

den im Organismus verlaufenden Oxydationsprozessen eine wichtige Rolle spielt, indem sie auf den Stoffwechsel einen entschieden fördernden Einfluß ausübt. Ob das aktive Prinzip der Schilddrüse auf zymogenhaltige Peroxydaseextrakte in ähnlicher Weise, wie freies Jod wirkt, soll durch weitere Versuche festgestellt werden.

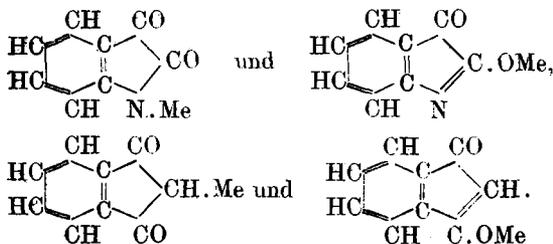
Ich beabsichtige, auch andere chemische Agenzien auf ihre Fähigkeit, das Zymogen der Peroxydase in das aktive Ferment überzuführen, zu prüfen.

Genf, Privatlaboratorium.

88. Walter Peters: Über die Quecksilbersalze des Isatins und 1,3-Diketohydrindens.

(Eingegangen am 29. Dezember 1906.)

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Erwartung begonnen, vom Isatin und 1,3-Diketohydrinden je zwei strukturisomere Salze darzustellen, die sich durch die verschiedene Bindung des Metalles unterscheiden würden:

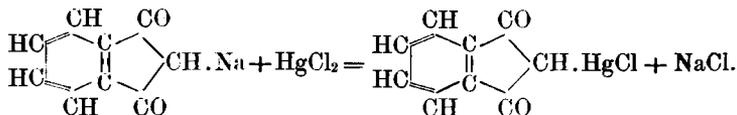


Hierbei war die Arbeit des Hrn. Prof. Hantzsch¹⁾ für mich vorbildlich, dessen gütigem Hinweise ich obiges Thema verdanke, und dem es gelungen war, zwei strukturisomere Quecksilbersalze der Cyanursäure zu erhalten. Das Isatinquecksilber konnte ich jedoch nur in der Stickstoffform erhalten, trotzdem ich die Reaktionsbedingungen nach Möglichkeit variierte. Immerhin ist dies Ergebnis insofern bemerkenswert, als das Isatinsilber²⁾, das ich zum Vergleiche nach der Vorschrift Laurents darstellte, sich dadurch als Sauerstoffsalz zu erkennen gibt, daß es beim Digerieren mit Natronlauge Silberoxyd abscheidet.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 2717 [1902].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **35**, 108; diese Berichte **15**, 2093 [1882].

Das 1,3-Diketohydrinden zeigte bei der Reaktion mit Sublimat ein abweichendes Verhalten, denn der Rest HgCl trat in die Methylengruppe seiner Mononatriumverbindung ein, die ich nach der Angabe Joh. Wislicenus' bereitet hatte¹⁾:



Isatinquecksilber.

Dasselbe wurde nach 5 verschiedenen Methoden dargestellt.

1. Ich digerierte Isatin (1 Mol.) in eiskaltem Wasser, neutralisierte es mit Barytwasser (fast $\frac{1}{2}$ Mol.) und gab Sublimatlösung (etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Mol.) hinzu. Das Quecksilberchlorid muß sofort nach der Neutralisation zugesetzt werden, da sonst das Alkali den Lactamring löst und Isatin unverändert zurückerhalten wird. Freies Isatin geht mit Mercurichlorid keine Verbindung ein.

2. Ich löste das Isatin in Alkohol, kühlte die Lösung mit Eis und versetzte danach mit Barytwasser und sogleich hinterher mit wäßriger Mercuriacetatlösung.

3. Die kochende, alkoholische Lösung des Isatins wurde mit der konzentrierten, wäßrigen Lösung des Mercuriacetats versetzt. In diesem Falle krystallisiert das Isatinquecksilber am schönsten und ist die Ausbeute am größten (95 pCt.).

4. Ich ließ die alkoholische Isatinlösung über frischgefälltem Quecksilberoxyd unter öfterem Umschütteln einen Tag lang stehen. Danach war die gelbe Farbe des Quecksilberoxyds fast vollständig verschwunden und hatte der roten des Isatinquecksilbers Platz gemacht.

