

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ueber eine Sulfosäure eines Indolinons

Mikoss, Maria von

1928



DISSERTATION.
=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=

Ueber eine Sulfosäure eines Indolinons .

Innsbruck, im Mai 1928.

Maria von Mikoss .

Bibliothek
der chemischen Institute
der Universität Innsbruck



Ueber eine Sulfosäure eines Indolinens.

Unter den Abkömmlingen des Indols sind die im Pyrrolring des Indols mit Sauerstoff substituierten gegen Säuren und Halogene sehr beständig. Während Indol fast so schnell wie Pyrrol durch Säuren verharzt wird, lassen sich Indolinone mit konzentrierter Salpetersäure in Nitroindolinone, oder mit Brom in Bromindolinone überführen, ohne dass der Pyrrolkern dabei eine Aufspaltung oder anderwärtige Veränderung erleidet.

Während nun Nitro- und Bromderivate der Indolinone mehrmals dargestellt und untersucht wurden, so sind auffälliger Weise bisher Sulfosäuren, die als Produkte der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Indolinone zu erwarten wären, in der Literatur nicht aufzufinden.

Allerdings ist im chemischen Zentralblatt ¹⁾ ein Referat über eine von J. Martinet und O. Dornier publizierte ²⁾ Abhandlung "Sur de nouveaux dérivés sulfonés de l'oxindol et de l'isatine" eine Sulfosäure des Oxindols erwähnt. Die Verfasser erhielten aber diese Sulfosäure nicht durch direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxindol, sondern gingen von der p.-Sulfophenylelessigsäure aus, die sie durch Nitrierung in die o.-Nitro. p.-Sulfophenylelessigsäure verwandelten, welche sie dann durch Reduktion in Amid^{de} Sulfophenylelessigsäure überführten. Diese ergab unter spontaner Abspaltung von Wasser, wie bei der Baeyerschen Oxindolbildung aus o.-Amidophenylelessigsäure nach dem Schema:

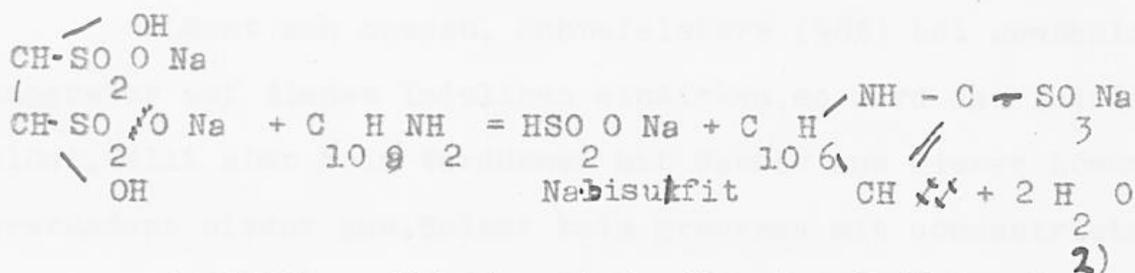


die Sulfosäure des Oxindols.

Sulfosäuren, welche die Sulfogruppe im Pyrrolring am α Kohlenstoffatom gebunden enthalten, hat schon vor 40 Jahren

1) Chemisches Zentralblatt 1921. III. 1015
2) Comptes rendus de l'Académie des Sciences
Band 172, Seite 1415 - 17. Photokopie

1)
 Hinsberg erhalten, als er die Natriumbisulfitverbindung des Glyoxals auf Naphtylamin einwirken liess, wobei folgende Reaktion sich abspielte:

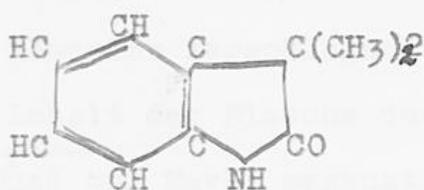


2)
 Ausserdem erhielt erst in jüngster Zeit Leuchs aus einem Indoleninhydrochlorid durch Erwärmen mit einer Lösung von Natriumsulfit ein Indolinsulfosaures Natrium.

Diese Sulfosäuren wurden durch Erwärmen mit Säuren so gespalten, dass schweflige Säure austritt, und an Stelle der Sulfogruppe die Hydroxylgruppe eintritt. Es haben also diese Sulfosäuren nicht den Charakter sonstiger aromatischer Sulfosäuren, die ihre Sulfogruppe nur in der Kalischmelze gegen Hydroxyl austauschen, hingegen bei der Zerlegung mit Säuren die Sulfogruppe als Schwefelsäure austreten lassen, während der Wasserstoff an Stelle der Sulfogruppe eintritt.

Es lag nun die Frage nahe, ob es nicht möglich wäre, aus Indolderivaten, ebenso wie Sulfosäuren des Benzols oder der Phenole entstehen, durch Einwirkung von Schwefelsäure wahre Sulfosäuren zu erhalten. Ich musste demnach unter ähnlichen Bedingungen auf Indolderivate Schwefelsäure einwirken lassen, wie sie bei der Darstellung der Sulfosäure des Benzols und Phenols ausgeführt werden.

