

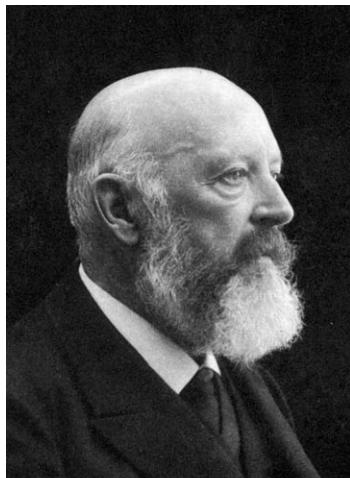
Adolf von Baeyer – Nobelpreisträger für Chemie 1905

Armin de Meijere*

Stichwörter:

Benzol · Chemiegeschichte · Indigo · Nitrosoverbindungen · von Baeyer, Adolf

Am 10. Dezember 1905 erhielt Johann Friedrich Wilhelm Adolf Ritter von Baeyer (*31. Okt. 1835 in Berlin, † 20. Aug. 1917 in Starnberg) den Nobelpreis für Chemie der Königlich-Schwedischen Akademie der Wissenschaften in Stockholm. Es war der fünfte Nobelpreis für Chemie überhaupt, und er wurde von Baeyer verliehen „*als Anerkennung des Verdienstes, das er sich um die Entwicklung der organischen Chemie und der chemischen Industrie durch seine Arbeiten über die organischen Farbstoffe und die hydroaromatischen Verbindungen erworben hat*“. Adolf



Adolf von Baeyer
(1835–1917)

von Baeyer war bis 1858 Doktorand bei August Kekulé in Heidelberg und wurde 1875 Nachfolger von Justus von Liebig als Direktor des Chemischen Laboratoriums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München. Vorausgegangen waren nach seiner Habilitation 1860 in Berlin zwölf fruchtbare Jahre als Professor am Gewerbeinstitut in Berlin (der heutigen Technischen Universität) und drei Jahre an der Universität Straßburg. Bereits vor der Münchener Zeit beschrieb er erstmalig die Synthese der Barbitursäure (1864), die Polykondensation von Phenol mit Formaldehyd (1872), die Aufklärung von Verbindungen der Harnsäure-Gruppe (ab 1860) und anderen *N*-Heteroaromatnen (ab 1868), die Herstellung von Phthaleinen (ab 1869) und Nitrosoverbindungen (ab 1869) sowie von Hydroaromatnen (ab 1866) und deren Transformation zu Benzolderivaten. Einen hervorragenden Überblick über Adolf von Baeyers wissenschaftliches Werk gibt ein Aufsatz von Rolf Huisgen, der in dieser Zeitschrift vor zwanzig Jahren erschien.^[1] Anlässlich der 100. Wiederkehr der Nobelpreisverleihung an von Baeyer seien hier einige Gedanken zur Aktualität seiner Forschung geäußert.^[*]

Ganz persönlich hatte ich mit dem wissenschaftlichen Werk von Baeyers

seit Beginn meiner Diplomarbeit zu tun. Ich beschäftigte mich seinerzeit mit der Synthese und spektroskopischen Konformationsanalyse von Cyclopropandervaten, speziell des Bicyclopropyls. Natürlich war mir die Baeyersche Spannungstheorie vom Studium her geläufig, aber erst bei der Vorbereitung der Probenvorlesung zu meiner Habilitation, zehn Jahre später, habe ich die Originalarbeit zu dieser viel zitierten Theorie gelesen.^[2] Erstaunt stellte ich fest, dass in dieser Publikation mit dem Titel „Über Polyacetylenverbindungen“ eigentlich die Synthese einer Reihe von Acetylenderivaten wie Diacetylendicarbonsäure, Tetraacetylendicarbonsäure, Diiodacetylen und Diiododiacetylen beschrieben wird. Im Zusammenhang mit seinen Mutmaßungen über die beobachtete Explosivität der Acetylene äußert Baeyer lediglich in einem Anhang („Theoretische Betrachtungen“) Gedanken über die „Theorie der Ringschliessung und der doppelten Bindung“ und fasst diese in einer Kernaussage nach sechs allgemein akzeptieren Sätzen über die Bindungsfähigkeit des Kohlenstoffatoms zusammen (Abbildung 1): „*Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden, und welche mit einander einen Winkel von 109° 28' machen. Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Grösse der Letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.*“

