

Nach den Osterferien gedenke ich eine Reihe anderer Amide in ähnlichem Sinne zu prüfen.

Ich kann diesen Aufsatz nicht schliessen, ohne hier nochmals der Mitwirkung eines jungen talentvollen Chemikers, des Hrn. Franz Mylius, zu gedenken, dem ich schon mehrfach Gelegenheit gehabt habe, meine volle Anerkennung auszusprechen. Die vorliegenden Untersuchungen haben den besten Theil des Wintersemesters in Anspruch genommen, während welcher Zeit sich Hr. Mylius den beschriebenen Versuchen mit einer Hingebung hat widmen wollen, an die ich stets mit lebhafter Dankbarkeit zurückdenken werde.

Auch Hrn. Dr. N. Nagai, Hrn. Dr. A. Parrisius sowie Hrn. A. Behrmann bin ich für werthvolle Hülfe bei diesen Untersuchungen zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

153. Adolf Bayer: Ueber die Verbindungen der Indigogruppe.

(Dritte Abhandlung.)¹⁾

[Mittheilung aus d. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ I. Oxydation des Indoxylsäureäthers.

Der Indoxylsäureäther wird von allen Oxydationsmitteln, z. B. Silberoxyd, Eisenchlorid, Ferricyankalium in alkalischer Lösung, Chromsäure und übermangansaurem Kali mit Leichtigkeit oxydirt. Bei Anwendung saurer Oxydationsmittel lassen sich drei auf einander folgende Oxydationsstufen nachweisen:

Indoxylsäureäther	$C_{11}H_{11}NO_3$	—
Indoxanthylsäureäther	—	$C_{22}H_{20}N_2O_6$
Indoxanthinsäureäther	$C_{11}H_{11}NO_4$	—
Aethyloxalylanthranilsäure	$C_{11}H_{11}NO_5$	—

Da der Indoxanthylsäureäther ein dem Isatyd ähnliches Condensationsprodukt zwischen Indoxylsäureäther und Indoxanthinsäureäther zu sein scheint, so werde ich denselben erst bei einer späteren Gelegenheit beschreiben.

Indoxanthinsäureäther.

Zur Darstellung dieses Aethers eignet sich am besten die Oxydation des Indoxylsäureäthers mittelst Eisenchlorid, jedoch gehört diese Operation zu den delikatesten in der ganzen Indigogruppe, da die frei

¹⁾ Diese Berichte XV, 50 (Zweite Abhandlung).

werdende Salzsäure den Indoxanthinsäureäther zersetzt und die Reaction ausserdem bei dem intermediären Körper stehen bleiben kann. Am besten hat sich folgende Methode bewährt:

1 Theil Indoxylsäureäther wird in 4 Theilen Aceton aufgelöst unter Zusatz von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat aus 2 Theilen käuflichem, krystallisiertem Eisenchlorid. Dies Gemenge wird auf 60° erwärmt, mit einer auf dieselbe Temperatur gebrachten Lösung von 4 Theilen krystallisiertem Eisenchlorid in 4 Theilen Aceton mit einem Mal versetzt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt. Nun wird eine beträchtliche Quantität von 60° warmem Wasser hinzugefügt und die gelb gewordene Lösung von dem Eisenoxydhydrat und dem etwa gebildeten Indoxanthidsäureäther abfiltrirt, und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem vollständigen Verdunsten des acetonhaltigen Aethers hinterbleibt eine schmierige Masse, welche durch Uebergiessen mit Aether krystallinisch wird. Zur Reinigung werden die so erhaltenen Krystallkrusten mit wenig Aether gewaschen und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt.

Aus der heissen Lösung scheidet sich der Körper in strohgelben Nadeln ab, beim langsamen Verdunsten erhält man ihn in langen, monoklinen Prismen, welche in durchfallendem Licht schwefelgelb, in auffallendem grüngelb erscheinen. Beim Erwärmen fängt er bei 102° an zusammenzusintern, schmilzt bei 107° vollständig und erstarrt langsam zu einer glasigen Masse.

