

Hat man diese für eine bestimmte Pipette entworfen, so kann man aus der beobachteten Halbierungsgeschwindigkeit der Wasserstoff-Oxydation noch Bruchteile von Prozenten Kohlenoxyd im Wasserstoff bestimmen. Ist das zu untersuchende Gas im wesentlichen Stickstoff, so mischt man diesem das doppelte Volumen reinen Wasserstoff bei und verfährt entsprechend dem Vorausgehenden.

Auf diese Weise wurde z. B. festgestellt, daß 100 ccm eines Gemisches aus 90% Wasserstoff und 10% Kohlenoxyd von einer frisch bereiteten salzsauren Kupferchlorürlösung in der Hempelschen Pipette günstigenfalls bis zu einem Gehalt von 0.1% Kohlenoxyd gebracht werden können, während bei schon einmal gebrauchter Absorptionsfähigkeit mindestens 0.2% Kohlenoxyd im Wasserstoff verbleiben.

Weit vollkommener entfernt die von K. A. Hofmann und G. Schmitt<sup>1)</sup> eingeführte Quecksilberchromat-Pipette das Kohlenoxyd. Läßt man in dieser obiges Gemisch verweilen, so beträgt der zurückbleibende Kohlenoxydgehalt nach 10 Minuten noch über 1%, nach 20 Minuten 1.02%, nach 30 Minuten 0.24%, nach 40 Minuten 0.08%, nach 120 Minuten 0.02%.

Für die nachfolgende Bestimmung von Wasserstoff in der Chlorat-Pipette genügt demnach eine Behandlungsdauer von 40 Minuten in der Chromat-Pipette, um danach den Wasserstoff genau und schnell bestimmen zu können. Eine große Anzahl von Analysen, die im hiesigen Laboratorium für Feuerungstechnik ausgeführt worden sind, haben die Brauchbarkeit des vorstehenden Verfahrens erwiesen.

### 91. Fritz von Konek und Oskar Schleifer: Über neue selenhaltige Derivate des Antipyrins<sup>2)</sup>.

[Aus dem III. Chemischen Institut der Universität Budapest.]

(Eingegangen am 22. Februar 1918.)

Bei der Durchsicht der Patentrubrik eines der letzten Hefte des Chemischen Zentralblattes<sup>3)</sup> fiel das Augenmerk des einen von uns gelegentlich auch auf das D. R.-P. Nr. 299510 vom 10. Jan. 1915 (28. Juli 1917) der Höchster Farbwerke, betreffend die Darstellung

<sup>1)</sup> B. 49, 1661 [1916].

<sup>2)</sup> Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften, Budapest. Vergleiche auch Ch. Z. 1913, 1036, 1168. Verhandlungen der 85. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Wien 1913, Abt. Chemie und Elektrochemie und die gleichnamige Inaug.-Dissertat. von O. Schleifer, Budapest 1914.

<sup>3)</sup> C. 1917, II, 509.

aromatischer Selenverbindungen; wo unter anderen auch ein durch Einwirkung von Selen oder  $\text{SeO}_2$  in konzentrierter Schwefelsäure auf Antipyrin erhaltenes krystallisiertes, bei  $240^\circ$  unter Zersetzung schmelzendes Diantipyril-selenid erwähnt wird. Nachdem wir dieselbe Verbindung einige Jahre früher auf anderem Wege erhalten haben, so möge hier eine kurze Beschreibung unserer diesbezüglichen Versuche Platz finden.

#### Biselenid des Antipyrins.

Nachdem der eine von uns<sup>1)</sup> durch Wechselwirkung von Antipyrin und Schwefelchlorür das schön krystallisierte und beständige Diantipyrilbisulfid erhalten und genau charakterisiert hatte, lag es auf Grund der weitgehenden Analogie zwischen Schwefel und Selen nahe, diese erfolgreiche und glatte Reaktion auch auf letzteres Element bzw. seine analogen Verbindungen auszudehnen. So wurden von uns die Haloide und in erster Reihe die Chloride des Selens in den Kreis der Untersuchung gezogen. Bisher kennen wir zwei Verbindungen des Selens mit Chlor; nämlich das Selenchlorür,  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , und das Selen-tetrachlorid,  $\text{SeCl}_4$ ; während das dem Schwefelchlorid entsprechende Selenchlorid,  $\text{SeCl}_2$ , bisher noch unentdeckt geblieben ist. Dem Selenchlorür kann man per analogiam zweierlei Struktur zu-eignen, nämlich 1. die symmetrische Form  $\text{Cl}\cdot\text{Se}\cdot\text{Se}\cdot\text{Cl}$  und 2. die asymmetrische  $\text{Se}:\text{Se}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$ . Jedoch pflegt man auf Grund der bisherigen Untersuchungen letzterer den Vorzug zu geben und das Selenchlorür — analog dem Schwefelchlorür — als Selenoselenylchlorid,  $\text{Se}:\text{Se}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$  aufzufassen<sup>2)</sup>. Während mit Selen-tetrachlorid schon des öfteren organische Synthesen bewerkstelligt wurden<sup>3)</sup>, ist uns eine ähnliche Verwendung des Selenchlorürs bis zur Aufnahme unserer Versuche nicht bekannt geworden. In der Literatur findet sich zwar ein Selenopyrin, besser Seleno-antipyrin, welchem sein Entdecker, Michaelis<sup>4)</sup>, die empirische Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Se}$  erteilt; nachdem diese Verbindung aber aus der Einwirkung von  $\text{KHSe}$  auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazols erhalten wurde und ihr Selenatom an Stelle des Pyrazolon-Sauerstoffes enthält, so steht sie in keiner weiteren Beziehung zu den von uns angestrebten selenhaltigen Antipyrin-Derivaten.

