

o,o'-Dinitro-benzil (»Iso-dinitrobenzil«).

Darstellung aus *o,o'*-Dinitro-tolan. Man löst 5 g *o,o'*-Dinitro-tolan in 100 ccm siedendem Eisessig und läßt dazu langsam eine Auflösung von 15 g Chromsäureanhydrid in 6 ccm Wasser und 25 ccm Eisessig fließen. Nach zweistündigem Kochen werden etwa 60 ccm Flüssigkeit abdestilliert. Beim Erkalten scheiden sich 3.6–3.7 g *o,o'*-Dinitrobenzil ab. Für die Analyse krystallisierten wir die Substanz aus Toluol um und erhielten sie dabei in Form gelber, gedrungener Prismen, die bei 206° schmolzen.

0.2297 g Sbst.: 0.4740 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.2083 g Sbst.: 18.2 ccm N (23°, 706.5 mm).

C₁₄H₈O₆N₂. Ber. C 55.98, H 2.69, N 9.34.

Gef. » 56.28, » 2.64, » 9.37.

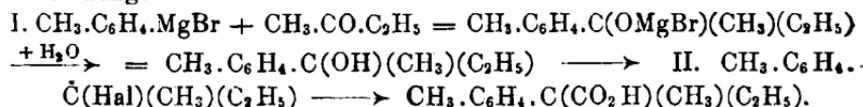
Darstellung aus Desoxybenzoin. 24 g Desoxybenzoin wurden entsprechend Golubeffs Angaben in die fünffache Menge stark gekühlter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.52) eingetragen; das durch Wasser ausgefällte Nitrierungsprodukt nahmen wir in Chloroform auf und oxydierten, ohne eine Trennung der bei der Nitrierung entstandenen Isomeren vorzunehmen, den Rückstand der Chloroformlösung, indem wir ihn mit 200 ccm Eisessig und 60 g Chromsäureanhydrid drei Stunden lang kochten. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches krystallisierten 3.3–3.9 g *o,o'*-Dinitrobenzil aus.

164. H. Rupe und J. Bürgin: Über Curcuma-Öl. IV. Synthese der *p*-Tolyl-methyl-äthyl-essigsäure.

(Eingegangen am 21. April 1911.)

Unlängst haben Rupe und Steinbach¹⁾ die Synthese der *γ-p*-Tolyl-*γ*-methyl-*n*-buttersäure beschrieben; es ist dies eine der Säuren, welche für die mutmaßliche Konstitution der Curcuma-säure in Betracht kommen²⁾. Das synthetische Produkt war der Säure aus dem Curcumaöl in vielem recht ähnlich, mußte aber doch als von dieser verschieden erkannt werden.

Die zweite Synthese, die wir unternahmen, war die der *p*-Tolyl-methyl-äthyl-essigsäure: CH₃.C₆H₄.C(CH₃)(C₂H₅).CO₂H. Wir versuchten zunächst die Darstellung dieses Körpers nach folgender Methode, ausgehend vom *p*-Brom-toluol oder seiner Magnesiumverbindung:



¹⁾ Rupe und Steinbach, B. 44, 584 [1911].

²⁾ Rupe und Steinbach, B. 43, 3465 [1910].

Das Halogen sollte entweder auf dem Wege über das Cyanid oder mit Magnesium und Kohlensäure durch die Carboxylgruppe ersetzt werden.

p-Tolyl-methyl-äthyl-carbinol (I).

Um die Reaktion von *p*-Bromtoluol mit Magnesium einzuleiten, bedarf es besonderer Bedingungen (wenigstens beim Arbeiten mit größeren Mengen Substanz). Das Magnesium muß erstens aktiviert und zweitens mit nur ganz wenig Äther übergossen sein. Man fügt etwas Bromtoluol hinzu und erwärmt so lange, bis die Reaktion einsetzt, die dann bei weiterem Zutropfen des Bromderivates ohne Wärmezufuhr regelmäßig verläuft; von Zeit zu Zeit kann man etwas Äther dazu geben. Der Unterschied zwischen dem mit Magnesium gewöhnlich sofort reagierenden Brombenzol und seiner *p*-Methylverbindung ist bemerkenswert. Zu der ätherischen Lösung des Magnesiumderivates läßt man dann das Methyl-äthyl-keton tropfen, die Einwirkung beginnt sogleich in normaler Weise. Nach dem Stehen über Nacht zersetzt man mit Salmiaklösung und trocknet den Ätherauszug mit Pottasche. Beim Destillieren ging der Alkohol von 105—125° unter 10—11 mm Druck über, die Hauptfraktion (35 g aus 51 g *p*-Bromtoluol) von 108—111°.

