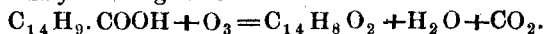


Flocken aus, die aus verfilzten Nadeln bestehen. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, man kann sie aus kochendem umkrystallisiren, obwohl sie auch in diesem nur wenig löslich ist. Aus Alkohol, in dem sie sich schon in der Kälte leicht löst, erhält man sie in langen, seidglänzenden, hellgelben Nadeln. Die Analyse zeigt, dass ihr die Zusammensetzung $C_{14}H_9.COOH$ (Anthracenmonocarbonsäure) zukommt, ein Umstand, der bei dem Ueberschuss an Chlorkohlenoxyd und der sonstigen Neigung des Anthracens, zwei Atome Wasserstoff zu substituiren, beachtenswerth erscheint.

Der Schmelzpunkt der Säure scheint bei 206° zu liegen, wenigstens schmilzt sie im Capillarröhrchen stets bei dieser Temperatur, indem gleichzeitig Kohlensäure entweicht. Erhitzt man aber eine etwas grössere Menge langsam im Oelbade, so bemerkt man, dass schon bei 150° ein geringer Theil zerfällt und ein Sublimat von Anthracen liefert. Mit Natronkalk oder bei stärkerem Erhitzen für sich ist die Zersetzung in Anthracen und Kohlensäure vollständig. Ein ähnliches Zerfallen zeigen die Salze beim Erhitzen. Sie sind meist in Wasser und Alkohol löslich; das Barytsalz ist weiss, das Silbersalz zeigt unter dem Mikroskop gedrungene Säulen von hellgelblicher Farbe. Es ist wasserfrei und nach der Formel $C_{14}H_9.COOAg$ zusammengesetzt.

Eigenthümlich ist das Verhalten der Anthracencarbonsäure bei der Oxydation. Sie wurde dazu in Eisessig gelöst und mit Chromsäure gelinde erwärmt. Es bildete sich unter Reduction der letzteren Anthrachinon, welches an seinen physikalischen Eigenschaften und durch die Analyse nachgewiesen wurde.

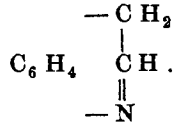


Es ist möglich, dass bei gelinderer Oxydation eine Anthrachinoncarbonsäure erzeugt wird, vielleicht aber steht die Carboxylgruppe an der Stelle, welche ein Sauerstoffatom im Anthrachinon einnimmt, und muss dann bei der Oxydation eliminirt werden. Wir setzen die Untersuchung dieser Säure fort.

228. A. Baeyer und A. Emmerling: Synthese des Indols.

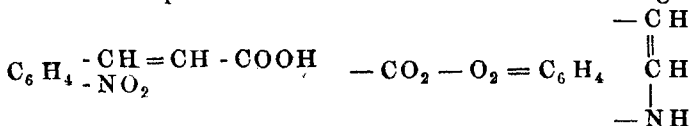
Bekanntlich entstehen aus dem Indigblau und den Abkömmlingen desselben zahlreiche Spaltungsprodukte mit sechs und mit sieben Kohlenstoffatomen, von denen die einfachsten Anilin, Anthranilsäure und Bittermandelöl sind. Sieht man von der Pikrinsäure und der Nitrosalicylsäure ab, welche durch weitere Einwirkung der Salpetersäure gebildet werden, so lassen sich die oben genannten Spaltungsprodukte in zwei Klassen theilen, in Anilin und Bittermandelöl einerseits, bei denen im Benzol entweder ein Kohlenstoffatom oder ein

Stickstoffatom sitzt, und in Anthranilsäure, welche zu gleicher Zeit ein Stickstoff- und ein Kohlenstoffatom im Benzol enthält. Aus diesen Thatsachen folgerten Baeyer und Knop*), dass die Muttersubstanz des Indigos, das Indol, folgende Formel besäße:



Diese Formel erklärt die Bildung der Spaltungsprodukte auf das einfachste; in allen Fällen wird das mittlere Kohlenstoffatom der Seitenkette weggenommen, bei der Bildung des Anilins auch das zweite C-Atom, bei der Entstehung des Bittermandelöls dagegen der Stickstoff. Dagegen waren sie über die Vertheilung der Wasserstoffatome und die Art der Bindung in der Seitenkette noch in Zweifel geblieben.

