

# **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

## **Ueber eine Sulfosäure eines Indolinons**

**Mikoss, Maria von**

**1928**

Einleitung

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 <sup>1)</sup> ein Referat über eine von J. Martinet und O. Dornier publizierte <sup>2)</sup> 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<sup>de</sup> Sulfophenylelessigsäure überführten. Diese ergab unter spontaner Abspaltung von Wasser, wie bei der Baeyerschen Oxindolbildung aus o.-Amidophenylelessigsäure nach dem Schema:

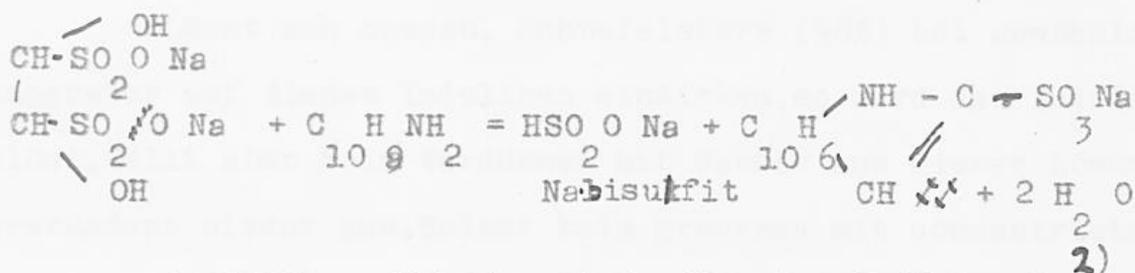


die Sulfosäure des Oxindols.

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

1)  
2) Chemisches Zentralblatt 1921. III. 1015  
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:

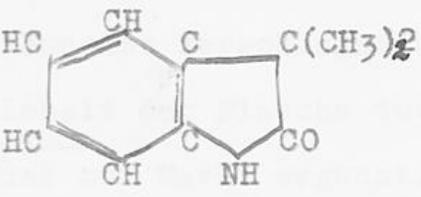


2)  
 Ausserdem erhielt erst in jüngster Zeit Leuchs aus einem Indoleninhydrochlorid durch Erwärmen mit einer Lösung von Natriumsulfit ein Indolinsulfosaures Natrium.

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 <sup>1)</sup> 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 % SO<sub>3</sub>.

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

Käufliche rauchende Schwefelsäure wurde zunächst auf ihren SO<sub>3</sub> - 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 <sub>3</sub> haltigen H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	2.71247 g
Röhrchen: leer <sup>3)</sup> :	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 <sup>gebracht</sup> und zur Marke ergänzt. Mit je 50 cm dieser verdünnten Säure wurde durch Filtrieren mit 1/10 norm. Lauge der SO<sub>3</sub>gehalt bestimmt.

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie Bd XVIII. Ste 95 (1897)