<sup>1)</sup> Fr. v. Konek, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch., Budapest, 25, 363 ff.

<sup>2)</sup> Divers und Shimose, Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chem. I, 2, 212.

<sup>3)</sup> Krafft und Kaschau, B. 29, 429 [1896].

<sup>4)</sup> Michaelis, A. 320, 32.

Zu unseren Versuchen verwandten wir allerreinstes und frisch destilliertes Selenchlorür von Kahlbaum, welches nach Angabe und Analyse der Fabrik 80 %  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  enthielt. Das Antipyrin stammte von den Höchster Farbwerken, war großkrystallinische und reinste Marke, für dessen Überlassung die genannte Firma auch an dieser Stelle nochmals auf das beste bedankt sein möge. Als bestes Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel für Selenchlorür erwies sich Chlorkohlenstoff, welcher gut und ohne alle Zersetzung löst; auch sind solche Lösungen, im Dunkeln aufbewahrt, lange haltbar. Das Öffnen der Selenchlorür-Glasröhrchen muß unter dem Chlorkohlenstoff erfolgen, denn bei Luftzutritt findet unter Abscheidung von rotem Selen momentane Zersetzung statt, die wesentliche Verluste verursacht.

Nach zahlreichen Versuchen hat sich folgendes Verfahren als das zweckmäßigste erwiesen: Man löst 2 Mol. oder 376 Gew.-Tle. reines und trocknes Antipyrin in soviel absolutem (alkoholfreiem) Chloroform, daß sich aus der Lösung, selbst beim Abkühlen unter  $0^\circ$ , keine Krystalle abscheiden, und träufelt nun unter unausgesetztem Kühlen und Rühren 1 Mol. in Chlorkohlenstoff gelöstes  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  langsam hinzu. Am besten führt man den ganzen Versuch im Kohlensäurestrom durch, um jede schädliche Lufteinwirkung auszuschalten. Schon der erste Tropfen des  $\text{CCl}_4$ - $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ -Reagenzes bewirkt die Ausscheidung eines gelblichen, sich jedoch schnell rot färbenden Niederschlages, der die chloroformische Antipyrinlösung gegen das Ende der Reaktion in eine dichte, breiige Masse verwandelt. Diese wird nach kurzem Stehen möglichst rasch abgenutscht, auf Tonteller gestrichen und im Vakuum über Paraffinschnitzel vom Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid befreit. Die vakuumtrockne Substanz wird zu feinstem Pulver zerrieben, mit überschüssigem Wasser maceriert, um einesteils unverändertes Antipyrin herauszulösen, andererseits die bei der Reaktion gebildeten Chlorhydrate wieder zu zersetzen. Nachdem das Rohprodukt 2—3 Stdn. lang in inniger Berührung mit Wasser verblieb, kann man die nunmehr frei gemachte Rohbase absaugen und im Vakuum trocknen.

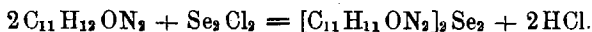
Bei unseren ersten Versuchen wurde diese Rohbase wieder in starker Salzsäure gelöst, in der Absicht, ihre Reinigung über das Chlorhydrat vielleicht einfacher bewerkstelligen zu können; jedoch war dieses Verfahren insofern nicht zweckdienlich, als die Salzsäure bereits in der Kälte auf die Verbindung unter Selenabscheidung zersetzend einwirkt. Vorläufig mußte also — unter Verzicht auf diese Reinigung mit Salzsäure — das vollkommen trockne Rohprodukt in Chloroform gelöst und daraus mit Äther wieder ausgefällt werden, wobei es sich öfters in gelblichen, nadelförmigen Krystallen abscheidet; doch ist dieses Verfahren mit so erheblichen Verlusten verbunden, daß wir unsere

diesbezüglichen Versuche weiter fortsetzten und schließlich im beiläufig 40-prozentigen Weingeist ein annehmbares Lösungs- und Krystallisationsmittel fanden. Man löst den Rohkörper in gewöhnlichem, 96-prozentigem Weingeist und läßt zu der Wasserbad-heißen Lösung solange laues Wasser zufließen, bis sich deutliche Trübung bemerkbar macht, diese beseitigt man durch einige Tropfen Alkohol und filtriert die ungelösten Verunreinigungen möglichst rasch und heiß ab. Beim Abkühlen scheidet sich die neue Verbindung in schönen, gelben, nadelförmigen Krystallen ab, während färbende Substanzen und eventuelle Nebenprodukte in Lösung verbleiben. Auf diese Weise ist es uns gelungen, aus 30 g trockenem Rohprodukt, welches aber für gewöhnlich noch viel metallisches Selen enthält, 15 g der krystallisierten Verbindung zu erhalten, welche aber noch immer nicht analysenrein, sondern durch wenig Monoselenid sekundären Ursprunges verunreinigt ist. Dieses läßt sich durch Schütteln mit wenig Chloroform entfernen, indem das Monoselenid leichter löslich ist, als die Biverbindung. Das ungelöst zurückbleibende Biselenid wird sodann in der weiter oben angegebenen Weise aus stark verdünntem Weingeist nochmals umkrystallisiert. Es zeigt sodann den Schmp. 215—216°, welcher auch durch wiederholtes Umlösen nicht mehr erhöht werden kann.

