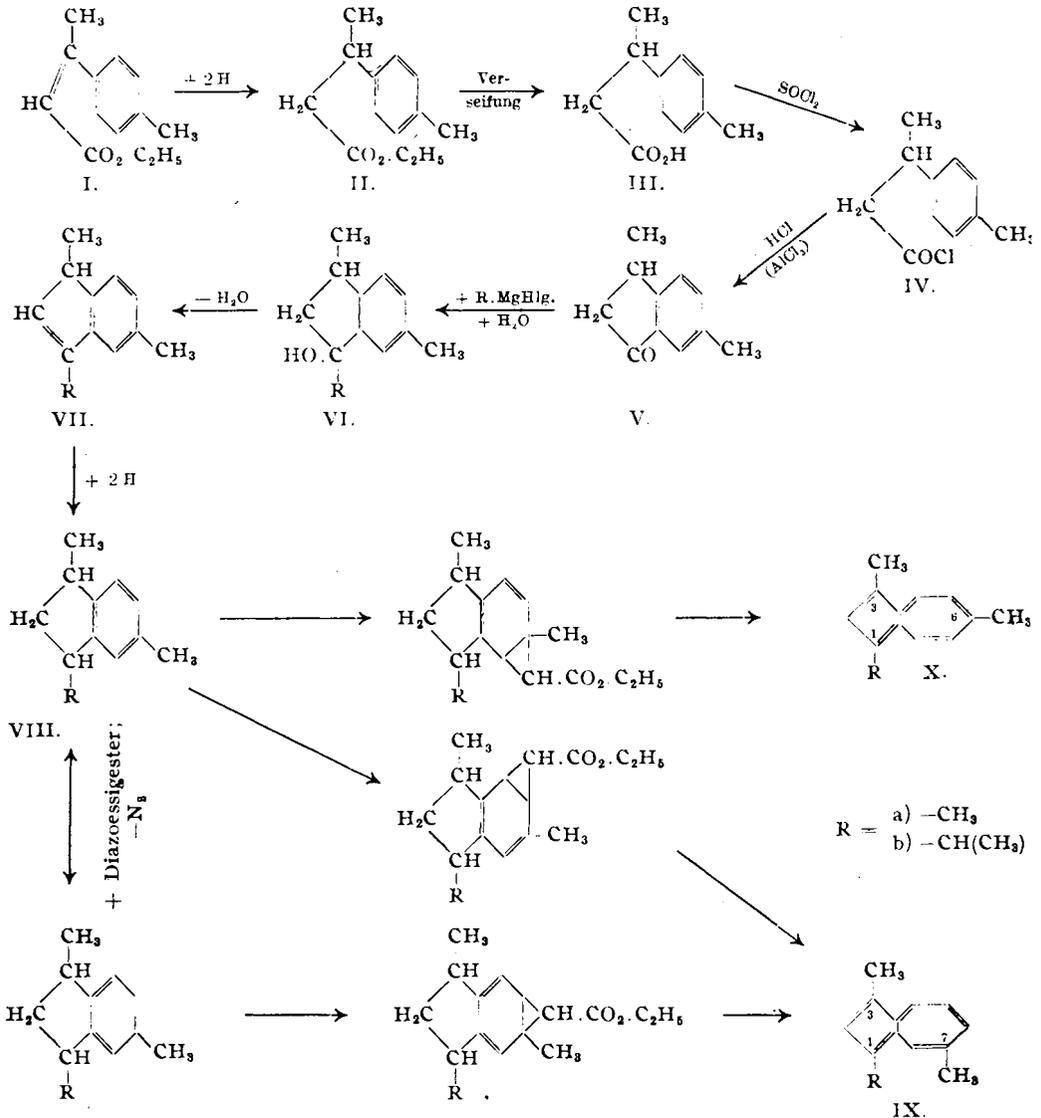


105. Th. Wagner-Jauregg und H. Hippchen: Synthese von 1.3.7-Trialkyl-azulenen. Über die Spektren mehrfach substituierter Azulene.

