

A. v. Baeyer: Zur Geschichte der Indigo-Synthese.

(Vortrag, gehalten in der Festsitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft
am 20. October 1900.)

Vom Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft bin ich aufgefordert worden, in der heutigen Festsitzung die Geschichte der Indigo-Synthese zu schildern.

Indem ich zu dieser Aufgabe übergehe, muss ich bemerken, dass ich schon vor 20 Jahren eine Geschichte meiner Indigoarbeiten veröffentlicht habe. Da diese aber nur drei Druckseiten umfasst und nach vielen Richtungen hin der Ergänzung bedarf, habe ich kein Bedenken getragen, dem mir gewordenen ehrenvollen Auftrag nachzukommen. Um indessen den Zeilen, die ich damals, mitten in der Arbeit stehend, geschrieben, und denen daher ein gewisser historischer Werth zukommt, ihr Recht angedeihen zu lassen, werde ich sie wörtlich wiederholen und an geeigneter Stelle in den Vortrag einflechten. Ich schrieb damals¹⁾ Folgendes:

»Nachdem durch die Entdeckung einer leicht auszuführenden Synthese des Indigoblaus (aus Isatinchlorid) in der Geschichte dieses Farbstoffes ein bedeutungsvoller Abschnitt eingetreten ist, sei es mir erlaubt, einen kurzen Rückblick auf den Gang meiner Untersuchungen, welche zu diesem Ziele geführt haben, zu werfen. Da das Resultat dieser Arbeiten in vielen, zerstreuten und oft scheinbar nicht zusammenhängenden Notizen niedergelegt ist, so darf ich hoffen, meinen Fachgenossen einen Dienst zu erweisen, wenn ich einerseits zeige, dass die Entdeckung des künstlichen Indigos die Frucht einer langen Reihe systematischer und innig mit einander verbundener Experimentaluntersuchungen ist, und andererseits das Gebiet etwas genauer bezeichne, auf welchem ich augenblicklich auf Grund der von mir und meinen Schülern aufgefundenen That-sachen beschäftigt bin.«

Die merkwürdigen Eigenschaften des Indigos haben die Chemiker schon frühzeitig veranlasst, sich mit ihm zu beschäftigen, und es sind eine ganze Reihe wichtiger Benzol-Verbindungen zum ersten Mal aus

¹⁾ Diese Berichte 13, 2254.

dem Indigo dargestellt worden. Das Anilin, welches der Apotheker Unverdorben im Jahre 1826 durch trockne Destillation des Indigos erhalten, verknüpft die Geschichte dieses Farbstoffes mit einer der schönsten und fruchtbarsten Arbeiten des Mannes, dessen Andenken wir heute feiern. Die im Jahre 1841 von Fritzsche entdeckte Anthranilsäure ist lange unbeachtet geblieben, bis sie ein halbes Jahrhundert später in Folge der Heumann'schen Indigosynthese die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in den Stand gesetzt hat, in erfolgreiche Concurrenz mit dem Naturproduct zu treten. Das zuerst aus dem Indigo dargestellte Indol hat durch seine Bildung im thierischen Organismus für die physiologische Chemie eine grosse Bedeutung gewonnen. Das von Erdmann und Laurent gleichzeitig aufgefundene Isatin gab Hofmann durch Schmelzen mit Kali Anilin und setzte ihn so in den Stand, die einfach und zweifach gechlorten und gebromten Aniline darzustellen. Es bildete schliesslich den Ausgangspunkt für meine Indigoarbeiten. In der angeführten Abhandlung heisst es nun weiter:

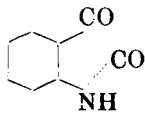
»Die erste Aufgabe, die ich mir gestellt hatte, war die Eliminirung des Sauerstoffs im Isatin, und es ist bekannt, wie dieselbe in den Jahren 1865 und 1866 durch Ueberführung des Isatins in Dioxindol, Oxindol und Indol gelöst wurde. Der beinahe übergrosse Aufwand von Zeit und Arbeit, den die Auffindung der zu dem letzteren Zweck nothwendigen Zinkstaubmethode gekostet hatte, wurde übrigens schon 1868 durch die in meinem Laboratorium von meinem damaligen Assistenten Dr. Graebe und dem Practicanten Dr. Liebermann auf Grund derselben gemachten Entdeckung des künstlichen Alizarins belohnt.«

Meine Arbeiten über das Isatin sind ursprünglich von den Harnsäureuntersuchungen ausgegangen. Die Veranlassung zu den Letzteren hat Adolf Schlieper¹⁾ gegeben, welcher mich im Jahre 1860 aufforderte, seine 15 Jahre früher im Liebig'schen Laboratorium ausgeführten Arbeiten weiter fortzusetzen. Unter den Präparaten, welche er mir einhändigte, befand sich eine kleine Menge Hydurilsäure, die er zufällig erhalten hatte, als das syrupöse, Dialursäure enthaltende, Einwirkungsproduct von Salpetersäure auf Harnsäure längere Zeit auf dem heissen Sandbade gestanden hatte. Ich versuchte diese Bedingungen nachzuahmen, erhitzte Dialursäure mit Glycerin und erhielt in der That Hydurilsäure, eine alloxantinartige Verbindung von Dialursäure mit Barbitursäure, welche mich zur Entdeckung der Letzteren — des Malonylharnstoffes — führte. Als ich mich nun eines Tages mit den Eigenschaften des Isatins beschäftigte, fiel mir die grosse Aehnlichkeit desselben mit dem Alloxan auf. Die Reduction des-

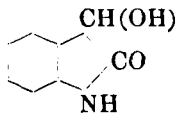
¹⁾ Ann. d. Chem. 55, 251; 56, 1.

selben, die um das Jahr 1840 von Laurent und Erdmann studirt wurde, war zwar gleich im ersten Stadium bei einem alloxantinartigen Derivat, dem Isathyd, stecken geblieben, da die anderen, von jenen Autoren entdeckten Verbindungen, wie Indin, Hydrindin u. s. w., nur complicirte Condensationsproducte sind; indessen stand zu hoffen, dass die leitenden Gedanken, welche mich durch das uferlose Meer complicirter Harnsäurederivate zu dem Malonylharnstoff geführt, auch bei dem Isatin gute Dienste leisten würden. Diese Erwartung wurde auch erfüllt, als ich 1865 mit meinem Schüler, dem früheren Apotheker C. A. Knop, die Untersuchung des Isatins in Angriff nahm¹⁾. Durch successive Behandlung des Isatins mit Natriumamalgam und mit Zinn und Salzsäure erhielten wir das der Dialursäure entsprechende Dioxindol und schliesslich das der Barbitursäure entsprechende Endglied der Reihe, das Oxindol.

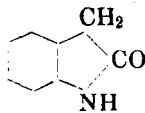
Isatinreihe.



Isatin.

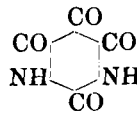


Dioxindol.

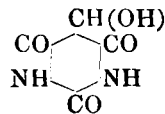


Oxindol.

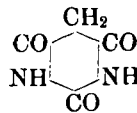
Alloxanreihe.



