁾ besonders leicht ersetzbar ist, gelang es durch Einwirkung von Kaliumhydroselenid den Rest SeH einzuführen. Das so erhaltene 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-selenopyrazolon

existiert in zwei Modifikationen, deren eine rot ist und bei 96° schmilzt, während die andere, von gelber Farbe, den Schmelzpt. 116° besitzt. Beide lösen sich leicht in Natronlauge; aus der Lösung wird aber durch Salzsäure stets die rote Modifikation gefällt. Das Selenopyrazolon wird außerordentlich leicht schon durch den Sauerstoff der Luft zu der Bisverbindung

oxydiert. Es genügt, das Pyrazolon aus Alkohol umzukristallisieren, um diesen Körper, der goldgelbe, bei 141° schmelzende Krystalle bildet, zu erhalten. Er ist durch seine Unlöslichkeit in Alkali von dem Selenopyrazolon scharf unterschieden. Bei vielen Reaktionen verhält sich das 4-Benzoyl-5-selenopyrazolon analog den Thiopyrazolon, indem es in der Enolform reagiert. So bildet es mit Quecksilberoxyd ein Salz, in dem der Wasserstoff, der an Selen gebunden ist, durch Quecksilber ersetzt ist:

ebenso Ester verschiedener Art, eine 5-Benzoylverbindung, sowie einen Selenglykolsäureester. Durch Oxydation mit

¹⁾ Diese Annalen 361, 283 (1908).

konz. Wasserstoffsuperoxyd gelangt man zu einer Selenosäure

die gut krystallisiert und sich leicht in wäßrigen Alkalien löst. Durch schweflige Säure wird dieselbe zu einem Oxyd der Bisverbindung reduziert, von der Zusammensetzung:

welches analog den Disulfoxyden zusammengesetzt ist, die neuerdings von O. Hinsberg¹⁾ untersucht wurden. Auch die entsprechenden Halogenverbindungen, namentlich leicht ein Tetrabromid,

ließen sich erhalten.

Das Selenopyramidon bildet sich leicht durch Einwirkung von Kaliumhydroselenid auf das von Michaelis und Stan²⁾ dargestellte Pyramidonchlorid:

Es ist ein sehr gut krystallisierter Körper und entspricht in seinen Eigenschaften völlig dem Selenopyrin.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2836, 4294 (1908).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3612 (1913).

Experimenteller Teil.1. *Das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-selenopyrazolon,*

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials, des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazols, wurde das nach den Angaben von Nef¹⁾, sowie von Michaelis und Bender²⁾ erhaltene 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon mit einem Überschusse von Phosphoroxychlorid im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Ausbeute ist so erheblich besser als durch Erhitzen der genannten Substanzen im Druckrohr auf 125°, wie dies von Michaelis und Bender angegeben ist, da bei dem Erhitzen im Wasserbade eine Verharzung fast völlig vermieden wird. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder aus Benzol und Ligroin zeigte das 5-Chlorpyrazol den richtigen Schmelzp. 88°.

Um nun diesen Körper in das Selenopyrazolon überzuführen, wandten wir denselben Apparat an, der von Michaelis und Stein zur Darstellung des Selenopyrins benutzt worden war. Es wurde in diesem eine alkoholische Lösung von Kaliumhydroselenid in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt und zu dieser die alkoholische Lösung des genannten 5-Chlorpyrazols hinzugefügt. Es schied sich hierbei das gebildete Chlorkalium krystallinisch an den Wänden des Gefäßes aus, von dem die alkoholische Lösung abgegossen wurde. Nach dem Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade wurde der Rückstand in Wasser gelöst und die klare, gelbe Lösung mit Salzsäure angesäuert. Nach einiger Zeit schied sich dann das Selenopyrazolon in feinen, roten Nadeln ab, die ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum-

¹⁾ Diese Annalen 266, 127 (1891).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 524 (1903).