5. Zunächst stellte ich das Isatinkalium her, das Laurent nicht isoliert hatte. Zu diesem Ende bereitete ich mir unter völligem Wasserausschlusse eine ätherische Lösung von Kaliumalkoholat nach dem von Hantzsch und Lehmann beschriebenen Verfahren²⁾ und gab dieselbe zu der ätherischen Isatinlösung. Es fiel ein dunkelrot-violettes Salz aus, das in Alkohol löslich ist und von Wasser, dem Farbenumschlag nach zu urteilen, zersetzt wird. Die Kaliumbestimmung, welche ich in dem Rohprodukte vornahm, entsprach ungefähr der erwarteten Zusammensetzung.

0.3075 g Sbst.: 0.1524 g K_2SO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{NK}$. Ber. K 21.08. Gef. K 22.22.

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 352.

²⁾ Diese Berichte 34, 2512 [1901].

Eine eiskalte alkoholische Lösung dieses Salzes wurde mit einer ebenfalls alkoholischen Sublimatlösung zur Reaktion gebracht.

Es genügte, den auf eine der oben geschilderten Methoden erhaltenen Niederschlag auf dem Filter auszuwaschen, denn er zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Wasser größtenteils, und die Analysen ergaben auch ohnedies gute Resultate:

0.1985 g Sbst.: 9.83 ccm N (20°, 756.5 mm). — 0.1906 g Sbst.: 0.0805 g HgS.

$C_{16}H_8O_4N_2Hg$. Ber. N 5.69, Hg 40.65.

Gef. » 5.65, » 40.41.

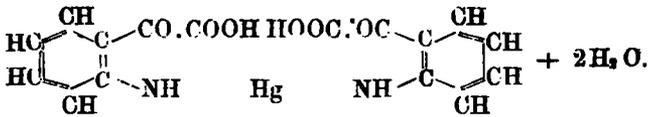
Dieses Quecksilbersalz zeichnet sich durch dunkelrote Farbe und Seidenglanz aus, ist in kaltem Pyridin und heißem Eisessig leicht und mit roter Farbe, in kochendem Wasser schwer löslich. Für die Stickstoffbindung des Quecksilbers spricht der Umstand, daß das Salz sich in Natron- oder Kalilauge mit gelber Farbe öst; letztere deutet darauf hin, daß das in trockenem Zustande rote Salz eine chemische Veränderung erlitten hat.

Quecksilber-amidophenyl-glyoxylsäure.

Um den Grund des eben erwähnten Farbenumschlags zu erforschen, löste ich 1.0 g frisch dargestelltes Quecksilbersalz in einer wäßrigen Lösung von 0.5 g Ätzkali (gut 4 Mol.) auf, ohne zu erwärmen, beseitigte die geringe Menge unveränderter Substanz durch Filtrieren, neutralisierte mit der berechneten Menge 10-prozentiger Schwefelsäure (4.4 g) und saugte den entstandenen Niederschlag sofort ab. Das Filtrat zeigte bald den Farbenumschlag von Grün nach Gelb, da die Schwefelsäure die Amidophenylglyoxylsäure zu Isatin kondensierte. Der Niederschlag wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.65 g in seidenglänzenden, weißen bis hellgrauen Blättern. — Pyridin ist von den gebräuchlichen Lösungsmitteln das einzige, in welchem die neue Säure sich ohne chemische Veränderung mit gelber Farbe löst. In verdünnter Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Essigsäure löst es sich mit gelber, bald orange werdender, in kalter Natron-, Ammoniak- und Natriumcarbonatlösung mit schwachgelber Farbe.