Anlass zu diesen Überlegungen für Baeyer war, dass sein junger englischer Doktorand, William Henry Perkin, in seinem Münchener Laboratorium gerade die ersten Cyclopropandervate hergestellt hatte,^[3] obwohl Adolf von Baeyer selbst, und vor allem auch sein mittlerweile berühmter Schüler Viktor Meyer,

[*] Prof. Dr. A. de Meijere
Institut für Organische und
Biomolekulare Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen
(Deutschland)
Fax: (+49) 551-399-475
E-mail:
armin.demeijere@chemie.uni-goettingen.de

[*] Zum Andenken an das 50-jährige Dozentenjubiläum und den 75. Geburtstag seines Lehrers Adolf von Baeyer stiftete Carl Duisberg, einer der herausragenden Industriechimiker des 20. Jahrhunderts, am 19. Mai 1910 die Adolf-von-Baeyer-Denkünze. Diese Auszeichnung ist seit 1911 von der Deutschen Chemischen Gesellschaft und seit 1949 von deren Nachfolgeorganisation, der Gesellschaft Deutscher Chemiker, in unregelmäßigen Abständen an insgesamt 47 überwiegend deutsche Chemiker verliehen worden.

I. Theorie der Ringschliessung und der doppelten Bindung.

Die Ringschliessung ist offenbar diejenige Erscheinung, welche am meisten über die räumliche Anordnung der Atome Auskunft geben kann.

- •
•

VII. Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden, und welche mit einander einen Winkel von $109^{\circ} 28'$ machen.

Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Grösse der Letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.

Abbildung 1. Faksimile der Passage aus Lit. [2], in der sich Baeyer zu den Ursachen der Ringspannung äußert

die Existenzfähigkeit von dreigliedrigen Kohlenstoffringen wenige Jahre zuvor noch für unmöglich gehalten hatte.^[4] Bei seinen Untersuchungen stellte Perkin auch fest, dass Cyclopropanerivate bei der Einwirkung starker Säuren wie Bromwasserstoff Ringöffnungsreaktionen eingehen, und dies erklärte von Baeyer mit einer inhärenten Ringspannung, die mit einer erhöhten Reaktivität einhergeht. Bemerkenswert ist übrigens auch, dass Perkin die ersten Synthesen kleiner Ringmoleküle allein unter seinem Namen, ohne den seines Doktorvaters Adolf von Baeyer, publizierte.

In der Folgezeit ist Baeyer für diese Ringspannungstheorie vielfach kritisiert worden, weil er auch sechs- und höhergliedrige Ringe als planar ansah und für sie vom Tetraederwinkel abweichende Bindungswinkel annahm. Das Konzept der Ringspannung ist aber heute für drei- und viergliedrige Ringe so gültig wie vor 120 Jahren, nur weiß man mittlerweile, dass sich die Gesamtspannung eines Ringes zusammensetzt aus einem Anteil für Winkelspannung (Baeyer-Spannung), einem für konformative Spannung (Pitzer-Spannung) und einem dritten für transannulare Spannung (Van-der-Waals-Spannung).^[5] Die letzteren beiden Konzepte kamen aber erst rund 40 Jahre später in die Literatur, und so versteht man heute, warum auch sieben- und höhergliedrige Ringe – nur der Cyclohexanring ist spannungsfrei – ein gewisses Maß an Spannung aufweisen.

sen, obwohl sie nicht eben gebaut sind. Adolf von Baeyer bezog übrigens auch Ethylen in sein Ringspannungskonzept mit ein und war damit der erste, der Ethylen als einen zweigliedrigen Ring auffasste. Seit Pauling (1931, 1958) weiß man, dass auch das Ethylen wie der Cyclopropanring mit gebogenen Bindungen beschrieben werden kann und dass diese theoretische Sichtweise eine Alternative zur Beschreibung mit σ - und π -Bindungen ist, die Erich Hückel 1930 erstmals formulierte.