Wenn man das Indol auf synthetischem Wege darstellen will, so muss man nach obiger Formel in das Benzol eine zweigliedrige Kohlenstoffkette und ein Stickstoffatom einführen und dann beide mit einander verbinden. Die hierzu nöthigen Bedingungen finden sich in der Nitrozimmtsäure verwirklicht, wenn man sich Kohlensäure und den Sauerstoff der Nitrogruppe wegdenkt. Und in der That liefert, wie wir gefunden haben, Nitrozimmtsäure beim Schmelzen mit überschüssigem Kali Indol. Man vermischt die Säure mit etwa zehn Theilen gepulverten Kalihydrats, setzt noch etwas Eisenfeilspähne zur Wegnahme des Sauerstoffs der Nitrogruppe hinzu und erhitzt bis zum Schmelzen. Die in Wasser gelöste Masse giebt an Aether Indol und etwas Anilin ab. Nach dem Entfernen des Indols mit verdünnter Salzsäure erhält man das Indol mit allen charakteristischen Eigenschaften desselben. In kochendem Wasser löst es sich, die Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet Benzoesäure-ähnliche Blättchen ab. Die wässrige Lösung giebt mit einer verdünnten wässrigen Lösung von salpetriger Säure einen voluminösen rothen Niederschlag. Die Substanz riecht halb nach Naptylamin, halb nach Indigo und ihre Dämpfe färben einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspahn kirschroth. Die Reaction ist offenbar folgende:

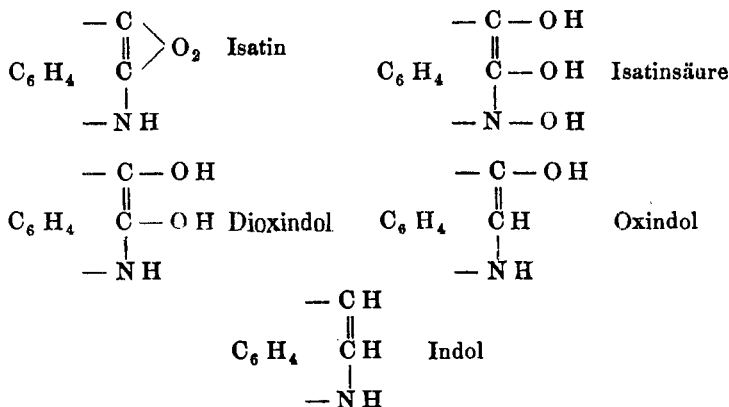


Azozimmtsäure, erhalten durch Behandlung von Nitrozimmtsäure mit Natriumamalgam, liefert ebenfalls Indol, besonders bei Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. von Bleisuperoxyd.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, 1.

Die Ausbeute an Indol ist keine beträchtliche, und es kann dies auch nicht anders sein, wenn man folgenden Umstand beachtet. Die Entstehung der Anthranil- und der Nitrosalicylsäure aus Indigo liefert den Beweis, dass die relative Stellung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs der Seitenkette im Benzol der Salicyl- oder Metareihe entspricht. Um Indol zu liefern, müsste daher auch die Nitrogruppe und die Gruppe $\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ in der Nitrozimmtsäure dieselbe Stellung einnehmen; wir haben uns aber überzeugt, dass dies nicht der Fall ist und dass die Nitrozimmtsäure wenigstens zum grössten Theile der Parareihe angehört. Nitrozimmtsäure lieferte nämlich bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine Paranitrobenzoesäure, deren Schmelzpunkt bei 234° gefunden wurde, während die reine Säure bei 240° schmilzt. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wurde daraus eine Paraamidobenzoessäure erhalten, die bei 180° schmolz, während diese Substanz im reinen Zustande bei 186° schmilzt. Ob der Paranitrozimmtsäure ein wenig Metasäure beigemischt ist, oder ob der Stickstoff beim Schmelzen mit Kali seine Stellung ändert, lassen wir dahingestellt. Wir sind aber überzeugt, dass die Metanitrozimmtsäure beim Schmelzen mit Kali in glatter Weise Indol liefern würde, und sind mit Versuchen beschäftigt, diese Substanz darzustellen.