In Wasser löst sich der Körper mit intensiv gelber Farbe ohne Fluorescenz und scheidet sich beim Eindampfen in Oeltropfen aus. Kochen mit Wasser verträgt er nicht ohne theilweise Zersetzung, beim Verdunsten einer wässrigen Lösung scheidet er sich in grossen, concentrisch gruppirten Prismen ab. Die schwach gelbe, ätherische Lösung zeichnet sich durch eine geringe grünliche Fluorescenz aus.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{11}H_{11}NO_4$.

	Berechnet		Gefunden	
C	59.73	59.3	59.59	59.47 pCt.
H	4.97	4.9	4.88	5.24 »

Der Indoxanthinsäureäther hat keinen ausgesprochen sauren Charakter. Die gelbe wässrige Lösung wird von Alkalien entfärbt und zwar unter vollständiger Zersetzung und Bildung von Anthranilsäure.

Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von concentrirter Salzsäure einen gelben, amorphen Niederschlag aus, der nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Der Analyse nach scheint die Substanz die Zusammensetzung $C_{22}H_{20}N_2O_7$ zu besitzen und daher aus 2 Molekülen Indoxanthinsäureäther unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden zu sein. In Alkalien löst sie sich mit schmutzig grüner, rasch hellgelb wer-

dender Farbe, Säuren fällen aus dieser Lösung indigblaue Flocken einer in Wasser ganz unlöslichen Säure, die sich in Alkalien wieder mit gelblicher Farbe löst. Dies Verhalten kann mit Vortheil zum Nachweis des Indoxanthinsäureäthers benutzt werden.

Die Constitution des Indoxanthinsäureäthers lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit aus seinem Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen Oxydationsmittel ableiten.

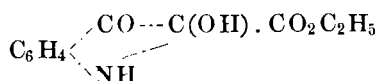
Nitrosamin des Indoxanthinsäureäthers.

Trägt man salpetrigsaures Natron in eine wässrige Lösung von Indoxanthinsäureäther ein, so wird die gelbe Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure unter Trübung entfärbt, und nach wenigen Minuten erfolgt die Abscheidung fast farbloser Nadeln, welche durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurden.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich die Substanz in schwach gelblichen Nadeln oder bei sehr langsamem Verdunsten in tafelförmigen Krystallen aus, welche die Zusammensetzung eines Nitrosoindoxanthinsäureäthers $C_{11}H_{10}(NO)NO_4$ besitzen:

	Berechnet	Gefunden
C	52.80	52.52 pCt.
H	4.00	4.20 »

Der Körper schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 113° , ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich. Zinkstaub und Essigsäure, sowie Eisenvitriol und Essigsäure regeneriren aus demselben Indoxanthinsäureäther, Phenol und Schwefelsäure geben damit sehr schön die Liebermann'sche Reaction, woraus hervorgeht, dass der Körper ein Nitrosamin ist. Da der Indoxanthinsäureäther hiernach eine Imidogruppe enthalten muss, so kann man ihn in folgender Weise formuliren:



Die Richtigkeit dieser Formel wird durch die Bildung der Aethyl-oxalylanthranilsäure bei der Oxydation des Indoxanthinsäureäthers bestätigt.

Aethyloxalylanthranilsäure.

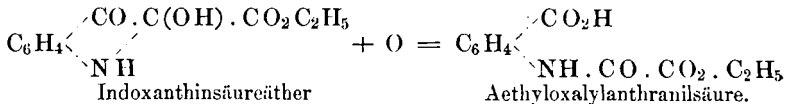
Behandelt man Indoxylsäureäther mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, so wird zuerst Indoxanthinsäureäther gebildet, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man sofort nach dem Zusammenbringen der genannten Substanzen die weitere Einwirkung der Chromsäure durch Zusatz von schwefeliger Säure verhindert und dann mit Aether aus-

schüttelt. Geschieht der Zusatz von schwefliger Säure aber nicht, so schreitet die Oxydation bis zur Bildung von Aethyloxalylanthranilsäure fort.