Nach zweimaligem Fraktionieren zeigte der Körper den Sdp. 108.5—109° unter 10 mm Druck. Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruche und süßem Geschmacke.

0.1565 g Sbst.: 0.4623 g CO₂, 0.1365 g H₂O.

C₁₁H₁₆O. Ber. C 80.49, H 9.75.

Gef. • 80.57, » 9.76.

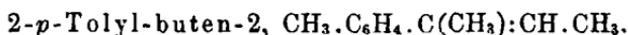
Der Rückstand im Destillierkolben wurde fest. Er destillierte unter 9 mm Druck zwischen 120 und 130° über; aus Alkohol umkrystallisiert, bildete er lange, weiße Nadeln vom Schmp. 121°. Es war *p*-Ditolyl, CH₃.C₆H₄.C₆H₄.CH₃.

p-Tolyl-äthyl-methyl-chlor-methan (II).

Wir versuchten zuerst, aus dem Alkohol das Bromderivat darzustellen, aber ohne Erfolg. Nach den verschiedensten Methoden gelang es nicht, ein auch nur einigermaßen reines Präparat zu gewinnen. Etwas besser gelang die Darstellung der Chlorverbindung, als wir unter guter Kühlung und möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit trocknes Salzsäuregas auf den Alkohol einwirken ließen.

Nach einigem Stehen wurde auf Eis gegossen, ausgeäthert, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther im Vakuum mit eingesenkter Capillare verdunstet. Das Chlorid, ein klares, hellbraunes Öl, konnte nicht ohne Zersetzung unter vermindertem Druck destilliert werden, auch beim Stehen verlor es langsam Salzsäure. Eine mit einem frischen Präparat vorgenommene Analyse ergab 18.0 % Cl, ber. für C₁₁H₁₅Cl: 19.43.

Mit aktiviertem Magnesium in Äther reagierte dieses Chlorid nur nach längerem Kochen träge, eine Anlagerung trat indessen nicht ein, sondern nur eine Abspaltung von Salzsäure. Die Einwirkung von Cyankalium untersuchten wir nicht, da wir in der unten beschriebenen Methode einen bequemeren Weg zur Gewinnung der gesuchten Säure fanden.



Dieser Kohlenwasserstoff entsteht leicht aus dem Alkohol mit wasserabspaltenden Mitteln.

22 g Alkohol werden mit 50 g Essigsäureanhydrid 3 Stdn. gekocht.

Man gießt in Wasser, neutralisiert mit verdünnter Natronlauge unter Kühlung mit Eis und äthert aus. Der nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand (21 g) muß noch, um von Spuren unveränderten Alkohols befreit zu werden, unter gewöhnlichem Druck einige Zeit mit Natrium gekocht werden. Der reine Kohlenwasserstoff siedet unter 10 mm Druck bei 93.5—94°; er ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von aromatischem Geruche.

0.1886 g Sbst.: 0.6222 g CO₂, 0.1654 g H₂O. — 0.1940 g Sbst.: 0.6432 g CO₂, 0.1682 g H₂O.

C₁₁H₁₄. Ber. C 90.41, H 9.59.
Gef. » 89.96, 90.42, » 9.80, 9.69.

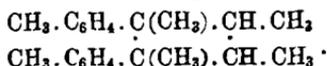
Versucht man, die Abspaltung von Wasser aus dem Alkohol mit Ameisensäure vorzunehmen, so wird der Kohlenwasserstoff größtenteils polymerisiert. Wir schüttelten 15 g mit technischer Ameisensäure von 85%, bis alles gelöst war; es trat bald Trübung ein und Trennung in 2 Schichten. Wir kochten noch ¼ Stde. unter Rückfluß, gossen in Wasser, ätherten aus, wuschen den Äther mit Wasser und Soda und trockneten ihn mit Chlorcalcium. Bei der Destillation unter 10 mm Druck gingen nur 5 g bei 91—95° über, 6 g siedeten bei 200—202°. Wurde Ameisensäure von 95% genommen, so entstand fast nichts von dem niedrig siedenden Körper.