Zu den Versuchen verwendete ich das verhältnismässig in bester Ausbeute darstellbare Indolinon: das Pr 3,3-Dimethyl-2-Indolinon der Formel:



1) Berichte der d. ch. Gesellschaft Bd 21, Seite 110 (1888), dann Hinsberg u. Rosenzweig, ibidem Bd. 27, Seite 3253 (1894)

2) Liebigs Annalen Bd 461 Seite 27 (1928)

Ich habe mir dasselbe aus Isobutyrylphenylhydrazid nach dem Verfahren von Brunner ¹⁾ durch Erhitzen mit Kalk auf zirka 200° C dargestellt.

Lässt man concen. Schwefelsäure (98%) bei gewöhnlicher Temperatur auf dieses Indolinon einwirken, so wird das Indolinon gelöst, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser aus dieser Lösung unverändert wieder aus. Selbst beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade tritt die Bildung einer Sulfosäure noch nicht ein, denn auch nach mehrstündigen Erwärmen fällt das Indolinon unverändert aus. Ja es konnte die Lösung des Indolinons in conc. Schwefelsäure sogar zur Reinigung desselben benutzt werden.

Wesentlich anders hingegen wirkt rauchende Schwefelsäure mit einem Anhydridgehalt von ungefähr 30 % SO₃.

Darstellung einer Disulfosäure des
Pr. 3,3 Dimethyl - 2 - Indolinons.

Käufliche rauchende Schwefelsäure wurde zunächst auf ihren SO₃ - gehalt geprüft. Hierzu liess ich die käuflich erworbene Säure, welche durch und durch kristallisiert war, in gelinder Wärme sich eben verflüssigen, saugte sie in eine vorher gewogene Kapillare auf und wog sie nach dem Zuschmelzen ab.

Analyse:

Röhrchen: mit SO ₃ haltigen H ₂ SO ₄ :	2.71247 g
Röhrchen: leer ³⁾ :	0.86528 g
	<u>1.84719 g</u>

Das Röhrchen habe ich in eine mit Glasstoppel verschliessbare starke Flasche, die mit destillierten Wasser zur Hälfte gefüllt war, geworfen, und durch kräftiges Schütteln der Flasche das Röhrchen zerschlagen und den Inhalt aufgelöst. Dann wurde der Inhalt der Flasche durch mehrmaliges Nachspülen in ein 1 Literkolben ^{gebracht} und zur Marke ergänzt. Mit je 50 cm dieser verdünnten Säure wurde durch Filtrieren mit 1/10 norm. Lauge der SO₃gehalt bestimmt.

¹⁾ Monatshefte für Chemie Bd XVIII. Ste 95 (1897)

Analyse:

50ccm Säure benötigten 21.66ccm Lauge, Corr. Faktor f=0.9328

$$\frac{21.66 \cdot 0.9328 \cdot 98.08}{20,0000} = 0.09909 \text{ gr. H}_2\text{SO}_4 \text{ in 50ccm, also } 1.98180 \text{ gr H}_2\text{SO}_4 \text{ im Liter}$$

$$- x + y = 1.84719$$

$$x + \frac{98.02}{80.01}y = 1.9818$$

$$\frac{98.02}{80.01}y - y = 0.13461$$

$$0.225y = 0.13461$$

$$y = 0.5982 \text{ gr.}$$

$$1.84719 : 0.5982 = 100 : p \text{ SO}_3$$

$$p \text{ SO}_3 = \underline{\underline{32.39 \%}}$$

Ich trug ~~hinein~~ 2 gr. zerriebenes Indolinon nach und nach in 8 ccm rauchende Schwefelsäure, die sich in einem trockenem Erlenneyerkolben befand, ein. Um die Reaktion zu mässigen, kühlte ich das Kölbchen äusserlich mit kaltem Wasser, und liess zunächst unter Umschütteln den Kolben, der mit einem kleinen Becherglas bedeckt war, eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Zur ~~vollst~~ständigen Lösung des Indolinons erwärmte ich eine halbe Stunde am Wasserbad. Nach dem Erkalten goss ich den Inhalt des Kölbchens im dünnen Strahl in zirka 200ccm~~3~~ Wasser, unter Umrühren mit einem Glasstab. Nachdem die Flüssigkeit abgekühlt war, schüttelte ich sie, um unverändertes Indolinon wegzubringen, mit Aether, der aber nur ganz geringe Spuren von Indolinon aufnahm. Die wässerige getrennte Flüssigkeit brachte ich in eine Porzellanschale, in der sich mit Wasser angerührtes Baryumkarbonat befand. Es ist ratsam, die Lösung nach und nach zum Baryumkarbonat zu bringen, um Verluste durch Aufschäumen zu vermeiden.

Als das Reaktionsgemisch vollständig in kohlensaurer Baryt eingetragen war, erwärmte ich die Porzellanschale auf dem Wasserbade, unter Umrühren, bis die Flüssigkeit neutral reagierte. Dann goss ich die überstehende Flüssigkeit in eine Porzellan-~~nutsche~~nutsche, brachte endlich den ganzen Niederschlag darauf und saugte ab. Das Filtrat enthält das Baryumsalz der Indolinonsulfosäure. Der Niederschlag enthält Baryumsulfat und überschüssiges Baryumcarbonat, ausserdem etwas von der Lösung des Indolinonsulfosauren Baryums. Um letzteres vollständig zu gewinnen, brachte ich den Nieder-

schlag mit 50 ccm Wasser in eine Porzellann^{schale ?}utsche, und erwärmte nochmals unter Umrühren am Wasserbad, saugte dann neuerdings ab. Die vereinigt^{en} Filtrate werden in einer Kristallisierschale auf dem Wasserbade concentriert, dann nochmals ~~in~~ etwas ausgeschiedenen Baryumkarbonat abfiltriert und endlich im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht.

