

durch Kochen mit Quecksilberoxyd zu dem einfach substituirten Guanidin zu gelangen.

Zum Schlusse noch einige Worte über guanidinartige Produkte des Naphtylamins: der von Delbos<sup>1)</sup>, und später von Schiff<sup>2)</sup> dargestellte Dinaphthylsulfoharnstoff schmilzt — was jene Autoren anzugeben vergassen — bei 197 bis 198°(unc.) und ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol und heissem Eisessig. Der Versuch einer Entschwefelung dieses Harnstoffs bei Gegenwart von Ammoniak oder Naphtylamin lieferte nur unkristallinische Produkte, welche mich von einem weiteren Verfolg der Untersuchung abstehen liessen.

**472. G. Magatti: Ueber Aethylenäther der Pyrogallussäure.**  
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCX; eingegangen am 14. September.)

Nachdem Hr. A. W. Hofmann<sup>3)</sup> durch die Synthese des Cedrirets den Dimethyläther der Pyrogallussäure als Muttersubstanz desselben mit Bestimmtheit nachgewiesen hatte, lenkte er seine Untersuchungen auch auf die Darstellung homologer Verbindungen, und es gelang ihm in der That, durch die Oxydation des bereits von Hrn. Benedickt<sup>4)</sup> gewonnenen Diäthyläthers der Pyrogallussäure das Cedriret der Aethylreihe darzustellen<sup>5)</sup>.

Mir erschien es von einigem Interesse, die Pyrogallussäureäther eines zweiwerthigen Radicals z. B. des Aethylens herzustellen um sie ebenfalls der Oxydation zu unterwerfen. Ich erlaube mir, im Folgenden die vorläufigen Ergebnisse meiner Untersuchung der Gesellschaft mitzutheilen.

**Darstellung der Aethylenäther.**

Zur Darstellung der Aether wurden 2 Moleküle Pyrogallussäure mit 3 Molekülen Aethylenbromid, 6 Molekülen Aetzkali und Aethylalkohol 15—20 Stunden lang bei 100° digerirt. Das rohe Reactionsprodukt wurde vom Alkohol durch Destillation befreit und alsdann mit Salzsäure übersättigt; bemerkenswerth ist, dass beim Behandeln mit Salzsäure eine reichliche Menge salpetriger Säure auftritt. Die saure Flüssigkeit wurde mit heissem Wasser behandelt, wobei sich ein stark gefärbtes Oel absetzte, welches von der wässerigen Schicht getrennt, in Aether gelöst und filtrirt wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand der Destillation unterworfen, die

<sup>1)</sup> Delbos, Ann. Chem. Pharm. 64, 371.

<sup>2)</sup> Schiff, Journ. prakt. Chem. 70, 277 und 71, 109.

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte XI, 329.

<sup>4)</sup> R. Benedickt, diese Berichte IX, 125.

<sup>5)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte XI, 797.

bis  $300^{\circ}$  übergehenden Produkte aufgefangen, wiederum in Aether aufgelöst und die ätherische Lösung mit Natronlauge behandelt. Trennt man die dabei entstehenden Schichten, so bleibt nach dem Entfernen des Aethers eine gelbliche Substanz zurück, welche, ebenso wie das aus der alkalischen Lösung auf Salzsäurezusatz ausfallende Oel, stark nach Buchenholztheer riecht.

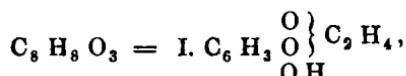
### Pyrogallussäuremonoäthylenäther.

Das letzterwähnte, saure Oel wurde entwässert und destillirt. Bei der ersten Destillation geht fast die gesammte Menge bei  $260-270^{\circ}$  über, durch nochmalige Destillation erhält man eine constant bei  $267^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die sich durch die Analyse als Pyrogallussäuremonoäthylenäther erwies. Derselbe bildet ein schwer bewegliches, farbloses, stark lichtbrechendes Oel von brennendem Geschmack und besitzt den Geruch des Buchenholztheers in hohem Grade.

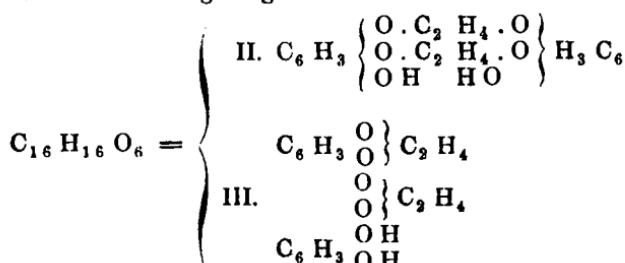
Die Analyse der Substanz ergab folgende Werthe:

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C      63.15	62.73
H      5.26	5.57
O      31.59	
	100.00.

Abgesehen von den Isomeren, welche bei einer unsymmetrischen Constitution der Pyrogallussäure entstehen können, sind drei Pyrogallussäureäthylenäther von derselben procentischen Zusammensetzung möglich, nämlich:



oder durch Aneinanderlagerung zweier Moleküle



Eine Dampfdichtebestimmung bannte die Zweifel über die Molekulargrösse des Aethers. Der Versuch nach dem neuen Hofmann'schen Verfahren ergab folgende Werthe:

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
Dichte      5.27	5.05.

