

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].

Man sollte annehmen, es sei für die Reaktion gleichgültig, ob der Indigo in Pulverform oder auf der Faser fixiert vorliegt. Das ist aber nicht der Fall. Die Addition von Natriumalkoholat bleibt bei geküpter Pflanzenfaser aus, selbst wenn diese lange Zeit mit der warmen Lösung behandelt wird.

Diese Beobachtung läßt die übliche Auffassung vom Wesen der Indigo-Färbungen als zum mindesten unzureichend erscheinen. Es hat bisher als ganz selbstverständlich gegolten, daß der Indigo beim Luftgang der geküpften Faser rein mechanisch in dieser abgelagert wird. Indessen ist es nicht einzusehen, weshalb ein derartig fixiertes Pigment sich anders gegenüber einem leicht angreifenden und die Faser vollkommen durchdringenden Reagens verhalten sollte, wie dasselbe Pigment außerhalb der Faser. Demnach muß der beim Küpen fixierte Indigo inniger als nur durch mechanische Einlagerung mit der Faser verbunden sein, weil die sonst so leicht eintretende Addition von Natriumalkoholat bei Küpenblau ausbleibt.

Welcher Art diese Bindung ist, läßt sich nicht sagen; wohl aber kann der Nachweis erbracht werden, daß sie nicht etwa nur auf einer generellen Schutzwirkung der Faser beruht, sondern jedenfalls auch auf den besonderen Umständen der Küpenführung. Denn Abweichungen von letzterer verhindern die Vereinigung des Indigos mit der Faser, und ferner läßt sich die Bindung, wie sie beim Küpen stattgefunden hat, durch eine besondere Maßnahme, nämlich durch stundenlanges Dämpfen, rückläufig machen.

Eine Abweichung vom üblichen Kूपverfahren wird technisch ausgeführt. W. Elbers¹⁾ bedruckt Kattun mit Indigopaste, Weizenmehlverdickung und etwas Olivenöl. Es fehlen das Alkali oder Erdalkali und das Reduktionsmittel der Küpe. Nach dem Drucken wird $\frac{3}{4}$ Stunden gedämpft. Der Farbstoff wird als stumpfblaues »Indigo-grau« fixiert und ist nicht waschunecht, aber die Fixation wie beim Küpenblau wird nicht erreicht, und demgemäß tritt auch die Reaktion mit Natriumalkoholat sofort ein.

Eine zweite Abweichung besteht im Färben mit alkoholischer Indigweißlösung, also ohne das Alkali der Küpe. Auch diese Färbungen werden von Natriumalkoholat angegriffen. Das Gleiche gilt von Indigo, der aus kolloidaler Lösung²⁾ auf Baumwolle aufgezogen ist.

¹⁾ Z. f. Farben- und Textil-Chemie 1, Heft 13 [1902]; 7, Heft 4 [1908].

²⁾ Möhlau, Z. Ang. 1903, 47.

Daß Indigo durch etwa einstündiges Dämpfen, wie es bei Anwendung der Beizenfarbstoffe üblich ist, an Reibechtheit verliert, ist bekannt und wird als auf Sublimation beruhend erklärt. Das ist aber offenbar schon deshalb nicht stichhaltig, weil Indigo erst bei etwa 290° sublimiert und auch nicht etwa mit Wasserdampf flüchtig ist. Dagegen läßt sich die Erscheinung sehr wohl auf das Bestehen einer besonderen Bindung zwischen Farbstoff und Faser zurückführen, welche durch Wasserdampf gelockert wird. Es tritt sogar, wie wir gefunden haben, vollkommene Trennung ein, wenn man 6 Stunden lang sehr intensiv dämpft. Der Farbstoff wird dann in Freiheit gesetzt und reagiert prompt mit Natriumalkoholat.

Unsere Versuche beschränken sich auf Pflanzenfaser (Baumwolle, Leinen, Kunstseide), weil tierische Faserstoffe durch Natriumalkoholatlösung zerstört werden.

Was andere Reaktionen des Indigos angeht, so ist zu bemerken, daß die Lösung als Sulfat¹⁾ durch Eisessig und Schwefelsäure etwas langsamer auf der Faser stattfindet als bei Indigopulver. Die Bildung von Indigooxim²⁾ mit Hydroxylamin und Natronlauge tritt sofort ein, und auch hierbei löst sich der Indigo von der Faser. Es wird also durch die Faser nur die Beweglichkeit derjenigen Molekülteile verhindert, welche Natriumalkoholat addieren.