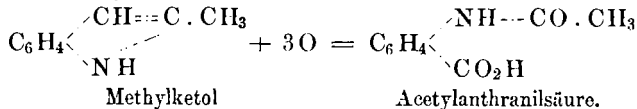
Zur Darstellung dieser Säure verfährt man folgendermassen. Eine Lösung von 1 Theil Indoxylsäureäther in 30 Theilen sehr verdünnter Natronlauge wird in eine auf 85° erwärmte und mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von 2½ Theilen rothem chromsaurem Kali in 20 Theilen Wasser gegossen. Sowie die Ausscheidung von farblosen Nadeln beginnt, wird die Flüssigkeit abgekühlt, wobei sich eine grosse Menge derselben Substanz abscheidet. Die abfiltrirten Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisirt, und die in Form verfilzter Nadeln vom Schmelzpunkt 180—181° erhaltene Substanz analysirt.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ NO ₅	Gefunden
C	55.6	55.2 pCt.
H	4.6	4.5 »

Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt der Körper in Oxalsäure und Anthranilsäure, und verhält sich andererseits als eine starke Säure, wonach derselbe als Aethyloxalylanthranilsäure aufzufassen ist. Die Bildung derselben aus dem Indoxanthinsäureäther, welcher vorübergehend aus dem Indoxylsäureäther entsteht, geschieht durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms in folgender Weise:



Es findet hier also eine Sprengung des kohlenstoffhaltigen Seitenringes statt, welche durchaus der Bildung der Acetylanthranilsäure aus Methylketol entspricht¹⁾:



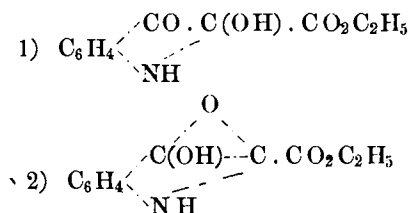
Man wird hierdurch auf die Vermuthung geführt, dass das Methylketol auch ein sauerstoffärmeres, dem Indoxanthinsäureäther entsprechendes Zwischenprodukt bei einer gemässigten Oxydation liefern müsse. In der That wird dasselbe auch unter den gleichen Umständen wie der Indoxylsäureäther durch Eisenchlorid in eine in Wasser lösliche, gelbe Substanz verwandelt, deren nähere Untersuchung bisher wegen Mangel an Material unterbleiben musste.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass bei der Oxydation derartiger Substanzen offenbar eine grosse Tendenz zur Bildung von anilidartigen

¹⁾ Diese Berichte XIV, 879; O. R. Jackson.

Substitutionsprodukten der Anthranilsäure vorhanden ist, da auch Friedländer und Ostermaier¹⁾ bei der Oxydation des Carbostryls eine Oxalylanthranilsäure erhalten haben.

Wenn man nun nach den mitgetheilten Thatsachen die Formel des Indoxanthinsäureäthers einer Diskussion unterwerfen will, so ergibt sich aus der Bildung eines Nitrosamins die Existenz einer Imidogruppe in demselben, welche, gemäss der Bildung der Aethyl-oxalylanthranilsäure, mit dem — vom Benzol aus gerechnet — zweiten Kohlenstoffatom der Seitenkette verbunden sein muss. Hiernach sind überhaupt nur zwei Formeln construierbar,

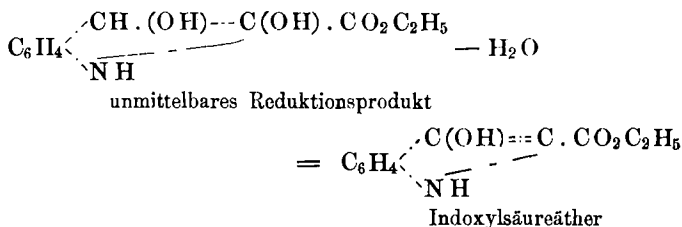


welche als verschiedene Anhydride eines und desselben Trihydroxyderivates erscheinen.

Die erstere von diesen beiden schmiegt sich am besten den Thatsachen an, und ich werde sie daher den folgenden Betrachtungen zu Grunde legen, ohne dass ich gerade die Unrichtigkeit der zweiten beweisen könnte.

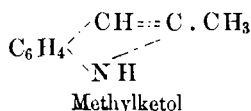
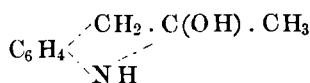
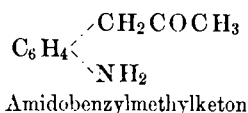
§ II. Reduktion des Indoxanthinsäureäthers.