Alloxan.



Dialursäure.



Barbitursäure.

Die in dieser Tabelle gegebenen Formeln der Alloxanderivate sind meiner Harnsäurearbeit entnommen und noch heute gültig; an der Erkenntniss, dass die Isatinderivate ganz analog zusammengesetzt sind, hinderte mich aber ein Gedanke, der mir während der Arbeit aufgestossen war. Das phenolartige Verhalten des Oxindols hatte mich nämlich darauf geführt, das Letztere als das Phenol eines naphthalinähnlichen Körpers zu betrachten, dem ich in hypothetischer Weise die Formel



zuschrieb und den Namen »Indol« beilegte.

¹⁾ Ann. d. Chem. 140, 1.

Gleich nach Beendigung der Arbeit mit Knop machte ich mich nun daran, dieses hypothetische Indol aufzusuchen, dessen Eigenschaften höchst wunderbar sein mussten, eben so wunderbar wie die des Indigos, der durch sein absonderliches Verhalten und seinen eigenthümlichen Geruch meine Phantasie schon im Knabenalter beschäftigt hatte. Nie werde ich vergessen, mit welchem Entzücken ich ein Stück Indigo in der Hand hielt, das ich mir für ein zum dreizehnten Geburtstag geschenktes Zweithalerstück kaufte, und mit welcher Andacht ich die Düfte des Orthonitrophenols einsog, als ich daraus nach einer, Wöhler's Grundriss der organischen Chemie entnommenen Vorschrift das erste Isatin bereitete.

Um diese Muttersubstanz des Indigos aufzufinden, ging ich vom Oxindol aus, welches nur noch ein Sauerstoffatom enthält und sich phenolartig verhält. Es war damit das Problem der Indoldarstellung auf die Reduction des Phenols zu Benzol zurückgeführt, was praktisch aber keinen Nutzen brachte, da man diese theoretisch so einfache Aufgabe auch nur auf Umwegen lösen konnte, welche bei dem leicht verharzenden Oxindol nicht gangbar waren. Nach halbjähriger vergeblicher Bemühung klagte ich meinem Collegen Stahl Schmidt, der damals an der Gewerbe-Academie technische Chemie vortrug, mein Leid und erfuhr von ihm, dass man den früher nur als Anstrichfarbe verwendeten Zinkstaub seit einiger Zeit in der Technik als Reductionsmittel benutze¹⁾. Sofort wurde der Versuch angestellt, aber das Oxindol widerstand allen Bemühungen, bis ich es in meiner Verzweiflung mit dem Zinkstaub in einem Verbrennungsrohr beinahe bis zum Glühen erhitze. Da hatte ich endlich²⁾ die Muttersubstanz des Indigos in Händen und empfand eine Freude, wie sie wohl auch Emil Fischer gehabt haben mag, als er nach 15-jähriger Arbeit das Purin, die Muttersubstanz der Harnsäure, auffand.

In der Uebersicht von 1880 heisst es nun weiter:

»Meine Anstrengungen waren von nun an darauf gerichtet, eine leichtere Darstellungsmethode für das Indol aufzufinden, da dieser Körper damals von mir als die Muttersubstanz der Indigogruppe angesehen wurde. Im Jahre 1868³⁾ wurde eine directe Darstellung desselben aus dem Indigoblau mittels Zinkstaub aufgefunden, 1869⁴⁾ eine synthetische Bildung aus der Nitrozimmtsäure und deren Reductionsproducten⁵⁾. In der letzteren Abhandlung befindet

¹⁾ Zum Beispiel: A. Kremer, Reduction des Nitrobenzols mit Zinkstaub. Dingl. polytechn. Journ. 169, 377 (1863).

²⁾ Berl. Acad.-Ber. 1866, 527. Ann. d. Chem. 140, 225.

³⁾ Diese Berichte 1, 17.

⁴⁾ Diese Berichte 2, 679.

⁵⁾ 1872 bestätigten Beilstein und Kuhlberg diese Beobachtung unter Anwendung von reiner Orthonitrozimmtsäure. Ann. d. Chem. 168, 141.

sich folgende Stelle, welche ich wörtlich wiederholen will, weil sie das Programm meiner Indigoarbeiten bis auf den heutigen Tag enthält:

»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 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 Kali¹⁾ Indol.«

Die Darstellung von Indol direct aus Indigoblau war insofern von Wichtigkeit, als sie zeigte, dass das Indol seine Entstehung nicht dem Uebergang vom Indigo in Isatin verdankt, sondern schon in irgend einer noch unbekanntem Form dem Farbstoff zu Grunde liegt. Es war diese Abhandlung die erste, welche in unserer Gesellschaft zum Vortrag kam. Darauf folgten in den beiden nächsten Jahren noch die mit Emmerling gemeinschaftlich veröffentlichten Mittheilungen über die Synthese des Indols aus Orthonitrozimmtsäure und die Ueberführung des Isatins in Indigo, worauf ich die Indigoarbeiten 8 Jahre ruhen liess. Der Grund für diese lange Unterbrechung war. eine im Jahre 1869 erfolgte Publication Kekulé's, in der er Versuche zur synthetischen Darstellung des Isatins ankündigte. Als diese nach 8 Jahren zu keinem Ergebniss geführt hatten, nahm ich sie selber auf und veröffentlichte darauf von 1878 bis 1884 theils allein, theils mit meinen Schülern, eine grosse Reihe von Abhandlungen über dieses Gebiet.

Bei der Kürze der mir zu Gebot stehenden Zeit werde ich heute die Geschichte der Indigoarbeiten, namentlich in Bezug auf die Darstellung des Farbstoffes, nur bis zum Jahre 1880, das heisst bis zur Entdeckung der Indigodarstellung aus Zimmtsäure, führen.

Das immerhin noch recht umfangreiche Material habe ich der Uebersichtlichkeit halber nicht chronologisch, sondern nach den wichtigsten in Frage kommenden Substanzen: — Indol — Isatin — Indigo — geordnet.

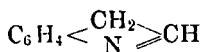
Es empfiehlt sich diese Behandlung des Stoffes um so mehr, als sich die Gedanken, welche bei der Bearbeitung der Indigochemie auftauchten, bald auch auf anderen Gebieten fruchtbar erwiesen und nicht unwesentlich zu den Fortschritten der allgemeinen organischen Chemie beigetragen haben.

¹⁾ Unter Zusatz von Eisenfeile oder Zinkstaub.

So hat das Studium des Indols die Lehre von der Ringschliessung, das des Isatins die Lehre von der desmotropen Isomerie mitbegründen helfen; so sind aus den Arbeiten über Indigo eine ganze Reihe neuer Methoden hervorgegangen, welche später eine nützliche Anwendung gefunden haben.

Zur Geschichte des Indols.

Noch ehe das Indol entdeckt war, hatte ich demselben die Formel



in hypothetischer Weise gegeben¹⁾.

