universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ueber eine Sulfosäure eines Indolinons

Mikoss, Maria von

1928

7. Verhalten in der Kalischmelze

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

chlorid, als in Alkohol schwer lösliches Salz, zurückzulassen. Nachdem die so erhaltene Lösung fast frei von Chlorionen war, wurde der christallische Rückstand der Analyse unter worfen[1].

4.34 mgr. des bei 140° getr. Salzes geben 1.63 mgr. H_2O, 5.065 mg CO_2

berechnet für $C_{10}H_8O_7NS_2Na_2$ (COC_6H_5)	gefunden
C = 43.49 %	31.80 %
H = 2.81 %	4.20 %

berechnet für $C_{10}H_9O_7NS_2Na_2$

C = 32.87 %
H = 2.48 %

Es war also weder durch Acetylieren noch durch Benzoylierung die Anwesenheit einer freien Imidgruppe nachweisbar. Dennoch kann deren Anwesenheit nicht ausser Zweifel gesetzt werden. Die Möglichkeit der Acetylierung und Benzoylierung, welche beim freien Indolinon leicht nachgewiesen wurden, 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 keinen 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 Quecksilbergefäss in einer Silberhülse steckte, unter allmähliche Steigerung der Temperatur zusammengeschmolzen. 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. Ralpasanova.

Bei Aufarbeitung der Schmelze durch Aufnehmen mit Wasser, Uebersättigen mit Säure, Ausschütteln mit Aether gab die ätherische Lösung, obwohl 1 gr des Kalisalzes zu dem Vorgeruch angewendet wurde, einen Rückstand der nur 13 mg betrug. Es schien somit, dass die Temperatur der Schmelze noch nicht ausreichte, um die Sulfogruppen auszulösen. Es wurde deshalb beim zweiten Versuch, bei dem 2.4 gr. angewendet wurden, die Temperatur noch mehr gesteigert. Da trat nun bei 300° auffällige Gelbfärbung der Schmelze ein. Die Temperatur stieg dann auf 315° und wurde durch 20 Minuten auf dieser Höhe erhalten. Nun ergab die Aufarbeitung, dass nach dem Aussäurem unter Austritt von schwefliger Säure und starken Aufbrausen von Kohlensäure eine erhebliche Menge einer humusartigen, braunen amorphen Masse ausgeschieden wurde. Die von diesen braunen Flocken abfiltrierte braune Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung habe ich, um etwa gebildete Säure zurückzuhalten mit Natriumbikarbonatlösung durchgeschüttelt. Die wässerige Bicarbonatlösung gab durch Uebersättigen mit Schwefelsäure und neuerdings mit Aether geschüttelt an diesen eine Säure ab, jedoch nur in so geringen Mengen, dass der Rückstand nur 75 mgr. wog. Die Säure war bräunlich gefärbt, zeigte keine Neigung zur Kristallisation und konnte daher nicht gereinigt und erkannt werden.

Die von der Bicarbonatlösung getrennte ätherische Lösung wurde, um eine phenolartige Substanz zurückzuhalten, mit 20 %-iger (Na- OH) Natriumlauge durchgeschüttelt. Die stark braun gefärbte alkalische Lösung wurde nach dem Ansäuern wieder mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung liess nun einen Rückstand von 98 mg zurück. Er wurde nachträglich aus kochenden Benzol umkristallisiert, und so wurde eine kristallinische Masse erhalten, die einen Schmelzpunkt von 218° - 220° zeigte. Die Substanz ist in heissem Wasser nur mässig löslich, die wässrige Lösung gab mit Ferrichlorid eine blaue Eisenreaktion. Mit Bromwasser schieden sich einzelne Braune Flocken ab, die unter dem Mikroskop kristallinisch waren.

Die feste Substanz löste sich in concentrierte Schwefelsäure und gab mit einem Kaliumbichromatkristallchen verrieben eine intensive rotbraune Färbung.

Trotz nochmaliger Wiederholung des Versuches konnte keine bessere Ausbeute an dieser phenolartigen Substanz erhalten werden,die nicht genügend gereinigt warden konnte,um durch eine Analyse ihre Zusammensetzung zu erkennen.Es wurde nur qualitativ festgestellt,dass sie schwefelfrei war,und noch Stickstoff enthielt.Die Färbung mit Bichromat in concentrierte Schwefelsäure lässt schliessen,dass noch ein Indolinonartiger Körper vorlag, der gewiss einen grösseres Molekulargewicht,als das des Indolinons hat,worauf der hohe Schmelzpunkt hinweist.

-.-.-.-.-.-