Dadurch erhielt ich aber nur eine amorphe gummiartig^e eingetrocknete Masse, die keine Kristalle erkennen liess. Eine kristallinische Ausscheidung des Baryumsalzes konnte ich erst erreichen, als ich die eingetrocknete Masse nochmals löste und dann unter beständigen Umrühren auf dem Wasserbade concentrierte. Dabei trat ein Moment ein, in dem sich Kristalle abschieden, die sich dann beim Erkalten unter ständigen Umrühren vermehrten. Das so gewonnene Barytsalz stellt unter dem Mikroskop rhombenförmige, durchsichtige Blättchen dar und gab bei der

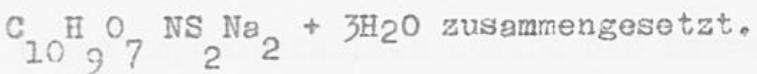
Analyse:

0.2070 gr. luftr. Substanz verloren bei 170° getrocknet: 0.0287 gr H₂O
 0.1783 " getrocknete Substanz gaben 0.0895 gr Ba SO₄

berechnet für C ₁₀ H ₉ ^{NO₇} NS ₂ Ba + 4H ₂ O	gefunden
Kristallwasser für die wasserfreie Verbindung 13.62%	13.80 %
<i>berechnet für die wasserfreie Verbindung</i>	gefunden
Ba : 30.03 %	29.54 %

Natronsalz.

Dieses Salz habe ich aus dem Barytsalz dargestellt, indem ich zur Lösung desselben eine Lösung ~~von~~ kohlensauren Natron unter Erwärmen zufließen liess, bis eben eine alkalische Reaktion eintrat. Nach Beseitigung des kohlensauren Baryt wurde die Lösung zunächst auf dem Wasserbade concentriert, dann im Vakuum nahezu zur Trockne gebracht. Auch dabei konnte ich nur durch Rühren und Verreiben des ~~fast~~ ganz trockenen Rückstandes ~~diese~~ Kristalle erhalten. Dieses so dargestellte Salz ist nach der Formel:



Analyse:

0.1930 gr. luftrockenes Salz verlor bei 140° 0.0245 gr H₂O
 0.1987 " bei 140° getrockenes Salz gab 0.0740 " Na₂SO₄

Kristallwasser berechnet		gefunden
3 H ₂ O	= 12.86 %	12.69 %
Na	= 12.59 %	12.34 %

Kalisalz.

Das Salz wurde analog hergestellt, wie das Natronsalz es kristallisiert aber schon beim Concentrieren der Lösung in schönen, vierseitigen, farblosen Plättchen aus. Die auf der Saugplatte gesammelten Kristalle enthielten Lufttrocken kein Kristallwasser.

Analyse:

0.1945 gr lufttrockene Substanz geben 0.0850 gr K₂SO₄ 1)
 3.81 mg lufttrockenes Salz geben 0.76 mg H₂O und 4.215 mg CO₂

berechnet für C ₁₀ H ₉ O ₇ NS ₂ K ₂	gefunden
--	----------

C = 30.20 %	30.14 %
H = 2.28 %	2.23 %
K = 19.76 %	19.61 %

Freie Säure.

Zur Darstellung der freien Säure wird die Lösung des Baryumsalzes so lange vorsichtig mit einer Lösung von verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis kein Niederschlag ^{in Baryumsulfat} mehr entsteht. Die vom Baryumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit enthält eine geringe Spur von Baryumsalz. Dessen ungeachtet wurde die Lösung konzentriert und schliesslich in Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen, dabei kristallisierte die Säure aus. Die Kristalle wurden zur weiteren Reinigung in absoluten Alkohol aufgenommen, die Lösung von einer geringen Menge ungelösten Barytsalz abfiltriert, konzentriert, und an der Luft stehen gelassen, dabei kristallisiert sie in durchsichtigen Doppelpyramiden aus. Da die Säure hygroskopisch war, wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1) Die Mikroanalyse wird ausgeführt von Frau Dr. Kalpasanowa.

Analyse:

0.2375 gr der über H_2SO_4 im Vakuum getr.Sobst. geben 0.0947 gr. H_2O
 und 0.3030 gr. CO_2
 0.1537 gr der getr.Säure gaben nach Liebig 0.2192 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_7NS_2$	gefunden
C = 37.36 %	35.93 %
H = 3.45 %	4.47 %
S = 19.94 %	19.58 %

Die Elementaranalyse wies darauf hin, dass die zur Wägung gebrachte Säure noch 1 Mol Kristallwasser enthielt, tatsächlich verlor.