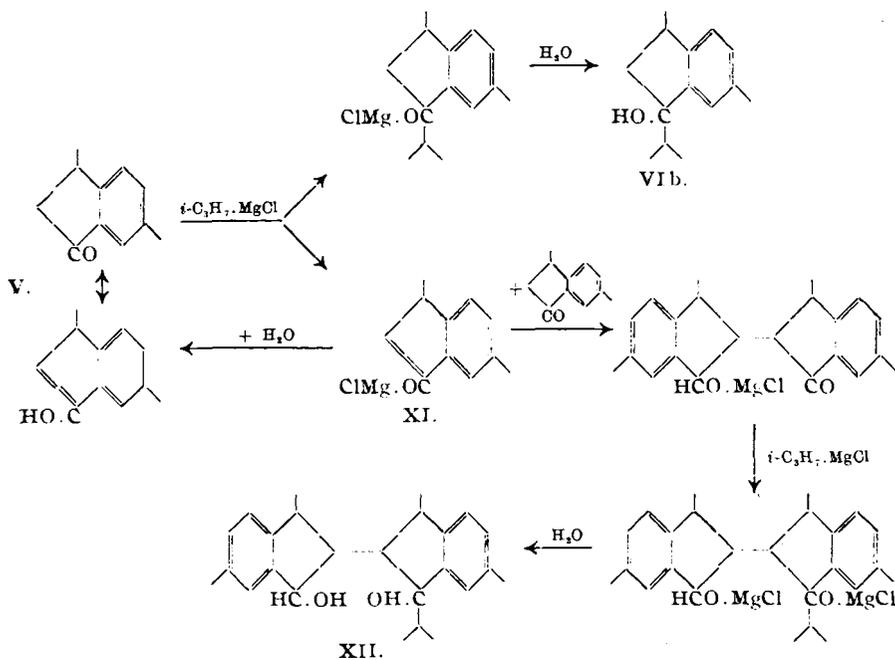
[Aus d. Chem. Abteilung d. Forschungsinstituts f. Chemotherapie, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 19. April 1943.)

Im Anschluß an die Darstellung des 1-Isopropyl-4.7-dimethyl-azulens¹⁾ erschien die Frage von Interesse, in welcher Weise die Farbe durch Ver-
setzung eines der Substituenten aus der 4- in die 3-Stellung beeinflußt wird.
Folgende Synthesen wurden durchgeführt:



¹⁾ Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold u. F. Hüter, B. **75**, 1293 [1942].

Die Grignardierung des 3.6-Dimethyl-indanons-(1) (V) verläuft mit Methylmagnesiumjodid recht glatt, dagegen unbefriedigend mit Isopropylmagnesiumchlorid. Bei der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man in letzterem Falle einen erheblichen Teil des substituierten cyclischen Ketons unverändert zurück und neben dem erwünschten 1-Isopropyl-3.6-dimethyl-indanol-(1) (VI b) entsteht in größerer Menge ein Nebenprodukt vom Schmp. 154°. Das entspricht ähnlichen Beobachtungen bei der Umsetzung des 4.6-Dimethyl-indanons-(1) mit Isopropylmagnesiumchlorid¹⁾. Die Eigenschaften und analytischen Daten der bei 154° schmelzenden Substanz sprechen dafür, daß auch hier das Derivat eines Diindanyls (XII) auftritt, welches durch Dimerisation des 3.6-Dimethyl-indanons-(1) sowie nachträgliche Grignardierung gebildet wird. Das Isopropylmagnesiumchlorid begünstigt offenbar, im Gegensatz zum Methylmagnesiumjodid, die Enolisierung des substituierten Indanons, wofür auch dessen unvollständige Umsetzung mit der Grignard-Verbindung spricht. Es ist anzunehmen, daß (infolge sterischer Einflüsse?) die normale Grignard-Reaktion bei Anwendung des Isopropylhalogenids weniger begünstigt ist, als bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumhalogenid. In ersterem Falle tritt offenbar eine Salzbildung des enolisierten Indanons in den Vordergrund (XI), die Anlaß zum Auftreten der beobachteten Nebenreaktionen ist:



Für die Umsetzung des Indans VIII mit Diazoessigester kann das Auftreten von zwei Azulenem (IX bzw. X) erwogen werden^{1) 2)}. Aus sterischen Gründen ist jedoch die Bildungswahrscheinlichkeit von IX größer als die von X, besonders dann, wenn man die Verteilung der Doppelbindungen des 1-Alkyl-3.6-dimethyl-indans entsprechend der unteren Formel VIII annimmt, die nach Mills und Nixon³⁾ für substituierte Indane gilt. Der einheitliche Verlauf der Ringerweiterung folgt daraus, daß wir weder durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd noch aus den Mutterlaugen der

¹⁾ Plattner u. Roninger, *Helv. chim. Acta* **25**, 590 [1942].