Als ich die Substanz in Händen hatte²⁾ fiel mir die Aehnlichkeit ihres Verhaltens mit dem des Pyrrols auf, das dieselbe Zusammensetzung wie der Nebenring im Indol besitzt, und ich versuchte daher mit meinem damaligen Schüler Lubawin die Constitution des Pyrrols zu ermitteln³⁾.

Wir entdeckten das Pyrrolkalium, und ich leitete daraus die noch heute gültigen Formeln für das Pyrrol, Indol und Furfuran ab⁴⁾. Meine im Jahre 1869 mit Emmerling ausgeführte Synthese des Indols wurde indessen von den Zeitgenossen anders gedeutet. Kekulé⁵⁾ hielt es für Amidophenylacetylen, Emmerling und Engler⁶⁾ für ein Hydrazoderivat mit der verdoppelten Formel, eine Meinung, der sich auch Nencki anschloss, bis er erst im Jahre 1875 durch die Bestimmung der Dampfdichte den experimentellen Beweis lieferte, dass die von mir aufgestellte Formel die richtige ist⁷⁾.

Bis zum Jahre 1879 konnte man das Indol nur durch Anwendung hoher Temperaturen — Zinkstaubmethode, Bildung von Indol beim Durchleiten von Aethylanilindämpfen durch glühende Röhren⁸⁾ — oder, nach den umfangreichen Untersuchungen von Nencki u. A., aus Eiweissstoffen darstellen. Da fand ich⁹⁾ eine Methode, welche gestattet, dasselbe auf nassem Wege zu erhalten, und die äusserst fruchtbar geworden ist.

Nachdem das Isatin durch Behandlung mit Fünffachchlorphosphor in Isatinchlorid und dieses durch Reduction in Indigblau übergeführt war, lag es nahe, denselben Versuch mit dem Oxiindol anzustellen. Die erstere Reaction gelang leicht, wenn auch wegen der chlorirenden Eigenschaften des Chlorphosphors anstatt des erwarteten Monochlor-

¹⁾ Ann. d. Chem. 140, 6 (1866).

²⁾ Ann. d. Chem. 140, 295, Spl. 7, 56.

³⁾ Diese Berichte 2, 99.

⁴⁾ Diese Berichte 3, 517.

⁵⁾ Diese Berichte 2, 748.

⁶⁾ Diese Berichte 3, 891.

⁷⁾ Diese Berichte 8, 1517.

⁸⁾ Baeyer und Caro, diese Berichte 10, 692, 1262.

⁹⁾ Diese Berichte 12, 456.

ein Dichlor-Indol entstand. Der Ersatz des Chlors durch Wasserstoff machte indessen die grössten Schwierigkeiten, er gelang wegen Verharzung weder mit Zinkstaub noch mit Jodwasserstoff, während Natriumamalgam, sowie Natrium in ätherischer oder alkoholischer Flüssigkeit das Chlor nicht angriffen. Ich erhitzte nun die alkoholische oder besser noch die amyalkoholische Lösung zum Sieden, trug Natriumstücke ein und erzielte so die gewünschte Wirkung. Im Jahre darauf hat Wischnegradski, wie aus einem kurzen Referat über die 6. Versammlung russischer Naturforscher in Petersburg, von Georg Wagner¹⁾ hervorgeht, diese Methode benutzt, um Aethylpyridin zu hydriren.

Ladenburg²⁾ hat später diese Anwendung meiner Methode weiter ausgearbeitet und den Anspruch erhoben, als Autor derselben zu gelten, meiner Ansicht nach nicht mit Recht.

Die eben beschriebene Darstellung des Indols führte dann zu der Synthese des Chinolins aus der Zimmtsäure, und enthüllte somit völlig den Zusammenhang zwischen Indol und Chinolin. Zu gleicher Zeit wurden die Gesetze erkannt, welche den dabei stattfindenden Ringschliessungen zu Grunde liegen. Ich äusserte mich 1880 folgendermaassen über diesen Gegenstand:

»Die Versuche mit dem Oxindol, welches zwei Atome Sauerstoff in der Seitenkette enthält, führten in naturgemässer Weise zu einer gleichen Behandlung der entsprechenden Körper mit drei Atomen Kohlenstoff, des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils. Letzteres lieferte mit Leichtigkeit ein dem zweifach gechlorten Indol entsprechendes zweifach gechlortes Chinolin, welches in das gewöhnliche Chinolin übergeführt wurde³⁾. Bei einer grösseren Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Seitenkette gelang der Schluss des Ringes indessen nicht mehr, und es konnte daher der 1869 aufgestellte und oben citirte Satz in folgender Weise erweitert und vervollständigt werden⁴⁾:

»Durch die Synthese der Körper aus der Indogruppe und durch die vorstehende Untersuchung ist der Nachweis geliefert, dass die Amidogruppe in der *o*-Stellung sich leicht mit dem zweiten und dem dritten Atom der Seitenkette verbindet, wie es scheint aber nicht mit entferneren. Zu dem Schlusse dieser Ringe ist das Vorhandensein einer Carboxylgruppe nicht nothwendig; so bildet sich z. B. ein chinolinähnlicher Körper, wenn das dritte Kohlenstoffatom wie beim Phenyläthylmethylketon in der Ketonform vorhanden ist, und man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass in allen Fällen, wo das zweite oder dritte Kohlenstoff-

¹⁾ Diese Berichte 13, 2400. ²⁾ Diese Berichte 27, 78.

³⁾ Diese Berichte 12, 459, 1320. ⁴⁾ Diese Berichte 13, 115.

atom in Form eines Alkohols, eines Aldehydes oder einer Keton-
gruppe vorkommt, innere Anhydride gebildet werden, welche ent-
weder der Indol- oder der Chinolin-Gruppe angehören.«

Bei dieser Gelegenheit habe ich, wie ich glaube, zum ersten Mal
ausgesprochen, dass ein Ringschluss nur dann stattfindet, wenn sich
ein fünf- oder sechs-gliedriger Ring bilden kann. Erlenmeyer¹⁾
hat erst einen Monat später eine entsprechende Ansicht über die
Lactonbildung geäußert, indem er eine solche nur bei γ -Oxysäuren
annahm. Die weitere Ausbildung dieses Gedankens führte mich
dann 5 Jahre später²⁾ zur Aufstellung der Spannungstheorie, die also
auch eine Frucht der Indigoarbeiten ist.

In der Uebersicht von 1880 heisst es nun weiter:

»Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung
wurde dann in einer, ebenso wie die vorige, mit Hrn. Jackson
gemeinschaftlich veröffentlichten Abhandlung³⁾ gegeben, indem ge-
zeigt wurde, dass das Methylketon der *o*-Amidophenyllessigsäure
durch spontane Wasserabspaltung in das Methylketol übergeht,
eine Base von der Zusammensetzung eines methylirten Indols.
Wenn nun das Keton diese Reaction zeigt, so musste angenommen
werden, dass der Aldehyd Indol oder einen damit isomeren Körper
liefern würde, und es wurden daher Versuche zur Darstellung des
o-Nitrophenylaldehydes eingeleitet. Zunächst gelangte ich zu der
Erkenntniss, dass das Oxystyrol Glaser's identisch ist mit dem
Aldehyd der Phenyllessigsäure⁴⁾, und dass man erwarten konnte, in
derselben Weise von der *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure zu dem
o-Nitrophenyllessigsäurealdehyd zu gelangen, wie dies bei den nicht
nitrirten Verbindungen möglich ist. Sodann gewann ich aber auch
die Ueberzeugung, dass zur synthetischen Darstellung von Indigo,
Isatin und Indol die Zimmtsäure trotz des Verlustes, den man durch
Abspaltung von Kohlensäure erleidet, ein besserer Ausgangspunkt
ist, als die Phenyllessigsäure, sodass die folgenden Versuche (Indigo-
bildung aus Zimmtsäure) eigentlich nichts anderes sind, als die Aus-
führung des 1869 aufgestellten und so lange merkwürdiger Weise
unbeachtet gebliebenen Programmes«.