1. 0.2592 g Sbst.: 0.4752 g CO<sub>2</sub>, 0.1012 g H<sub>2</sub>O. — 2. 0.2976 g Sbst.: 0.5464 g CO<sub>2</sub>, 0.1146 g H<sub>2</sub>O. — 3. 0.1112 g Sbst.: 10.5 ccm feuchten N (19.5°, 762 mm). — 4. 0.1136 g Sbst.: 10.8 ccm feuchten N (20°, 762 mm). — 5. 0.3260 g Sbst. (mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt): 0.0954 g metallisches Selen.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>. Ber. C 49.60, H 4.18, N 10.53, Se 29.74.  
Gef. » 49.97, 50.07, » 4.36, 4.31, » 10.79, 10.84, » 29.26.

Es folgt somit aus diesen analytischen Befunden und ihrer Übereinstimmung mit obiger empirischer Formel, daß die Reaktion zwischen Antipyrin und Selenchlorür genau in demselben Sinne verläuft, wie mit Schwefelchlorür und ihr Verlauf schematisch somit durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Das krystallisierte und durchanalytierte Hauptprodukt der Reaktion ist demnach als ein »Diantipyrylbiselenid« aufzufassen, welches aber sowohl seiner Zusammensetzung, als auch seiner Struktur nach von dem weiter oben erwähnten Michaelisschen sauerstofffreien Selenopyrin ganz wesentlich unterschieden ist. In ihren Löslichkeitsverhältnissen zeigt die neue Verbindung, wie ja vorauszusehen war, ein der entsprechenden Schwefelverbindung analoges, jedoch der mehr metallischen Natur des Selens entsprechend abgetöntes Verhalten. In Wasser ist sie so gut wie unlöslich; kocht man jedoch

längere Zeit, so zeigen die Filtrate einen höchst unangenehmen, bitterlichen Geschmack, zum Zeichen dessen, daß sich Spuren der Verbindung trotzdem, und wahrscheinlich unter teilweiser Zersetzung, in Wasser lösen. Ihr bestes Lösungsmittel scheint das Chloroform zu sein, jedoch erfolgt die Lösung nicht mit derselben beispiellosen Leichtigkeit, wie bei der entsprechenden Schwefelverbindung. Methyl- und Äthylalkohol lösen kalt nur wenig, umso besser in der Hitze. Kaltes Benzol löst gleichfalls schlecht, während siedendes große Mengen der Verbindung aufzunehmen vermag und sich somit, abgesehen von einer geringen, bei längerem Kochen eintretenden Zersetzung, auch zum Umkrystallisieren recht gut eignet. In Äther und Chlorkohlenstoff ist die Verbindung so gut wie unlöslich.

Salze der Verbindung in analysenreinem Zustande darzustellen, ist uns bisher nicht gelungen, weil selbst die mit den stärksten Säuren eingegangenen Kombinationen in Berührung mit Wasser — infolgeder äußerst schwachen basischen Natur der Verbindung — momentan zerfallen und die unlösliche Base sich als solche wieder abscheidet. Auch hierin zeigt die Verbindung vollkommene Analogie mit der entsprechenden Schwefelverbindung.

Ein Antipyrylbißelenid kann nun, entsprechend dem Bisulfid<sup>1)</sup>, in zwei strukturisomeren Formen existieren, nämlich R.Se.Se.R und R.Se.R, je nachdem dem Selenchlorür die symmetrische Form Cl.Se.

Se

Se.Cl oder aber die unsymmetrische Form  $\text{Se:Se} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$  zukommt. Unsere bisherigen Versuche haben ausnahmslos für die asymmetrische oder »Selenoselenid«-Form entschieden. Am wichtigsten scheint uns diesbezüglich das Verhalten des Biselenids gegen starke Salzsäure und beim längeren Kochen mit Benzol zu sein. Mit starker Salzsäure zusammengebracht, spaltet die Verbindung sofort ein Atom Selen in amorpher Form ab und geht dabei in das Antipyrylmonoselenid über. In diesem Verhalten weicht sie von der korrespondierenden Schwefelverbindung ab, welche sich in konzentrierter Salzsäure ohne Abspaltung eines Schwefelatomes auflöst<sup>2)</sup>.

Wie schon weiter oben erwähnt, hat man beim Umkrystallisieren der Verbindung aus Benzol längeres Kochen zu vermeiden, da sie sonst unter Abscheidung von metallischem Selen schließlich gleichfalls in das Monoselenid übergeht. Doch ist dieser Übergang ein nur stufenweiser, und die Selenabscheidung erreicht erst nach öfterem Um-

<sup>1)</sup> v. Konek, *Mathemat. und naturwissenschaftl. Anzeiger d. Akademie d. Wissensch.*, Budapest 25, 386 ff.

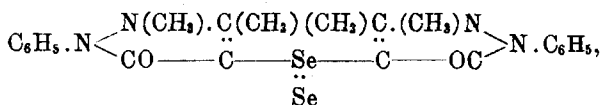
<sup>2)</sup> l. c.

krystallisieren ihr Maximum, wie das aus den folgenden Elementaranalysen der bei wiederholt fortgesetzter Krystallisation erhaltenen Produkte deutlich hervorgeht.

