

Die Dichte der Destillate wurde vorwiegend bei der Temperatur von 15° mittels des Pyknometers bestimmt. Die bei der Temperatur von $150-300^{\circ}$ erhaltenen Destillate, die einigermaßen das rohe Petroleum repräsentieren, mischte man mit einander, reinigte sie mittels concentrirter Schwefelsäure und Natronlauge und untersuchte sie dann bezüglich ihrer Dichte, Entzündungstemperatur (in Abel's Apparat) etc.

Ueber den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe.

Erwiderung von Dr. Ernst Erdmann.

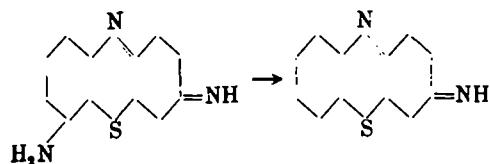
Von der Erklärung des Herrn Hesse¹⁾, dass er die Weiterführung des Prioritätsstreites aufgebe, würde ich schweigend Kenntniß genommen

haben, wenn er diese Erklärung nicht mit einem neuen Angriff verbände, indem er seinerseits Deckung sucht hinter Herrn H. Walbaum. Ich erwähne hierauf, dass ich die Reklamation von Walbaum, auf die er sich bezieht²⁾, für ebenso unbegründet halte, wie ich es für seine eigene bereits nachgewiesen habe, und dass ich in rein objectiver Würdigung der mir bekannten Thatsachen das Citat der von mir und meinem Bruder herrührenden Veröffentlichung³⁾ über das Vorkommen von Anthranilsäuremethylester im Neroli-Öle dem Citate der Veröffentlichung von H. Walbaum⁴⁾ vorangestellt habe⁵⁾. Dies näher zu begründen, ist aber hier nicht der Ort, denn ich habe keine Veranlassung, Herrn Hesse auf eine Reklamation von Herrn Walbaum zu antworten. Wäre Herr Hesse wirklich „mit den einschlägigen Verhältnissen vertrant“, dann hätte er sicherlich diese Polemik nicht angefangen.

Sitzungsberichte.

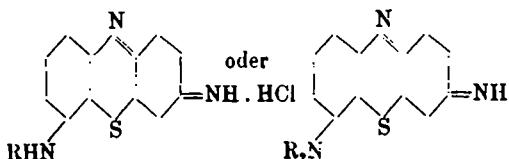
Sitzung der Russischen physikal.-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg vom 2./15. März 1900.

W. G. Schaposchnikoff berichtete über neue Farbstoffe aus der Thiazinreihe, die durch Wirkung von Aminen auf Iminothiodiphenylimid dargestellt wurden. Die Arbeit wurde in Genf auf Vorschlag von Dr. Kehrmann begonnen und im Laboratorium des technologischen Instituts zu St. Petersburg abgeschlossen. Iminothiodiphenylimid hat der Verf. nach Berndsen aus Diphenylamin, sowie auch aus Thionin oder Lauth'schem Violett durch Diazotieren und Behandlung der erhaltenen Diazoverbindung mit Alkohol bereitet:



Lauth'sches Violett Iminothiodiphenylimid.

Die letztere Methode verbindet direct die Farbstoffe der Thiazinreihe mit ihrem Chromogen. Die Amine reagieren mit diesem Chromogen, indem der Amiorest die Parastellung zum Azinstickstoff einnimmt. Es entstehen also Pigmente der Formel:



Es wurden Versuche mit verschiedenen primären, secundären und tertiären Aminen angestellt; die tertiären reagieren etwas schwerer, die primären und secundären schon in der Kälte. In allen Fällen entstehen blaue Farbstoffe (grünlich-blau bis violett-blau), die Seide, Wolle und tannirte

Baumwolle färben und von denen Phenylthionin, o-Tolythionin und Dimethylthionin näher untersucht wurden. Das letztere erwies sich mit dem „blauen Gentianin“ der Fabrik Geigy (in Basel) identisch.

