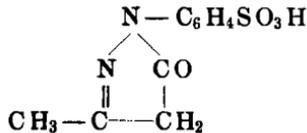


282. Carl Möllenhoff: Ueber Sulfosäuren des Phenylmethylpyrazolons und seiner Derivate. <sup>1)</sup>

(Eingegangen am 10. Juni; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

(1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-*p*-sulfosäure.



Durch Einwirkung der 4—5 fachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei 200—220°, oder besser der 4 fachen Menge rauchender Schwefelsäure <sup>2)</sup> bei Wasserbadtemperatur auf Phenylmethylpyrazolon <sup>3)</sup> entsteht eine Monosulfosäure des letzteren. Den Endpunkt der Reaction erkennt man daran, dass ein Tropfen der schwefelsauren Lösung, stark mit Wasser verdünnt, auf Zusatz von Natriumnitrit kein in Aether lösliches Isonitrosopyrazolon <sup>4)</sup>, sondern einen wasserlöslichen, gelb gefärbten Körper giebt. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser scheidet sich die Säure krystallinisch ab und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden. Bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure ist die Ausbeute quantitativ und das Product sofort rein weiss, während bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure ein Theil der Pyrazolons zersetzt wird und die entstehende Säure mehr oder minder stark gefärbt ist.

0.8266 g lufttrockene Substanz verloren bei 120° 0.0548 g Wasser.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S + H <sub>2</sub> O	Gefunden
Wasser 6.62	6.63 pCt.

Die Substanz verliert, auf dem Wasserbade erhitzt, nur unwesentliche Mengen ihres Krystallwassers.

1) 0.2702 g bei 120° getrocknete Substanz gaben 0.2512 g Baryumsulfat.

2) 0.2407 g Substanz gaben 23.3 ccm Stickstoff bei 13.3° und 753.5 mm Druck.

3) 0.2521 g Substanz gaben 23.9 ccm Stickstoff bei 13° und 746 mm Druck.

4) 0.2205 g Substanz gaben, beim Verbrennen mit Bleichromat, 0.3818 g Kohlensäure und 0.0823 g Wasser.

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation, Jena 1891.

<sup>2)</sup> Es wurde zu diesem und den entsprechenden anderen Versuchen eine rauchende Schwefelsäure von 30 pCt. Anhydrid angewendet.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 137 ff.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 185.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_4S$	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	47.24	47.27	—	—	—	
H	3.94	4.14	—	—	—	›
N	11.02	—	11.14	11.09	—	›
O	25.2	—	—	—	—	›
S	12.6	—	—	—	12.76	›
	100.00 pCt.					

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. Sie krystallisirt daraus in kleinen Nadelchen. In absolutem Alkohol und Eisessig ist sie sehr wenig löslich, doch löst sie sich darin auf Zusatz von etwas Wasser. In Aether ist sie unlöslich. Sie hat einen bitteren Geschmack. Sie schwärzt sich bei  $290^{\circ}$ ; bei  $320^{\circ}$  tritt Aufschäumen ein. Auf dem Platinbleche erhitzt, zeigt sie den charakteristischen Phenylhydrazingeruch und hinterlässt eine voluminöse, sehr schwer verbrennliche Kohle. Fehling'sche Lösung wird von ihr in der Wärme ziemlich leicht reducirt. Sie zeigt folgende Reactionen:

Bei Zusatz von Natriumnitrit zu der angesäuerten Lösung tritt Gelbfärbung ein. Diese Reaction ist charakteristisch. Es bildet sich hierbei wahrscheinlich das Isonitrosoprodukt der Sulfosäure. Jedoch gelang es mir nicht, den gelben Körper zu isoliren, da derselbe in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber sehr schwer löslich ist.