0.1990 gr der Säure beim Trocknen bei 100° 0.0120 gr H_2O

berechnet für $C_{10}H_{11}O_7 NS_2 + H_2O$	gefunden
H_2O = 5.31 %	6.03 %
C = 35.39 %	wie oben
H = 3.86 %	"
S = 18.91 %	"

Silbersalz.

wurde dargestellt aus einer concentrirten Lösung des Kalisalzes durch Versetzen mit einer Lösung ~~von~~ Silbernitrat und Concentriren der Mischung in Vakuum. Es schieden sich farblose, blättrige Kristalle ab, die, ~~vor~~ Licht geschützt, getrocknet wurden, weil sie sich sonst bald bräunten.

Analyse:

0.0983 gr geben Lufttrocken 0.0532 gr $AgCl$

berechnet für $C_{10}H_9O_7N S_2 Ag_2$	gefunden
Ag = 40.33 %	40.73 %

Karakteristisch für die Säure und ihre Salze ist, dass Proben der trockenen Substanz in concentrirter Schwefelsäure gelöst nach dem Verreiben mit ein Körnchen Kaliumbichromat eine intensiv rote Färbung annehmend, ausserdem ist zu bemerken, dass die Lösungen der Salze werden mit neutralen, noch mit basischem

essigsäurem Blei eine Fällungszeigen.

Um den Charakter der Disulfosäure näher zu erkennen, wurden folgende Versuche durchgeführt:

1.) Verhalten zu Bromwasser.

Fügt man Bromwasser zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Baryumsalzes, so fällt bald Baryumsulfat und ein schwer lösliches Bromprodukt aus. Die davon abfiltrierte Flüssigkeit enthält noch freie Schwefelsäure. Es wurden also offenbar beide Sulfogruppen als Schwefelsäure abgespalten, und andererseits Indolinon in ein Bromderivat des Indolinons übergeführt. Um diesen Vorgang genau zu erkennen, wurde der Versuch quantitativ durchgeführt:

0.2689 gr. durch Trocknen bei 170° wasserfrei erhaltenes Salz habe ich in Wasser aufgelöst und mit Salzsäure angesäuert. Die Lösung wurde in einer Schüttelflasche mit so viel gesättigtem Bromwasser versetzt, dass selbst nach 24 Stunden die braune Färbung der Flüssigkeit nach wiederholten Umschütteln noch erkennbar war. Die nun filtrierte und quantitativ ausgewaschene Flüssigkeit habe ich durch Erwärmen in Brom befreit, und mit Baryumchlorid in Ueberschuss versetzt. Die Menge des abgeschiedenen Baryumsulfats betrug 0.1403 Gramm.

Der Niederschlag, der Baryumsulfat und das Bromindolinon enthielt, wurde mit heissem Alkohol wiederholt gewaschen. Die alkoholische Lösung gab nach der Concentration eine Ausscheidung eines kristallisierten Produktes, des bei 183° C schmolz. Da das direkt aus Indolinon und Bromwasser dargestellte Bromprodukt, das nach den Untersuchungen von Brunner ein Dibromindolinon ist, bei 183° schmilzt ¹⁾, so ist an die Identität des hier erhaltenen Produktes mit Dibromindolinon nicht zu zweifeln.

Der beim Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol zurückgebliebene Teil war Baryumsulfat und wog 0.1239 gr.

Es ergab sich also, wenn man die Mengen beider Baryumsulfatniederschläge berücksichtigt, dass fast die ganze Menge

1) Monatshefte für Chemie XVIII. (1897) Seite. 113. Vollkommen reines Dibromindolinon schmilzt, wie später gefunden wurde, bei 183°.

der vorhandenen Sulfogruppen als Schwefelsäure abgespalten ist.

Analyse:

Berechnet für $C_{10}H_9O_7NS_2Ba$	gefunden
S = 14.03 %	13.44 %

Die Sulfosäure des Indolinons verhält sich (diesbezüglich wie orto-oder para- Phenolsulfosäuren, von denen bekannt ist, dass bei der Bromierung die Gruppe $H SO_3$ als Schwefelsäure eliminiert, und Brom eingeführt wird.¹⁾

2. Verhältnen zur rauchenden $H NO_3$.

0.1998 gr lufttrockenes Natriumsalz wurde in einer Eprövette mit rauchender Salpetersäure versetzt. Die Mischung wird in einem ^{mit}destillierten Wasser angefüllten Becherglas zunächst auf die Temperatur von 40° gebracht, und dann innerhalb einer Stunde langsam auf 80° erwärmt. Die dann mit mehrfacher Volumen Wasser versetzte Lösung scheidet beim Stehen über Nacht einen kristallisierten Niederschlag ab. Das Produkt wurde auf ein Filter gesammelt und in dem quantitativ angesammelten Filtrat durch Fällen mit Baryumchlorid die frei gewordene Schwefelsäure bestimmt.

Analyse:

berechnet für $C_{10}H_9O_7NS_2Na_2 + 3H_2O$	gefunden
S = 15.27 %	15.24 %

Das am Filter zurückgebliebene Nitroprodukt wurde aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Die dabei erhaltenen Kristalle zeigen unter dem Mikroskop zugespitzte Prismen, sind blassgelb ge-

1) Hans Meyer: Analyse und Constitutionsvermittlung organischer Verbindungen. IV Aufl. 1922, Seite 1028. J. Obermüller: Ber. der deutschen ch. Gesellschaft XL II 1909, St. 4361.

färbt und schmelzen bei 198.5° - 199°.