exsiccator getrocknet wurden. Die Mutterlauge wurde nochmals mit Salzsäure versetzt. Es schieden sich dann, neben vereinzelt roten Krystallen, gelbe Nadeln ab. Wie die Analysen ergaben, zeigten die gelben und die roten Krystalle dieselbe Zusammensetzung; sie lösten sich beide völlig klar in Natronlauge und auf Zusatz von Salzsäure fielen immer die roten Krystalle aus. Umkrystallisieren ließen sich diese Körper nicht, da sie hierdurch immer, auch bei größter Vorsicht, in die in Natronlauge unlösliche Bisverbindung übergeführt wurden. Es ist dies bei Beurteilung der Analysen zu berücksichtigen.

Analyse der roten Krystalle.

- I. 0,1758 g gaben 0,3784 CO₂ und 0,0638 H₂O.
 0,1310 g „ 9,5 ccm Stickgas bei 9° u. 778 mm Druck.
 II. 0,2216 g „ 0,4800 CO₂ und 0,0840 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ SeO	I	II
C	59,77	58,70	59,03
H	4,13	4,06	4,23
N	8,31	8,83	—

Analyse der gelben Krystalle.

- 0,1188 g gaben 0,2602 CO₂ und 0,0512 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	59,77	59,73
H	4,13	4,82

Die Analyse von roten Krystallen, die aus den gelben durch Auflösen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure erhalten waren, ergab:

- 0,1070 g gaben 0,2340 CO₂ und 0,0402 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	59,77	59,64
H	4,13	4,20

Die vollständige Analyse wurde mit der leicht völlig rein zu erhaltenden 5-Benzoylverbindung ausgeführt.

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-selenopyrazolon schmilzt in der roten Modifikation bei 96°, in der gelben bei 116°. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten

Säuren, leicht löslich in Natronlauge, kohlensaurem Natrium und Ammoniak, sowie in Chloroform, Benzol, Ligroin, Eisessig. Die zuerst rötliche Lösung in Alkohol oder Äther zeigt nach kurzer Zeit einen Farbenumschlag in gelb und es krystallisiert dann immer, wie schon gesagt, die Bisverbindung.

Quecksilbersalz, $C_{17}H_{13}N_2OSe-Hg-SeON_2H_{13}C_{17}$. Eine Lösung des Selenopyrazolons in Toluol wurde mit gelbem Quecksilberoxyd kurze Zeit gekocht. Nach dem Verdunsten des Filtrats hinterblieb das Salz in weißen Krystallen.

I. 0,2164 g gaben 0,0560 HgS.

II. 0,2246 g „ 0,0588 HgS.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Hg	22,71	22,30	22,56

Die Verbindung schmilzt bei 195° , ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig und wird am besten aus heißem Toluol umkrystallisiert.

Quecksilberchloridsalz, $C_{17}H_{13}N_2OSe.HgCl$. Erhitzt man eine Lösung des Selenopyrazolons in Chloroform einige Zeit mit einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung, so scheiden sich beim Erkalten an den Wänden des Gefäßes weiße Krystalle obiger Verbindung ab, die zur Reinigung auf dem Filter mit kaltem Alkohol und mit Äther gewaschen werden.

0,2204 g gaben 0,0886 HgS.

	Ber.	Gef.
Hg	34,74	34,64

Das Salz bildet weiße Krystalle, schmilzt bei 220° und ist löslich in heißem Alkohol, schwer in Chloroform, nicht in Wasser und in Äther.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-selenobenzoylpyrazolon,

Schüttelt man eine Lösung des Selenopyrazolons in wäßrigem Alkali mit einem Überschuß von Benzoylchlorid, so scheidet sich diese Verbindung als anfangs ölige, bald erstarrende Masse ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wird. Bei der Analyse wurde die Selenbestimmung nach der Methode von Michaelis¹⁾ ausgeführt.

0,1253 g gaben 0,2960 CO₂ und 0,0474 H₂O.

0,1024 g „ 5,4 ccm Stickgas bei 20° und 775 mm Druck.

0,4230 g „ 0,0724 Se.