²⁾ *Journ. chem. Soc. London* **1930**, 2510.

Trinitrobenzol-Anlagerungsprodukte außer dem gebildeten 1.3.7-Trimethyl-azulen (IXa) bzw. 1-Isopropyl-3.7-dimethyl-azulen (IXb) einen isomeren Kohlenwasserstoff isolieren konnten.

Die Additionsverbindung des 1.3.7-Trimethyl-azolens mit Trinitrobenzol schmilzt bei 160°, die des 1-Isopropyl-3.7-dimethyl-azolens bei 147.5°. Die entsprechenden Kohlenwasserstoffe sind rein blau und besitzen angenähert das gleiche Spektrum mit wenigen, sehr breiten Banden, für deren Schwerpunkte und Intensitäten⁴⁾ wir folgende Werte feststellten:

1.3.7-(1.3.5-)Trimethyl-azulen: 685 (f), 650 (f—ff), 621 (f), 594 (s—m), 573 (s);
1-Isopropyl-3.7-dimethyl-azulen: 680 (f), 649 (f—ff), 618 (f), 598 (s—m), 574 (s).

Es besteht demnach praktisch ebenso wie bei anderen Azulenen bezüglich der Lichtabsorption kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Methyl- und dem entsprechenden Isopropyl-Substitutionsprodukt.

Wir fanden früher beim 2-Äthyl-azulen eine Bandenserie, die gegenüber derjenigen des 2-Methyl-azolens um durchschnittlich etwa 10 m μ nach längeren Wellen verlagert schien, und zogen daraus den Schluß, daß die Verschiebung der Farbe des Azulengrundkörpers nach Rot bei Alkylierung in 2-Stellung durch die Äthylgruppe in schwächerem Maße als durch eine Methylgruppe erfolgt⁵⁾. Diese Annahme kann nicht aufrechterhalten bleiben; eine Nachprüfung ergab Wellenlängenwerte für das 2-Äthyl-azulen, die mit den in der Literatur für 2-Methyl-azulen angegebenen⁶⁾ praktisch übereinstimmen. Bei der ursprünglichen Messung war der benutzte Spektralapparat wahrscheinlich nicht genau justiert gewesen (ein eigenes Instrument steht uns nicht zur Verfügung). Auch die übrigen Wellenlängenangaben der erwähnten Arbeit⁵⁾ sind möglicherweise mit dem gleichen Fehler behaftet und daher nur als Relativwerte verwendbar.

Dem verwaschenen Charakter nach dürfte das Spektrum der beiden in vorliegender Arbeit beschriebenen 1.3.7-Trialkyl-azulene wohl am ehesten demjenigen des Vetivazolens (2-Isopropyl-4.8-dimethyl-azulen) und des Se-Guajazolens (2.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen?) an die Seite zu stellen sein. Eine Regel für das Auftreten weniger breiter Banden läßt sich noch nicht ableiten. Das Einzige, was die 1.3.7-Trialkyl-azulene konstituell mit dem Vetivazulen gemeinsam haben, ist die Anwesenheit zweier Alkylgruppen in symmetrischer Anordnung an einem der beiden Ringe (Gleichwertigkeit der 1- und 3- bzw. der 4- und 8-Stellung). Daß aber nicht alle symmetrisch disubstituierten Azulene dem breitbandigen Typus angehören, zeigt das Beispiel des 4.8-Dimethyl-azolens, welches im sichtbaren Gebiet 8 deutlich getrennte Absorptionsbanden besitzt.