1. 0.3842 g Sbst. verbrannt zu 0.7887 g CO<sub>2</sub>. — 2. 0.2384 g Sbst. verbrannt zu 0.4990 g CO<sub>2</sub>. — 3. 0.2132 g Sbst. verbrannt zu 0.4503 g CO<sub>2</sub>. — 4. 0.2458 g Sbst. verbrannt zu 0.5230 g CO<sub>2</sub>. — 5. 0.3012 g Sbst. verbrannt zu 0.6463 g CO<sub>2</sub>.

Gef. C I. 55.98, II. 57.09, III. 57.61, IV. 58.03, V. 58.53.

Das sukzessive Anwachsen der Kohlenstoffzahl in den Krystallisationen I bis IV gibt ein ziemlich getreues Bild des Zerfalls von Biselenid zu Monoselenid. Wert V wurde in der Weise erhalten, daß das Produkt der IV. Krystallisation über das Chlorhydrat hin gereinigt wurde. Will man diesem Verhalten der Verbindung gegenüber starker Salzsäure und kochendem Benzol Rechnung tragen, so ergibt sich für dieselbe zwanglos die Struktur eines »Selenoselenids«,



oder »Diantipyrylselenoselenids«. Hieraus kann mit ziemlicher Sicherheit rückschließend gefolgert werden, daß auch das Selenchlorür eben wegen diesem seinem Verhalten bei der organischen Synthese als »Selenoselenchlorid«, Cl·Se·Cl, aufzufassen wäre, in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen und Schlußfolgerungen Beckmanns<sup>1)</sup>, die er in der letzten Zeit gelegentlich der physikochemischen Untersuchung des Selenchlorürs bezüglich seiner Konstitution gezogen hat.

Vor mehreren Jahren erhielt der eine von uns<sup>2)</sup> durch Schütteln von Dithiobisantipyryn in chloroformischer Lösung mit überschüssigem metallischem Quecksilber ein schön krystallisiertes und für die Dithioverbindung charakteristisches, mercaptidähnliches Anlagerungsprodukt, das Mercurio-dithiobisantipyryn, welches unter Aufnahme von einem Atom Quecksilber in glatter und quantitativ verlaufender Reaktion aus den Dithioderivaten des Antipyryns und seiner Homologen gebildet wird<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Beckmann, Ph. Ch. 70, II, 1.

<sup>2)</sup> Konek, Math. természettud. értesítő 25, 386 ff.

<sup>3)</sup> A. Miskolczy, Über Thioderivate des Homo-antipyryns. Inaug.-Dissertat., Budapest 1909. v. Konek, Verhandlg. VII. Internat. Kongreß für angewandte Chemie, London 1909.

Alle unsere Versuche, eine ähnliche Quecksilberaddition auch in der Selenreihe zu bewirken, scheiterten an der geringeren chemischen Affinität des Selenkomplexes gegenüber dem Quecksilber. Durch andauerndes Schütteln von Quecksilber mit reinstem, in Chloroform gelösten Antipyrilselenoselenid erreicht man weiter nichts, als eine Reinigung der Verbindung, bestehend in der Entfernung auch der letzten Spuren von metallischem Selen, welche den Krystallen von der Mutterlauge her — selbst nach wiederholtem Umkrystallisieren — immer noch und hartnäckig anhaften und beim Schütteln mit Quecksilber als schwarzes  $\text{HgSe}$  niedergerissen werden; filtriert man davon ab und verdunstet das Chloroform, so besteht der Rückstand aus unverändertem Biselenid.

Unsere experimentellen Bemühungen einer einwandfreien Synthese des anderen möglichen, symmetrischen Antipyrilselenids  $\text{Cl.Se.Se.Cl}$  — ausgehend vom Knorr'schen Nitroso-antipyrin, über Amino- und Diazo-antipyrin und Zersetzung des letzteren durch Selencyankalium, Überführung des Cyanids in das Selenophenol und spontane Oxydation dieses zum Biselenid — scheiterten bisher an dem unerwarteten Verhalten des Selencyankaliums, welches sich meistens schon vor der Einwirkung auf den Diazokomplex, unter Selenabscheidung zersetzte. Eine Darstellung der Verbindung  $\text{Ant..Se.Se. Ant.}$  und ihr Vergleich mit dem aus Selenchlorür erhaltenen Selenoselenid,  $\text{Se:Se} \begin{matrix} \text{Ant.} \\ \text{Ant.} \end{matrix}$ , wäre von nicht geringem theoretischen Interesse; vielleicht ist sie noch auf anderem Wege realisierbar.

#### Diantiprylmonoselenid.

Wie schon weiter oben erwähnt, zersetzt sich das Biselenid des Antipyrins mit konzentrierter Salzsäure unter Abscheidung eines Atoms amorphen Selens und geht dabei glatt in eine neue Verbindung, nämlich in das Monoselenid des Antipyrins über. Zu seiner Darstellung erhitzt man das rohe — oder auch das gereinigte — Biselenid mit überschüssiger Salzsäure solange, als noch Selenabscheidung wahrnehmbar ist; filtriert und übersättigt das klare Filtrat, welches das Chlorhydrat der neuen Base enthält, mit Sodalösung. Sofort scheidet sich das wasserunlösliche Monoselenid bereits in ziemlich reiner Form ab. Das abgesaugte Rohprodukt wird im Vakuum vollständig getrocknet und so oft aus reinem, siedenden Benzol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt der Verbindung mit  $240^\circ$  seine Konstanz erreicht hat. Auf diese Weise erhält man den neuen Körper in prachtvoll irisierenden, perlmutterglänzenden, schneeweißen, schupfenförmigen Krystallen.