	Ber. für C ₂₄ H ₁₈ O ₂ N ₂ Se	Gef.
C	64,63	64,43
H	4,07	4,23
N	6,29	6,26
Se	17,78	17,12

Die Verbindung bildet weiße verfilzte Nadeln und schmilzt bei 111°. Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol, Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser, wäßrigem Alkohol und verdünnten Säuren.

Methylester, C₁₈H₁₆N₂OSe,

Man erhält die Ester des Selenopyrazolons, indem man die erwärmte, wäßrige, alkalische Lösung desselben mit einem Überschuß des betreffenden Alkyljodidesschüttelt. Der Methylester schied sich so ölig ab und wurde durch Ausschütteln mit Äther isoliert. Aus der Lösung schied er sich beim Verdunsten des Äthers in weißen Nadeln ab und wurde aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert.

0,1284 g gaben 0,2866 CO₂ und 0,0538 H₂O.

0,1402 g „ 9,4 ccm Stickgas bei 16° und 768 mm Druck.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2927 Anmerk. (1906).

	Ber. für $C_{18}H_{16}N_2OSe$	Gef.
C	60,79	60,87
H	4,54	4,68
N	7,88	7,92

Der Methylester bildet ziemlich derbe, fast weiße Krystalle und schmilzt bei 70° . Er ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin und Petroläther.

Der Äthylester, $C_{19}H_{18}N_2OSe$, wird ganz analog erhalten und bildet schöne, derbe Krystalle, die bei 84° schmelzen. Beide Ester zeigen einen schwach rettig-artigen Geruch.

0,1864 g gaben 12 ccm Stickgas bei 15° und 768 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	7,58	7,60

Der Benzylester, $C_{24}H_{20}N_2OSe$, wird unter Anwendung von Benzylchlorid in ganz ähnlicher Weise erhalten. Er bildet weiße Krystalle und schmilzt bei 146° .

0,2202 g gaben 12 ccm Stickgas bei 13° und 774 mm Druck.

	Ber.	Ges.
N	6,49	6,51

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-selenglykolsäurepyrazolon,

Versetzt man eine schwach alkalische Lösung des 5-Selenopyrazolons mit einer wäßrigen Lösung von Monochloressigsäure, so bildet sich diese Verbindung beim Erwärmen unter Entfärbung der Lösung. Sie wird durch Salzsäure ausgefällt und nach dem Trocknen aus heißem Benzol umkrystallisiert.

0,1424 g gaben 0,2968 CO_2 und 0,0664 H_2O .

	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_3Se$	Gef.
C	57,10	56,84
H	4,04	4,13

Die Säure krystallisiert in weißen Nadeln, schmilzt bei 157° und ist leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol

und in wäßrigen Alkalien, sehr schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-diselenopyrazolon,

Diese den Alkyldiseleniden entsprechende Verbindung entsteht, wie oben angeführt, sehr leicht, schon durch Oxydation des 5-Selenopyrazolons durch den Sauerstoff der Luft. Es wird am leichtesten durch einfaches Lösen des 5-Selenopyrazolons in Alkohol erhalten. Aus dieser Lösung krystallisiert auch ohne Zusatz eines Oxydationsmittels beim Verdunsten das 5-Diselenopyrazolon. Man kann es auch erhalten, indem man eine Lösung des 5-Selenopyrazolons in Alkalicarbonatlösung mit einer Lösung von Jod in Chloroform schüttelt. Es verschwindet dann die violette Farbe des Jods und die wäßrige Lösung wird farblos, während das Chloroform sich gelb färbt. Beim Verdunsten des letzteren krystallisiert das 5-Diselenopyrazolon in gelben Krystallen.

0,1228 g gaben 0,2708 CO₂ und 0,0426 H₂O.

0,1580 g „ 11,3 ccm Stickgas bei 16° und 765 mm.

1,117 g „ in 100 g Benzol 0,085° Gefrierpunkterniedrigung.