Analyse:
8.59 mg lufttrockene Substanz geben 1.310 cm³ N bei 701 mm u. 20°C
berechnet für C H ON (NO₂)₂ gefunden

N = 16.7 %	16.4 %
------------	--------

Es liegt also ein Dinitroindolinon vor. Hervorzuheben ist, dass Indolinon mit rauchender Salpetersäure allein behandelt, vorwiegend ein Mononitroprodukt vom Schmelzpunkt 258° ¹⁾ und in geringer Menge ein zweites Mononitroindolinon mit dem Schmelzpunkt 188° C gibt. Durch Behandeln der Disulfosäure wird also direkt ein Dinitroprodukt erhalten, das bisher noch nicht dargestellt wurde.

Auffallend ist, dass der Schmelzpunkt dieses Dinitroindolinons niedriger ist, als der des zuerst erwähnten Mononitroindolinons; jedoch ist ein ähnliches Verhältniss bei den Nitroprodukten des Acetanilids vorhanden;

Nitroprodukte des Acetanilids	Schmelzpunkt	Nitroprodukte des Pr 3,3 Dimethyl 2. Indolinons	Schmelzpunkt
p. Nitroacetanilid	207°	1. Mononitroindolinon	258°
o. Nitroacetanilid	78°	2. Mononitroindolinon	188°
o.p. Din it roacetanilid	120°	Dih it roindolinon	199°

Es liegt also der Schmelzpunkt des Dinitroproduktes zwischen den Schmelzpunkten der einfach nitrierten Produkte sowohl bei Acetanilid, wie bei Din~~it~~roindolinon.

3. Verhalten zu Na-amalgam.

Es war zu erwarten, dass die hier vorliegende Sulfosäure ähnlich wie es von Naphtol-^{Naphtalin-, u} Naphtylaminsulfosäuren bekannt ist, in wässriger Lösung mit Na-amalgam die Sulfogruppe abspalten werde. ²⁾ Der Versuch aber zeigte, dass auch nach tagelanger Einwirkung keine vollständige Abspaltung der Sulfogruppen erfolgte, da Indolinon, das dabei hätte entstehen müssen, nicht nachweisbar war. Da aber doch schweflige Säure beim Ansäuern bemerkbar war, so wurde noch ein zweiter Versuch mit Na-amalgam unter folgenden Verhältnissen ausgeführt:

1) Monatshefte XVIII (1897) Ste 172
2) Hans Meyer: Analyse und Cond. Ermittlung von chem. Verb. IV.

Ungefähr 0.3 gr. von dem Na-salz des disulfosauren Indolinon wurde in wenig Wasser gelöst und 3 %-iges Na-amalgam zunächst bei gewöhnlichen Temperatur eingetragen, und einen Tag hindurch stehen gelassen. Dieses Eintragen im Na-amalgam wurde 8 Tage hindurch unter zeitweiligem Erwärmen auf dem Wasserbade wiederholt, Dann wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, das Quecksilber abgezogen und die alkalische wässrige Flüssigkeit, ^{aus etwaiges Indolinon} aufzunehmen, mehrmals mit Aether geschüttelt. Die vereinigtem, mit K_2CO_3 getrocknete ätherische Lösungen liessen beim Verdampfen einen minimalen Rückstand, der unter dem Mikroskop nicht kristallisch erschien, und auch durch Impfen mit einem Indolinonkristallehen nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die vom ätherischen Lösung getrennte wässrige Flüssigkeit wurde zunächst mit Salzsäure eben übersättigt und zur Oxidation der schwefligen Säure, die sich gebildet hatte, mit verdünnter Permanganatlösung versetzt. Etwa entstandene Bräunung wurde mit einem Tropfen Alkohol und Salzsäure weggenommen. Sodann wurde die entstandene Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt.

Analyse:

0.2845 gr des kristallwasserhaltigen Nasalzes geben 0.1470 gr Ba SO_4

Unter der Annahme, dass beide Sulfogruppen ausgelöst werden hätte die entsprechende Baryumsulfatmenge 15.27 % S ergeben müssen. Tatsächlich berechnete ich aber aus obiger Menge Baryumsulfat nur 7.09 % S. Es ist also offenbar bei Behandlung nur eine Sulfogruppe herausgelöst worden. Leider konnte das Na-salz der übriggebliebenen Monosulfosäure bei der grossen Menge von Na-salzes, die durch Zugabe des Na-amalgam entstanden waren, nicht rein erhalten werden.

4.) Verhalten beim Erhitzen mit 20 %iger Salzsäure im Rohr.