Während Pyrazolon beim Kochen mit Eisenchlorid das charakteristische Pyrazolblau<sup>1)</sup> liefert, konnte ein entsprechendes Product der Sulfosäure, auch mit anderen Oxydationsmitteln, nicht erhalten werden. Setzt man zu einer warmen Lösung einige Tropfen Eisenchlorid, so findet eine ziemlich intensive Rothfärbung statt, welche beim Kochen oder bei Zusatz von Salzsäure abnimmt. Diese Unfähigkeit, eine Pyrazolblausulfosäure zu bilden, erscheint um so auffallender, als die unten zu beschreibende Bispyrazolondisulfosäure mit oxydirenden Körpern mit der grössten Leichtigkeit ein solches Product liefert. Auch die für das Pyrazolon charakteristische Reaction mit Ketonen und Aldehyden zeigt die Sulfosäure nicht. Da aber die Säure auch durch Condensation von *p*-Phenylhydrazinsulfosäure mit Acetessigester entsteht. (s. u.), so kommt ihr die obige Formel zu.

Die Salze der Säure wurden dargestellt durch Auflösen von Carbonaten in der wässrigen Lösung der Sulfosäure. Sie sind in Wasser sämmtlich sehr leicht löslich; im reinen Zustand sind sie schön weiss. Die Sulfosäure erweist sich als einbasisch. Die Methylengruppe hat also die sauren Eigenschaften, die sie im Pyrazolon noch hat, eingebüsst.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 155, 171.

Das Calciumsalz kommt aus der concentrirten wässrigen Lösung als weisse Krystallmasse.

0.2727 g bei 120° getrocknete Substanz gaben 0.0650 g Calciumsulfat.

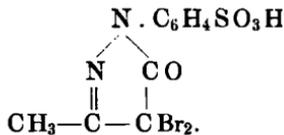
Ber. für $(C_{10}H_9N_2O_4S)_2Ca$	Gefunden
Calcium 7.3	7.01 pCt.

Das Bleisalz besteht aus schön weissen Krystallen.

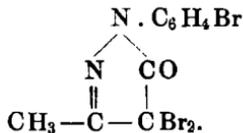
Bei dem Versuche, ein Silbersalz darzustellen, wurde das Silbercarbonat unter lebhafter Kohlensäureentwicklung zu metallischem Silber reducirt. Die Säure hat also auch Silbersalzen gegenüber die reducirende Wirkung des Pyrazolons beibehalten.

#### Einwirkung von Brom auf die Sulfosäure.

Trägt man in eine mässig warme Lösung der Sulfosäure die zwei Molekülen entsprechende Gewichtsmenge Brom ein und erhitzt zum Sieden, so wird das Brom aufgenommen. Es scheidet sich nur eine geringe Menge des sogleich zu beschreibenden Tribrompyrazolons ab, im übrigen resultirt eine klare Lösung, die nach dem Eindampfen einen in Wasser sehr leicht löslichen nicht krystallinisch erscheinenden Körper hinterlässt, der nicht näher untersucht wurde, aber, nach dem Verlaufe der Reaction zu schliessen, wahrscheinlich Dibrompyrazolonsulfosäure ist, von der Formel:



(1)-Bromphenyl-(3)-methyl-(4)-dibrom-(5)-pyrazolon,  
Tribrompyrazolon.



Zu einem besser charakterisirten Producte gelangt man bei der Einwirkung von 3 Molekülen Brom auf die Sulfosäure.

Trägt man in die heisse wässrige Lösung der Pyrazolonsulfosäure (4 g) die 3 Molekülen entsprechende Gewichtsmenge Brom (7.7 g) ein, so wird letzteres aufgenommen, und es scheidet sich ein dunkelgefärbtes Oel ab, welches in der Kälte krystallinisch erstarrt. Der Körper kommt beim schnellen Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, gelblich gefärbten Nadelchen, beim langsamen Verdunsten

im Vacuum entstehen derbe Krystalle. Das Umkrystallisiren muss, wie beim Perbrompyrazolon (s. u.), schnell geschehen, da sich leicht Pyrazolblau-ähnliche Producte bilden. Die Substanz zeigt den Schmelzpunkt  $83.5^{\circ}$ ; derselbe liegt dem des Dibrompyrazolons ( $80^{\circ}$ )<sup>1)</sup> sehr nahe. Sie ist mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig.