Indoxanthinsäureäther wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Jodwasserstoffsäure leicht in Indoxylsäureäther zurückgeführt. Der Vorgang dabei besteht in Wasserstoffzufuhr und Wasserabspaltung, verläuft daher wahrscheinlich in 2 Phasen:



entsprechend der Bildung des Methylketols aus dem Amidobenzylmethylketon:

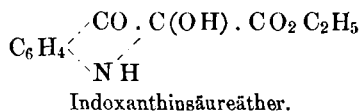
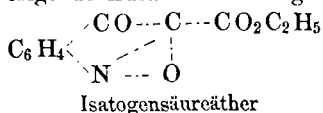
¹⁾ Diese Berichte XV, 332.



und macht es wahrscheinlich, dass die in der ersten **Abhandlung** mitgetheilte Formel des Indoxylsäureäthers unrichtig ist.

§ III. Constitution des Isatogensäureäthers.

Schwache, gewöhnliche Reduktionsmittel, selbst Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung, verwandeln den Isatogensäureäther sofort in Indoxylsäureäther, und man kann aus dieser Reaktion keinen Schluss auf die Natur des Isatogensäureäthers ziehen, da ein Sauerstoffatom gänzlich entfernt wird. Erwärmt man dagegen eine wässrige Lösung des Isatogensäureäthers mit Eisenchlorür oder Eisenvitriol, so wird Indoxanthinsäureäther gebildet, welcher durch die Ueberführung in die blaue Säure nachgewiesen werden konnte. Hierdurch wird es nun möglich, die Formel des Isatogensäureäthers in einen äusserst einfachen Zusammenhang mit der des Indoxanthinsäureäthers zu bringen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Es wird hiernach in dem Isatogensäureäther eine Gruppe $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ angenommen, welche sich von der Azoxygruppe $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ nur durch

die Vertretung eines Stickstoffatoms durch ein Kohlenstoffatom unterscheidet, und die ich deshalb »Carbazoxygruppe« benennen will. Bei der Bildung des Indoxanthinsäureäthers wird der Sauerstoff durch den hinzutretenden Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung einer Imido- und einer Hydroxylgruppe von dem Stickstoff losgelöst.

Mit dieser Auffassung steht übrigens auch die Einwirkung der Alkalien auf beide Aether in völligem Einklang, da der Isatogensäureäther hierbei Azobenzoësäure, der Indoxanthinsäureäther Amidobenzoësäure liefert.

§ IV. Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Körper der Indoxylgruppe.

Salpetrige Säure führt den Indoxanthinsäureäther, wie schon oben angegeben, in ein Nitrosamin über. Die Körper der Indoxylgruppe liefern ebenfalls, mit Ausnahme der Aethylindoxylsäure, Nitrosamine, doch vollzieht sich dieser Vorgang nur beim Aethylindoxyl ohne Nebenreaktionen. Die Aethylindoxylsäure endlich wird durch salpetrige Säure in Nitrosoindoxyl verwandelt, welches die Nitrosogruppe in der kohlenstoffhaltigen Seitenkette enthält.

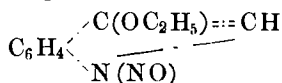
Nitrosamin des Aethylindoxyls.

Aethylindoxyl wird in Alkohol, welcher mit etwas Eisessig versetzt ist, gelöst und etwas salpetrigsaures Natron hinzugefügt. Giesst man die klare, gelbe Flüssigkeit in Wasser, so scheiden sich schwach gelbliche, feine Nadeln aus, die aus Aether umkrystallisirt gelbe Prismen liefern. Der Körper schmilzt bei 84 — 85°, ist unlöslich in Wasser und in Alkalien, dagegen leicht löslich in Alkohol, und ähnlichen Lösungsmitteln. Durch Reduktionsmittel wird er in Aethylindoxyl zurückverwandelt, beim Erwärmen mit Salzsäure liefert er unter Gasentwicklung Indigo und giebt die Liebermann'sche Reaktion. Es ist also unzweifelhaft ein Nitrosamin des Aethylindoxyls.

Die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
C	63.1	62.9	63.05 pCt.
H	5.2	5.5	5.46 »

und hiernach hat der Körper die Constitution:



Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Aethylindoxylsäureäther.

