

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ueber eine Sulfosäure eines Indolinons

Mikoss, Maria von

1928

6. Verhalten zu Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und Benzolchlorid

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 Indolinendisulfosäure 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 Baryumsalzrückstand 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 - saltz 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.