0.3756 g bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gaben 0.5142 g Bromsilber.

Ber. für $C_{10}H_7N_2OBr_3$	Gefunden
Br 58.39	58.25 pCt.

In analoger Weise entsteht beim Einleiten von Chlor in die heisse wässrige Lösung der Sulfosäure Trichlorpyrazolon.

#### Tribrompyrazolon aus Pyrazolon.

Bei der leichten Ersetzbarkeit der Sulfogruppe durch Brom erschien es interessant zu ermitteln, ob sich das Tribrompyrazolon nicht auch direct durch Bromirung des Pyrazolons darstellen liesse. In der That lässt es sich aus Pyrazolon gewinnen. Zu einer Lösung des letzteren (5 g) in Eisessig wurde die 3 Molekülen entsprechende Gewichtsmenge Brom (15 g) ebenfalls in Eisessiglösung hinzugefügt und so lange erhitzt, bis kein Bromwasserstoff mehr entwich. Beim Eingiessen in Wasser schied sich ein Oel aus, welches nicht erstarrte. Es löste sich nur ein Theil desselben in Alkohol. Der Rest bestand aus Zersetzungsproducten. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirte das Bromid in schönen Nadelchen aus. Es zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt  $83.5^{\circ}$ , ist also, wie auch die Analyse zeigt, mit dem aus der Sulfosäure erhaltenen Product identisch.

0.3517 g Substanz gaben 0.4789 g Bromsilber.

Ber. für $C_{10}H_7N_2OBr_3$	Gefunden
Br 58.39	57.95 pCt.

#### (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolonperbromid.

Um zu untersuchen, wie viel Brom überhaupt in das Pyrazolon eingeführt werden kann, wurden 5 g Pyrazolon mit 50 g Brom eingeschlossen. Die Reaction begann schon in der Kälte unter heftiger Entwicklung von Bromwasserstoff. Es wurde  $3\frac{1}{2}$  Stunden auf  $120^{\circ}$  erhitzt, das Reactionsproduct in Aether gelöst und das überschüssige Brom durch Ausschütteln mit Natronlauge entfernt. Der Aetherrückstand wurde zwei Mal aus Eisessig umkrystallisirt, wodurch schöne Kryställchen erhalten wurden, die unscharf von  $130-134^{\circ}$  schmolzen.

0.3049 g gaben 0.4750 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
für Tetrabromid	Pentabromid	
Br 65.1	70.3	66.21 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 177.

Es lag also keine reine Substanz vor, sondern anscheinend ein Gemenge von Pyrazolontetra- und pentabromid, in welchem das erstere in grösserer Menge vorhanden war. (Bei einem anderen Versuche, bei dem dieselben Mengen 6 Stunden auf 135—140° erhitzt wurden, resultirte neben viel Schmiere eine geringe Menge eines nicht rein zu erhaltenden Productes von noch etwas höherem Bromgehalte.)

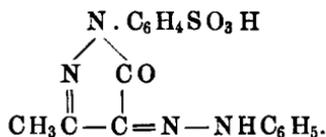
Das Product wurde noch mehrere Male umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt unverändert zwischen 134 und 135° blieb. Eine nun ausgeführte Brombestimmung gab für Tetrabromid stimmende Zahlen.

0.2290 g Substanz gaben 0.3510 g Bromsilber = 0.1494 g Brom.

	Berechnet für Tetrabromid	Gefunden
Br	65.1	65.22 pCt.

Unter den eingehaltenen Bedingungen entsteht also im Wesentlichen ein Tetrabromproduct und wahrscheinlich etwas Pentabromid. Da auf andere Weise schwerlich mehr Brom eingeführt werden kann, so scheint 5 die Maximalzahl der durch Brom substituierbaren Wasserstoffatome zu sein. Dieselben vertheilen sich wohl in der Weise, dass zwei der Methylengruppe und 2 bezw. 3 dem Benzolkern angehören.