Vollständig liess sich die Sulfogruppe bei folgender Behandlung abspalten:

1.2345 gr des bei 140° getrocknetem Na-salzes wurden in einer Röhre mit 5 ccm 20 %iger Salzsäure eine Stunde hindurch auf 180°

erhitzt. Nach dem Erkalten stellte der Inhalt der Röhre eine rotgefärbte, mit Kristallnadeln durchsetzte Flüssigkeit dar, die nur geringe Mengen einer verkohlten Substanz enthielt. Der Röhreninhalt wurde in einer Schüttelflasche mit Natriumkarbonat übersättigt, und mit Aether ~~mehrmals~~ ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen geben einen Rückstand von 0.4145 gr. der nach Umkristallisieren aus Alkohol gut ausgebildete Kristalle darstellte, die den Schmelzpunkt von 152° zeigten. Eine Probe der Kristalle in conc. Schwefelsäure gelöst, gab mit Kaliumbichromat verrieben eine intensiv rote Färbung, es lag also hier das freie Pr. 3,3 Dimethyl - 2 - Indolinon vor, dessen Menge bei glatter ~~Zer~~setzung der Disulfosäure allerdings 0.5467 gr hätte betragen müssen. Berücksichtigt man aber, dass ein geringer Teil der Substanz verkohlte, und durch Ausschütteln mit Aether Indolinon doch nicht quantitativ der Lösung entzogen werden konnte, so lässt sich schon hieraus schliessen, dass eine vollständige Abspaltung vorlag. Noch sicherer geht dies aus der gefundenen Zahlen bei der Schwefelsäurebestimmung der wässerigen Lösung hervor.

Nach dem ~~Ansäuern~~ Ansäuern mit Salzsäure und Fällung mit Baryumchlorid wurden 1.5115 gr Baryumsulfat zur Wägung gebracht, daraus berechnete ich, dass 16.74 % S abgespalten wurde, die Menge, die zum Vergleich der theoretischen Menge, die 17.53 % S beträgt, nur wenig differiert.

5. Verhalten zur 8 - 9 prozentigen Ammoniak.

Eine gewogene Menge des Na-salzes wird im Bombenrohr mit 10 ccm Ammoniak vom spezifischen Gewichte 0.965 versetzt, und 6 Stunden hindurch im Schiessofen auf 120° erhitzt. Bei der Aufarbeitung des Röhreninhaltes war weder schweflige Säure noch Schwefelsäure als solche nachweisbar. Es wurde also die Sulfosäure in wässriger Ammoniak unter diesen Bedingungen nicht verändert.

6. Verhalten zu Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und Benzoylchlorid.

Bei der Darstellung der Sulfosäure waren offenbar die

Nur Sulfogruppen in den Benzolkern eingetreten, weil in dem Pyrrolrest für den Eintritt einer Sulfogruppe keine CH Gruppe zur Verfügung stand, sondern nur die Imidgruppe da war. In diese konnte die Sulfogruppe nicht getreten sein, weil sich das erhaltene Derivat sowohl gegen Ammoniak, als auch gegen Natronlauge, die sich beim Behandeln mit Na-amalgam bildete, so fest gebunden erwies, dass die Sulfogruppe nicht in Freiheit gesetzt wurde. Es musste also die Imidgruppe erhalten geblieben sein. Demnach sollte diese Disulfosäure bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid, respektive Acetylchlorid ein Acetylprodukt geben, von dem zu erwarten war, dass es doch eine schwerer lösliche Sulfosäure geben würde, wie die nicht acetylierte Verbindung.

Die Versuche um das Acetylprodukt zu erhalten, wurden in folgender Weise ausgeführt:

Z a) 2 gr. Baryumsalz der Indolinondisulfosäure wurde mit 12 gr Essigsäureanhydrid bei aufgesetzten Luftkühlrohr im Ölbad $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser durch 12 stündiges Stehenlassen zersetzt. Danach zeigte sich keine Ausscheidung eines schwer a-löslichen Produktes. Auch nach dem Erwärmen und Einengen auf dem Wasserbade fiel beim Erkalten nichts heraus. Endlich wurde die gesamte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, und bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit absoluten Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade verdunstet. Ich bekam einen ganz minimalen Rückstand, der nicht in analysierbarer Form gebracht werden konnte.

Da durch die Behandlung mit Salzsäure die acetylierte Sulfosäure in Freiheit gesetzt worden wäre, die nachträglich in Alkohol löslich sein musste, so war, weil kein Rückstand blieb, offenbar kein Acetylprodukt gebildet worden.

6.) Nachdem der Versuch mit Essigsäureanhydrid negative Resultate ergeben hatte, versuchte ich eine neue Probe des Baryumsalzes durch Erhitzen mit Acetylchlorid im Bombenrohr auf $120^{\circ} - 130^{\circ}$ zu acetylieren. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt der Röhre mit Salzsäure eingedampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung blieb wieder kein Rückstand.

Der in Alkohol unlöslich gebliebene Baryumsalzurückstand wurde in Wasser gelöst und durch vorsichtiges Versetzen mit Natriumkarbonat in ein Natriumsalz übergeführt. Die wässrige Lösung, ^{die nur ganz wenig Chlorionen enthält,} wurde davon mit etwas verdünnter Silbernitratlösung befreit, und dann mit einer concentrirten Silbernitratlösung versetzt. Es schied sich ein Silbersalz aus, das gesammelt und im Dunkeln an der Luft getrocknet wurde.