So wurde Adolf von Baeyer auch mit einer für ihn ursprünglich fast nebensächlichen Bemerkung in einer einzigen von seinen 305 Publikationen^[1,6] unsterblich, denn die Vorstellung von der Spannung kleiner Ringe wird heute in jeder Grundvorlesung und jedem besseren Lehrbuch erwähnt. Doch selbst Baeyers Arbeiten über Acetylene und Diacetylene (insgesamt fünf Publikationen) wie die zitierte^[2] wirken bis in die heutige Zeit fort. Wegen ihrer viel-

fältigen Reaktivitäten sind Acetylene von jeher beliebte und viel genutzte Bausteine für organische Synthesen gewesen, ja es gab bis in die sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts einen ganzen Zweig der chemischen Industrie, der auf den ursprünglichen Arbeiten Baeyers und später Reppes aufbaute.^[7] Seit neuestem steht die Acetylenchemie wieder hoch im Kurs, dienen doch Acetylenderivate mittlerweile zum Aufbau der ungewöhnlichsten Molekülarchitekturen, die meisten mit zahlreichen Dreifachbindungen, von denen manche als so genannte Nanomaterialien wirtschaftliche Bedeutung erlangen könnten.^[8]

Von den 14 Hauptarbeitsgebieten A. von Baeyers^[1,9] wurden mir ebenfalls schon früh in meiner Laufbahn weitere recht nahe gebracht: die Chemie der Nitrosoverbindungen und des Indigos. Mit beiden Themen beschäftigte sich auch mein Doktorvater Wolfgang Lüttke in Göttingen. Lüttke et al. ermittelten durch quantenchemische Rechnungen den Grundchromophor des Indigos^[10] und verifizierten durch experimentelle Arbeiten die theoretischen Studien.^[11,12] Hierbei kam bei der Synthese neuer, unterschiedlich substituierter Indigoderivate natürlich auch die von Baeyer entdeckte Bildung des Indigos aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Aceton bei Zugabe von verdünnter Natronlauge, Barytwasser oder Ammoniak^[13] zum Zuge. Bayer hatte diese Beobachtung seinerzeit nicht arglos zur Kenntnis genommen, sondern „*eine genauere Untersuchung der Vorgänge, welche bei dieser merkwürdigen Reaktion stattfinden*,“ begonnen (Abbildung 2).

Er stellte fest, dass Indigo nur bei vorsichtiger Behandlung des Aldols (das in der Originalpublikation „Kondensa-

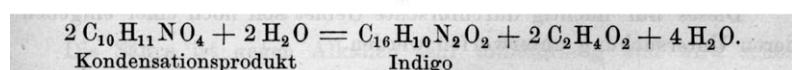
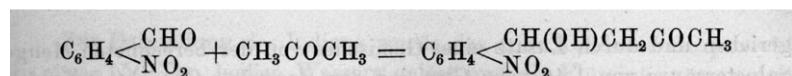


Abbildung 2. Reaktionsgleichungen zur Bildung von Indigo aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton aus der Originalpublikation, Lit. [13].

tionsprodukt“ genannt wird) mit verdünnter wässriger Natronlauge (oder Barytwasser, Ammoniak) entsteht – und nicht etwa aus dem Kondensationsprodukt von *o*-Nitrobenzaldehyd und Aceton, *o*-Nitrocinnamylmethylketon – und dass die Ausbeute an Indigo sogar beträchtlich besser ist, wenn man zuvor das Aldol isoliert und dann mit Natronlauge behandelt. Bei dieser cyclisierenden Kondensation spielt Wasser eine wichtige Rolle, und Essigsäure wird abgespalten. Vollständig aufgeklärt wurde der Mechanismus dieser mehrstufigen Transformation allerdings erst 1932 von Tanasescu und Georgescu.^[14]

Auch wenn diese Indigo-Synthese nicht in die industrielle Praxis umgesetzt wurde (genau wie die allererste, ebenfalls von Baeyer stammende Synthese aus Phenylsäure über das Isatin^[15] sowie zwei weitere von ihm), so hat sie doch wesentlich zur endgültigen Klärung der Struktur mit beigetragen, die Baeyer im Jahre 1883 mit einem gewissen Stolz bekannt gab (Abbildung 3).^[16]

Dabei waren die Strukturaufklärung und die ersten Synthesen die Grundlage für die bald darauf beginnende großindustrielle Herstellung des Indigos aus Anthranilsäure bei der Badischen Anilin- und Soda-fabrik (BASF), die Heumann entwickelte.^[17] Die wirtschaftliche Bedeutung dieses synthetischen Zugangs zum „König der Naturfarbstoffe“ war unermesslich, und dem entsprachen Popularität und Ruhm von Baeyers. Wegen der ungebrochenen Beliebtheit von Jeans-Kleidung produziert die BASF den Indigo auch heute noch, obwohl es in Bezug auf Lichtechtheit und vor allem Abriebfestigkeit längst weitersynthetische Farbstoffe gibt. Aber Jeans müssen eben auch ganz neu möglichst abgetragen aussehen.