Beim Erhitzen auf 100° verliert die Säure Krystallwasser und wird hellrot; beim Erhitzen auf noch höhere Temperaturen wird sie zersetzt und dunkelrot, das hierbei gebildete Isatin erscheint teils in Krystallen auf der Oberfläche der Säure, teils sublimiert es fort. Die

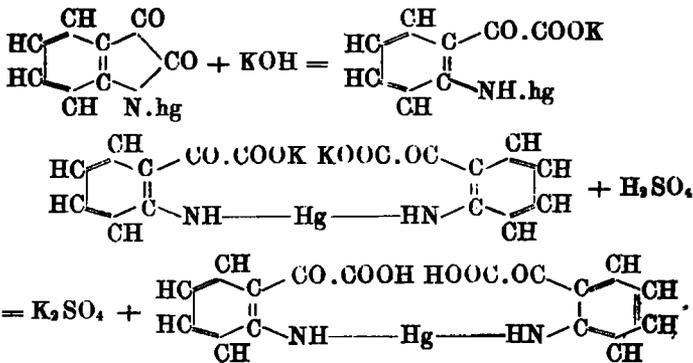
Analysen führten zu folgender Formel für diesen außerdem noch sehr hygroskopischen Körper.



I. 0.1932 g Sbst.: 0.2385 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — II. 0.1712 g Sbst.: 0.2111 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.1661 g Sbst.: 7.8 ccm N (30°, 753 mm). — 0.3505 g Sbst.: 0.1420 g HgS. — 0.4548 g Sbst.: 0.4278 g nach mehrtägigem Erhitzen auf 100°.

C₁₆H₁₂O₆N₂Hg + 2H₂O. Ber. C 34.04. H 2.84.
Gef. » I. 38.67, II. 38.63, » I. 3.24, II. 3.06.
Ber. N 4.96, Hg 35.46, H₂O 6.38.
Gef. » 5.32, » 34.93, » 5.94.

Hiernach ist auch folgender Reaktionsverlauf anzunehmen:

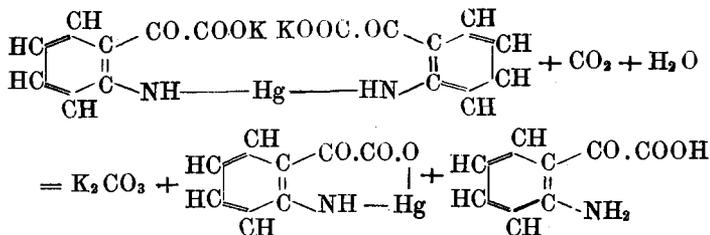


Das Kaliumquecksilbersalz muß in der alkalischen Lösung des Isatinquecksilbers enthalten sein. Darauf weist auch die Tatsache hin, daß die Lösung neutral reagiert, sobald man nur die Hälfte der zur Neutralisation des verwendeten Kalis erforderlichen Menge Säure, also 2 Äquivalente derselben, zugegeben hat, und erst bei weiterem Zusatz der Schwefelsäure Fällung eintritt.

Amidophenyl-glyoxylsaures Quecksilber von Anhydridcharakter.

Um das oben erwähnte Kaliumquecksilbersalz zu isolieren, leitete ich mehrere Stunden hindurch in eine alkalische Lösung von 8 g Isatinquecksilber Kohlensäure ein: Allmählich fiel ein Niederschlag aus, der nach Farbe und voluminösem Charakter frischgefälltem Eisenhydroxyd glich. Nachdem er noch während einer Nacht der Wirkung

der Kohlensäure ausgesetzt und hierbei nachgedunkelt war, saugte ich ihn ab, wusch ihn mit Wasser, 10-prozentiger Essigsäure (zur Beseitigung des beigemengten Quecksilberoxyds), abermals mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknete im Vakuum. Ausbeute: 0.55 g in glänzenden, beinahe schwarzen Körnern, die ein dunkelbraunes Pulver lieferten. Die Substanz enthielt auch dann, wenn ich nicht mit Essigsäure nachwusch, kein Kalium; ihre Bildungsweise entsprach der Gleichung:



und ist jener der Mercuri-Nitrophenol-Anhydride¹⁾ analog.

0.1947 g Sbst.: 0.1931 g CO₂, 0.0279 g H₂O. — 0.3088 g Sbst.: 9.75 ccm N (18.5°, 758.5 mm). — 0.3557 g Sbst.: 0.2254 g HgS.

C₈H₅O₃NHg. Ber. C 26.45, H 1.38, Hg 55.10, N 3.86.

Gef. » 27.05, » 1.59, » 54.63, » 3.63.