Meine Bemühungen, auf dem angegebenen Wege zum *o*-Nitro-
phenylacetaldehyd zu gelangen, blieben zwar vergeblich, und es ist
bis auf den heutigen Tag noch nicht gelungen, diesen Körper dar-
zustellen, dagegen waren dieselben die unmittelbare Veranlassung zur
Auffindung der Darstellung des künstlichen Indigos aus der *o*-Nitro-
zimmtsäure.

¹⁾ Diese Berichte 13, 305.

²⁾ Diese Berichte 18, 2277.

³⁾ Diese Berichte 13, 187.

⁴⁾ Diese Berichte 13, 306.

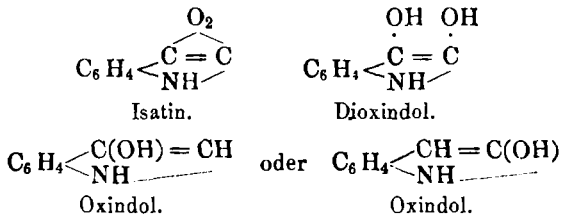
Zur Geschichte des Isatins.

Bis zum Jahre 1869 war ich der einzige Chemiker, der sich nach Laurent und Erdmann mit der Gruppe des Isatins beschäftigt hat. Am Schlusse dieses Jahres betrat Kekulé dieses Gebiet mit einer kurzen Notiz, in der er auf Grund einer neuen Formel des Isatins Versuche zur Synthese desselben ankündigte.

Obgleich sich seine Auffassung des Indols und der Isatingruppe später als unrichtig erwies, hatte er doch in Bezug auf das Isatin und die Isatinsäure das Richtige getroffen und den Weg bezeichnet, auf dem mir später die Synthese dieser Körper gelang.

Um die Grösse der Schwierigkeit zu ermessen, welche damals mit der Aufstellung von Formeln für diese Körperklasse verbunden war, muss man bedenken, dass gerade die zum Verständniss derselben nothwendigen Theorien von der Ringschliessung und der Umlagerung erst durch das weitere Studium des Isatins sich entwickelt haben. Das Carbostyryl und das Hydrocarbostyryl galten als isolirt dastehende Verbindungen, und selbst ein so ausgezeichnete Theoretiker wie Kekulé konnte der Vermuthung Raum geben, dass das durch Reduction des Isatins entstehende Dioxindol ein Aldehyd sei.

Durch die Reduction des Isatins zu Indol war ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass diese Körperklasse aus Oxydationsproducten des Indols besteht. Das Isatin bezeichnete ich wegen seiner chinoïden Eigenschaften als ein *o*-Chinon, obgleich damals noch kein solches bekannt war, und formulirte das Dioxindol und das Oxindol als das dazu gehörige Brenzcatechin und Phenol:

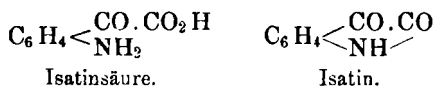


Soweit hatte ich, wie man sieht, vollständig das Richtige getroffen, dagegen war meine Annahme, dass bei dem Uebergange des Isatins in Isatinsäure der Indolring nicht gesprengt wird, unzutreffend.

Kekulé¹⁾ unterwarf unmittelbar darauf meine Ansichten einer Kritik und stellte die Vermuthung auf, das Indol sei ein *o*-Aminophenylacetylen, das Dioxindol ein Aldehyd, die Isatinsäure ein Aminoderivat der noch unbekanntes Benzoylameisensäure und das Isatin das innere Anhydrid dieser Säure.

¹⁾ Diese Berichte 2, 748.

Es gab für diese beiden Substanzen folgende Formeln:



Die Kekulé'sche Isatinformel steht zu der meinigen in demselben Verhältniss wie die erst 1873 von Fittig¹⁾ aufgestellte Diketoneformel der Chinone zu der älteren Superoxydformel Graebe's. Sie ist daher als nahezu identisch damit zu betrachten; ganz neu dagegen war seine Auffassung der Isatinsäure und der Beziehung, in welcher sie zum Isatin steht. Es war hierdurch ein Weg zur Synthese des Isatins angedeutet, worüber sich Kekulé mit folgenden Worten äusserte:

»Ich bin im Begriff Phenylelessigsäure zunächst in Brom- und dann in Nitrobrom-Phenylelessigsäure umzuwandeln. Durch Reduction dieser wird voraussichtlich Orthoamidophenylelessigsäure und gleichzeitig ein dem Carbostyryl entsprechender Körper entstehen. Gelingt es dann, diese so zu oxydiren, dass der Wasserstoff der Seitenkette durch Sauerstoff ersetzt wird, so sollten Isatinsäure und Isatin gebildet werden.«

Kekulé wollte durch die Einführung des Broms die Nitrogruppe in die Orthostellung dirigiren, aber sein Schüler Bedson²⁾ kam mit der Ausführung dieses Programmes nicht zu Stande. Ebenso gelang es Wachendorf³⁾ nicht, die gesuchte Orthonitrophenylelessigsäure zu erhalten. Letzterer sagt über diese, im Bonner Laboratorium angestellten Versuche:

»Aus diesem Grunde war meine Aufmerksamkeit in erster Linie auf die synthetische Darstellung der Orthonitrophenylelessigsäure gerichtet. Nach Radziszewski⁴⁾ entsteht diese Säure als Nebenproduct beim Nitriren der Phenylelessigsäure, aber in so geringer Menge, dass sich seine Methode praktisch kaum verwerthen lassen dürfte. Andererseits hat Kekulé Versuche zur Synthese der Orthonitrophenylelessigsäure gemacht, deren Gedankengang früher schon veröffentlicht ist. Auch diese Versuche haben die erheblichen Schwierigkeiten, die Nitrogruppe in die Orthostellung einzuführen, noch nicht überwunden.«

Nachdem so 8 Jahre nach der ersten Publication Kekulé's verstrichen waren, ohne dass es ihm und seinen Schülern gelungen war, ein Resultat zu erzielen, hielt ich mich für berechtigt, selbst die Richtigkeit seines Gedankenganges zu prüfen. Ich sagte mir, dass, wenn das Isatin wirklich das Anhydrid der Isatinsäure ist, möglicher Weise auch die Reductionsproducte des Isatins in derselben Beziehung

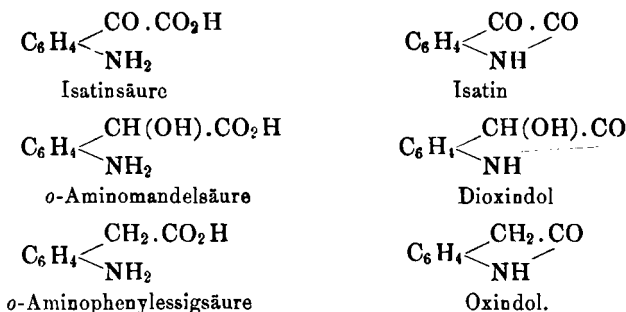
¹⁾ Ann. d. Chem. 166, 381.