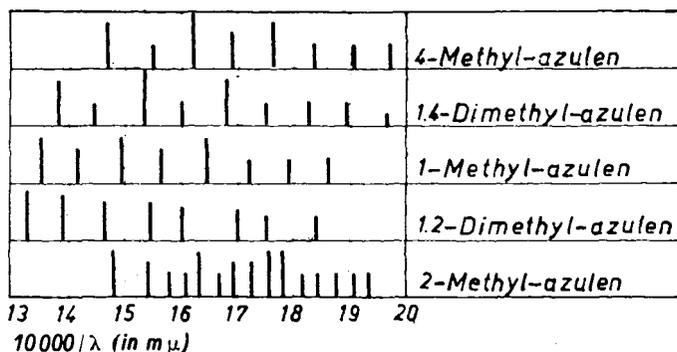
Bezüglich der Lage der Absorptionsbanden dialkylierter Azulene im Sichtbaren wollen wir hier das 1.2- und das 1.4-Dimethyl-azulen mit den entsprechenden Monosubstitutionsprodukten vergleichen, unter Zugrundelegung der Zahlenangaben der Literatur⁶⁾. Das 1- wie das 4-Methyl-azulen gehören zur Spektralgruppe I von Plattner⁶⁾. Das Spektrum des 1.4-Dimethyl-azolens entspricht ebenfalls vollkommen diesem Typus; die Banden stehen zwischen denen der zugehörigen Monomethyl-Verbindungen (Abbild. 1). Anders liegen die Verhältnisse beim 1.2-Dimethyl-azulen. Das 2-Methyl-azulen ist der Hauptvertreter der Spektralgruppe II⁶⁾. In der Verteilung der Banden des 1.2-Dimethyl-azolens ist von diesem Typus nichts zu bemerken; dessen Absorption schließt sich vielmehr bezüglich der Lage seiner Banden eng an dasjenige des 1-Methyl-azolens an, mit einer leichten Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen, also gerade umgekehrt, wie man

⁴⁾ ff = sehr stark, f = stark, m = mittel, s = schwach.

⁵⁾ Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold, F. Hüter u. J. Schmidt, B. **74**, 1522 [1941].

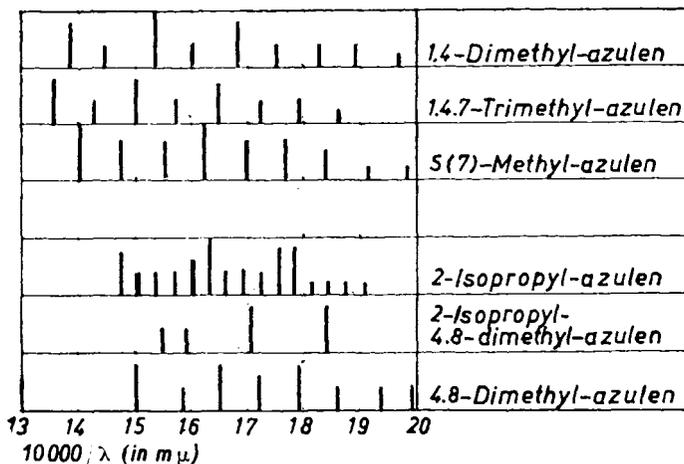
⁶⁾ Plattner, Helv. chim. Acta **24**, 283 E [1941].

es nach der kurzwelligeren Absorption des 2-Methyl-azulens erwarten könnte. Auch dessen Bandenreichtum tritt beim 1.2-disubstituierten Azulen nicht in Erscheinung (Abbild. 1).



Abbild. 1. Vergleich der Lichtabsorption mono- und disubstituierter Azulene; die Höhe der Striche deutet die Intensität der Banden an.

Das 1.4.7-Trimethyl-azulen können wir in Beziehung zum 1.4-Dimethyl- und zum 5-Methyl-azulen bringen, da die 5-Stellung mit der 7-Stellung im Azulengrundkörper gleichwertig ist. Die Verteilung der Bandenschwerpunkte des Spektrums des trisubstituierten Azulens im Sichtbaren entspricht dem der beiden herangezogenen Bezugskörper (Abbild. 2). In welcher Weise die einzelnen Maxima einander zuzuordnen sind, ließe sich wohl nur durch Vergleich der drei Absorptionskurven genau feststellen.



Abbild. 2. Vergleich der Lichtabsorption mono-, di- und trisubstituierter Azulene; die Höhe der Striche deutet die Intensität der Banden an.