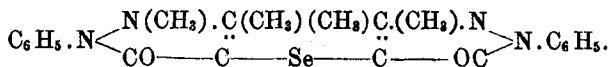
1. 0.1608 g Sbst.: 0.3457 g  $\text{CO}_2$ , 0.0693 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 2. 0.2616 g Sbst.: 11.4 ccm feuchten N ( $18^\circ$ , 760 mm). — 3. 0.2616 g Sbst. nach dem Rapid-

Verfahren mit Natriumsuperoxyd verbrannt, mit Salzsäure und Jodkalium reduziert: 0.0460 g schwarzes, metallisches Selen. — 4. 8730 g Sbst. (nach Frerichs titriert): 16.9 ccm Rhodanamon, entsprechend 0.06675 g metallisches Selen.

$C_{22}H_{22}O_2N_4Se$ . Ber. C 58.23, H 4.89, N 12.36, Se 17.46.

Gef. » 58.63, » 4.82, » 12.10, » 17.58, 17.89.

Aus diesen Analysenergebnissen folgt, daß die neue Verbindung aus dem Biselenid unter Verlust von einem Atom Selen entstanden ist und mithin nichts anderes sein kann, als das »Diantipyrylmonoselenid« folgender Konstitution:



Sie ist aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem in dem eingangs angezogenen D. R.-P. 299510 der Höchster Farbwerke beschriebenen, gleichfalls nach  $[C_{11}H_{11}N_2O]_2Se$  zusammengesetzten, aber auf ganz anderem Wege — nämlich aus Antipyrin und Selen oder  $SeO_2$  mit konzentrierter Schwefelsäure — bereiteten Diantipyrylselenid. Vorläufig stützt sich diese Annahme bloß auf die analoge Struktur, sowie auf die Kongruenz des Schmelzpunktes — unter Zersetzung bei  $240^\circ$  — beider Verbindungen, während ein direkter Vergleich zurzeit noch aussteht. Die Löslichkeitsverhältnisse unseres Monoselenids gleichen denen des Biselenids. Auch bezüglich der Salzbildung verhält es sich analog, indem es selbst mit den stärksten Säuren — als ganz schwache Base — in wäßriger Lösung sofort dissozzierende Salze bildet. Um zu entscheiden, ob die Verbindung eine ein- oder zweisäurige Base ist, wurde sie in Chloroform gelöst und mit trockenem Salzsäuregas ihr Chlorhydrat ausgefällt. Der amorphe Niederschlag wird abgesaugt, auf Ton gestrichen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schon dabei zeigt sich die Unbeständigkeit solcher Salze; der anfänglich lichtgelbe Niederschlag zersetzt sich teilweise schon im Exsiccator — vielleicht infolge chemischer Lichtwirkung — und nimmt deutlich roten Farbton an.

Behufs Feststellung der Menge an gebundener Salzsäure wurde das so bereitete, vollkommen trockne Salz mit Wasser im Meßkolben zersetzt und im aliquoten Teil des Filtrates die freigewordene Salzsäure titrimetrisch gemessen.

$(C_{11}H_{11}ON_2)_2Se, 2HCl$ . Ber. HCl 13.85. Gef. HCl 13.32, 13.47.

Es lag somit, wie das ja auch gar nicht anders zu erwarten war, das mit 2 Mol. Salzsäure gebildete neutrale Salz des Diantipyrylmonoselenids vor. Auch Doppelsalze sind darstellbar; das mit Quecksilberchlorid erhaltliche wurde auch analysiert. Es entsteht beim



Versetzen einer konzentrierten, alkoholischen Lösung des Selenids mit überschüssigem, alkoholischen Quecksilberchlorid als weiße Trübung, die sich erst nach mehrstündigem Stehen in ein Haufwerk kleiner, glitzernder, nadelförmiger Krystalle verwandelt, die bereits nach öfterem Auswaschen mit Wasser sublimatfrei und analysenrein werden.

1. 0.1435 g Sbst.: 9.45 ccm feuchten N (19°, 758 mm). — 2. 0.1718 g Sbst.: 11.38 ccm feuchten N (18°, 756 mm).

$C_{22}H_{22}O_2N_4Se, HgCl_2$ . Ber. N 7.72. Gef. N 7.58, 7.63.

#### Diantipyrylselendichlorid.

Wir prüften auch das Verhalten des Antipyryns gegenüber der anderen bekannten Selenchlorverbindung, dem Selentetrachlorid. Dieses reagiert auf Antipyryn bei gewöhnlicher Temperatur mit der gleichen Heftigkeit, wie das Chlorür. Um ein reines Reaktionsprodukt zu erhalten und die Selenabscheidung möglichst zu beschränken, ist es also auch in diesem Falle zweckmäßig, unter Kühlung zu arbeiten. 376 Gewichtsteile — 2 Molekeln — Antipyryn werden in so viel alkoholfreiem Chloroform gelöst, daß die Lösung beim Abkühlen unter 0° keine Krystalle ausscheidet, dann trägt man unter beständigem Rühren 221 Gewichtsteile — 1 Molekel — Kahlbaumsches Selentetrachlorid portionenweise ein. Das schwach gelblich gefärbte, pulverförmige Chlorid löst sich beim Umschütteln auf, während das Steigen des Thermometers Reaktion andeutet. Nach beendeter Einwirkung und mehrstündigem Stehen filtriert man die schwach gelblich gefärbte, im übrigen aber klare Lösung in eine Krystallisierschale und läßt das Chloroform freiwillig verdunsten; zurück bleibt ein gelb gefärbtes, amorphes Kondensationsprodukt, welches — zum Zwecke der Zersetzung der gebildeten Chlorhydrate — mit Wasser gehörig maceriert wird, wobei sich die unlösliche freie Base abscheidet. Man filtriert, bringt auf Ton und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Behufs Reinigung wird die Rohbase aus kochendem Benzol umgelöst; sie scheidet sich aus diesem beim Abkühlen in schönen, weißen, perlmutterglänzenden, schuppenförmigen Krystallen ab. Nach mehrfachem Umkrystallisieren zeigt die neue Verbindung den Schmp. 225°, welcher sich bei erneutem Umlösen nicht mehr änderte, mithin konstant war.