Analyse:

0.1302 gr des lufttr. Ag-salzes geben nach der Fällung m.H Cl 0.0678 gr AgCl

berechnet für $C_{10}H_8O_7 N S_2 Ag_2 + 1 H_2O$	gefunden
Ag = 39.02 %	39.19 %

berechnet für $C_{10}H_8O_7 N S_2 Ag_2 (COCH_3)$
Ag = 37.30 %

Es lag also offenbar das Ag - salt der unveränderten Disulfosäure vor.

Weil die Versuche zur Acetylierung erfolglos waren, wurde versucht mit Benzoylchlorid zu einem Benzoylprodukt zu gelangen.

c) Das getrocknete Natriumsalz der Disulfosäure wurde in ein Kölbchen mit Benzoylchlorid übergossen und dann unter Rückfluss im Oelbad bis zum lebhaften Kochen des Benzoylchlorids 3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde zur Aufnahme der Benzoesäure wiederholt mit Aether geschüttelt, die rückständige wässrige Lösung zur Trockne gebracht, und mit verdünnten Alkohol zum grossen Teil aufgenommen, dann die alkoholische Lösung neuerdings verdunstet, und wieder mit wässrigem Alkohol behandelt, um etwaiges Natrium-

chlorid, als in Alkohol schwer lösliches Salz, zurückzulassen. Nachdem die so erhaltene Lösung fast frei von Chlorionen war, wurde der kristallische Rückstand der Analyse unterworfen¹⁾.

4.34 mgr. des bei 140° getr. Salzes geben 1.63 mgr. H₂O, 5.065 mg CO₂

berechnet für C ₁₀ H ₈ O ₇ NS ₂ Na ₂ (COC ₆ H ₅)	gefunden
C = 43.49 %	31.80 %
H = 2.81 %	4.20 %

berechnet für C₁₀H₉O₇NS₂Na₂

C = 32.87 %
H = 2.48 %

Es war also weder durch Acetylieren noch durch Benzoylierung die Anwesenheit einer freien Amidgruppe nachweisbar. Dennoch kann deren Anwesenheit nicht ausser Zweifel gesetzt werden. Die Möglichkeit der Acetylierung und Benzoylierung, welche beim freien Indolinon leicht nachgewiesen wurde, wird wahrscheinlich hier durch den stark sauren Charakter, der durch die beiden Sulfogruppen bedingt ist, aufgehoben.

7.) Verhalten in der Kalischmelze.

Der naheliegende Versuch, die beiden Sulfogruppen durch Zusammenschmelzen mit Aetzkali durch Hydroxyle zu ersetzen führte zu keinem fassbaren Produkt. Es wurde das Kalisalz der Disulfosäure in Silbertiegel mit der vierfachen Menge Aetzkali, das mit wenig Wasser befeuchtet war, unter Umrühren mit einem Thermometer, dessen Quecksilbergefass in einer Silberhülse steckte, unter allmählicher Steigerung der Temperatur zusammenschmolzen. Von 10 zu 10 Grad wurden von 180° an Proben entnommen, die mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt durch das Auftreten von schwefliger Säure das Austreten der Sulfogruppen anzeigen sollten. Erst ab 270° war auf diese Weise schweflige Säure durch den Geruch und die Entfärbung von Jod-Jodkalilösung nachweisbar.

1) Die Mikroanalyse wurde ausgeführt von Frau Dr. Kalpasanova.

Bei Aufarbeitung der Schmelze durch Aufnehmen mit Wasser, Uebersättigen mit Säure, Ausschütteln mit Aether gab die ätherische Lösung, obwohl 1 gr des Kalisalzes zu dem Vorgeruch ^v ^s angewendet wurde, einen Rückstand der nur 13 mg betrug. Es schien somit, dass die Temperatur der Schmelze noch nicht ausreichte, um die Sulfogruppen auszulösen. Es wurde deshalb beim zweiten Versuch, bei dem 2.4 gr. angewendet wurden, die Temperatur noch mehr gesteigert. Da trat ^{bei} ~~nun~~ ^{bei} 300° auffällige Gelbfärbung der Schmelze ein. Die Temperatur stieg ~~dann~~ ^{dann} auf 315° und wurde durch 20 Minuten auf dieser Höhe erhalten. Nun ergab die Aufarbeitung, dass nach dem Aussäuern unter Austritt von schwefliger Säure und starken Aufbrausen von Kohlensäure eine erhebliche Menge einer humusartigen, braunen amorphen Masse ausgeschieden wurde. Die von diesen braunen Flocken abfiltrirte ~~brau~~ Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung habe ich, ~~um~~ ^{um} etwa gebildete Säure zurückzuhalten mit Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. Die wässerige Bicarbonatlösung gab durch Uebersättigen mit Schwefelsäure und neuerdings mit Aether geschüttelt an diesen eine Säure ab, jedoch nur in so geringen Mengen, dass der Rückstand nur 75 mgr. wog. Die Säure war bräunlich gefärbt, zeigte ~~keine~~ ^{keine} Neigung zur Kristallisation und konnte daher nicht gereinigt und erkannt werden.

