

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ueber eine Sulfosäure eines Indolinons

Mikoss, Maria von

1928

1. Verhalten zu Bromwasser

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° .

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 Fällern mit Baryumchlorid die frei gewordene Schwefelsäure bestimmt.

Analyse:

berechnet für $C_{10}H_9O_7NS_2Na_2 + 3 H_2O$

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.