Experimentelles.

1. Ein Stück in mittelstarker Nuance geküptes Baumwollgewebe von etwa 1 qdm Größe wird mit einer Lösung von Natriumalkoholat, hergestellt aus 3.3 g Natrium und 80 ccm Alkohol, auf dem Wasserbade digeriert.

In einem anderen Gefäß digeriert man 10 g Indigopulver mit der gleichen Menge Natriumalkoholat. Das Indigopulver reagiert im Lauf einiger Sekunden unter Bildung des charakteristischen grünen Additionsproduktes. Der geküpte Kattun dagegen verbleibt unverändert blau, selbst wenn man die Behandlung mit warmem Natriumalkoholat lange Zeit fortsetzt. Erst nach $3\frac{1}{4}$ Stunden macht sich eine langsame Grünfärbung bemerkbar. Geküptes Leinen wird etwas weniger langsam grün als geküpfter Kattun. Man bemerkt nach $\frac{3}{4}$ Stunden einen schwachen Farbumschlag. Geküpte Kunstseide (Glanzstoff) dagegen verhält sich umgekehrt, ist nach 6-stündigem Behandeln mit warmer Alkoholatlösung noch unverändert blau und wird erst in der 8. Stunde allmählich grün.

2. Druckproben von Indigograu auf Kattun werden beim Digerieren in Natriumalkoholat auf dem Wasserbad nach etwa 15 Minuten citronengelb. Die Reaktion geht also hier nicht nur bis zur Addition des Alkoholats, sondern sofort weiter bis zur Zerstörung des Indigos.

¹⁾ Binz und Kufferath, A. 325, 197 [1902].

²⁾ Thiele und Pickard, B. 31, 1252 [1898].

3. Zum Färben mit alkoholischem Indigweiß¹⁾ werden 5 g Indigo und 3.5 g Zinkstaub mit 60 ccm Alkohol angeteigt. Dazu fügt man eine Lösung von 1.5 g Chlorcalcium in wenig Wasser. Das Ganze wird eine Stunde lang unter Durchleiten von Kohlendioxyd auf dem Wasserbade digeriert. Durch Eingießen des Reaktionsgemisches in 300 ccm warmem Alkohol erhält man eine Lösung von Indigweiß, welche Kattun tief blau färbt. Nach dem Seifen und Trocknen ist die volle Farbe noch vorhanden. Dieselbe ist aber gänzlich reibunecht und wird von warmer Alkoholatlösung sofort zerstört.

4. Ein anderes Verfahren zur Herstellung von alkoholischem Indigweiß ist folgendes: 10 g Indigo werden durch Erwärmen mit 10 g Zinkstaub in 120 ccm 15-prozentiger Natronlauge verküpt. Man preßt die über dem Schlamm befindliche klare Küpenlösung mittels der Kohlendioxyd-Bombe in ein vorher mit Kohlendioxyd gefülltes Gefäß, fällt das Indigweiß mit Säure aus und schüttelt mit 6 ccm Benzaldehyd. Das Indigweiß ballt sich zu einer grünen krystallinischen Benzaldehyd-Verbindung²⁾ zusammen, die rasch abgesaugt, auf Ton getrocknet und mit Petroläther im Soxhlet extrahiert wird. Hierbei wird der Aldehyd abgespalten und das Indigweiß hinterbleibt nach dem Trocknen auf Ton als ziemlich luftbeständige blauweiße Masse, deren Indigweiß-Gehalt zu etwa 80% gefunden wurde. 2.5 g davon wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und zum Färben von Kattun benutzt. Nach dem Seifen, Spülen und Trocknen erwies sich auch diese Färbung als gänzlich reibunecht und vollkommen mit Natriumalkoholat abziehbar. Die Faser ist nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Digerieren mit Natriumalkoholat auf dem Wasserbad rein weiß. Derselbe Effekt trat mit kolloidal gelöstem Indigo ein, mit dem die Faser durchtränkt worden war.