Wird Aethylindoxylsäureäther in Eisessig gelöst und salpetrigsaures Natron hinzugefügt, so tritt eine gelbe Färbung ein, welche mit der Zeit intensiver wird. Verdünnt man die Flüssigkeit nach 3 bis 4 Stunden mit Wasser, so scheidet sich ein gelber, krystallinischer Körper aus, welcher aus Aether in kurzen, dicken Prismen von schwach gelblicher Farbe krystallisirt. Der Körper schmilzt bei 121° und ist in Aether viel schwerer löslich, als die beiden bisher beschriebenen Nitrosoderivate. Bei der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub scheint er zu gleicher Zeit Indoxylsäureäther und Indoxanthinsäureäther zu geben, so dass wahrscheinlich hier ein intermediäres Nitrosamin vorliegt.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Indoxylsäureäther.

Behandelt man den Indoxylsäureäther in Eisessiglösung mit salpetrigsaurem Natron, so entsteht als Hauptprodukt ein sehr schwer löslicher, schwach gelber, krystallinischer Körper, der wahrscheinlich ein Nitrosoderivat des Indoxanthidsäureäthers ist. Nach dem Auskochen mit Aether schmilzt er bei 173° unter Zersetzung. Die Resultate der Analyse und die Unlöslichkeit in Alkalien, welche der Körper mit dem Indoxanthidsäureäther theilt, machen die Formel $C_{22}H_{18}N_4O_8$ wahrscheinlich, wonach der Körper unter Berücksichtigung des Umstandes, dass er die Liebermann'sche Reaction giebt als Dinitrosamin des Indoxanthidsäureäthers anzusprechen ist. Daneben bilden sich noch zwei andere Körper, von denen der eine bei 120° , der andere unter Zersetzung bei 143° schmilzt. Da keiner von den dreien in verdünnten Alkalien löslich ist, so scheint bei dieser Reaction ein einfaches Nitrosamin des Indoxylsäureäthers überhaupt nicht gebildet zu werden, und ebenso wenig konnte dabei das Nitrosamin des Indoxanthinsäureäthers aufgefunden werden. Der Vorgang bei der Behandlung des Aethylindoxylsäureäthers und des Indoxylsäureäthers mit salpetriger Säure ist also der, dass unter gleichzeitiger Oxydation und Nitrosirung Nitrosamine von Condensationsprodukten gebildet werden, welche, wie es scheint, zwischen dem Indoxylsäure- und dem Indoxanthinsäureäther in der Mitte liegen.

Nitrosoindoxyl, Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf Aethylindoxylsäure.

In der ersten Mittheilung über die Verbindungen der Indigo-Gruppe¹⁾ habe ich angegeben, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aethylindoxylsäure ein Nitrosoderivat von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}(NO)NO_3$ entsteht. Bei der Wiederholung der Analyse mit einer reineren Substanz hat sich indessen herausgestellt, dass dem Körper die Zusammensetzung $C_8H_6(NO)NO$ zukommt, und dass er also als ein Nitrosoindoxyl aufzufassen ist.

Zur Darstellung fügt man zu einer Lösung der Aethylindoxylsäure in wässrigem kohlen-sauren Natron etwas mehr als die berechnete Menge salpetrigsauren Natrons hinzu und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und erfüllt sich mit einer reichlichen Menge feiner Nadeln von gelber Farbe, welche zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt werden. So wird das Nitrosoindoxyl in stark glänzenden, flachen Nadeln von orangegelber oder gelber Farbe erhalten, welche sich durch grosse Beständigkeit aus-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1743.

zeichnen und sich erst gegen 200° zersetzen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.1490 g Substanz gaben 0.3213 g CO₂ und 0.0500 g H₂O.

II. 0.2104 g Substanz gaben 0.4588 g CO₂ und 0.0762 g H₂O.

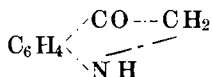
III. 0.1381 g Substanz gaben 21.2 ccm Stickstoff bei 12° und 714.5 mm Barometerstand = 0.0236 g N.