²⁾ Diese Berichte 10, 530, 1657.

³⁾ Ann. d. Chem. 185, 259 (1877).

⁴⁾ Diese Berichte 2, 207; 3, 648.

zu den Reductionsproducten der Isatinsäure stehen könnten, wie folgende Formeln zeigen:



Die experimentelle Prüfung dieser Frage wurde in Gemeinschaft mit Suida¹⁾ in Angriff genommen.

Da die Isatinsäure nur in alkalischer Lösung beständig ist und in dieser nicht reducirt werden konnte, wurde der Kunstgriff gebraucht, das Isatin zuerst zu acetyliren, und dann die daraus gewonnene, auch in saurer Lösung beständige Acetylisatinsäure in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam zu reduciren. Da so Acetylhydrindinsäure²⁾ und daraus durch weitere Reduction Oxindol gewonnen wurde, war die Richtigkeit der erweiterten Kekulé'schen Auffassung bewiesen, und es konnte nun zur Ausführung des von Kekulé aufgestellten Programmes für die Synthese des Isatins geschritten werden. Es fehlte nur noch die Orthonitrophenyllessigsäure. Einem von Kekulé nicht beachteten Winke Radziszewski's, der angegeben, dass die Orthonitrosäure bei höherer Temperatur in reichlicherer Menge entsteht, folgend, nitrirte ich bei Wasserbadtemperatur und erhielt die so lange vergeblich gesuchte Substanz in befriedigender Ausbeute. Die Reduction lieferte, wie nach den Vorarbeiten zu erwarten stand, synthetisches Oxindol³⁾, welches durch Oxydation des daraus bereiteten Amido-oxindols leicht in Isatin übergeführt werden konnte. So wurde am 6. Juni 1878 von mir das erste synthetische Isatin dargestellt, und damit die 1870 aufgefundene Ueberführung des Isatins in Indigo zu einer vollständigen Synthese des Farbstoffes erweitert⁴⁾.

Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Kekulé'schen Isatinsäureformel brachten 1879 Claisen und Shadwell durch Synthese der Säure aus dem Cyanid der Orthonitrobenzoesäure⁵⁾. Claisen⁶⁾ hatte diese Versuche schon zwei Jahre früher mit den Worten in Aussicht gestellt:

¹⁾ Diese Berichte 11, 584; 12, 1326. ²⁾ Acetylorthoaminomandelsäure.

³⁾ Diese Berichte 11, 582.

⁴⁾ Diese Berichte 11, 1228.

⁵⁾ Diese Berichte 12, 350.

⁶⁾ Diese Berichte 10, 431.

»Von weiterem Interesse dürfte dann auch der Versuch sein, von der Ortho-nitrobenzoesäure ausgehend, vermittelt des Ortho-nitrobenzoylcyanids zu jener orthoamidirten Phenylglyoxalsäure zu gelangen, als deren inneres Amid Kekulé bekanntlich das Isatin auffasst.«

Meine eigenen Arbeiten wurden in demselben Jahre weiter fortgesetzt und führten¹⁾ zunächst zu einem neuen Reductionsproduct des Isatins, dem Hydroisatin. Die Lösung des Isatins und auch die des Acetylisatins in Eisessig wird durch Zinkstaub entfärbt, Wasser fällt daraus eine weisse Substanz, die an der Luft wieder schnell in Isatin übergeht. Kocht man dagegen eine mit wenig Salzsäure versetzte wässrige Lösung des Isatins mit Zinkstaub, so tritt nach kurzer Zeit dauernde Entfärbung unter Bildung von Dioxindol ein. Das Hydroisatin ist daher als das erste Reductionsproduct des Isatins zu betrachten.

Ueber die Constitution desselben äusserte ich mich damals folgendermaassen:

»Sucht man die Entstehung des Hydroisatins nach der Kekulé'schen Formel zu erklären, so stösst man auf bedeutende Schwierigkeiten. Sehr leicht ist dieselbe aber nach meiner Isatinformel zu deuten, da sie dem Uebergange des Chinons in das Hydrochinon entsprechen würde.«



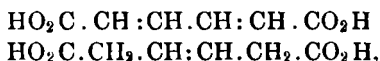
Diese Schwierigkeit fällt allerdings fort, wenn man unter Beibehaltung der Ansicht, dass das Isatin sich wie ein Orthochinon verhält, die schon 1875 von Fittig²⁾ ausgesprochene Theorie adoptirt, dass diese Substanzen Orthodiketone sind, und dass also der Uebergang des Kekulé'schen Isatins in mein Hydroisatin ganz der Reduction des Phenanthrenchinons zu Dioxypheanthren entspricht. Die Diketonformel der Chinone war aber damals, wie man hieraus sieht, noch nicht allgemein angenommen, was seinen Grund darin hat, dass die Reduction der Orthodiketone zu Brenzcatechin-ähnlichen Phenolen viel besser durch die ältere Graebe'sche Auffassung der Chinone erklärt werden konnte. Bei Annahme der Diketonformel war nämlich nicht verständlich, dass beide Sauerstoffatome gleichzeitig unter Bildung einer doppelten Bindung, die vorher nicht existirt hatte, reducirt werden; man musste eine Specialhypothese zu Hilfe nehmen, nach welcher die beiden Ketonsauerstoffe in der Ortho- und in der Para-Stellung sich in der bezeichneten Weise beeinflussen.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1309.

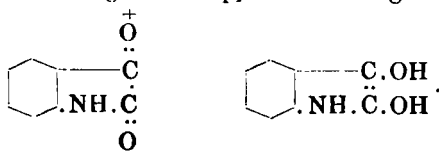
²⁾ Ann. d. Chem. 180, 23.

Das Verdienst, diese Specialhypothese auf ein allgemeines Gesetz zurückgeführt zu haben, gebührt Johannes Thiele. Da seine erst im vorigen Jahre veröffentlichte Theorie der ungesättigten Verbindungen¹⁾ noch so neu ist, sei es mir gestattet, die Grundzüge derselben, sowie ihre Anwendung auf die Erklärung der Natur des Isatins hier vorzuführen.