	Ber. für C ₃₄ H ₂₆ O ₂ N ₄ Se ₂	Gef.
C	59,95	60,14
H	3,85	3,88
N	8,23	8,39
M	680,63	657

Das 5-Diselenopyrazolon bildet goldgelbe Nadeln, schmilzt bei 141° und ist leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und in Äther, unlöslich in wäßrigen Alkalien und in Säuren. Es gelang nicht, die Diselenoverbindung durch Reduktion wieder in das 5-Selenopyrazolon überzuführen.

5-Selenosäure des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazols,

Man erhält diese Säure durch Einwirkung von 30 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd auf eine konz. Lösung des 5-Diselenopyrazolons in Eisessig. Die ersten Tropfen des Superoxyds rufen eine milchige Trübung hervor, die bei weiterem Zusatz verschwindet. Nach einiger Zeit scheidet sich die Säure in farblosen Kristallen aus, die aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert werden.

I. 0,1256 g gaben 0,2402 CO₂ und 0,0426 H₂O.

0,0570 g „ 3,7 cem Stickgas bei 14° u. 761 mm Druck.

II. 0,1186 g „ 0,2272 CO₂.¹⁾

	Ber. für C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ Se	Gef.	
		I	II
C	52,40	52,16	52,25
H	3,62	3,79	—
N	7,19	7,58	—

Die einer Sulfosäure entsprechende 5-Selenosäure bildet farblose Nadeln, schmilzt bei 152° und löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, sehr schwer in Wasser mit deutlich saurer Reaktion. In wäßrigen Alkalien und in Ammoniakflüssigkeit ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure bemerkt man deutlich den Geruch von freiem Chlor, das auch durch die Bläuung von Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen werden konnte. Sie verhält sich also ähnlich wie die Selensäure und wie das Selenopyrintrioxyd.²⁾ Durch schweflige Säure wird die Verbindung zu dem unten beschriebenen Oxyd des 5-Diselenopyrazolons reduziert.

¹⁾ Das Wasser ging verloren.

²⁾ Diese Annalen 320, 39 (1901).

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-tetrachlordiselenopyrazolon,

Leitet man in eine durch Eis gekühlte Lösung des 5-Diselenopyrazolons in Chloroform Chlor, so verschwindet unter Erwärmung die gelbe Farbe der Lösung und beim Verdunsten derselben hinterbleibt ein öligler Rückstand, der beim Verreiben mit Petroläther zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert wird.

0,1100 g gaben 0,0776 AgCl.

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{Se}_2\text{Cl}_4$	Gef.
Cl 17,24	17,41

Das Tetrachlorid bildet farblose Nadeln und schmilzt bei 125°.

In ähnlicher Weise wie dieses Chlorid, aber mit besserer Ausbeute, erhält man das entsprechend zusammengesetzte *Tetrabromid*, indem man zu einer Lösung des 5-Diselenopyrazolons in Chloroform die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, hinzufügt und dann das Ganze mit einem Überschuß von Petroläther versetzt. Aus der alsbald sich trübenden Lösung scheidet sich die Bromverbindung in reichlicher Menge krystallinisch aus.

I. 0,1982 g gaben 0,1482 AgBr.

0,0932 g „ 4,5 ccm Stickgas bei 16° u. 766 mm Druck.

II. 0,1203 g „ 0,0906 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{Se}_2\text{Br}_4$	I	II
Br	31,98	31,82	32,05
N	5,6	5,68	—

Das Tetrabromid bildet gelbrote Nadeln und schmilzt bei 201°. In wäßrigem Alkohol löst sich die Verbindung unter Zersetzung. Versetzt man die absolut alkoholische Lösung mit wenig Wasser, so geht die rotbraune Farbe in goldgelb über und beim Verdunsten krystallisiert das

5-Diselenopyrazolon in gelben Nadeln vom Schmelzp. 141°. Erwärmt man das Tetrabromid mit sehr verdünnter Natronlauge, so erhält man eine halogenfreie gelbe Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 126° schmilzt und wahrscheinlich mit dem gleich zu beschreibenden Oxyd des 5-Diselenopyrazolons identisch ist.