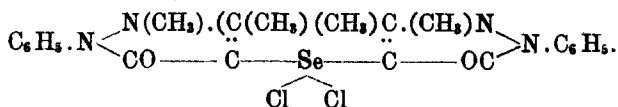
1. 0.3101 g Sbst. verbrannten zu 0.5709 g  $CO_2$ , 0.1186 g  $H_2O$ . — 2. 0.1116 g Sbst. (nach Dumas): 10.19 ccm feuchtes Stickstoffgas (19°, 760 mm). — 3. 0.1108 g Sbst. (nach Dumas): 10.3 ccm feuchten Stickstoff (18°, 756 mm). — 4. 0.4089 g Sbst. (nach Frerichs): 0.0611 g Selen.

$C_{22}H_{22}O_2N_4SeCl_2$ . Ber. C 50.34, H 4.22, N 10.68,  
Gef. » 50.21, » 4.25, » 10.53, 10.71.

Ber. Se 15.10, Cl 13.52.

Gef. » 14.94, » nur qualitativ nachgewiesen.

Aus diesen analytischen Befunden folgt die Zusammensetzung und Struktur eines »Diantipyrylselendichlorids«:



In ihren Löslichkeitsverhältnissen gleicht die Verbindung den vorangehend beschriebenen. Sie ist gut löslich in kaltem Chloroform, schwer in Weingeist und Benzol, wclch letztere sie erst beim Sieden in erheblicherer Menge lösen. Spuren lösen sich auch in Wasser, doch unter Zersetzung; ein bitterlicher Geschmack, sowie ein schwacher Geruch nach Chlor ist für diese Lösungen charakteristisch. Eigentümlich ist auch das Verhalten dieses bisubstituierten Selenchlorids gegenüber heißer Salzsäure (ca. dreifach verdünnte, gewöhnliche, konzentrierte Laboratorium-Säure); kocht man nämlich mit dieser, so tritt unter Gelbfärbung der Flüssigkeit Zersetzung ein; Soda fällt einen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus siedendem Benzol glatt bei 240° schmilzt. Es scheint also, daß bei der Behandlung mit siedender Salzsäure die zwei Chloratome vom Selenatom abgespalten werden, und die Verbindung in das beständige Monoselenid übergeht. Kalilauge ist von gleicher Wirkung, man erhält statt des zu erwartenden bisubstituierten Selendioxyds beziehungsweise -oxyds wiederum nur das Antipyrylmonoselenid.

Neben obiger Hauptreaktion scheinen auch noch Nebenreaktionen zu verlaufen. Gelegentlich wurde aus den letzten Mutterlaugen des zum Umkrystallisieren verwandten Benzols in geringer Menge eine ölige Substanz isoliert, die nur schwierig krystallisierte. Sie erwies sich vollkommen selenfrei, aber stark chlorhaltig und schmolz einmal bei 85—87°. Ihrer geringen Menge wegen mußte von einer quantitativen Analyse abgesehen werden. Ihrem übrigen Verhalten nach zu urteilen, könnte man vielleicht an das bisher noch nicht dargestellte 4-Chlor-antipyrin denken.

Von Interesse dürfte das Studium der physiologischen Wirkung dieser Antipyrylselenide, bezw. der Vergleich ihrer pharmakodynamischen Wirkung mit der der entsprechenden Sulfide sein. Die kostspielige und auch ziemlich heikle Bereitung dieser Selenide erlaubte uns bisher keine ausführlicheren Versuche an Mensch und Tier, und die Frage über den pharmakologischen Wert des Selen in diesen Kombinationen resp. über den Unterschied vom Schwefel kann erst nach Beschaffung größerer Materialmengen experimentell geprüft und beantwortet werden. Vielleicht ist das neue Verfahren des

eingangs erwähnten Höchster Patentes berufen, in Bälde ausreichendes Material — billiger als nach unseren Methoden — zu beschaffen.

Kurz möchten wir noch erwähnen, daß wir auch Versuche zur Darstellung der entsprechenden Telluride unternommen haben. Doch weder das Tellurchlorid nach das Tellurtetrachlorid waren mit Antipyrin in Reaktion zu bringen; es scheint das sonst so leicht bewegliche, und durch so mannigfaltige Elemente und Gruppen substituierbare Wasserstoffatom des Antipyrinpyrazolonkernes durch Tellur nicht ersetzbar zu sein; was wohl in der stärker positiven Natur des Tellurs, resp. seiner größeren Affinität zum Chlor, begründet sein dürfte.