Die intensive Beschäftigung mit dem „Indigblau“, wie man den Indigo damals nannte, erwuchs bei Adolf von Baeyer aus seinen Arbeiten über die Verbindungen der Harnsäure-Gruppe (13 Publikationen zwischen 1860 und 1866) und Stickstoff-Heteroaromaten (21 Publikationen von 1868 bis 1883). Auf diesen Gebieten forschte er nicht als erster, wie er später in seinem Vortrag „Zur Geschichte der Indigo-Synthese“, gehalten in der Feststellung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 20. Oktober 1900, selbst

158. Über die Verbindungen der Indigogruppe.

Vierte Abhandlung¹⁾.

(München; Ber. 16, 2188 [1883].)

Die folgende Untersuchung ist zu dem Zwecke unternommen worden, die Stellung des einen nicht im Benzolkern befindlichen Wasserstoffatoms im Indigo zu bestimmen. Nach vielen Bemühungen ist dies endlich gelückt, und somit ist jetzt der Platz eines jeden Atomes im Molekül dieses Farbstoffes auf experimentellem Wege festgestellt.

Der Indigo enthält das in Frage kommende Wasserstoffatom an Stickstoff gebunden und ist also ein Imidkörper, er verdankt seine optischen Eigenschaften einer eigentümlichen Atomgruppe — dem Indogen —, welche in Verbindung mit an und für sich farblosen Gruppen rote Körper erzeugt, deren Lösungen unter Umständen das charakteristische Spektrum des Indigos zeigen. Der Farbstoff selbst besteht endlich aus einer Verbindung zweier Indogengruppen.

Abbildung 3. Einleitung der Publikation von Baeyers über die endgültige Klärung der Struktur des Indigos.^[16]

sagte: „Meine Arbeiten über das Isatin sind ursprünglich von den Harnsäureuntersuchungen ausgegangen. Die Veranlassung zu den letzteren hat Adolf Schlieper gegeben, welcher mich 1860 aufforderte, seine 15 Jahre früher im Liebigschen Laboratorium ausgeführten Arbeiten weiter fortzusetzen“.^[18] Aber die *N*-Nitrosamine sowie die aromatischen und aliphatischen *C*-Nitrosoverbindungen und ihre Chemie erschloss von Baeyer, zum Teil gemeinsam mit

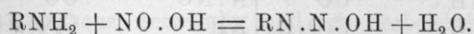
Heinrich Caro (Abbildung 4),^[19] als allererster.^[20]

Während er über die *N*-Nitrosoverbindungen nur zwei Berichte publizierte, beschäftigte er sich mit den seinerzeit „wahre Nitrosokörper“ genannten *C*-Nitrosoverbindungen wesentlich intensiver (12 Publikationen) und länger (1869–1902). Wieder war es Viktor Meyer,^[21] nach dessen Ansicht „eine unüberwindliche Abneigung in der Natur gegen die Bildung wahrer Nitroso-

52. Über die Bildung von Nitrosokörpern.

(Berlin; Ber. 2, 682 [1869].)

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 Griesschen Diazokörper, indem nach Kekulés Erklärung der Sauerstoff des NO sich mit dem H₂ des NH₂ zu Wasser verbindet:



Reagiert dagegen die salpetrige Säure auf Imidokörper, so scheint die ursprüngliche Reaktion immer darin zu bestehen, daß das OH der salpetrigen Säure mit dem H des NH Wasser bildet und ein Nitrosoderivat erzeugt (Heintz, Lieb. Ann. 138, 300):