Die neue Verbindung zeigte in reinem Zustande unter 9 mm Druck den Sdp. 201—202°, sie ist sehr dickflüssig, zähe, farblos und süßlich schmeckend.

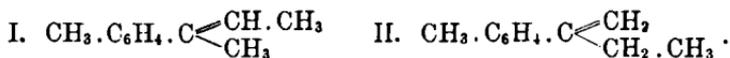
0.1642 g Sbst.: 0.5430 g CO₂, 0.1445 g H₂O.

C₁₁H₁₄. Ber. C 90.41, H 9.59.
Gef. » 90.20, » 9.83.

Bei 2 Bestimmungen des Molekulargewichtes (in Benzollösung nach der Gefrierpunktmethode) wurde als Mol.-Gew. gefunden: 281 und 271. Für die dimolekulare Formel: (C₁₁H₁₄)₂ ist berechnet: 292. Da der Körper, im Gegensatz zu der monomolekularen Form durch Permanganatlösung in der Kälte nicht angegriffen wird, so kommt ihm möglicherweise die folgende Formel zu:



Für den niedrig siedenden Kohlenwasserstoff waren 2 Formeln in Betracht zu ziehen:



Aufschluß über seine Konstitution gab die Oxydation mit Permanganat.

13 g Kohlenwasserstoff wurden, mit etwas Sodalösung versetzt, auf der Maschine mit 2-proz. Permanganatlösung geschüttelt; die Lösung wurde in Portionen von 25 ccm zugefügt, anfangs kühlten wir mit Eis ab. Nachdem die für 3 Atome Sauerstoff berechnete Menge des Oxydationsmittels verbraucht war, wurde in 2 Fraktionen mit Wasserdampf destilliert. Die 1. Fraktion, $\frac{1}{2}$ l, enthielt fast ausschließlich ein Keton, die 2. (2 l) wenig unveränderten Kohlenwasserstoff. Das mit Äther ausgezogene Keton war reines *p*-Tolylmethylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (9.1 g). Sein auf die gewöhnliche Weise dargestelltes Semicarbazon bildete nach dem Umkristallisieren aus Alkohol die charakteristischen, glänzenden, nach dem Trocknen kreidig-weiß aussehenden Nadeln vom Schmp. 205—206°, der Mischschmelzpunkt mit einem aus synthetischem Keton gewonnenen Semicarbazon war derselbe. Der neue Kohlenwasserstoff besitzt demnach die Formel I.

Methyläther des *p*-Tolyl-methyl-äthyl-carbinols,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)$.

Kocht man das oben beschriebene Chlorderivat 6 Stdn. mit methylalkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler, neutralisiert dann mit Schwefelsäure und extrahiert mit Äther, so erhält man, wenn über Natrium zur Entfernung der letzten Spuren von Halogen destilliert wird, ein farbloses Öl. Die erste Hälfte siedete unter 8 mm Druck zwischen 93° und 98°, es war der Kohlenwasserstoff: *p*-Tolyl-buten. Die zweite zeigte den Sdp. 99—103°; nach mehrmaligem Durchfraktionieren kochte der Körper unter 10 mm bei 102.5—103.5°. Er war farb- und geruchlos, indifferent gegen kalte Permanganatlösung. Wie die Analyse zeigt, ist neben dem Kohlenwasserstoff hier der Methyläther des oben beschriebenen Alkohols entstanden.

0.2002 g Sbst.: 0.5928 g CO_2 , 0.1842 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 80.89, H 10.12.

Gef. » 80.77, » 10.29.

Wir schlugen nun zur Synthese der *p*-Tolyl-methyl-äthyl-essigsäure einen anderen Weg ein.