Berechnet für C ₈ H ₆ N ₂ O ₂		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	59.25	58.8	59.47	— pCt.
H	3.70	3.7	4.02	— »
N	17.2	—	—	17.11 »

Die Analyse dieser Substanz zeigt, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Aethylindoxylsäure Kohlensäure abgespalten und Aethyl durch Wasserstoff ersetzt wird. Die Substanz ist daher ein Nitrosoindoxyl und enthält die Nitrosogruppe an einem Kohlenstoffatom der Seitenkette, wie aus dem Verhalten derselben hervorgeht. Unter dieser Voraussetzung lassen sich zwei Formeln für diese Substanz construiren:



von denen die erste sich an die Formeln der bisher beschriebenen Indoxylderivate anschliesst, während die zweite ein Nitrososubstitutionsprodukt eines umgekehrten Oxindols



ausdrückt.

Ein solches umgekehrtes Oxindol, welches durch eine einfache Atomverschiebung aus dem Indoxyl entstehen kann, würde aller Wahrscheinlichkeit nach keine sauren Eigenschaften besitzen, und daher durch Nitrosirung eine höchstens einbasische Säure liefern. Da das Nitrosoindoxyl nun eine schwache zweibasische Säure ist, so wird dadurch die erste Formel wahrscheinlicher gemacht, welche auch den folgenden Auseinandersetzungen zu Grunde gelegt werden soll.

1. Das Nitrosoindoxyl hat einen phenolartigen Charakter und wird durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung ausgefällt, wodurch es sich wesentlich von der Aethylindoxylsäure unterscheidet.

2. Das Nitrosoindoxyl hat den Charakter einer schwachen zweibasischen Säure. Die neutrale ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen braunen Niederschlag, welcher durch einen Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung violett wird. Ferner liefert es einen Aether, der noch saure Eigenschaften besitzt. Zur Darstellung desselben wurde eine alkoholische Lösung mit einem Molekül Kali-

hydrat versetzt und mit einem Ueberschuss von Jodäthyl so lange gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Der entstandene Aether wurde darauf mit Wasser ausgefällt und durch Behandlung mit Sodalösung von unveränderter Substanz befreit. Das äthylirte Nitrosoindoxyl stellt bräunlich gelbe Blättchen dar, vom Schmelzpunkt 135^o, welche sich beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe lösen. Silbernitrat fällt daraus ein blaues Silbersalz, ein Verhalten, welches ganz an die Violursäure — Nitrosomalonylharnstoff — erinnert.

3. Das Nitrosoindoxyl liefert nicht die Liebermann'sche Reaction, ist also kein Nitrosamin.

4. Das Nitrosoindoxyl geht durch Reduktion nicht in Indoxyl über. Die gelbe Lösung der Substanz in Essigsäure wird durch Zinkstaub schnell entfärbt, wird die Lösung mit Ammoniak versetzt, so tritt keine Indigobildung ein, es ist also kein Indoxyl gebildet. An eine Hydrazinbildung ist nicht zu denken, weil der ursprüngliche Körper nicht die Liebermann'sche Reaction liefert. Wird die reducirte Lösung des Nitrosoindoxyls mit Eisenchlorid oder salpetriger Säure behandelt, so findet eine glatte Isatinbildung schon in der Kälte statt. Das Isatin aus Wasser umkrystallisirt und bei 70^o getrocknet gab folgende Zahlen bei der Analyse: ber. C 65.31 pCt., H 3.4 pCt.; gef. C 65.11 pCt., H 3.6 pCt. Hiernach muss die durch Reduktion des Nitrosoindoxyls entstandene Basis als ein Amidindoxyl angesprochen werden.

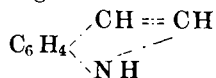
Fragt man sich jetzt, weshalb die Aethylindoxylsäure nicht wie alle andern Körper dieser Gruppe ein Nitrosamin liefert, so kann dafür nur der Grund angegeben werden, dass die sauren Eigenschaften der Carboxylgruppe den Eintritt der Nitrosogruppe in die Imidogruppe verhindern. In Folge dessen muss, wenn überhaupt eine Nitrosirung stattfinden soll, Kohlensäure abgespalten werden. Der gleichzeitige Austritt des Aethyls ist ebenfalls verständlich, da ja auch der Aethylindoxylsäureäther bei der Behandlung mit salpetriger Säure das Aethyl der Aethoxygruppe verliert, wobei allerdings bemerkt werden muss, dass dies beim Aethylindoxyl nicht der Fall ist.

§ V. Beziehungen des Indols zur Indoxylgruppe.