Bei einem anderen Versuch mit alkoholischer Indigweißlösung wurde eine ziemlich reibechte Färbung erhalten. Die Einwirkung des Natriumalkoholats ging hier nicht bis zur Zerstörung des Indigos, wohl aber in einigen Minuten bis zur Bildung des grünen Additionsproduktes. Fast ebenso beständig dagegen wie eine reguläre Küpenfärbung war eine solche, die nach Ansäuern einer Küpenlösung mit Borsäure unter Zusatz von Leim nach den D. R.-P. 112942 und 137884 (B. A. S. F.) hergestellt wurde.

5. Technisches Mittelblau auf Baumwolle wurde 6 Stunden lang im geschlossenen Dämpfer gelassen (von Hrn. Dr. Rung in der Kattunfabrik Siegfeld gütigst ausgeführt). Die ursprünglich echte Färbung war durch das Dämpfen sehr reibunecht geworden. Addition von Natriumalkoholat wurde bei der ungedämpften Probe nach $3\frac{1}{4}$ Stunden, bei der gedämpften aber schon nach 2 Stunden bemerkbar.

Noch auffallender ist der Effekt von Wasserdampf bei sechsstündigem Behandeln des Küpenblaus in dem kleinen Laboratoriumsdämpfer, den der eine von uns beschrieben hat³⁾. Die Addition von Alkoholat erfolgte bereits nach $\frac{3}{4}$ Stunden unter teilweiser Zerstörung des Farbstoffs. Die stärkere

¹⁾ Binz u. Rung, Z. Ang. 1900, 417. ²⁾ Binz, J. pr. [2] 63, 497 [1901].

³⁾ Binz, Verwendung der wichtigeren organischen Farbstoffe. Bonn 1905, 16.

Wirkung dieses Dämpfers beruht auf dem direkten Aufprallen eines starken Dampfstrahles von 110° , während der Dampf sich im technischen Dämpfer wegen der viel größeren Dimensionen sehr verteilt.

Zum Schluß haben wir festgestellt, daß Färbungen von Dibromindigo zwar etwas weniger widerstandsfähig gegen Natriumalkoholat sind als Indigo-Färbungen, indessen ist der relative Unterschied zwischen dem Farbstoffpulver und dem geküpten Farbstoff auch hier vorhanden. Thioindigo ist auf der Faser ebenso beständig wie Indigo.

Für die Zusendung der verschiedenen, in dieser Arbeit benutzten Ausfärbungen und Druckproben sind wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, den HHrn. Dr. Elbers und Dr. Rung zu bestem Danke verpflichtet, ebenso Hrn. Geh. Rat Möhlau für eine vor längerer Zeit überlassene Probe von kolloidalem Indigo.

166. J. Mai: Über Schwefelphosphorverbindungen.

(Eingegangen am 24. April 1911.)

Am Schlusse der Abhandlung über das Phosphoresquisulfid¹⁾ wurde seinerzeit schon die Absicht ausgesprochen, aus diesem leicht zugänglichen technischen Produkte die schwefelreicheren Verbindungen zu gewinnen. Diese Methode bietet die Annehmlichkeit, daß bei der Löslichkeit der Ausgangsmaterialien Schwefel und Sesquisulfid in Schwefelkohlenstoff oder Benzol die Komponenten dem Reaktionsprodukte leicht entzogen werden können. Unterdessen sind solche Versuche von anderer Seite veröffentlicht worden, die jedoch nicht zu einheitlich reinen Substanzen geführt haben, unter denen namentlich die durch die Aufklärungsarbeiten Stocks eliminierten Körper P_4S_5 und P_2S_6 figurieren. Meine Versuche haben zweifellos dargetan, daß auch auf diesem Wege nur P_4S_7 oder P_4S_{10} zu erhalten sind.

Direktes Erhitzen der Komponenten.

Das Sesquisulfid wurde wie früher gereinigt oder aber auch durch Zusatz von Benzol zur gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff erhalten. 100 g Rohprodukt werden auf dem Wasserbade mit 140 g Schwefelkohlenstoff erwärmt, filtriert und zur erkalteten Lösung, die bei Zimmertemperatur gewöhnlich nichts abscheidet, tropfenweise Benzol hinzugefügt. Es ist interessant zu beobachten, wie aus der anfangs entstehenden milchigen Trübung die Krystalle anschießen und wachsen. Die abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Bei Wiederholung der Operation erhält man ein in kaltem Schwefelkohlenstoff fast ohne Rückstand lösliches Produkt.

¹⁾ B. 36, 870 [1903].