Ich hatte im Verein mit Rupe die Beobachtung gemacht, dass bei der Reduction der Muconsäure die beiden addirten Wasserstoffatome sich an die äusseren Enden der inneren Kohlenwasserstoffkette anlagern, während in der Mitte eine neue doppelte Bindung gebildet wird:



und hierfür die Erklärung gegeben, dass dieser sonderbare Umstand durch die Anziehung der Carboxyle auf die Wasserstoffatome herbeigeführt wird. Thiele zeigte darauf, dass die Anwesenheit der Carboxyle für das Eintreten solcher Additionen in der 1.4-Stellung nicht maassgebend ist, und die Addition von Wasserstoff oder Brom auch bei Abwesenheit der Carboxyle in der 1.4-Stellung erfolgt. Er stellte die Hypothese auf, dass zwei unmittelbar mit einander verbundene doppelte Bindungen nicht mehr ihren gewöhnlichen Charakter behalten, sondern ein eigenthümliches Gebilde vorstellen, welches eigentlich durch ein neues Symbol bezeichnet werden müsse. Ein Paar doppelter Bindungen sei einem Magneten vergleichbar, der nur an den Enden wirksam ist; schneidet man ihn durch, so entstehen zwei neue, gleichartige Magnete; schliesst man ihn zu einem Ring, so verliert er jede Wirkung nach aussen, die sich aber beim Oeffnen in ursprünglicher Stärke wieder einstellt. Dieses Bild erklärt die Natur des Benzols auf das Vollkommenste und scheint mir den Abschluss des mehr als dreissigjährigen wissenschaftlichen Krieges um die Constitution des Benzols zu bezeichnen, zugleich wird aber auch dadurch die eigenthümliche Reduction der Chinone und damit auch die des Isatins auf ein allgemeines Gesetz zurückgeführt. Die beiden Sauerstoffatome des Isatins bilden die Endpunkte des Magneten, an sie lagert sich der Wasserstoff an, während die dadurch nothwendig gewordene Verschiebung die Entstehung einer doppelten Bindung verursacht.



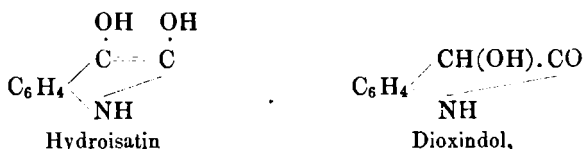
Die alte Superoxydformel der Chinone von Graebe gewinnt zugleich, wie mir scheint, hierdurch eine neue Bedeutung. Die beiden

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 87.

activen Pole, die in der Isatinformel mit + und - bezeichnet sind, üben wahrscheinlich auch auf einander eine anziehende Wirkung aus, welche aber nicht hinreicht, um, wie Graebe es annahm, die Verbindung der beiden Sauerstoffatome unter Bildung einer doppelten Kohlenstoffbindung herbeizuführen.

Die Richtigkeit der obigen Formel, welche von Thiele augenblicklich geprüft wird, vorausgesetzt, ist also das Hydroisatin ein Isomeres des Dioxindols, und zwar das wahre, dem Brenzcatechin entsprechende Dioxindol.

Die zuerst Dioxindol genannte Substanz entsteht daraus durch eine Umlagerung nach der Erlenmeyer'schen Regel:



und dieser Umlagerung, welche nicht vorauszusehen war, ist es zuzuschreiben, dass ich die Natur dieser Körperklasse so lange nicht richtig erkannt habe.

Die weitere, mit Oekonomides¹⁾ im Jahr 1882 fortgesetzte Untersuchung führte zu einem mich selbst überraschenden Resultate, indem es sich zeigte, dass die aus dem Silbersalz dargestellten Aether des Isatins das Alkyl an Sauerstoff gebunden enthalten, während das Acetylisatin wegen seiner Ueberführbarkeit in Acetylisatinsäure das Acyl an Stickstoff gebunden enthalten muss. Eine Bestätigung dieses Resultates wurde dann später noch durch die Darstellung des isomeren, am Stickstoff alkylirten Aethylisatins beigebracht. Das Isatin reagirt daher in zwei verschiedenen Richtungen, eine Erscheinung, die Laar später Tautomerie genannt hat. Ich nannte die eine Form Lactam, die andere Lactim und nahm an, dass bei der Bildung des Alkali-, des Silber-Salzes und des Lactimäthers keine Umlagerung stattfindet, woraus folgt, dass das Isatin selbst die Lactimformel besitzt, während bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid eine Umlagerung vor sich gehen muss. Michael²⁾ hat später darauf aufmerksam gemacht, dass es mit vielen anderen Erscheinungen besser übereinstimmt, wenn man gerade umgekehrt annimmt, dass die Umlagerung bei der Salzbildung stattfindet, sodass dem Isatin selbst die Lactamformel zukommen müsse, und Goldschmidt und Meister³⁾ sowie Hartley und Dobbie⁴⁾ in allerneuester Zeit haben sich aus anderen Gründen dieser Meinung angeschlossen. Ich selbst halte es

¹⁾ Diese Berichte 15, 2093.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 512 (1888).

³⁾ Diese Berichte 23, 253.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 1899, 640.

nach den Erfahrungen, welche man seit meiner Arbeit auf diesem Gebiete gemacht hat, auch für wahrscheinlicher, dass das Isatin in fester Form ein Lactam ist, während es mir mit Marchlewski¹⁾ nicht ausgeschlossen erscheint, dass die Lösung daneben auch die Lactimform enthält.

Im Jahr 1883 verallgemeinerte ich diese Theorie durch Hinzuziehung des Indoxyls und drückte sie folgendermaassen aus:

»Die Isomeren sind nur in Verbindungen bekannt, im freien Zustande gehen sie von selbst in die ursprüngliche Form zurück. Ihre Unbeständigkeit ist auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zurückzuführen, da eine Ersetzung derselben durch andere Gruppen Stabilität hervorruft.«

Der erste Vorläufer dieser Theorie der Pseudofornen ist wohl die Erlenmeyer'sche Regel gewesen, die Theorie selber gilt noch heut zu Tage, sie ist nur dahin erweitert worden, dass man gelernt hat, in einigen Fällen beide Formen zu isoliren, welche in flüssigem Zustand oder in Lösungen in einem der Dissociation ähnlichen Zustande neben einander vorkommen können.

Was dagegen meine auf Grund dieser Theorie aufgestellte Nomenclatur betrifft, so bedarf diese einer Aenderung. Ich nannte die Lactamform Pseudoisatin, ein Name, der unzulässig ist, wenn man das Isatin selbst als ein Lactam auffasst. Um nun die durch eine Umkehrung der Bezeichnung nothwendiger Weise eintretende Verwirrung zu beseitigen, schlage ich vor, das Wort »Pseudo« ganz fallen zu lassen. Da das in Betracht kommende Carboxyl nicht in der Ketonform vorkommt, und man daher nicht wie bei den Ketonen von »Keton«- und »Enol«-Form reden kann, wäre es wohl am einfachsten, die ursprünglich von mir gebrauchten Bezeichnungen »Lactam« und »Lactim« wieder aufzunehmen und die beiden Formen als Lactamisatin und Lactimisatin zu bezeichnen. Beim Indoxyl würde dagegen die Bezeichnung Enol- und Keto-Indoxyl am Platze sein.