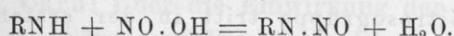


Abbildung 4. Auszug aus der Arbeit „Über die Bildung von Nitrosokörpern“.^[20]

körper, bei denen die Nitrosogruppe mit dem Stickstoff an Kohlenstoff gebunden ist, bestand“, und der auch daran zweifelte, dass das von Baeyer „entdeckte Nitrosobenzol ein wahrer Nitrosokörper sei“. Man muss berücksichtigen, dass lange vor der Zeit unserer heute verfügbaren spektroskopischen Methoden^[22] Konstitutionsbeweise für neuartige Verbindungen nur anhand von Elementaranalysen, Molmassen, Siede- und Schmelzpunkten sowie chemischen Transformationen bekannter Verbindungen in die neuen oder der neuen in bekannte Verbindungen geführt werden konnten. Baeyer gelang das im Falle der C-Nitrosoverbindungen unter anderem mit den blauen Additionsprodukten von Nitrosylchlorid an Tetramethylethylen, $\Delta^{4(8)}$ -Terpenolacetat und andere ungesättigte Terpene, die beim Erwärmen unter Abspaltung von Nitrosylchlorid leicht die Olefine zurückbilden.

Die *N*-Nitrosoverbindungen, insbesondere das *N*-Nitrosodimethylamin, kamen nach einer kurzen Ära der präparativen Verwendung^[23] zu unrühmlicher Bekanntheit, als man sie nach Aufdeckung ihrer Cancerogenität sogar im Bier aufspürte. Längst ist dafür durch entsprechende Modifikation des Prozesses der Malzzubereitung Abhilfe geschaffen worden. Die *N*-Nitrosoverbindungen sind allerdings auch als Synthesebausteine weitgehend aus den Laboren verdammt. Die *C*-Nitrosoverbindungen^[24] dagegen erleben gerade in neuester Zeit eine Renaissance als vielseitig einsetzbare Reagentien zur Herstellung von Stickstoff-haltigen offenkettigen und cyclischen Verbindungen.^[25]

Man könnte es als ein Thema der damaligen Zeit bezeichnen, und zu einem Teil war es das gewiss auch: Die Konstitution des Benzols und die hydroaromatischen Verbindungen. Adolf von Baeyer führte seine Doktorarbeit mit einem selbstgewählten Thema über organische Arsenverbindungen bei August Kekulé durch, als dieser noch Privatdozent in Heidelberg war. Nach der Promotion in Berlin im Jahre 1858 folgte er Kekulé als Assistent an die Universität Gent, bis er 1860 nach Berlin zurückkehrte, um sich dort zu habilitieren. Gelegentlich bezeichnete sich Baeyer als Autodidakten, doch war er nachweislich einer der passioniertesten

Schüler Kekulés, wie er in einem Brief an letzteren im Jahre 1865 selbst zum Ausdruck brachte: „*Ihr Exposé der aromatischen Verbindungen ist mir erst kürzlich zu Gesicht gekommen. Ich wurde dabei lebhaft daran erinnert wie sehr ich Ihr Schüler bin, da ich vor einigen Monaten die Theorie der aromatischen Gruppe in derselben Form, mit beinahe denselben Worten vorgetragen habe.*“ Kekulé hatte 1858 seine Strukturtheorie^[26] und 1865 seine Gedanken zur Konstitution des Benzols^[27] vorgestellt. In der Folgezeit beschäftigte sich von Baeyer intensiv mit diesen Ideen, die deutlich ihrer Zeit voraus waren.

Die Arbeiten Baeyers zu dieser Thematik machen den größten Block seiner Publikationen aus (40 von 305). Anfangs waren seine Fragestellungen eher von Skepsis gegenüber der Kekuléschen Konstitutionsformel geprägt, aber anhand der Ergebnisse seiner Untersuchungen zur Reduktion von Phthalsäure und Terephthalsäure mit Natriumamalgam – ein Vorläufer der viel später entdeckten Birch-Reduktion –, zur Addition von Brom an die Dihydroderivate und zur weiteren Transformation der Bromaddukte schloss er messerscharf, dass andere Strukturvorschläge wie die von Ladenburg und von Dewar den Eigenschaften des Benzols nicht gerecht wurden. Allenfalls mit einer modifizierten Form des Strukturvorschlags von Adolf Claus (1867) mit je einer von jedem der sechs cyclisch miteinander verbundenen C-Atome ins Zentrum zeigenden Valenzen liebäugelte er wohl noch eine Zeit lang. Als Festredner auf dem berühmten Benzolfest der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Ehren von August von Kekulé 25 Jahre nach dessen Veröffentlichung der cyclischen Benzolformel konstatierte Baeyer:^[28] „*Sie haben in Ihrer Benzoltheorie zuerst dem Gedanken Ausdruck gegeben, dass die Atome des Kohlenstoffs nicht nur einfache und verzweigte Ketten, sondern auch Ringe bilden können.*“