#### Nachtrag: Bemerkungen zur quantitativen Analyse selenhaltiger, organischer Verbindungen.

Die Elementaranalyse organischer Selenverbindungen ist eine ziemlich heikle Aufgabe. Die diesbezüglichen spärlichen Angaben in der neuesten Literatur und in den neuesten Lehrbüchern sind nicht immer verläßlich. Nach zahlreichen Versuchen füllten wir unsere langen Verbrennungsröhren zur Hälfte mit Bleichromat, zur Hälfte mit Kupferoxyd; am Kopfende brachten wir die bekannte und bewährte Kopfersche Bleisuperoxydschicht in einer Länge von 12—15 cm an, die während der Analyse auf 180—200° Temperatur gehalten wurde. Die im Sauerstoffstrom nach vorne dringenden und ev. noch  $\text{SeO}_2$ -Gas enthaltenden Verbrennungsprodukte werden in Berührung mit der heißen  $\text{PbO}_2$ -Schicht geläutert, indem die sauren Selendämpfe als Bleiselenit oder -seleniat quantitativ absorbiert und zurückgehalten werden. Bei solcher Anordnung kann die zu verbrennende Substanz auch stickstoff- und halogenhaltig sein; das Bleisuperoxyd hält bekanntlich auch diese Elemente in Gestalt von Nitrat- bzw. Haloidsalz quantitativ zurück und verhütet dergestalt ihr Hineingelangen in den Chlorcalcium- oder Kaliapparat. Auf diese Weise verbrannten wir alle unsere, weiter oben beschriebenen Selenverbindungen mit gutem Erfolge und sind daher der Ansicht, daß sich diese Anordnung zur Elementaranalyse organischer Selenverbindungen auch im allgemeinen eignen wird. Auf den gewohnten Gang der Dumaschen Stickstoffbestimmung ist der Selengehalt ohne Einfluß, nachdem die sauren Selenoxyde der Verbrennungsgase in der starken Eudiometerlage restlos absorbiert werden. Die Verbrennungsröhren können mit Bleichromat oder mit Kupferoxyd gefüllt und zur Zersetzung der Stickoxyde kann die übliche reduzierte Kupferspirale verwendet werden. Unsere schön krysallisierten, reinen Selenide lieferten uns auf, diese Weise verbrannt, die richtigen Stickstoffzahlen. Schwieriger als diese Elemente, gestaltet sich eine quantitative Be-

stimmung des Selen in organischen Verbindungen. Nach unserem auf diesem Gebiete gesammelten Erfahrungen können auch wir die Worte Hans Meyers in der neuesten Auflage seines klassischen Werkes: »Analyse und Konstitutionsermittlung, organischer Verbindungen«, — daß zur quantitativen Bestimmung des Selengehaltes organischer Verbindungen eine gute und zuverlässige Methode derzeit nicht bekannt sei — getrost unterschreiben. Zu unseren Versuchen wurden nur solche Methoden ausgewählt, verglichen und geprüft, die in der einschlägigen Fachliteratur allesamt als verlässlich bezeichnet werden:

1. Das Aufschließen mit konzentrierter oder rauchender Salpetersäure.
2. Die Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumchlorat.
3. Das Aufschließen mit konzentrierter Schwefelsäure.
4. Die Methode Frerichs mit konzentrierter Salpetersäure und Silbernitrat.
5. Die Verbrennung mit Natriumsuperoxyd (Rapid-Verfahren).
6. Die Verbrennung in der calorimetrischen Bombe mit Sauerstoff unter Druck.

Zu diesen Methoden möchten wir Folgendes bemerken:

1. Beim Eindampfen geht ein wesentlicher Teil des Selen verloren; bei unseren Verbindungen war die Methode nicht verwendbar.
2. Noch mehr Selenverluste beim Eindampfen; wahrscheinlich bilden sich flüchtige Selenchlorverbindungen.
3. Bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln eignet sich die Methode zur quantitativen Selenbestimmung in organischen Verbindungen. Im Falle der Antipyrinselenide lieferte uns folgende Modifikation richtige Resultate: 0.2—0.3 g Subst. werden mit 10—12 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure übergossen und auf dem Drahtnetz unter fortwährendem Umschwenken nur so lange erhitzt, bis die klare Lösung eine bräunlich-grüne Farbe annimmt, oder eine schokoladenbraune Emulsion sich darin zu zeigen beginnt. Schwefelsäure-Dämpfe sollen sich dabei noch nicht entwickeln. Nach dem Abkühlen gießt man in ca. 200 ccm kaltes Wasser und sättigt unbekümmert um das in Form einer rötlichen Wolke ausfallende Selen mit Schwefligsäuregas. Nach dem Aufkochen und Zufügen von weiteren 100 ccm Wasser läßt man das Becherglas mit dem nunmehr am Boden abgesetzten schwarzen Selenniederschlag mindestens über Nacht stehen; währenddem sich noch wägbare Mengen von rotem Selen abscheiden. Man sammelt dieses auf gewogenem Filter und wäscht mit heißem Wasser, darauf mit Weingeist vollständig aus. In den Filtraten pflegen sich wägbare Selenmengen nicht mehr abzuscheiden. Der wunde Punkt des Verfahrens ist, daß

weder Zeit noch Temperatur, wo die quantitative Herausnahme des Selens beendet ist, absolut sicher zu bestimmen sind; übertritt man diese Grenzen, so wird ein Teil des aufgelösten Selens durch die heiße, konzentrierte Schwefelsäure zu seleniger Säure oxydiert, deren Reduktion in Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure Schwierigkeiten bereitet.