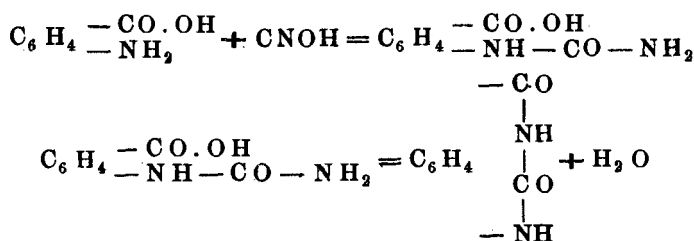
Aus der beschriebenen Bildung des Indols ergibt sich, dass der Stickstoff mit einem Wasserstoff verbunden ist, da kaum anzunehmen ist, dass die Zimmtseitenkette $\text{CH} = \text{CH}$ bei der niedrigen Temperatur, welche für die Bildung des Indols erforderlich ist, verändert wird. Diese Auffassung findet ihre Bestätigung in der Leichtigkeit, mit der man von ihr ausgehend das Isatin und seine Derivate formuliren kann.



Das Isatin ist hiernach ein Chinon, das Isatinkalium enthält das Metall mit dem Stickstoff verbunden, wie in den Salzen des Malonylharnstoffs und anderer Harnsäurederivate. Die Bildung der Isatin-

säure geschieht durch Reduktion der Chinongruppe unter gleichzeitiger Oxydation des NH; das Dioxindol ist ein Hydrochinon und das Oxindol eine Art von Phenylsäure, weil die Kohlenstoffseitenkette das Stück einer Benzolkette ist.

Die von Griess (diese Berichte 1869, S. 415) durch Einwirkung von Cyan und von schmelzendem Harnstoff auf Anthranilsäure erhaltene Verbindung $C_8 H_6 N_2 O_2$ halten wir nicht für einen Abkömmling des Indols, wenn nicht weitere Beweise dafür beigebracht werden. Die einfachste Erklärung der Bildungsweise dieses Körpers beim Schmelzen der Anthranilsäure mit Harnstoff ist nämlich die, dass aus der Amidogruppe durch Addition von Cyansäure ein substituierter Harnstoff wird, und dass in einer zweiten Phase der Reaktion das CO des Carboxyls sich mit dem Harnstoff unter Abscheidung von Wasser verbindet.

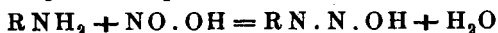


Man sieht, eine wie grosse Umänderung in der Indolgruppe stattfinden müsste, um diese Verbindung zu erzeugen, wenn die oben auseinandergesetzten Ansichten richtig sind.

Ein weiterer Beweis für das Vorkommen der NH-Gruppe im Indol scheint uns das Verhalten der salpetrigen Säure gegen die Isatinderivate zu sein, wie in der folgenden Notiz gezeigt werden wird.

229. A. Baeyer: Ueber die Bildung von Nitrosokörpern.

Die Bildung von Nitrosokörpern bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf stickstoffhaltige Verbindungen scheint wesentlich von dem Vorkommen der Imidogruppe NH abzuhängen. Wirkt nämlich salpetrige Säure auf Amidosubstanzen, so bilden sich die Griess'schen Diazokörper, indem nach Kekulé's Erklärung der Sauerstoff des NO sich mit dem H_2 des NH_2 zu Wasser verbindet:



Reagirt dagegen die salpetrige Säure auf Imidokörper, so scheint die ursprüngliche Reaction immer darin zu bestehen, dass das OH der