Sulfosäure des Phenylhydrazin-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-keto-(5)-pyrazolons<sup>1)</sup>, (bezw. des Pyrazolon-azobenzols.)



Zu einer stark alkalischen Lösung des Natriumsalzes der Pyrazolonsulfosäure wurde die berechnete Menge Diazobenzolchloridlösung unter Kühlung hinzugefügt. Nach längerem Stehen wurde in der Hitze ungefähr das gleiche Volum rauchender Salzsäure zugesetzt. Es schied sich ein Oel ab, welches nach dem Kochen fest und krystallinisch wurde. Die Masse wurde abgesaugt und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen, dann getrocknet und aus Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser wiederholt umkrystallisirt. Man erhält so stark braungelb gefärbte Kryställchen.

I. 0.1452 g bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gaben 19.15 ccm Stickstoff bei 9.5° und 756 mm Druck.

II. 0.1964 g gaben 0.0738 g Wasser und 0.3884 g Kohlensäure.

<sup>1)</sup> Ueber die Constitution dieser Verbindung siehe Knorr, diese Berichte XXI, 1201.

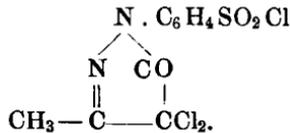
Ber. für $C_{16}H_{14}N_4SO_4$	Gefunden
N 15.64	15.77 pCt.
C 53.63	53.9 »
H 3.91	4.14 »

Die Substanz schmilzt bei  $262^{\circ}$  unter Zersetzung. Sie löst sich leicht in Wasser, Essigsäure und Weingeist. Sie färbt Wolle schön gelb.

#### Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pyrazolonsulfosäure.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Sulfosäure werden das Hydroxyl der Sulfogruppe und die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Chlor ersetzt. Man gelangt so zum

Sulfosäurechlorid des (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-dichlor-(5)-pyrazolons.



Zu seiner Darstellung mischt man in einem Kolben die drei Molekülen Phosphorpentachlorid (2.5 T.) und einem Molekül Pyrazolonsulfosäure (1 T.) entsprechenden Gewichtsmengen und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Dann destillirt man die Phosphorverbindungen auf dem Wasserbade im Vacuum ab und reinigt den Rückstand durch Umkrystallisiren aus Benzol und Auswaschen mit Aether. Die Analyse eines einigemal umkrystallisirten Präparates gab folgende Zahlen:

0.4435 g gaben 0.5615 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_7Cl_3N_2OS$	Gefunden
Cl 31.19	31.32 pCt.

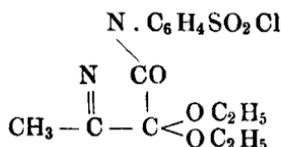
Die reine Verbindung schmilzt bei  $130.5^{\circ}$ ; geringe Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt herunter. Sie ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Ligroin und Aether.

Kocht man eine Probe des Chlorids mit Wasser, so findet eine langsame Umsetzung statt. Eine abfiltrirte Probe gab mit Silbernitrat eine deutliche Chlorreaction.

Es wurde beabsichtigt, aus dem Chlorid mit Hilfe von Natriumalkoholat einen Ester der Dichlorpyrazolonsulfosäure,  $C_{10}H_7N_2O \cdot Cl_2 \cdot SO_2OR$ , darzustellen, welcher nach der Reduction mit nascirendem Wasserstoff den Ester der Pyrazolonsulfosäure,  $C_{10}H_7N_2O \cdot H_2 \cdot SO_2OR$ ,

hätte geben müssen. Von diesem Körper war zu erwarten, dass er die Reactionen des Pyrazolons in derselben schönen Weise wie letzteres zeigen würde. Doch musste diese Absicht schon nach dem Versuche, den Dichlorpyrazolonsulfosäureester darzustellen, aufgegeben werden. Es wurden nämlich bei der Behandlung des Chlorids mit der berechneten Menge Natriumalkoholat sogleich 2 Chloratome durch Aethoxylreste ersetzt.