4. Frerichs Methode besteht in der Zerstörung der organischen Substanz mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat; nach dem Eindampfen bleibt Silberselenit zurück, welches filtriert, ausgewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit  $^{10}$ -Rhodan- ammon nach Volhard titriert wird. Sowohl beim Mono- als auch beim Biselenid des Antipyrins erhielten wir nach diesem Verfahren die richtigen Selenzahlen. Es scheint demnach, daß die Gegenwart des Silbernitrats Verluste, die infolge der Flüchtigkeit des Selens sonst unvermeidlich sind, verhindert. 5. Die Verbrennung und Oxydation mit Natriumsuperoxyd erschien uns von allem Anfang an vertrauenerweckend, um so mehr, als das  $\text{Na}_2\text{O}_2$  nach der Methode des einen <sup>1)</sup> von uns sich im Laufe der Jahre zur quantitativen Bestimmung organischen Schwefels bewährt hat, und somit zu hoffen war, daß — per analogiam — auch das organisch gebundene Selen auf gleiche Art quantitativ in Natriumseleniat überführbar wäre. Zahlreiche, von uns in dieser Richtung unternommene Versuche belehrten uns jedoch eines anderen, und erwiesen, daß in ihrem Verhalten gegen  $\text{Na}_2\text{O}_2$  zwischen Schwefel und Selen ein wesentlicher Unterschied besteht, indem letzteres viel schwerer oxydierbar ist, so daß bei unseren ersten Versuchen ein ziemlicher Teil des Selens in amorpher Form zurückblieb. Durch wesentliche Vermehrung des angewandten  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ist zwar erreichbar, daß amorphes Selen nicht zurückbleibt, die Reduktion des gebildeten Natriumseleniats mit Salzsäure und Schwefeldioxyd oder Jodkalium gelang nur in den seltensten Fällen; meistens zeigte sich ein Manko von etlichen Prozenten des gefundenen Selens. 6. Werden schließlich organische Selenverbindungen in der Berthelotschen Bombe unter 25 Atmosph. Sauerstoffdruck verbrannt, so müßte man annehmen, daß das gesamte Selen in seine höchste Oxydationsstufe, nämlich in Selensäureanhydrid, übergeführt würde, welches mit dem Verbrennungswasser Selensäure ergeben würde, deren quantitative Bestimmung in dem Bombeninhalte, neben Kohlen- und Salpetersäure sowohl titri- als auch gravimetrisch experimentell durchführbar wäre.

---

<sup>1)</sup> v. Konek: Z. Ang. 1903. — Verhandl. des V. Internation. Kongr. f. angew. Chem. zu Berlin, 1903.

Doch geht aus unseren bisherigen Versuchen hervor, daß sich nicht alle organischen Selenide in dieser erwünschten Weise verhalten, indem z. B. aus Antipyrilbiselenid in der Bombe ein festes, in Wasser unlösliches, bisher noch nicht beschriebenes Selenoxyd gebildet wird<sup>1)</sup>. Ein weiterer Nachteil ist, daß an den Berührungsstellen der selenhaltigen Pastille und der Platineinlage das im Zündungsmomente ausgeschiedene metallische Selen sich noch vor seiner Oxydation mit dem Platinmetall legiert und so kleinere oder größere Verluste bewirkt. Erst weitere Versuche mit einfachen und cyclischen, organischen Seleniden können darüber entscheiden, ob sich diese Nachteile endgültig beseitigen lassen und wir in der Verbrennung in der Bombe eine einfache und zuverlässige Selen-Bestimmungsmethode organischer Verbindungen erhoffen dürfen.

## 92. Fritz von Konek und Eugen Pacsu: Über einige neue Derivate der Paracumar- und Vanillinsäure<sup>2)</sup>.

[Aus dem III. Chemischen Institut der Universität Budapest.]

(Eingegangen am 22. Februar 1918.)

Nachdem der eine von uns<sup>3)</sup> noch auf Anregung von A. Einhorn vor Jahren aus Salicylsäure das Chlorhydrat des ( $\alpha$ -)m-Aminobenzoylsalicylsäure-methylesters (I.) dargestellt hatte und bei demselben eine ausgesprochen deutliche cocainähnliche, d. h. anästhesierende Wirkung konstatieren konnte, wurden diese Versuche nunmehr auch auf andere aromatische Phenol-carbonsäuren ausgedehnt. In vorliegender Arbeit wählten wir zum Ausgangspunkt unserer Synthesen die Paracumarsäure (II.) und die Vanillinsäure (III.), um festzustellen, ob die längere Seitenkette, die Paraständigkeit von Carboxyl und Hydroxyl und die Gegenwart von Methoxyl von irgend welchem Einfluß auf die physiologische Wirkung der synthetischen Produkte

<sup>1)</sup> v. Konek: Über ein neues Selenoxyd. Mathem.-naturwiss. Anz. Akad. d. Wiss., Budapest, 32, 36. — Ch. Z. 1913.

<sup>2)</sup> Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften, Budapest. Ch. Z. 1914, 1195. — Vergleiche auch die gleichbetitelt Inaug.-Dissertation von E. Pacsu, Budapest 1914.

<sup>3)</sup> F. v. Konek: Über einige Derivate der asymmetrischen m-Nitrosalicylsäure. Math.-Naturwiss. Anz. d. Akad. d. Wiss., Budapest 14, 16.