Der Pyrogallussäuremonoäthylenäther verhält sich wie ein Phenol und geht mit Alkalien sowie mit Benzoylchlorid und mit Brom kry stallinische Verbindungen ein.

Zur Darstellung der Benzoylverbindung mischt man den Aether mit überschüssigem Benzoylchlorid und erwärmt gelinde. Es tritt alsbald unter Entwicklung von Salzsäure eine heftige Reaction ein, welche man, wenn sie erlahmt, durch Kochen zu Ende führt. Das Reactionsprodukt wird zunächst mit Wasser, dann mit Natrium carbonat behandelt, wobei ein Theil der ausgeschiedenen, festen Substanz in Lösung geht; schliesslich bleibteine weisse Masse zurück, die man öfters aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schliesslich eine, in weissen Nadeln krystallisirende Substanz, die bei  $109^{\circ}$  schmilzt, sich leicht in siedendem Alkohol und Aether löst und durch die Analysen als die Benzoylverbindung  $C_8H_7 \cdot (C_7H_5O)O_3$ , erkannt wurde:

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	70.31	69.83	69.91	69.89
H	4.69	5.07	5.28	5.05
O	25.00	—	—	—
	100.00.			

Die Resultate der Analysen des Aethers und diejenigen der Benzoylverbindung weisen beim Vergleich mit den berechneten Werthen ein constantes Deficit im Kohlenstoffgehalt auf, welches vielleicht auf eine kleine Beimengung einer kohlenstoffärmeren Verbindung zurückzuführen ist.

Bromverbindung. Löst man den Pyrogallussäuremonoäthylenäther in Schwefelkohlenstoff und setzt Brom hinzu, während man die Reaction durch Erwärmen unterstützt, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs ein dunkelroth gefärbtes Oel, welches beim Behandeln mit Eisessig sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle werden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und so lange aus Eisessig umkrystallisiert, bis man schöne, durchsichtige Tafeln erhält, welche bei  $67^{\circ}$  schmelzen. Leider stand mir so wenig Substanz zur Verfügung, dass ich keine vollständige Analyse habe ausführen können; einige Brombestimmungen reichten zur Charakterisirung der Substanz nicht aus.

Ich wies schon oben darauf hin, dass man bei der Darstellung der Monoäthylenäther als Nebenprodukt noch eine in Alkalien unlösliche Verbindung erhält. Wird diese Verbindung, welche Brom enthält, und sich in Alkohol und Aether löst, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, so erhält man undeutliche Krystalle, die bei  $83^{\circ}$  schmelzen. Leider bin ich wiederum nicht im Stande, betreffs dieser Ver-

bindung über definitive Ergebnisse berichten zu können. Es stand mir blos eine sehr kleine Quantität des Körpers zur Verfügung, und die damit ausgeführte Analyse ergab Werthe, die annähernd auf eine Formel:  $C_{10}H_{11}O_3Br$  hindeuten; sobald es mir gelingt, grössere Mengen dieses Körpers sowohl als auch des bromirten Produkts aus Monoäthylenäther zu erhalten, werde ich meine Versuche in dieser Richtung fortsetzen.

### Oxydation des Monoäthylenäthers.

Die Pyrogallussäuremonoäthylenäther lässt sich leicht mittelst Eisenperchlorid oder Kaliumbichromat oxydiren, jedoch war es mir bis jetzt unmöglich, die gebildeten Produkte krystallisiert zu erhalten, und der Zweifel an der einheitlichen Zusammensetzung der Substanz hielt mich von der Ausführung der Analyse zurück. Ich muss jedoch bemerken, dass das Oxydationsprodukt sich nicht in Schwefelsäure auflöst, sondern von ihr geschwärzt wird, diesem Körper fehlt somit eine Haupteigenschaft der bis jetzt bekannten Cedrirete.

---

Es sei mir noch gestattet, über einen Versuch zu berichten, der mit dem Vorangehenden in engster Beziehung steht.

Ich erwartete, durch Oxydation des aus der Diphenyldisulfosäure entstehenden Dipbenols  $C_{12}H_8(OH)_2$ , Schmelzpunkt  $270^{\circ}$ , zu dem einfachsten Cedriret  $C_{12}H_8O_2$  zu gelangen. Oxydiert man Dipbenol mit Kaliumbichromat in Eisessig, so erhält man eine amorphe Substanz, die sich in Schwefelsäure mit prachtvoll kornblumblauer Farbe auflöst, die demnach die charakteristische Eigenschaft der Cedrirete besitzt. Ich hoffe, den Körper in reinem Zustande darstellen zu können, und werde alsdann auch über dieses merkwürdige Oxydationsprodukt weitere Mittheilungen machen.

---

**473. Rudolf Schöffel: Bestimmung des Chroms und des Wolframs im Stahl und den betreffenden Eisenlegirungen.**

[Mittheilung aus dem Laborat. der k. k. Bergakademie Leoben.]

(Eingegangen am 15. September.)

I. Bestimmung des Chroms.

Nachdem das Chrom seit einiger Zeit eine gewisse Rolle in der Stahlfabrikation spielt, und ich öfter in die Lage komme, chromhaltige Eisensorten zu untersuchen, und da sich über diesen Gegenstand nur sehr spärliche Mittheilungen vorfinden, so war ich bemüht, eine Methode zu finden, welche eine möglichst rasche und sichere Bestimmung des Chroms im Eisen gestattet.