O. Wallach¹⁾ brachte 1899 eine Notiz, daß sich bei der Einwirkung von α -Bromfettsäuren vom Typus der α -Brom-isobuttersäure

¹⁾ Wallach, Nachr. k. Ges. d. Wiss. Göttingen 1899, 4; C. 1899, II, 1048.

auf Benzol-Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumbromid der Rest der aliphatischen Säure in das Benzol einführen lasse. (Darstellung von Phenyl- und Tolylyl-isobuttersäure.) Da sich in dieser kurzen Mitteilung keine experimentellen Einzelheiten fanden, so versuchten wir zuerst die *p*-Tolylyl-isobuttersäure darzustellen, um die Methode kennen zu lernen und an der teuren Methyl-äthyl-essigsäure zu sparen. Das Verfahren wird sich ohne Zweifel in allen derartigen Fällen mit Vorteil verwenden lassen; mit gütigem Einverständnis seines Entdeckers teilen wir deshalb unsere Arbeitsweise mit.

p-Tolylyl-dimethyl-essigsäure¹⁾.

In einen Rundkolben von $\frac{3}{4}$ l gibt man 80 g reines trocknes Toluol und 40 g frisch destilliertes Aluminiumbromid²⁾. Man versetzt mit einigen Tropfen Bromisobuttersäureester und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Reaktion einsetzt, die jetzt ohne äußere Wärmezufuhr während des Eintropfens von 20 g des Esters verläuft.

Es wird noch bis zum Nachlassen der Bromwasserstoff-Entwicklung (ca. 5 Stunden) gekocht, dann wird mit Eis und verdünnter Salzsäure vorsichtig zersetzt. Die Toluol-Schicht wird abgehoben und 4 Stunden mit roher Salzsäure gekocht zur vollständigen Verseifung des Esters. Man hebt das Toluol, unter Zusatz von etwas Äther, wieder ab und schüttelt eine Stunde mit wäßriger Ammoniaklösung, dampft diese auf dem Wasserbade etwas ein, fällt die Säure mit Mineralsäure, extrahiert sie mit Äther und trocknet über Magnesiumsulfat. Bei der Destillation unter 12 mm Druck ging die Säure von 165—169° über als eine dickliche, farblose, stark blau fluoreszierende Flüssigkeit. Es gelang, sie durch Wasserdampf-Destillation von dem fluoreszierenden Anteil zu trennen; die Säure destillierte langsam über, im Kolben blieb eine harzige Substanz zurück, deren Lösung in Alkalien diese Fluorescenz sehr stark zeigte. Die Säure wollte indessen nicht fest werden, da sie aber nach Wallach und Krüger kristallisiert, so verwandelten wir sie zur Reinigung in das unten beschriebene Strontiumsalz, weil sich dieses gut umkristallisieren ließ.

¹⁾ Nach Abschluß dieser Arbeit lernten wir durch eine freundliche Privatmitteilung von Prof. Wallach die in seinem Laboratorium ausgeführte Dissertation von E. Krüger kennen (Synthese und Verhalten der Tolylyl-dimethyl-essigsäure. Melle i. Hann., 1902). Krüger ließ Bromisobuttersäureester und Toluol mit Aluminiumbromid, ohne zu erwärmen, im Sonnenlichte 14 Tage lang stehen und reinigte seine Säure durch das Ammoniumsalz. Dieser Versuch wurde von uns dann auch ausgeführt, aber ohne zufriedenstellendes Ergebnis. Der Grund für diesen Mißerfolg ist jedenfalls darin zu suchen, daß in dem gesegneten Juli 1910 Sonnenlicht ein seltener Artikel war.

²⁾ Käufliches Aluminiumbromid war absolut unbrauchbar! Übrigens hatte Prof. Bistrzycki die Freundlichkeit, uns mitzuteilen, daß er bei der von ihm mit L. Mauron ausgeführten Darstellung der Phenylisobuttersäure (B. 40, 4370 [1907]) das Aluminiumbromid ebenfalls frisch darstellte.

Die aus ihm gewonnene Säure destillierte unter $12\frac{1}{4}$ mm Druck von $166-167^\circ$, eine Probe, die eine Woche bei 0° gestanden hatte, begann zu krystallisieren; durch Animpfen war es nun leicht, alles zum Krystallisieren zu bringen. Aus Benzin erhält man durchsichtige, quadratische, an zwei Ecken abgeschrägte Tafeln vom Schmp. $70-71^\circ$ (sintern schon von 60° an). Die Ausbeute an roher Säure betrug 63% der Theorie.