Mercurichlorid und -hydroxyd des 1.3-Diketohydrindens.

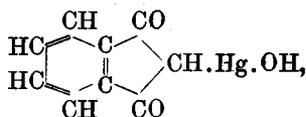
0.5 g Diketon wurden in einem Gemisch gleicher Teile absoluten Alkohols und Äthers unter möglichstem Luftabschluß gelöst und mit einer Lösung von Natriumalkoholat in Äther versetzt. Der orangefarbene Niederschlag von Natriumdiketohydrinden wurde abgesaugt, in Wasser oder Alkohol gelöst und mit überschüssigem Sublimat gefällt. Die so erhaltene Quecksilberverbindung wurde so lange mit Alkohol nachgewaschen, bis letzterer farblos abfloß, also kein durch Oxydation entstandenes Anhydribisdiketohydrinden mehr enthielt; dann wurde im Vakuum getrocknet und analysiert.

0.3200 g Sbst.: 0.1160 g AgCl. — 0.3327 g Sbst.: 0.2041 g HgS.

C₈H₅O₂ClHg. Ber. Cl 9.33, Hg 52.56.

Gef. » 8.07, » 52.89.

Das hellgelbe Salz war in Pyridin leicht, in Natronlauge schwer löslich. Um eine Stütze für die für dieses Mercurisalz aufgestellte Strukturformel zu gewinnen, führte ich es in das Hydroxyd,



¹⁾ Diese Berichte 39, 1106 [1906].

über. Zu diesem Behufe ließ ich ich 0.4 g Chlorid zwei Tage lang mit Sodalösung unter öfterem Umschütteln stehen, goß dann die rotviolett gefärbte Flüssigkeit ab und wusch das Hydroxyd zur Entfernung des nebenher gebildeten Quecksilberhydroxyds mit Essigsäure und hernach mit Wasser aus. Der Körper war weiß und zeigte die vorausgesehene Zusammensetzung.

0.2952 g Sbst.: 0.1926 g HgS.

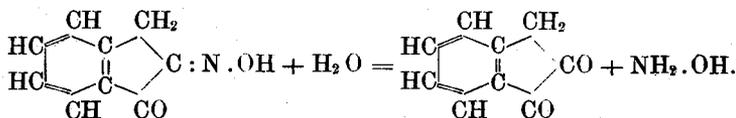
$C_8H_6O_3Hg$. Ber. Hg 55.25. Gef. Hg 56.24.

Leipzig, I. Chem. Laboratorium der Universität.

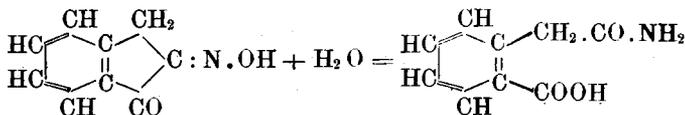
34. Walter Peters: Die Umwandlung des Isonitroso- α -hydrindons in Homophthalamidsäure.

(Eingegangen am 29. Dezember 1906.)

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war ursprünglich, das Isonitrosohydrindon in das noch nicht erhaltene 1.2-Diketohydrinden und Hydroxylamin zu zerlegen und ersteren Körper auf Tautomerie zu prüfen in Anbetracht dessen, daß in ihm eine Methylengruppe zwischen einer Carbonylgruppe und einer Doppelbindung steht:



Das Oxim wird jedoch von Salz- und Essigsäure in der Kälte nicht verändert, in der Hitze zersetzt; denn je länger man kocht, desto dunkler wird die Lösung. Salpetersäure oxydiert zu Phthalsäure. Konzentrierte Schwefelsäure dagegen spaltet den Fünfring auf und lagert gleichzeitig die Oximgruppe in der von Beckmann entdeckten Weise um:



Der letzte Körper ist mit der von Gabriel entdeckten und nach zwei anderen Methoden dargestellten Homophthalamidsäure¹⁾ identisch. Darstellung: Ich trug 2 g Oxim in 100 g konzentrierter Schwefelsäure ein, die ich zur Vermeidung von Zersetzung unter 0° abkühlte, und

¹⁾ Diese Berichte 20, 1203 [1887]; 27, 2504 [1894].