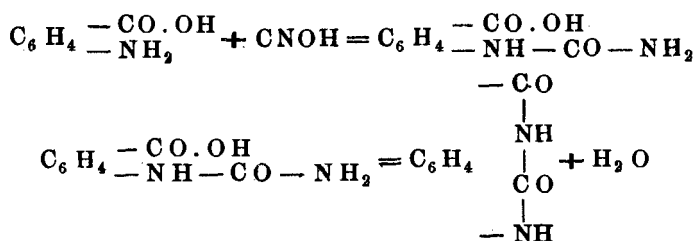


säure geschieht durch Reduktion der Chinongruppe unter gleichzeitiger Oxydation des NH; das Dioxindol ist ein Hydrochinon und das Oxindol eine Art von Phenylsäure, weil die Kohlenstoffseitenkette das Stück einer Benzolkette ist.

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.

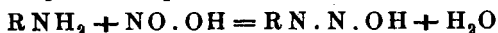


Man sieht, eine wie grosse Umänderung in der Indolgruppe stattfinden müsste, um diese Verbindung zu erzeugen, wenn die oben auseinandergesetzten Ansichten richtig sind.

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.

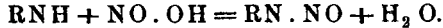
229. A. Baeyer: Ueber die Bildung von Nitrosokörpern.

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

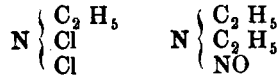
salpetrigen Säure mit dem H des NH Wasser bildet und ein Nitrosoderivat erzeugt (Heintz; Ann. Chem. Pharm. 138, 300):



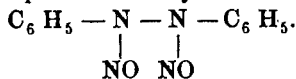
Die wenigen vorliegenden Thatsachen kann man nach dieser Ansicht ohne Zwang erklären, und es ergeben sich daraus folgende Regeln für die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Imidokörper:

1) Nur diejenigen Imidosubstanzen liefern Nitrosoderivate, welche einen basischen Charakter haben. Succinimid, Isatin liefern keine, Diäthylamin, Diglycolamidsäure, Coniin, Malonylharnstoff, Oxindol geben dagegen solche.

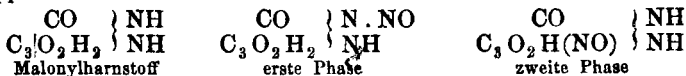
2) Die Nitrosogruppe kann an der Stelle, wo sie eingetreten ist, das heisst in Verbindung mit dem Stickstoff der Imidogruppe verbleiben, z. B. Nitrosodiäthylamin und Nitrosoconiin. Es sind dies offenbar Substanzen wie das gechlorte Aethylamin, da beide die Muttersubstanz sehr leicht regenerieren:



Hierher gehört wahrscheinlich auch ein Derivat des Azobenzols, welches man durch Behandlung von Hydroazobenzol mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung erhält. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man nur Azobenzol, arbeitet man dagegen in der Kälte und verdünnt die Lösung durch Eintragen von Eisstücken, so scheiden sich schöne gelbe Nadeln ab, die beim Erwärmen unter leichter Verpuffung in Stickoxyd und reines Azobenzol zerfallen. Man kann diesen Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufbewahren oder trocknen, ohne dass er zum Theil schon in dieser Weise zerfällt; bei -10° lässt sich dagegen ganz gut mit ihm arbeiten. Wenn ich aus diesem Grunde diese Substanz auch bis jetzt nicht analysiren konnte, so ist doch nach ihrem Zerfallen kaum ein Zweifel möglich, dass sie ein Nitrososubstitutionsprodukt des Hydroazobenzols ist:

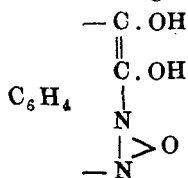


3) Die Nitrosogruppe verlässt den Stickstoff und wandert an eine andere Stelle. Anders ist die Bildung des Nitrosomalonylharnstoffes und besonders die der Nitrosomalonsäure aus derselben kaum zu erklären. Den Malonylharnstoff kann man als eine doppelte Imidosubstanz ansehen:

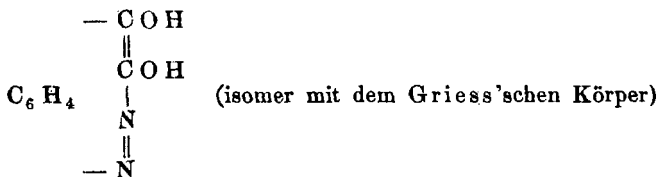


Wahrscheinlich gehört in diese Klasse auch das Nitrosooxindol, welches sich gegen Reductionsmittel ganz wie der Nitrosomalonylharnstoff verhält:

4) Die Nitrosogruppe tritt in der ersten Phase der Reaction in die Imidogruppe ein, und giebt, während sie entweder an Ort und Stelle bleibt oder wandert, Veranlassung zur Entstehung von anderen Verbindungen. In diese Klasse von Substanzen scheint das Nitrosooxindol zu gehören, welches gar keine Aehnlichkeit mit den andern Nitrosoverbindungen zeigt und wahrscheinlich in die Gruppe des Azobenzols zu stellen ist. Sollte seine Constitution vielleicht folgende sein:



und das hinzutretende NO sich in der angedeuteten Weise zwischen N und C schieben, so dass eine Art von Azoxybenzol gebildet würde? Für diese Auffassung spricht der Umstand, daß dieser Körper sich unter gleichzeitiger Einwirkung von salpetriger Säure und kohlen-saurem Kali bildet, also in alkalischer Atmosphäre, welche bekanntlich aus den Nitrokörpern Azosubstanzen entstehen läßt. Das Azodioxindol wäre demnach:



eine Formel, welche die Entstehung und das Verhalten dieses Körpers ebenfalls vollkommen befriedigend erklärt. Der Grund, weshalb aus Oxindol und Dioxindol so verschiedenartige Produkte bei der Einwirkung der salpetrigen Säure entstehen, ist auch leicht einzusehen, da bei dem Oxindol das NO ein benachbartes CH in der Seitenkette findet, an welches es sein NO abgeben kann, während bei dem Dioxindol dieses nicht möglich ist.

Man sieht endlich nach den obigen Auseinandersetzungen ein, daß sich die Annahme einer NH Gruppe in den Indigoverbindungen wohl mit ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure vereinigen läßt. Andererseits macht aber die isolirte Stellung dieser Körper eine genauere Untersuchung durchaus nothwendig und ich beabsichtige daher das Studium derselben wieder aufzunehmen.