0.2379 g Sbst.: 0.6460 g CO_2 , 0.1741 g H_2O . — 0.2237 g Sbst.: 0.6007 g CO_2 , 0.1631 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 74.16, H 7.87.
Gef. » 74.10, 74.09, » 8.19, 8.15.

Strontiumsalz. Die Lösung des neutralen Natriumsalzes wird mit Strontiumnitrat versetzt; der dicke weiße Niederschlag wird nach einigen Stunden abgesaugt und aus einem Gemische von gleichen Teilen Wasser und Alkohol umkrystalliert. Kleine, weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln ohne Krystallwasser.

0.8524 g Sbst.: 0.2012 g SrO .

$(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Sr}$. Ber. Sr 19.84. Gef. Sr 19.93.

Amid. Trägt man das Chlorid der Säure (mit Phosphortrichlorid durch Erwärmen auf dem Wasserbade dargestellt) unter Kühlung in wäßriges Ammoniak ein, so scheidet sich das Amid als flockiger Niederschlag aus. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet es feine Blättchen, aus Alkohol weiße Nadeln, Schmp. 119° . Das gleiche Amid ist schon von Krüger dargestellt worden.

Die Konstitution der Tolyli-isobuttersäure war noch nicht ganz sicher, denn der aliphatische Rest konnte in die *para*-, vielleicht aber auch in die *meta*-Stellung zur Methylgruppe treten. Krüger oxydierte mit Salpeter- und dann mit Chromsäure, da Permanganat zu keinem Resultate führte. Er erhielt einen bei 225° schmelzenden Körper, den er für die 2.6-Dinitro-*p*-toluylsäure von Claus¹⁾ hielt; damit wäre die *para*-Stellung für die Tolyliisobuttersäure bewiesen. Da für uns der Nachweis von größter Bedeutung war, daß in der Tat bei dieser Synthese der eintretende Säurerest in die *para*-Stellung zum Alkyl im Benzol tritt, so unternahmen wir die Oxydation mit Permanganat.

5 g Säure wurden in Sodalösung mit 4-prozentiger Permanganatlösung auf kochendem Wasserbade oxydiert. Dabei wurde ein aromatischer, erdbeerartiger Geruch wahrgenommen, vermutlich von Tolylmethylketon herrührend. Nach Verbrauch von 300 ccm Permanganat wurde wie üblich verfahren; das Filtrat vom Braunstein säuerten wir mit Phosphorsäure an und destillierten mit Wasserdampf. Eine kleine Menge ($\frac{1}{2}$ g) unveränderter Säure ging über. Im Kolben blieb Terephthalsäure in reichlicher Menge zurück; durch ihren

¹⁾ Claus, A. 266, 226.

schön krystallisierenden Methylester vom Schmp. 140° war sie leicht zu identifizieren. Damit ist die *para*-Stellung sicher für diese Synthese bewiesen.

p-Tolyl-methyl-äthyl-essigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

Die Synthese der Tolyl-methyl-äthyl-essigsäure wurde, ausgehend vom α -Brom-methyl-äthyl-essigsäureester, genau in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, durchgeführt. Aus 20 g Ester wurden 12 g rohe Säure erhalten. Zur Reinigung wurde das Calciumsalz benutzt, das sich aus einem Gemische von 3 Tln. Alkohol und 1 Tl. Wasser gut umkrystallisieren ließ. Weiße, warzige Körner; unter dem Mikroskop sieht man sie aus feinen Nadeln bestehend. Die reine Säure siedete unter 13 mm Druck bei 171° . Sie ist eine farblose, zähe, dicke Flüssigkeit.

0.2502 g Sbst.: 0.6846 g CO_2 , 0.1921 g H_2O . — 0.2432 g Sbst.: 0.6689 g CO_2 , 0.1854 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 75.00, H 8.34.
Gef. » 74.63, 75.02, » 8.58, 8.42.

Bei der Oxydation mit Permanganat in der Wärme wurde Terephthalsäure erhalten.