Sulfosäurechlorid des (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-diäthoxypyrazolons.



0.33 g in absolutem Aether abgewogenes Natrium (1 Atom) wurden in absolutem Alkohol gelöst und hierzu 5 g Säurechlorid (1 Mol.) hinzugefügt. Es setzte sich eine gelbliche Masse zu Boden, die sich als Natriumchlorid erwies. Die Lösung wurde noch eine Viertelstunde auf ca. 50° erwärmt. Nach dem Filtriren wurde mit Wasser ein Oel ausgefällt, das bald krystallinisch erstarrte. Nach dem Absaugen und längeren Stehenlassen im Exsiccator wurde der Körper mehrere Male aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr und lag scharf bei 68°.

I. 0.3458 g gaben 0.1381 g Chlorsilber.

II. 0.2475 g gaben 0.1176 g Wasser und 0.4201 g Kohlensäure.

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Cl	Gefunden
C     46.60	46.29 pCt.
H     4.72	4.83   >
Cl    9.85	9.88   >

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Aus ersterem krystallisirt er in kleinen roth gefärbten Nadelchen, deren Farbe beim Umkrystallisiren nicht im mindesten abnimmt.

Eine Probe der Substanz wurde einige Zeit mit Wasser erhitzt; sie löste sich vollständig auf. Die Lösung reagirte sauer und gab mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber. Nach dem Verdunsten hinterliess sie Kryställchen eines in Wasser leicht löslichen, nicht näher untersuchten Körpers, offenbar der Sulfosäure des Diäthoxypyrazolons. Diese Reaction zeigt, dass beim Behandeln des Säurechlorides mit Natriumalkoholat die beiden Chloratome der Me-

thylengruppe ersetzt worden sind, während das Chloratom der  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppe nicht in Reaction getreten ist. Dem Aethoxykörper dürfte daher die obige Formel zukommen.

#### Kalischmelze der Pyrazolonsulfosäure.

In der Absicht, ein Oxyypyrazolon darzustellen, wurde die Sulfosäure einer Kalischmelze bei ca.  $400^\circ$  unterworfen. Es bildete sich jedoch Phenol, welches mit Hilfe des charakteristischen Tribromphenols nachgewiesen wurde.

Die Reaction verläuft wohl in folgender Weise. Es bildet sich zunächst Oxyypyrazolon, doch hält der Pyrazolonkern die Schmelze nicht aus. Er wird abgespalten und unter Bildung brennbarer Gase völlig zerstört.

#### Condensation von *p*-Phenylhydrazinsulfosäure mit Acetessigester.

Wie schon erwähnt, lässt sich die Pyrazolonsulfosäure auch durch Condensation von Acetessigester mit *p*-Phenylhydrazinsulfosäure darstellen, wodurch ihre Constitution festgestellt wird. Gallinek und von Richter haben eine bequeme Darstellungsmethode dieser Hydrazinsulfosäure angegeben<sup>1)</sup>.

Die Condensation findet beim Erhitzen von Hydrazinsulfosäure mit überschüssigem Acetessigester auf  $150\text{--}160^\circ$  statt; doch ist die Ausbeute eine äusserst schlechte. Ein befriedigendes Resultat erhält man, wenn man die Componenten in 50procentiger essigsaurer Lösung erhitzt.

Die so erhaltene Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie die durch Sulfurirung erhaltene.

I. 0.6489 g der lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen auf  $120^\circ$  0.0434 g Wasser.

II. 0.2844 g wasserfreier Substanz gaben 0.2648 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} + 1\text{H}_2\text{O}$		
$\text{H}_2\text{O}$	6.62	6.7 pCt.
	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$		
S	12.6	12.82 pCt.