Aufbauend auf dieser grundlegenden Idee Kekulés hat Baeyer sehr früh maßgeblich zum Verständnis der Chemie aromatischer Verbindungen beigetragen und damit der gerade aufblühenden chemischen Industrie die Fundamente gegeben, genau wie es in der Urkunde seines Nobelpreises ausge-

drückt wird. Demnach ist es kein Wunder, dass Adolf von Baeyer eine bis in die heutige Zeit wirkende Bedeutung für die organische Chemie hat. Und bei allem ist herauszuheben, dass er die meisten Experimentalarbeiten wohl mit eigenen Händen ausgeführt hat.

- [1] „Adolf von Baeyers wissenschaftliches Werk – ein Vermächtnis“: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 297–311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 297–311.
- [2] A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, 18, 2269–2281.
- [3] Zusammenfassende Beschreibung der früheren Arbeiten: siehe W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1347–1363.
- [4] V. Meyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1876**, 180, 192–206.
- [5] a) A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 867–884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 809–826; b) K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 312–322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 312–322.
- [6] *Adolf von Baeyer's gesammelte Werke* (Herausgegeben zur Feier des siebzigsten Geburtstages des Autors von seinen Schülern und Freunden), Vieweg, Braunschweig, **1905**.
- [7] a) W. Reppe, *Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds*, Springer, Berlin, **1949**; b) W. Reppe, *Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1951** (2. Aufl. 1952).
- [8] a) *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang, R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **1995** (1. Aufl.), **2004** (2. Aufl.); siehe hierzu auch den Nobel-Aufsatz: b) H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2642–2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2574–2580.
- [9] „Adolf von Baeyer zur Feier seines 80. Geburtstages“: R. Willstätter et al., *Naturwissenschaften* **1915**, 3, 559–599.
- [10] „Das chromophore System der Indigo-Farbstoffe“: M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron* **1963**, 19 (Suppl. 2), 315–335.
- [11] „Theoretisch und experimentell bestimmte Eigenschaften des Indigo-Grundchromophors“: W. Lüttke, H. Hermann, M. Klessinger, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 638–639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 598–599.
- [12] „4,4',4'-Tetramethyl- $\Delta^{2,2}$ -bipyrrolidin-3,3'-dion, eine Verbindung mit dem Grundchromophor-System des Indigos“: E. Wille, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 853–854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 803–804.

- [13] A. von Baeyer, V. Drewsen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, 15, 2856–2864.
- [14] I. Tanasescu, A. Georgescu, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1932**, 51, 234–240.
- [15] „Synthese des Isatins und Indigblaus“: A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1878**, 11, 1228–1229.
- [16] „Über die Verbindungen der Indigo-gruppe, Vierte Abhandlung“: A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, 16, 2188–2204.
- [17] Deutsche Patentschrift No. 54626, Badische Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen, 6. Mai 1890.
- [18] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, LI (Sonderheft).
- [19] A. Baeyer, H. Caro, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1874**, 7, 809–811.
- [20] „Über die Bildung von Nitrosokörpern“: A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 682–684.
- [21] V. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 1291–1295.
- [22] Über die ersten IR-spektroskopischen Charakterisierungen von Nitrosoverbindungen wurde ab 1954 berichtet: W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1954**, 66, 159; W. Lüttke, *Z. Elektrochem.* **1957**, 61, 302–313; W. Lüttke, *Z. Elektrochem.* **1957**, 61, 976–986.
- [23] Übersicht: D. Seebach, D. Enders, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 1–18; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 15–32.
- [24] Übersicht: B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3315–3340.
- [25] Neuere Übersicht: H. Yamamoto, N. Momiyama, *Chem. Commun.* **2005**, 3514–3525.
- [26] A. Kekulé, *Ann. Chem. Pharm.* **1858**, 106, 129–159.
- [27] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Fr. [2]* **1865**, 3, 98–111.
- [28] A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 1272–1287.