Zur Geschichte der künstlichen Darstellung des Indigos.

Der künstliche Indigo hat im Jahre 1870 das Licht der Welt erblickt, als ich im Verein mit meinem damaligen Schüler Emmerling das Isatin durch phosphorhaltigen Dreifachchlorphosphor in den Farbstoff überführte²⁾. Da man zu dieser Zeit das Isatin nur aus dem Indigo darstellen konnte, wurde diese Synthese erst zu einer vollständigen, als ich am 6. Juni 1878 das Isatin aus der Phenyllessigsäure künstlich darstellte³⁾.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 407.

²⁾ Diese Berichte 3, 514.

³⁾ Diese Berichte 11, 1228.

Kurze Zeit nach der ersten Veröffentlichung haben Emmerling und Engler¹⁾ die Bildung von Spuren von Indigo aus einem nicht von dem Farbstoff abstammenden Material beobachtet, als sie nach einer von mir zur Ueberführung der Nitrozimmtsäure in Indol benutzten Methode das bei der Nitrirung des Acetophenons abfallende syrupöse Product mit Zinkstaub und Natronkalk erhitzten.

Sie erhielten indessen auch bei der 300-maligen Wiederholung des Versuches nur soviel, um einen Kùpeversuch im kleinsten Maassstabe anzustellen.

Ogleich Emmerling und Engler von der Ansicht ausgingen, der Indigo sei ein Azofarbstoff, war ihr Gedankengang in experimenteller Beziehung doch ein durchaus richtiger. Ich hatte den Indigo für ein sauerstoffhaltiges Derivat des Indols erklärt; wenn nun Orthonitrozimmtsäure bei der Behandlung mit Zinkstaub oder Eisenfeile Indol liefert, so stand zu erwarten, dass man bei Anwendung einer Orthonitrossubstanz, welche den für die Indigobildung nothwendigen Sauerstoff an der richtigen Stelle enthält, Indigo erhalten würde. Als sie nun wirklich, wenn auch mit grosser Mühe, eine Spur von Indigo bekamen, schien ein Weg zur Synthese desselben aus Acetophenon eröffnet zu sein.

Um so grösser war ihre Enttäuschung, als sie später den Versuch nicht wiederholen konnten. In einer 6 Jahre darauf erfolgten Publication²⁾ sagen sie:

„Wir gestehen hier offen, dass es dem Einen von uns, der die betreffenden Nitrirungsversuche fast unzählige Male mit den verschiedensten Sorten von rauchender Salpetersäure und unter den verschiedensten Bedingungen wiederholte, nicht mehr gelungen ist, ein syrupartiges Nitroproduct herzustellen, welches ebenso wie das früher bereitete noch nach Wochen seine syrupartige Consistenz beibehielt, und doch ist gerade dieses Nitroproduct die Substanz, von welcher ausgegangen werden muss.“

..... Der von Hrn. Wichelhaus³⁾ geführten Widerlegung unserer Synthese des Indigoblaus gegenüber sind wir insofern machtlos, als es uns trotz vielfach wiederholter Versuche leider nicht gelungen ist, die Bedingungen genau festzustellen, durch deren Vorhandensein wir das Indigoblau erhalten haben, und jene Methode daher auch nicht das zur endgültigen Beweisführung, d. h. zur Analyse erforderliche Material herzustellen gestattet.«

Nach diesen Aeusserungen von Emmerling und Engler kann man, wie ich glaube, die von ihnen beobachtete Bildung von Indigo nicht als eine Synthese desselben bezeichnen, da man unter

¹⁾ Diese Berichte 3, 885.

²⁾ Diese Berichte 9, 1422.

³⁾ Diese Berichte 9, 1106.

»Synthese« einen Weg zu verstehen pflegt, der von einem bestimmten Ausgangsmaterial bei Einhaltung bestimmter Bedingungen jeder Zeit zum erstrebten Ziele führt. Einen solchen Weg haben sie damals nicht gefunden, und erst 25 Jahre später gelang es Engler¹⁾, aus reinem Orthonitroacetophenon nach der Zinkstaubmethode mit Sicherheit geringe Mengen von Indigo darzustellen. Wenn daher Emmerling und Engler im Jahre 1870 auch nicht eine Synthese des Indigos in dem oben angegebenen Sinne des Wortes ausgeführt haben, so bleibt ihnen doch das Verdienst, zuerst die Bildung von Spuren des Farbstoffes aus einem nicht vom Indigo abgeleiteten Material beobachtet zu haben.

Mehr Anrecht auf die Entdeckung einer Synthese des Indigos scheint mir Nencki²⁾ zu haben, der im Jahre 1875 fand, dass Ozon mit in Wasser suspendirtem Indol geringe Spuren von Indigo liefert, eine Beobachtung, die von Engler und Janecke³⁾ im folgenden Jahr bestätigt wurde. Da der Indigo aber in diesem Falle nur als geringfügiges Nebenproduct bei einem verwickelten und nicht definirbaren Oxydationsprocess gebildet wird, so dürfte auch hier wohl die Bezeichnung »Indigobildung« besser am Platze sein als »Indigosynthese«.

Die Betrachtungen, welche mich vor 30 Jahren⁴⁾ zur künstlichen Darstellung von Indigo aus Isatin geführt haben, waren folgende:

»Eins der wichtigsten Probleme in der Chemie des Indigos ist unstreitig die Herstellung desselben aus dem Isatin. So lange man das Isatin nur bis zum Isathyd reduciren konnte, lag die Vermuthung nahe, dass man durch eine weitergehende Reduction diese Aufgabe würde lösen können. Als aber durch die Arbeiten von Knop und dem Einen von uns eine ganze Reihe weiterer Reductionsproducte bekannt geworden, und es gelungen war, sogar den ganzen Sauerstoffgehalt zu entfernen, ohne dass auf diesem langen Wege eine Reaction beobachtet worden, die zum Indigblau geführt hätte, da wurde die Hoffnung auf die künstliche Darstellung des Farbstoffes in immer weitere Fernen gerückt. Betrachtet man nun die Natur der Reagentien, welche man bisher zur Reduction des Isatins angewendet hat, so ergibt sich, dass alle wasserstoffzuführende sind, und dass man keinen Körper dazu benutzt hat, der im Stande ist, Sauerstoff zu entziehen, ohne die Möglichkeit einer Wasserstoffaufnahme darzubieten. Ein solches Mittel konnte daher noch Aussicht auf Erfolg bieten, und in der That hat das Experiment gezeigt, dass zur Reduction des Isatins zu Indigblau es nöthig ist, den Wasserstoff ganz auszuschliessen, da

¹⁾ Diese Berichte 28, 309.

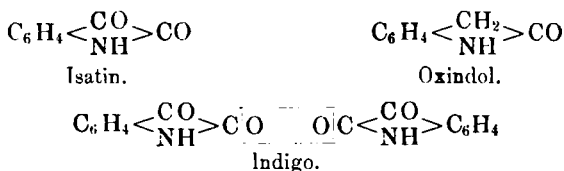
²⁾ Diese Berichte 8, 727.