Beide Säuren besitzen ferner dieselbe Löslichkeit.

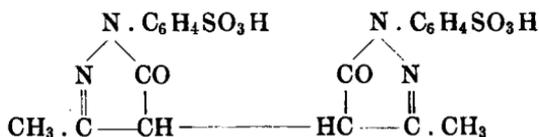
I. 10 ccm einer bei  $19.5^\circ$  gesättigten Lösung der durch Sulfurirung erhaltenen Säure hinterliessen 0.052 g krystallwasserfreie Säure.

II. 10 ccm einer ebensolchen Lösung der synthetischen Säure hinterliessen 0.056 g Säure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3172.

Auch die mikroskopische Vergleichung der Krystallformen der beiden Säuren ergab deren Identität. Es wurde endlich noch das Verhalten der synthetischen Säure gegen Brom und Phosphorpentachlorid untersucht. Mit ersterem wurde Tribrompyrazolon erhalten, welches mit dem aus Pyrazolon und dem aus der gewöhnlichen Sulfosäure erhaltenen an demselben Thermometer bei  $83.5^{\circ}$  schmolz. Auch das erhaltene Säurechlorid zeigte denselben Schmelzpunkt wie das früher dargestellte.

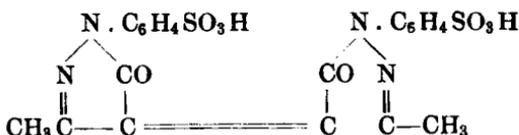
Bispyrazolondisulfosäure,



Diese Verbindung wurde von Besthorn zuerst dargestellt und wird von Knorr<sup>1)</sup> in seiner dritten Mittheilung über synthetische Versuche mit dem Acetessigester ohne nähere Charakterisirung erwähnt. Eine Portion dieser Säure stand mir zur Verfügung.

Sie löst sich in Wasser etwas leichter, als die Sulfosäure des Pyrazolons. In absolutem Alkohol ist sie sehr schwer löslich. Bis zur Siedetemperatur der Schwefelsäure bleibt sie unverändert.

Ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel entspricht vollkommen dem des Bispyrazolons, ist aber durchaus abweichend von dem der Pyrazolonsulfosäure. Bei vorsichtigem Zusatz von Eisenchlorid, Natriumnitrit oder Bromwasser entsteht sofort eine intensive Blauviolett-färbung, die besonders gegen einen Ueberschuss des Oxydationsmittels sehr unbeständig ist. Diese Färbung rührt offenbar von der dem Pyrazolblau entsprechenden Sulfosäure, der Pyrazolblaudisulfosäure,



her. Die Säure lässt sich am besten auf folgende Weise erhalten. In die wässrige Lösung der Sulfosäure lässt man vorsichtig eine zur vollständigen Oxydation ungenügende Menge Bromdampf einfließen und setzt dann gesättigte Kochsalzlösung zu. Der Farbstoff wird vollständig ausgeschieden. Er lässt sich auf dem Filter sammeln und durch Waschen mit Wasser von dem grösseren Theile des Kochsalzes befreien. Die wässrige Lösung des so gereinigten Blaus ist in der

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 170.

Kälte ziemlich beständig; sie zersetzt sich jedoch schon bei gelindem Erwärmen. Unter diesen Umständen musste auf eine Analyse verzichtet werden.

Setzt man zu einer Lösung der Bispyrazolondisulfosäure mehr Bromwasser, so ist die blaue Färbung nur momentan bemerkbar. Man erhält eine ölige Emulsion einer bromhaltigen Substanz, welche nicht näher untersucht wurde.