Wenn auch die künstliche Ueberführung des Indols in Indoxyl oder des Indoxyls in Indol bisher noch nicht bewerkstelligt ist, so macht doch der Umstand, dass der thierische Organismus das Indol in Indoxyl verwandelt, neben den phenolartigen Eigenschaften des letzteren, es im hohen Grade wahrscheinlich, dass das Indoxyl ein hydroxylirtes Indol ist. Baumann und Tiemann haben daher auch das Indoxyl in dieser Weise formulirt unter Zugrundelegung der von

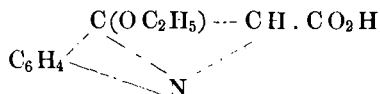
mir aufgestellten Indolformel, indem sie, ohne weiter auf die Natur des Indols einzugehen, den phenolartigen Charakter des Indoxyls aus der Bildung des indoxylschwefelsauren Kalis ableiten.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Formel



ist vor allen Dingen der Nachweis der Imidogruppe erforderlich. Da nun Nencki's Untersuchungen¹⁾ über den durch salpetrige Säure erzeugten rothen Körper gezeigt haben, dass derselbe ein complicirtes Condensationsprodukt ist, was übrigens auch schon aus seinem Aeussern hervorgeht, so war die von mir dargestellte Acetylverbindung die erste Thatsache, welche für die Anwesenheit einer Imidogruppe sprach. Andererseits war die Schwierigkeit, mit der die Acetylierung vor sich geht, so befremdend, dass ich mich bei Gelegenheit der Besprechung des ganz ähnlichen Verhaltens des Methylketols in Jackson's Abhandlung über das Methylketol²⁾ veranlasst sah meinen Zweifeln über die Constitution des Indols und des Methylketols Ausdruck zu geben.

Kurze Zeit darauf wurde die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aethylindoxylsäure untersucht. Da der hierbei gebildete Körper, später als Nitrosoindoxyl erkannt, nach den Resultaten einer damit vorgenommenen Analyse für eine Nitrosoäthylindoxylsäure gehalten wurde, und da derselbe ausserdem die Nitrosogruppe unzweifelhaft an Kohlenstoff gebunden enthält, so konnte der Aethylindoxylsäure nur die Formel:



zugeschrieben und für das Indol eine entsprechende in's Auge gefasst werden.

Diese Annahme wurde indessen zweifelhaft, als beobachtet wurde, dass der Indoxanthinsäureäther ein Nitrosamin liefert, da es höchst unwahrscheinlich erscheinen musste, dass bei der Reduktion des Indoxanthinsäureäthers zu Indoxylsäureäther der am Stickstoff befindliche Wasserstoff des ersteren entfernt werden sollte. In Folge dessen wurden die Produkte der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Körper der Indoxylgruppe eingehender studirt, und dabei die oben niedergelegten Resultate erhalten, welche die Imidnatur der ganzen Gruppe unzweifelhaft machten.

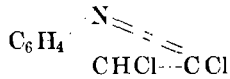
¹⁾ Diese Berichte VIII, 722.

²⁾ Diese Berichte XIV, 881.

Nachdem dieses festgestellt war, drängten die erworbenen Kenntnisse zu einer Revision der Chemie des Indols und zu erneuten Versuchen die Imidogruppe in demselben nachzuweisen, wozu zunächst das Chloroxindolchlorid benutzt wurde, welches seinem ganzen Verhalten nach unzweifelhaft ein Dichlorindol ist.

Methyl-Dichlorindol.

Bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Oxindol habe ich vor einiger Zeit¹⁾ das Chloroxindolchlorid von der Zusammensetzung $C_8H_5Cl_2N$ erhalten, dem ich der Analogie mit der Bildung des Isatinchlorids Rechnung tragend die Constitution



zugeschrieben habe. Die Bedingungen des Versuches sind nach den Erfahrungen, welche Wallach gesammelt, offenbar der Bildung einer derartigen Substanz äusserst günstig, und wenn es sich nun herausstellen sollte, dass dieser Körper trotzdem eine Imidogruppe enthält, so würde damit ein schlagender Beweis für die Beständigkeit der Imidogruppe in dieser Körperklasse beigebracht sein.