Wenig gut läßt sich die Zuordnung des 2-Isopropyl-4.8-dimethyl-azulens (Vetivazulens) zum 2-Isopropyl- und zum 4.8-Dimethyl-azulen vornehmen. Die Zahl der beobachtbaren Banden ist im Trisubstitutionsprodukt stark herabgesetzt, jedoch ist wohl auch in diesem Falle, ähnlich wie beim 1.2-Di-

methyl-azulen, eine Verlagerung der Hauptabsorptionsbanden im umgekehrten Sinn der Erwartung erkennbar (Abbild. 2).

Die angeführten Fälle sind weitere Beispiele dafür, daß die Lage der Absorptionsmaxima mehrfach substituierter Azulene nicht immer in einer einfachen Beziehung zu denjenigen der zum Vergleich herangezogenen geringer substituierten Azulene steht und daß gelegentlich mit unerwarteten Verschiebungen der Banden und einer allgemeinen Veränderung des Spektralcharakters zu rechnen ist.

Beschreibung der Versuche ⁷⁾.

p-Methyl-acetophenon ⁸⁾: Zu dem siedenden Gemisch von 55 g über Natrium getrocknetem Toluol, 170 g Aluminiumchlorid und 200 g trockenem Schwefelkohlenstoff gibt man tropfenweise 25 g Essigsäureanhydrid, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß und arbeitet wie üblich auf. Ausb. 55 g. Sdp.₁₂ 99°. n_D^{19} 1.536.

4.β-Dimethyl-zimtsäureester ⁹⁾ (I): Das Gemisch von 68 g *p*-Methyl-acetophenon, 100 g Bromessigester, 350 ccm Benzol und 40 g gran. Zink wird bis zur beginnenden Reaktion auf dem Wasserbad erhitzt. Die stürmische Umsetzung wird nur wenig durch Kühlen gebremst. Dann zerlegt man das Zn-Anlagerungsprodukt mit verd. Schwefelsäure und destilliert nach dem Waschen und Trocknen das Gemisch von 4.β-Dimethyl-zimtsäureester und β-Oxy-4.β-dimethyl-hydrozimtsäureester im Vakuum. Ausb. etwa 100 g. Sdp.₁₂ 150—154°.

Zur vollständigen Dehydratisierung wird das Gemisch mit 33 ccm Phosphoroxchlorid in 350 ccm Benzol etwa 1/2 Stde. gekocht. Zur Entfernung des Phosphoroxchlorids wird gut gewaschen, getrocknet und im Vak. destilliert. Sdp.₁₀ 150—153°. Ausb. etwa 90 g. n_D^{20} 1.5458.

Ein Teil des Esters wurde durch das Phosphoroxchlorid verseift.

Hydrierung zum 4.β-Dimethyl-hydrozimtsäureester (II): 50 g Dimethylzimtsäureester nahmen in 250 ccm Methanol mit 1 g Palladium-Tierkohle in 3 Stdn. die ber. Menge H₂ auf.

Verseifung: Nach Zusatz von 30 g KOH und 30 g Wasser wurde über Nacht unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeiten wie üblich wurden 44 g 4.β-Dimethyl-hydrozimtsäure (III, Curcumasäure) ¹⁰⁾ erhalten. Schmp. 91°.

4.β-Dimethyl-zimtsäure: 95 g 4.β-Dimethyl-zimtsäureester, 200 ccm Alkohol und 45 ccm 50-proz. Kalilauge werden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann gießt man in 1 l Wasser und scheidet die Säure durch HCl ab. Lange Nadeln aus Ligroin oder Essigester. Ausb. 71 g. Schnip. 134°.

Hydrierung: 40 g der Säure werden mit 2 g Palladium-Tierkohle in 150 ccm Methanol bei Zimmertemp. mit Wasserstoff geschüttelt. Die H₂-Aufnahme erfolgt stürmisch bis zum Ende. Nach Zusatz von 50 ccm 50-proz. Kalilauge wird die methanol. Lösung eingedampft und die 4.β-Dimethyl-hydrozimtsäure (III) mit verd. Salzsäure ausgefällt. Weißes Pulver, das in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Ausb. 39 g. Durch Kochen mit der gleichen Menge Thionylchlorid wurde das entsprechende Säurechlorid IV erhalten. Ausb. 98%. Sdp.₁₀ 125°.

⁷⁾ Alle Schmelzpunkte uncorr., im Kupferblock.