Zur Darstellung der Sulfosäure kann man gewöhnliche oder vortheilhafter rauchende Schwefelsäure benutzen. Man erhitzt Bispyrazolon mit der 5- bis 6fachen Menge Schwefelsäure bis nahe zum Siedepunkte der letzteren. Oder man trägt in die vierfache Menge rauchender Schwefelsäure Bispyrazolon ein, wobei kaum eine Temperaturerhöhung stattfindet, und erwärmt dann auf dem Wasserbade. In beiden Fällen erkennt man den Endpunkt der Reaction leicht an der ausschliesslichen Bildung des wasserlöslichen Blaus mit Bromdampf. Man verdünnt einen Tropfen mit Wasser, lässt etwas Bromdampf in die Lösung fließen und sieht zu, ob sich hinzugefügtes Chloroform blau färbt. Ist dies nicht der Fall, so ist die Sulfurirung beendet. Man giesst die schwefelsaure Lösung in Wasser ein, aus welchem sich die Sulfosäure krystallinisch abscheidet. Aus Wasser krystallisirt sie in prächtigen weissen Nadelchen. Die Ausbeute ist quantitativ.

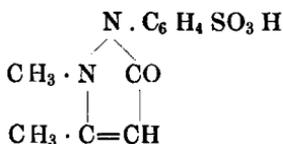
0.7769 g lufttrockene Substanz verloren bei 120° 0.0759 g Wasser.

Berechnet für		Gefunden
$C_{20}H_{16}N_4O_2(SO_3H)_2 + 3H_2O$		
H <sub>2</sub> O	9.64	9.77 pCt.

0.2630 g auf 120° getrocknete Substanz gaben 0.2465 g Baryumsulfat.

Berechnet für		Gefunden
$C_{20}H_{16}N_4O_2(SO_3H)_2$		
S	12.64	12.85 pCt.

#### Antipyrynsulfosäure.



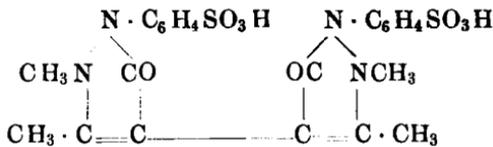
Antipyryrin löst sich in rauchender 30procentiger Schwefelsäure unter starker Wärmeentwicklung auf. Jedoch wird es von derselben bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht angegriffen. Bei einem Versuche wurde nach Neutralisation der Lösung mit Baryumcarbonat das Antipyryrin quantitativ zurückgewonnen.

Erhitzt man dagegen Antipyrin mit Oleum 4 Stunden auf 130°, so ist die Sulfurierung eine vollständige. Beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser fällt jedoch die Säure nicht aus. Es wurde daher mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb eine zähflüssige Masse, welche beim Trocknen auf 120° glasartig wurde. Dieselbe erwies sich als das reine Baryumsalz der Antipyrinsulfosäure, welche sehr hygroskopisch ist. Angesäuert und mit Natriumnitrit versetzt giebt es eine blaugrüne Färbung.

0.2696 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben nach dem Veraschen mit Schwefelsäure 0.0930 g Baryumsulfat.

Berechnet für		Gefunden
$(C_{11}H_{11}N_2O_4S)_2Ba$		
Ba	20.41	20.29 pCt.

Bisantipyrendisulfosäure.



Zur Darstellung dieser Säure trägt man Bisantipyrin in die vierfache Menge rauchende Schwefelsäure ein. Es findet, ebenso wie beim Bispyrazolon, keine Temperaturerhöhung statt. Man erwärmt dann auf dem Wasserbade, bis eine Probe, mit Natronlauge versetzt, sich in Wasser löst. (Bisantipyrin ist in Wasser nahezu unlöslich). Die Flüssigkeit giesst man in Wasser, aus welchem die Säure auskristallisirt. Sie ist sofort weiss und kann durch wiederholtes Umkristallisiren leicht rein erhalten werden. Sie ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, leicht in kaltem.

0.3212 g auf 120° getrocknete Substanz gaben 0.2807 g Baryumsulfat.

Berechnet für		Gefunden
$C_{22}H_{24}N_4O_8S_2$		
S	11.94	11.87 pCt.