

**213. Johannes Thiele und Robert Howson Pickard:
Ueber Indigooxim.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Beim Behandeln mit alkalischer Hydroxylaminlösung geht Indigo sehr leicht in Lösung, indem sich ein Monoxim bildet. Ein Dioxim wurde auch bei grossem Ueberschuss an Hydroxylamin nicht erhalten.

Sehr fein vertheilter Indigo (entweder durch Oxydation einer Zinkstaubküpe oder durch Synthese aus *o*-Nitrobenzaldehyd frisch dargestellt und ausgewaschen) wird mit Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, dann treibt man die Luft durch einen Wasserstoffstrom aus und lässt unter häufigem Umschütteln doppelt soviel Hydroxylaminchlorhydrat zutropfen, als man Indigo anwandte. Der Indigo geht mit weinrother Farbe allmählich zum grossen Theil in Lösung. Wenn alles Hydroxylamin zugegeben ist, erwärmt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde und filtrirt dann vom unveränderten Indigo direct in kalte verdünnte Salzsäure, wobei das Oxim als braunvioletter voluminöser Niederschlag ausfällt, der mit kochendem Wasser, worin er nur spurenweise mit röthlicher Farbe sich löst, ausgewaschen wird. Ausbeute etwa 40 pCt. vom Indigo.

Aus Alkohol krystallisirt das Oxim in braunvioletten, kupferglänzenden Nadelchen, welche bei 205° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{16}H_{11}N_3O_2$. Ber. C 69.31, H 3.96, N 15.16.

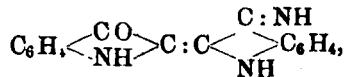
Gef. » 69.01, 69.59, » 3.98, 4.34, » 14.91, 15.06, 15.12.

Indigooxim löst sich ziemlich schwierig mit rothvioletter Farbe in Alkohol, Aether, Aceton, nicht in Benzol und Ligroïn.

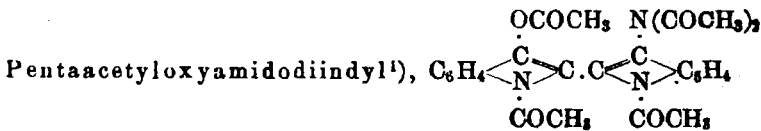
Salzsäure spaltet auch in der Hitze keinen Indigo ab. In verdünnter Natronlauge ist das Oxim mit weinrother Farbe leicht löslich, doch wird diese Lösung unter Braunfärbung sehr schnell durch den Luftsauerstoff oxydirt. Es giebt das ein sehr gutes Mittel, selbst eine kleine Menge Indigo, welche beigemischt ist, zu erkennen, indem selbst geringe Indigomengen bei der Filtration der oxydirten Lösung sehr viel besser auf dem Filter wahrnehmbar sind, als wenn die nicht oxydirte Lösung filtrirt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das Oxim mit grüner, beim Erwärmen blau werdender Farbe. Die grüne Lösung lässt mit Wasser einen blauen Niederschlag fallen, der ein Gemisch verschiedener Körper ist.

Versetzt man eine alkalische Lösung des Oxims mit Zinkstaub, so entsteht anfangs ein blauer Niederschlag, der bald unter Küpenbildung in Lösung geht. An der Luft lässt diese Küpe einen blauen amorphen Niederschlag fallen, der in Alkohol und Aceton und in geringem Maasse auch in heissen verdünnten Säuren mit blauer Farbe

löslich ist. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün und wird beim Erwärmen blau. Alkalisches Hydroxylamin führt den Körper leicht wieder in Indigooxim über. Wahrscheinlich liegt hier Indigoimid,



vor, doch gelang es nicht, den sehr zersetzlichen Körper, der leicht Ammoniak entwickelt, rein zu erhalten.



Dieser Körper entsteht, wenn man Indigooxim gleichzeitig reducirt und acetylirt.

1 Theil Oxim wird mit 2 Theilen entwässertem Natriumacetat, 3 Theilen Zinkstaub und 12 Theilen Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht. Man filtrirt unter Zusatz von Alkohol, fällt mit Wasser und krystallisirt den entstehenden gelben Niederschlag mehrmals ans Alkohol um. Man erhält so ein schweres sandiges Krystallpulver von lichter Strohfارbe. Schmp. 176°, Zersetzung bei 180°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6$. Ber. C 65.96, H 4.86, N 8.88.

Gef. » 66.02, » 5.25, » 9.02.

Die Verbindung ist unlöslich in Aceton, Alkohol, Benzol und Eisessig. Bei starkem Erhitzen entwickelt sie violette Dämpfe wie der Indigo, beim Erwärmen mit Natronlauge erhält man eine Lösung von Indigoweiss, die an der Luft Indigo abscheidet.

214. Benno Hirsch: Ueber halogenisirte Diazoniumrhodanide und deren Umlagerung in rhodanirte Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Im Folgenden berichte ich über die Fortsetzung der von Prof. Hantzsch und mir veröffentlichten Versuche über Diazoniumrhodanide und die eigenthümliche Umlagerung halogenisirter Diazoniumrhodanide in rhodanirte Diazoniumhaloide²⁾.

Wie bereits publicirt wurde, verwandelt sich *p*-Chlorbenzoldiazoniumrhodanid, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SCN}$, unter gewissen Bedingungen in *p*-Rhodanbenzoldiazoniumchlorid, $\text{SCN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$.

¹⁾ Der Complex $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C} : \text{C} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ ist als Diindyl bezeichnet,

²⁾ Diese Berichte 29, 947.