³⁾ Diese Berichte 9, 1414.

⁴⁾ Diese Berichte 3, 514.

man bei Gegenwart dieses Elementes in eine andere Reihe hinein- geräth, welche nicht mehr zum Indigo führt. Ein Reagens, welches diese Bedingungen erfüllt, ist phosphorhaltiger Dreifachchlorphosphor.«

Diese Anschauungen wurden durch die später gemachten Erfah- rungen vollständig bestätigt. Bei der Reduction des Isatins zu Oxindol wird gerade das Sauerstoffatom, welches zur Bildung von Indigo er- halten bleiben muss, durch Wasserstoff ersetzt. Der Chlorphosphor lässt dagegen dieses Sauerstoffatom unberührt und führt durch Elimini- rung des anderen direct zum Indigo, wie folgende Formeln zeigen:



In den Jahren 1878 und 1879 beschäftigte ich mich darauf mit der weiteren Ausarbeitung der Indigosynthese aus Isatin und fand, dass dieselbe auf der Reduction des vorher gebildeten Isatinchlorids beruht. Die Methode gestattete auch, Substitutionsproducte wie Dibrom-, Tetra- brom-, Dinitro- und Diamido-Indigo darzustellen und gestaltete sich namentlich beim Tetrabromindigo zu einer fast quantitativen. Sie wurde dann später von mir auch noch auf andere, dem Isatinchlorid entsprechende α -Derivate des Isatins, das Aethylisatin und das α -Oxim des Isatins, ausgedehnt¹⁾, und setzte T. Sandmeyer im vorigen Jahre in den Stand, bei seinem höchst merkwürdigem Verfahren zur Darstellung von Indigo das α -Anilid des Isatins in den Farbstoff überzuführen²⁾. Die Reduction des Isatinchlorids beruht aller Wahr- scheinlichkeit nach auf der Addition von zwei Wasserstoffatomen, indem ein gechlortes Indoxyl entsteht, welches durch Abspaltung von Chlor- wasserstoff direct in Indigo übergehen kann.



Dieses dem Oxindol isomere Indoxyl ist gleichzeitig im Jahre 1879 von Baumann und Tiemann³⁾ entdeckt worden. Das Indoxyl ist noch mehr als das Indol, als die eigentliche Muttersubstanz des Indigos zu betrachten, dessen Bildung bei fast allen Synthesen der des Indigos vorangeht. Es sei mir deshalb gestattet, etwas ausführ- licher auf diese wichtige Arbeit meiner leider zu früh aus dem Leben geschiedenen Freunde einzugehen.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2203.

²⁾ Franz. Patent 291416.

³⁾ Diese Berichte 12, 1098.

Baumann¹⁾ hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass das Harnindican verschieden von dem Indican ist, welches Schunck in der Waidpflanze gefunden hatte. Er zeigte dann später mit Brieger²⁾, dass es eine, Indoxylschwefelsäure genannte, Säure enthält, zu deren chemischer Untersuchung er sich mit Tiemann verband.

Beide Chemiker fanden dann, dass das indoxylschwefelsaure Kalium genau wie das phenolschwefelsaure durch Säuren in Schwefelsäure und einen phenolähnlichen Körper, das Indoxyl, gespalten wird. Hierbei schied sich das Indoxyl, welches, wie sie sagen, wegen seiner Isomerie mit dem Oxindol so bezeichnet wird, in Form von öligen Streifen und Tröpfchen ab, die einen fäcalartigen Geruch besitzen und wegen ihrer ausserordentlichen Unbeständigkeit nicht zur Analyse gebracht werden konnten. Mit Oxydationsmitteln behandelt, lieferte es dagegen in fast glatter Weise Indigo. Ganz dieselben Eigenschaften fand ich später bei dem synthetischen Indoxyl. Die Formel dieses Körpers wurde von ihnen in der noch heute gültigen Weise aufgestellt, auch vergleichen sie mit richtigem Gefühl die Bildung des Indigos aus dem Indoxyl mit der des Cedirets aus dem Dimethylpyrogallussäureäther, welche A. W. von Hofmann studirt hat. Dagegen verlegten sie die bei der Bildung des Farbstoffes stattfindende Kohlenstoffcondensation anstatt in den Pyrrol-, in den Benzol-Ring und gelangten so zu einer Formel des Indigos, welche dem Verhalten dieses Körpers nicht Rechnung trägt.

Baumann und Tiemann gebührt daher das Verdienst, das Indoxyl entdeckt und seine leichte Ueberführbarkeit in Indigo festgestellt zu haben. Ich habe dagegen ihre Arbeiten zuerst bekämpft, und die Richtigkeit ihrer Beobachtungen erst dann anerkannt³⁾, als ich zwei Jahre später das Indoxyl auf synthetischem Wege dargestellt und seine Identität mit dem aus Hundeharn gewonnenen nachgewiesen hatte.

Der Gedanke, die künstliche Darstellung des Indigos in's Grosse zu übertragen, tauchte erst zu Beginn des Jahres 1880 auf, als ich, durch die schon früher erwähnte Ueberlegung geleitet, daran ging, anstatt der Phenylelessigsäure die Zimmtsäure anzuwenden.

Gelegentlich der Versuche, den Orthonitrophenylelessigsäurealdehyd darzustellen, kochte ich das Bromid der Orthonitrozimmtsäure mit Alkalien, und beobachtete dabei die Bildung von etwas Indigo. Die weitere Verfolgung dieser Reaction führte darauf zur Entdeckung der Orthonitrophenylpropionsäure und zur Darstellung von Indigo aus derselben. Das erste Patent auf diese Erfindung wurde am 19. März

¹⁾ Pflüger's Archiv 13, 291.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, Heft 4.

³⁾ Diese Berichte 17, 1745.

1880 genommen, die erste wissenschaftliche Veröffentlichung erfolgte im December desselben Jahres¹⁾.

Hr. Brunck wird Ihnen nun zeigen, was unter den Händen der Industrie durch beinahe zwanzigjährige unablässige Arbeit aus dieser rein wissenschaftlichen Untersuchung geworden ist, und welche Fülle von wissenschaftlichen und technischen Entdeckungen nothwendig gewesen ist, um den Indigo aus dem Steinkohlentheer mit dem Naturproduct concurrenzfähig zu machen.

Wesentlich erleichtert wurden diese Untersuchungen durch zahlreiche Arbeiten über die Zimmtsäure, welche in den sechziger und siebziger Jahren veröffentlicht sind, und von denen mir namentlich die umfassenden Arbeiten von Glaser²⁾, sowie die von Beilstein und Kuhlberg³⁾ über die Orthonitrozimmtsäure zu statten kamen.

Ferner sei es mir erlaubt, auch an dieser Stelle in Dankbarkeit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu gedenken, welche mich seit dem Jahre 1880 bei der Ausführung der Indigoarbeiten in jeder Weise auf das Liberalste unterstützt hat.

¹⁾ Diese Berichte 13, 2254.

²⁾ Ann. d. Chem. 143, 325; 147, 78; 154, 137.

³⁾ Ann. d. Chem. 163, 121.