Ein *Tetrajodid* des 5-Diselenopyrazolons wird in analoger Weise wie die Bromverbindung erhalten. Es scheidet sich jedoch erst auf Zusatz von Petroläther ab, und zwar als ein dunkles Öl, das nur langsam erstarrt. Die rotbraune pulverförmige Substanz schmolz bei 78°. Nur einmal wurde die Jodverbindung durch den Zusatz des Petroläthers in langen, rotbraunen Nadeln erhalten.

0,1082 g gaben 0,0864 AgJ.

	Ber. für $C_{34}H_{26}N_4O_2Se_2J_4$	Gef.
J	42,73	43,16

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-dioxydiselenopyrazolon,

Versetzt man eine alkoholische Lösung der oben beschriebenen Selenosäure mit einigen Tropfen wäßriger schwefliger Säure, so beobachtet man sofort eine Gelbfärbung, bei weiterem Zusatz eine gelbe Fällung. Zur Darstellung größerer Mengen des so entstehenden Körpers leitet man am besten gasförmiges Schwefeldioxyd in die alkoholische Lösung der Selenosäure und krystallisiert die ausgeschiedene Verbindung aus Alkohol um.

I. 0,1990 g gaben 0,4202 CO_2 und 0,0724 H_2O .

0,1298 g „ 9,2 ccm Stickgas bei 12° u. 760 mm Druck

II. 0,1442 g „ 0,3050 CO_2 und 0,0530 H_2O .

	Ber. für	Gef.	
	$C_{34}H_{26}N_4O_4Se_2$	I	II
C	57,25	57,36	57,68
H	3,67	4,07	4,20
N	7,86	8,07	—

Das 5-Dioxydiselenopyrazolon bildet goldgelbe Kristalle, schmilzt bei 126° und ist leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser, wäßrigen Alkalien und verdünnten Säuren.

2. Das Selenopyramidon oder 4-Dimethylaminoselenopyrin,
1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-2,5-selenopyrazolon,

Das Selenopyramidon wird leicht erhalten, indem man eine wäßrige Lösung des von Michaelis und Stan¹⁾ beschriebenen Pyramidonchlorides in eine Lösung von Kaliumhydroselenid einfließen läßt, die vermitteltst des von Michaelis und Stein beschriebenen Apparates durch Einleiten von Selenwasserstoff in Kalilauge dargestellt war. Bei Zufluß der Pyramidonchloridlösung tritt sofort Reaktion unter Abscheidung eines gelben Niederschlages ein. Dieser wird abfiltriert und aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1504 g gaben 0,2918 CO₂ und 0,0798 H₂O.

0,3068 g „ 37,00 ccm Stickgas bei 13° u. 761 mm Druck.

0,5012 g „ 0,1310 Selen.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₇ N ₃ Se	Gef.
C	53,00	52,91
H	5,81	5,93
N	14,28	14,28
Se	26,91	26,19

Das Selenopyramidon bildet hellgelbe, derbe Nadeln und schmilzt bei 196°. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und in verdünnten Säuren. Versetzt man die wäßrige Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht nur eine schwache, gelbrote Trübung, auf Zusatz von schwefliger Säure tritt eine Gelbfärbung ein, mit Quecksilberchlorid eine weiße,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 46, 3612 (1913).

mit Platinchlorid eine gelbrote Fällung. Ferrocyankalium bewirkt keinen Niederschlag.

Salzsaures Salz, $C_{13}H_{17}N_3Se, HCl$. Man erhält dasselbe am besten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Chloroformlösung von Selenopyramidon. Auf Zusatz von Äther scheidet sich das Salz sofort als weißer, krystallinischer Niederschlag aus.

0,5092 g gaben 0,2298 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	10,79	11,16

Das Salz schmilzt bei 177° und zerfließt an der Luft.