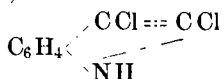
Die Existenz eines an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs im Chloroxindolchlorid wird in der That schon durch die Löslichkeit in Alkalien wahrscheinlich, und findet eine weitere Bestätigung in der Ersetzbarkeit dieses Wasserstoffs durch Alkoholradikale.

Wird Chloroxindolchlorid in alkoholischer Lösung mit einem Molekül Natronhydrat und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre etwa 10 Minuten auf 100° erwärmt, so findet eine reichliche Abscheidung von Jodnatrium statt. Längeres Erhitzen ist wegen Verharzung zu vermeiden. Verjagt man nun aus dem Röhreninhalt das Jodmethyl durch Verdampfen und destillirt den Rückstand im Dampfstrom, so geht ein krystallinisch erstarrendes Oel über. Der neue Körper unterscheidet sich von Chloroxindolchlorid durch seine Unlöslichkeit in Alkalien, ferner durch seinen schwachen an Chlorbenzol erinnernden Geruch. Er färbt ebenso wenig wie das Chloroxindolchlorid einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspahn, schmilzt bei $58-59^{\circ}$, ist in Wasser so gut wie unlöslich und wird von salpetriger Säure nicht angegriffen, während Chloroxindolchlorid in Eisessiglösung damit einen durch Wasser fällbaren gelben Körper liefert. Der unter Wasser geschmolzene Körper erstarrt zu einem Aggregat von dicken Nadeln, aus verdünntem Weingeist krystallisirt derselbe in langen, atlasglänzenden Nadeln. Die Analyse zeigt, dass die Substanz ein methylieres Chloroxindolchlorid ist von der Formel $C_9H_7Cl_2N$; be-

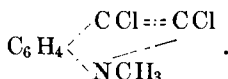
¹⁾ Diese Berichte XII, 456.

rechnet C 54.0 pCt., H 3.5 pCt., Cl 35.5 pCt.; gefunden C 53.73 pCt., H 3.84 pCt., Cl 35.71 pCt.

Hieraus geht hervor, dass das Chloroxindolchlorid die Constitution



besitzt, und dass der eben beschriebene Aether folgendermaassen zu formuliren ist:



Unter der Voraussetzung, dass das Chloroxindolchlorid ein Dichlorindol ist, wäre somit nachgewiesen, dass das Indol und somit auch das Methylketol, welches unzweifelhaft ein Methylindol ist, die Imidogruppe enthalten. Da nun in dem ersten Theile dieser Abhandlung gezeigt worden ist, dass den Indoxylderivaten dieselbe Constitution zukommt, so wäre damit endlich auf experimentellem Wege der Satz, den ich vor langen Jahren als Programm für die Untersuchungen über den Indigo aufgestellt und an dessen Richtigkeit ich nie gezweifelt habe, bewiesen, dass das Indol die Muttersubstanz der Indigogruppe ist. Wenn ich im Laufe meiner Arbeiten für die Indoxylderivate eine andere Formel aufgestellt habe, so geschah dieses unter der gleichzeitigen Voraussetzung, dass die Formel des Indols in demselben Sinne zu ändern wäre, wofür verschiedene Thatsachen zu sprechen schienen. Ich habe der Kürze halber in den vorläufigen Veröffentlichungen meinen Gedanken hierüber nicht immer deutlichen Ausdruck gegeben, und dies mag wohl der Grund gewesen sein, welcher Herrn Ljubawin¹⁾ zu dem Versuche veranlasst hat, den scheinbar zerrissenen Gedankengang wieder herzustellen. Wie gefährlich es aber ist auf diesem Gebiete mit der Feder allein Eroberungen machen zu wollen, beweist unter anderm die Indigoformel Ljubawin's, welche nach meiner letzten Veröffentlichung²⁾ einer jeden Berechtigung entbehrt.

Schliesslich spreche ich die Hoffnung aus, dass es mir in nicht zu langer Zeit gelingen werde auf dem bisher eingeschlagenen Wege experimenteller Forschung und mit der werthvollen Hülfe des Herrn Dr. Spiegel, welcher mich bei der Ausführung dieser Untersuchung auf das erfolgreichste unterstützt hat, die letzten Zweifel über die Natur der Indigogruppe zu heben.

¹⁾ Diese Berichte XV, 247.

²⁾ Diese Berichte XV, 50.