Die von der Bicarbonatlösung getrennte ~~ätherische~~ ^{ätherische} Lösung wurde, um eine phenolartige Substanz zurückzuhalten, mit 20 %-iger (Na-OH) Natriumlauge durchgeschüttelt. Die stark braun gefärbte alkalische Lösung wurde nach dem ~~Ansäuern~~ ^{Ansäuern} wieder mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung liess nun einen Rückstand von 98 mg zurück. Er wurde nachträglich aus kochenden Benzol umkristallisiert, und so wurde eine kristallinische Masse erhalten, die einen Schmelzpunkt von 218° - 220° zeigte. Die Substanz ist in heissem Wasser nur ~~wässig~~ ^{wässig} löslich, die wässrige Lösung gab mit Ferrichlorid ~~eine~~ ^{eine} blaue Eisenreaktion. Mit Bromwasser schieden sich einzelne Braune Flocken ab, die unter ^{dem} Mikroskop kristallinisch waren.

Die feste Substanz löste sich in concentrirte Schwefelsäure und gab mit einem Kaliumbichromatkriställchen verrieben eine intensive rotbraune Färbung.

Trotz nochmaliger Wiederholung des Versuches konnte keine bessere Ausbeute an dieser phenolartigen Substanz erhalten werden, die nicht genügend gereinigt werden konnte, um durch eine Analyse ihre Zusammensetzung zu erkennen. Es wurde nur qualitativ festgestellt, dass sie schwefelfrei war, und noch Stickstoff enthielt. Die Färbung mit Bichromat in concentrirte Schwefelsäure lässt schliessen, dass noch ein indolinartiger Körper vorlag, der gewiss einen grösseren Molekulargewicht, als das des Indolinons hat, worauf der hohe Schmelzpunkt hinweist.



Es liegt nun kein Zweifel vor, dass diese Substanz ein Indolinon ist, das durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Indol entstanden ist.

Bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure war es möglich, 2 mg Substanz zu erhalten, die durch elementare Analyse als Indolinon bestätigt werden konnte.

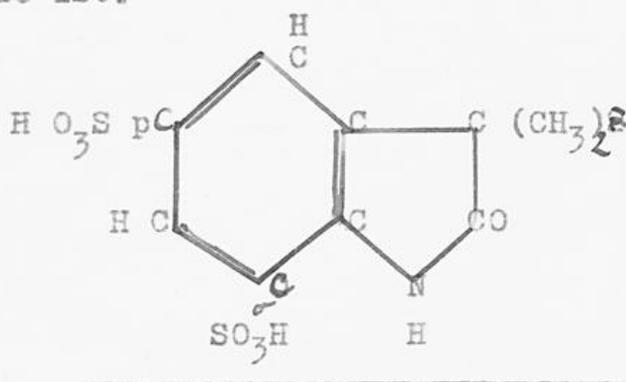
Zusammenfassung.

Das Pr. 3,3 Dimethyl. 2 - Indolinon gibt mit rauchender Schwefelsäure eine Disulfosäure, deren Sulfogruppen so fest gebunden sind, dass sie sicher im Benzolkern des Indolinons sich befinden müssen.

Die Disulfosäure hat den Charakter einer Ortho- oder Para-Phenolsulfosäure, es werden die Sulfogruppen nämlich durch Brom und rauchender Salpetersäure der ganzen Menge nach herausgeholt und durch Brom, beziehungsweise durch die NO_2 Gruppe ersetzt. Durch Erhitzen der Indolinon^{di}sulfosäure mit 20 % iger Salzsäure auf 180° im Rohr werden die Sulfogruppen quantitativ abgespalten und wird das Indolinon regeneriert.

Nach dem Verhalten zu Brom, zu rauchender Salpetersäure und zu Salzsäure zeigt die Disulfosäure eine Aehnlichkeit mit Ortho- und Para- Phenolsulfosäuren.

Legt man eine Ortho- und Parastellung der Sulfogruppen im Benzolkern des Indolinons zu Grunde, so kann man schliessen dass die Constitutionsformel der hier untersuchten Disulfosäure die folgende ist:



Es liegt zwar kein Phenol vor, aber doch muss die Gruppe $\text{NH} - \text{CO}$ eher den phenolartigen Charakter herbeiführen, als die Gruppe $\text{C} (\text{CH}_3)_2$.

Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure war es möglich, 2 NO_2 Gruppen in den Benzolkern einzufügen, und so ein neues Dinitroindolinon^{des Indolinons} zu gewinnen, das durch direkte Nitrierung nicht zu erhalten war.

An sich ist auch die Disulfosäure des Indolinons eine bishter
unbekannte Verbindung und ist überhaupt bisher die direkte Einföh-
rung der Sulfogruppen ^{in Indolinone} (noch nicht durchgeführt worden.

- 20 -

I N H A L T :
=O=O=C=O=O=O=O=O=

Einleitung	1 - 3
Darstellung der Disulfosäure	3 - 5
Salze derselben und die freie Säure	5 - 8
Verhalten zu Bromwasser	8 - 9
Verhalten zu rauchender HNO_3	9 - 10
Verhalten zu Na- amalgam	10 - 11
Verhalten zu H Cl	11 - 12
Verhalten zu Ammoniak	12
Verhalten zu Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und Benzoylchlorid.	12 - 15
Verhalten in der Kalischmelze	15 - 17
Zusammenfassung	18 - 19

