

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ueber eine Sulfosäure eines Indolinons

Mikoss, Maria von

1928

Natronsalz

[urn:nbn:at:at-ubi:2-2843](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:at:at-ubi:2-2843)

schlag mit 50 ccm Wasser in eine Porzellanne^{schale}tsche, und erwärmte nochmals unter Umrühren am Wasserbad, saugte dann neuerdings ab. Die verein^{igten} 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 gummiartige 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 beständi- gen 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. lufttr. 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 NS ₂ Ba + 4H ₂ O	gefunden
Kristallwasser für die wasserfreie Verbindung 13.62%	13.80 %
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:

C₁₀ H₉ O₇ NS₂ Na₂ + 3H₂O zusammengesetzt.

Analyse:

0.1930 gr. lufttrockenes Salz verlor bei 140° 0.0245 gr H₂O
0.1987 " bei 140° getrockenes Salz gab 0.0740 " Na₂ SO₄

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 ungeschadet 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 Gewichtsconstanz getrocknet.

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

Analyse:

0.2375 gr der über H_2SO_4 im Vakuum getr. Subst. 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 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{NS}_2$	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 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{NS}_2 + \text{H}_2\text{O}$	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 Concentrieren 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 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_7\text{N S}_2 \text{Ag}_2$	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 Fällung zeigen.

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 ließ 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° .