W. G. Schaposchnikoff machte Mittheilungen über Condensation der Amine mit Chinondichloridimin und Naphtochinondichloridimin. Das 1,4-Naphtylendiamin, welches zur Darstellung des letzteren diente, erhielt der Verf. beim Reduciren des Benzol-azo- α -naphthylamins mit Zinn und Salzsäure. Das Zinndoppelsalz wird mit metallischem Zink behandelt und die heisse Flüssigkeit in eine Lösung von Natriumsulfat filtrirt; es scheiden sich Krystalle des schwefelsauren 1,4-Naphtylendiamins ab. Die Ausbeute beträgt 95 Proc. der theoretischen. Die genannten Dichloridimine wurden mit 18 aromatischen Aminen condensirt. Die Reaction erfolgt beim Zusammenschmelzen, öfter und besser aber in Lösung (in Alkohol oder Eisessig). Die Wahl des Lösungsmittels, wie auch die Temperatur sind oft von grosser Wichtigkeit; in einigen Fällen ist die Anwesenheit von freier Salzsäure nothwendig. Die Dichloridimine reagieren nicht immer einander ähnlich: Anilin und p-Tolidin bilden nur mit Naphtochinondichloridimin Pigmente, nicht aber mit Chinondichloridimin, während $\alpha\alpha$ - und $\alpha\beta$ -Dinaphtylamine nur mit dem letzten zu Farbstoffen sich condensiren. Obgleich nach Verf. bei der Condensation, z. B. des p-Tolyl- β -naphtylamins mit Naphtochinondichloridimin je ein Molecul beider Verbindungen in Reaction tritt, muss man immer das Amin im Überschuss nehmen (ca. 2 Th. Amin auf 1 Th. Dichloridimin), da, wenn man je ein Molecul der reagirenden Körper nimmt, keine Farbstoffe, sondern farblose oder sehr schwach

¹⁾ Berichte 82, 1512.

²⁾ Berichte 82, 1218.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 59, 350.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1900, S. 110 (Fussnote).

gefärbte Producte resultiren. Die Ausbeuten betragen ca. 40 Proc. der theoretischen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

D. P. Konowaloff (St. Petersburg) hat die Avidität des Ammoniaks und der Amine verglichen, indem er zu einer Aminsalzlösung ein anderes freies Amin zugab und die Tension der sich in Lösung befindenden freien Basen gemessen hat. — Fr. W. A. Baladin (St. Petersburg) berichtete über eine Analyse des Wassers des Sees Plodbistchanskoje (im Jenisseischen Gouvernement), welches merkliche Quantitäten von Jod (0,00023 g pro l) enthält. — S. Lordkipaudse (Odessa) hat bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf wässrige Lösungen der Doppelsalze des Uranfluoroxyds,

$UO_2F_2 \cdot NaF$ und $UO_2F_2 \cdot 3KF$, Derivate der Überuransäure, $UO_4 \cdot NaF + 5H_2O$ und $U_4K_4F_6O_{15} + 4H_2O$, erhalten. Dem letzten Körper giebt der Verf. die Formel $3(UO_4KF) + UO_3F_2KF + 4H_2O$. — P. Grigorowitsch (Kiew) behandelte Cuminol mit einem Gemisch von Zink und α -Methyl- β -p-isopropylphenyläthylmilchsäure, deren Eigenschaften, Salze und Reaktionen studirt wurden. — P. Petrienko-Kritschchenko und P. Kasanecki (Kasan) erhielten eine Reihe von Doppelverbindungen der Ketoimide mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln. — P. Kusnetzoff hat Hydrate des Manganjodids untersucht. $MnJ_2 + 6H_2O$ zerfällt bei $-2,7^\circ$ in $MnJ_2 + 4H_2O$ und gesättigte Lösung; $MnJ_2 + 9H_2O$ schmilzt bei $-9,8^\circ$. S.

Referate.

Organische Chemie.