Dichlorid des Selenopyramidons,

Leitet man in eine Lösung von Selenopyramidon in Chloroform trocknes Chlorgas, so scheidet sich sofort ein hellgelber Körper aus, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol das reine Dichlorid ergibt.

0,2014 g gaben 0,1560 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{17}N_3SeCl_2$	Gef.
Cl	19,41	19,45

Das Dichlorid bildet gelbe Krystalle, schmilzt bei 197° und löst sich in Wasser und in Alkohol mit gelber Farbe. In Chloroform, Äther, Benzol ist die Verbindung schwer löslich.

Die entsprechende *Bromverbindung*, $C_{13}H_{17}N_3SeBr_2$, scheidet sich bei Zusatz eines Überschusses von Brom, in Chloroform gelöst, zu einer Chloroformlösung des Selenopyramidons als rotgelbes Pulver aus und wird durch Waschen mit Äther und Trocknen über Natronkalk rein erhalten.

0,2814 g gaben 0,2342 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	35,20	35,87

Die Verbindung schmilzt bei 203° und ist in Wasser und in Alkohol sehr schwer, in Äther, Benzol, Chloroform fast unlöslich.

Jodverbindungen des Selenopyramidons.

Das *Monojodid*,

wird erhalten, indem man zu einer alkoholischen Lösung von 1 Molgew. Selenopyramidon genau 1 Atomgew. Jod hinzufügt. Das Jodid scheidet sich nach einiger Zeit als gelbroter Körper aus und wird aus Alkohol umkristallisiert.

0,5332 g gaben 0,2940 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{Se}_2\text{J}_2$	Gef.
J	30,13	29,81

Die Verbindung bildet gelbrote Nadeln, schmilzt bei 190° und ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Das den Chlor- und Bromverbindungen analoge *Dijodid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{SeJ}_2$, entsteht in gleicher Weise bei Anwendung eines Überschusses von Jod als rotbraunes Pulver, das mit Chloroform und Äther zur Entfernung von überschüssigem Jod ausgewaschen wird.

0,3062 g gaben 0,2646 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	46,31	46,71

Jodmethylat des Selenopyramidons,

Selenopyramidon reagiert mit Jodmethyl schon in der Kälte. Zur Darstellung des Jodmethylates versetzt man eine alkoholische Lösung des Selenopyramidons mit einem

Überschuß von Jodmethyl, wobei schon fühlbare Erwärmung eintritt, und erhitzt noch kurze Zeit. Auf Zusatz von Äther fällt dann das Jodmethylat aus, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird.

0,4586 g gaben 0,2476 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{20}N_3SeJ$	Gef.
J	29,10	29,18

Es bildet schön ausgebildete Krystalle von schwach gelber Farbe, schmilzt bei 208° und ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Das *Jodäthylat*, $C_{15}H_{22}N_3SeJ$, wird ganz analog unter Anwendung von Jodäthyl erhalten und bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 170° .

0,4014 g gaben 0,2078 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	23,2	27,98

II. Über das Pseudo- und Bis-selenopyrin;

von A. Michaelis und Ernst Duntze.¹⁾

Unterwirft man das Jodmethylat des Selenopyrins der trocknen Destillation, so spaltet es ganz wie das des Thiopyrins das Jodatom und das Methyl, die an dem 2-Stickstoffatom gebunden sind, als Jodmethyl ab, indem ein dem Selenopyrin isomerer Körper, das Pseudoselenopyrin oder das 1-Phenyl-3-methyl-5-methylselenopyrazol entsteht.

¹⁾ In der Dissertation des Hrn. Duntze (Rostock 1903) sind noch die Verbindungen des Selenopyrins mit Methylenjodid (Schmelzp. 205°) und Äthylenbromid (Schmelzp. $181-188^{\circ}$) beschrieben, die beim Erhitzen der Komponenten auf 110° im Einschmelzrohr entstehen und denen des Thiopyrins [diese Annalen **331**, 204 (1904)] analog zusammengesetzt sind. Sie wurden beide analysiert.