Die Säure zeigt genau den gleichen Siedepunkt, wie die Curcumasäure aus Curcumaöl. (12 mm 168 — 170° .) Aber während diese fest ist und bei 33 — 34° schmilzt, gelang es uns bis heute nicht, die synthetische Säure fest zu erhalten. Trotz aller Abkühlungsversuche (auch mit fester Kohlensäure und Äther) blieb sie immer flüssig. Übrigens zeigen auch die Calciumsalze verschiedene Löslichkeitsverhältnisse.

Um ganz sicher feststellen zu können, ob die beiden Säuren identisch oder verschieden sind, benutzten wir die Oxydation mit Permanganat. Curcumasäure liefert dabei *p*-Tolyl-methyl-keton und eine Dicarbonsäure vom Schnp. 227° ¹⁾.

10g Tolyl-methyl-äthyl-essigsäure wurden in Soda gelöst und unter Eiskühlung portionenweise mit 4-prozentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt. (Genau so wurde seinerzeit die Oxydation der Curcumasäure vorgenommen.) Nach Verbrauch von 510 ccm Permanganat blieb die rote Farbe des Oxydationsmittels bestehen. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging ein angenehm riechendes Öl über; sein Semicarbazon, schmolz bei 199 — 200° und bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende Blättchen, welche sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht veränderten. Das Semicarbazon des

¹⁾ Rupe und Steinbach, B. 43, 3469 [1910].

p-Tolyl-methyl-ketons schmilzt bei 205°, seine beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhaltenen Prismen werden auf dem Wasserbade kreidigweiß. Der Schmelzpunkt eines Gemisches lag bei 200°.

Das bei der Oxydation entstandene Keton war also jedenfalls nicht Tolylmethylketon, vielleicht lag Tolyläthylketon vor. Das Gemisch der Säuren wurde in das Calciumsalz verwandelt. Die oben erwähnte, bei der Curcumasäure-Oxydation entstehende Dicarbonsäure gibt ein charakteristisches, schwer lösliches Calciumsalz. Die synthetische Säure jedoch lieferte nur eine sehr kleine Menge eines schwer löslichen Salzes, aus welchem eine Säure gewonnen werden konnte, die nach 2-maligem Umkrystallisieren zum Teil bei 195—200° (*p*-Acetylbenzoesäure?), zum Teil oberhalb 230° schmolz. Die Hauptmenge der bei der Oxydation entstandenen Säuren gab ein leicht lösliches Calciumsalz; die daraus erhaltene Säure bildete nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol Drusen, in denen glänzende, scharfkantige Blättchen eingelagert waren (die Dicarbonsäure aus der Curcumasäure besteht aus feinen, wollig verfilzten, langen Nadeln). Sie schmolz teilweise bei 140—150°, zum Teil bei 225°, der Rest sehr hoch, er dürfte aus Terephthalsäure bestanden haben. Die Produkte der Oxydation waren also durchaus andere, als bei der Curcumasäure; es ist kein Zweifel, daß die *p*-Tolyl-methyl-äthyl-essigsäure mit jener nicht identisch ist.

Basel. Universitätslaboratorium.

165. A. Binz und K. Mandowsky: Zur Theorie der Indigo-Färbungen ¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Handels-Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 25. April 1911; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Binz.)

Die Farbstoffe der Indigogruppe addieren, wie A. Binz und A. Walter am Indigocarmin und am Diäthylindigo gezeigt haben ²⁾, mit großer Leichtigkeit Natriumhydroxyd. Beim Indigo selber findet die Reaktion wegen seiner Unlöslichkeit etwas schwieriger statt; sie tritt aber ebenfalls sofort ein, wenn man den Farbstoff mit einer warmen Lösung von Natriumalkoholat schüttelt ³⁾.

¹⁾ 21. Mitteilung über Indigofärberei; die 20. Mitteilung s. Binz und Marx, Z. Ang. 22, 1757 [1909].

²⁾ Ch. I. 26, 248 [1903]. Vergl. P. Friedländer, B. 41, 1035 [1908].

³⁾ Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R.-P. 158625 [1903]. Binz, Z. Ang. 19, 1415 [1906].