A. Baeyer und V. Villiger. Ueber die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone. (Berichte 33, 124.)

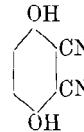
Das kürzlich beschriebene Caro'sche Reagens (diese Zeitschr. 1900, 2) kann auch durch Vernischen von 5 proc. Wasserstoffsuperoxyd mit dem fünf-fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure in der Kälte erhalten werden. Bei der Einwirkung dieses Reagens auf Ketone entstehen zunächst die einfachen, dann polymere Superoxyde, von denen die ersten aus Jodkaliumlösungen Jod abscheiden, während die letzteren indifferent sind. Kl.

M. Weiller. Synthese von Homologen des Diphenylmethans durch Oxydation von Toluol und seinen Homologen. (Berichte 33, 468.)

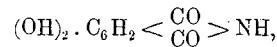
Nach einem Verfahren der Société chimique des usines du Rhône (D.R.P. No. 101 221) soll bei der Oxydation von Mesitylen mit mässig verdünnter Schwefelsäure und Braunstein ausschliesslich 3-Dimethylbenzaldehyd und etwas Mesitylensäure entstehen. Verf. hat neben diesen Producten ziemlich beträchtliche Mengen Pentamethyldiphenylmethan, sowie höhere Kohlenwasserstoffe erhalten, unter denen sich vermutlich Anthracene befinden. Aldehyd und Säure verschwanden ganz aus den Oxydationsproducten, als die Schwefelsäure mit Eisessig statt Wasser verdünnt wurde. Es wurde eine etwas grössere Menge von Pentamethyldiphenylmethan und erhebliche Quantitäten höherer Kohlenwasserstoffe erhalten. — Toluol liefert unter gleichen Bedingungen sehr geringe Mengen von Benzaldehyd und Benzylalkohol, beträchtliche Quantitäten von o- und p-Tolylphenylmethan und höher siedenden Kohlenwasserstoffen.

Dibenzylverbindungen wurden nicht erhalten. Die Entstehung der Diphenylmethanhomologen wird auf die intermediaire Bildung von Benzyl- bez. Dimethylbenzylalkohol zurückgeführt. Kl.

J. Thiele und J. Mannheimer. Ueber die Addition von Blausäure an Chinon. (Berichte 33, 675.) Nascirende Blausäure wird von Chinon addirt unter Bildung von Hydrochinon und o-Dicyanhydrochinon



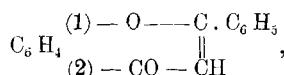
welches durch concentrirte Schwefelsäure in p-Dioxyphtalimid.



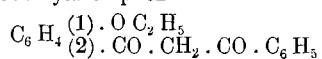
Kl.

St. v. Kostanecki und J. Tambor. Ueber den Aufbau des Flavons aus seinen Spaltungsproducten. (Berichte 33, 330.)

Flavon



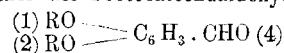
die Stammsubstanz der Pflanzenfarbstoffe Chrysin, Quercetin, Fisetin etc., kann beim Kochen von o-Äthoxybenzoylacetonphenon



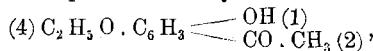
mit Jodwasserstoffsäure synthetisch erhalten werden. Das Acetophenonderivat bildet sich sowohl aus Äthylsalicylsäureäthylester und Acetophenon, wie aus Benzoësäureäthylester und o-Äthoxyacetophenon bei der Einwirkung metallischen Natriums. Kl.

St. v. Kostanecki und Th. Schmidt. Ueber das 2.3'.4'-Trioxyflavon. (Berichte 33, 326.)

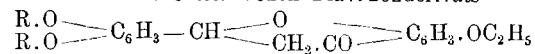
2.3'.4'-Trioxylflavon wird durch Condensation der Alkyläther des Protocatechualdehyds



mit Chinacetophenonmonoäthyläther



Behandeln des entstandenen Flavanonderivats



mit Brom, Zersetzen des Bromirungsproducts mit Kalilauge und Abspaltung der Alkyle mittels Jodwasserstoffsäure erhalten. Der Farbstoff zieht auf gebeizte Stoffe; auf Thonerdebeize werden rein