universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ueber eine Sulfosäure eines Indolinons

Mikoss, Maria von

1928

Darstellung einer Disulfosäure des Pr.3.3 Dimethyl - 2 - Indolinons

urn:nbn:at:at-ubi:2-2843

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 diedes Indolinon einwirken, so wird das Indolinon gelöst, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser aus dieser Lösung unverändert wieder aus. Selbst beim Erwärmen mit concentrieter 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_3.

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

Käufliche rauchende Schwefelsäure wurde zunächst auf ihren SO_3 - 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 hältigen H_2SO_4	:	2.71247 g
Röhrchen: leer	:	0.86528 g
		1.84719 g

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 ccm dieser verdünnten Säure wurde durch Filtrieren mit 1/10 norm. Lauge der SO_3 gehalt bestimmt.

---

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

Analyse:

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

$\frac{21.66 \cdot 0.9328 \cdot 98.08}{20,0000} = 0.09909$ gr. H_2SO_4 in 50ccm, also
1.98180 gr H_2SO_4 im Liter

$$- x + y = 1.84719$$
$$x + \frac{98.02}{80.01} y = 1.9818$$
$$\frac{98.02}{80.01} y - y = 0.13461$$
$$0.225\, y = 0.13461$$

$y = 0.5982$ gr.

$1.84719 : 0.5982 = 100 : p\ SO_3$

$p\ SO_3 = 32.39\ \%$

Ich trug nun 2 gr. zerriebenes Indolinon nach und nach in 8 ccm rauchende Schwefelsäure, die sich in einem trockenem Erlenmeyerkolben befand, ein. Um die Reaktion zu mässigen, kühlte ich das Kölbchen äusserlich mit kalten Wasser, und liess zunächst unter Umschütteln den Kolben, der mit einem kleinen Becherglas bedeckt war, eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Zur vollständigen Lösung des Indolinons erwärmte ich eine halbe Stunde am Wasserbad. Nach dem Erkalten goss ich den Inhalt des Kölbchens im dünnen Strahl in zirka 200 ccm 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 Porzellannutsche, 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 Porzellannutsche, und erwärmte nochmals unter Umrühren am Wasserbad, saugte dann neuerdings ab. Die vereinigten Filtrate werden in einer Kristallisierschale auf dem Wasserbade concentriert, dann nochmals vom etwas ausgeschiedenen Baryumkarbonat abfiltriert und endlich im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht.

Dadurch erhielt ich aber nur eine amorfe gummiartige eingetrockene 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 H_2O
0.1783 " getrocknete Substanz gaben 0.0895 gr $BaSO_4$

berechnet für $C_{10}H_9NO_7NS_2Ba + 4H_2O$	gefunden
Kristallwasser ~~für die wasserfreie Verbindung~~ 13.62% berechnet für die wasserfreie Verbindung	13.80 %
Ba : 30.03 %	gefunden 29.54 %

Natronsalz.

Dieses Salz habe ich aus dem Barytsalz dargestellt, indem ich zur Lösung desselben eine Lösung von kohlensaurem 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:

$C_{10}H_9O_7NS_2Na_2 + 3H_2O$ zusammengesetzt.

Analyse:
0.1930 gr. luftrockenes Salz verlor bei 140° 0.0245 gr H_2O
0.1987 " bei 140° getrockenes Salz gab 0.0740 " Na_2SO_4