⁸⁾ Beilsteins Handb. d. organ. Chemie Bd. VII, S. 307; Ergn. Bd. VII, S. 164.

⁹⁾ B. 50, 1272 [1917].

¹⁰⁾ Rupe u. Wiederkehr, Helv. chim. Acta 7, 664 [1924].

3.6-Dimethyl-indanon-(1) (V): Zu 66 g Aluminiumchlorid, die mit 120 ccm trockenem Benzol überschichtet sind, läßt man langsam 100 g 4.β-Dimethyl-hydrozimtsäurechlorid tropfen. Nach 6-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. gibt man die Reaktionslösung auf Eis und versetzt mit 2-n. H₂SO₄. Die Benzolschicht wird nach dem Neutralwaschen im Vak. verdampft. (Kochen mit Tierkohle nutzlos.) Sodann wird das Keton mit Wasserdampf übergetrieben, in Äther aufgenommen und im Hochvak. destilliert. Sdp._{0.1} 95—98°. Ausb. 63 g. n_D²⁰ 1.5538. Gelbliches Öl, das im Eisschrank nicht erstarrt.

7.7, 22.28 mg Sbst. in 67.7, 109.95 mg Campher: Δ = 30°, 49°.

Ber. Mol.-Gew. 160.1. Gef. Mol.-Gew. 152, 164 (nach Rast).

Semicarbazon: Durch Kochen mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol. Schwer lösliche Verbindung, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 222° unter Verfärbung erweicht und bei 224° schmilzt.

C₁₂H₁₅N₃O₃ (217.1). Ber. N 19.34. Gef. N 19.05.

1-Isopropyl-3.6-dimethyl-inden-(1) (VIIb): Zu einer Grignard-Lösung aus 8.9 g Magnesium, 30 g Isopropylchlorid und 150 ccm absol. Äther tropft man langsam 30 g 3.6-Dimethyl-indanon-(1) in 120 ccm absol. Äther im Verlaufe von 2 Stdn. zu. Man läßt dann noch 2 Stdn. bei Zimmertemp. stehen und kocht darauf 1/2 Stunde. Nach dem Zersetzen mit Ammoniumchlorid wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand mit Petroläther (40°) verrührt. Es hinterbleibt eine kristalline Substanz. Nach dem Absaugen wird aus dem Filtrat der Petroläther verdampft und das hinterbliebene gelbe Öl mit 3 g Kaliumbisulfat 15 Min. auf 180° erhitzt. Dann wird in Äther aufgenommen und destilliert. Sdp.₁₁ 115—120°. n_D²⁰ 1.5395. Ausb. 14 g.

Im Kolben hinterbleibt eine zähe, rötliche Masse, deren größter Teil bei 206—208°/0.2 mm übergeht. Glasig-harte, rötliche Masse, die in Petroläther (40°), Methanol und sonstigen organ. Lösungsmitteln leicht löslich und nicht krystallisierbar ist.

Gef. C 88.83, 89.07, H 7.94, 7.91.

Die Analysenwerte entsprechen etwa der Formel C₃₈H_{40.5}O.

Der in Petroläther schwer lösliche Teil wird mehrmals aus Aceton umkrystallisiert und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 154°. Wahrscheinlich kommt ihm Formel XII eines 1.1'-Dioxy-1-isopropyl-3.3'.6.6'-tetramethyl-diindanyls-(2.2')¹¹⁾ zu.

13.732, 20.210 mg Sbst. (in Pyridin): 2.332, 2.772 ccm CH₄ (22°, 21°, 762 mm). — 11.86 mg Sbst. in 133.15 mg Campher: Δ = 10.0°.

C₂₅H₃₂O₂ (364.3). Ber. C 82.3, H 8.84, 2 akt. H 0.55, Mol.-Gew. 364.3.
Gef. „ 82.07, „ 8.75, „ 0.537, 0.567, „ 355.

1-Isopropyl-3.6-dimethyl-indan (VIIIb): 24 g 1-Isopropyl-3.6-dimethyl-inden-(1) (VI) wurden mit 1 g Palladium-Tierkohle in Methanol hydriert. Die Aufnahme der ber. Menge Wasserstoff erfolgte sehr langsam. Sdp.₁₀ 115—116°. n_D²⁰ 1.5179. Ausb. 22 g.

C₁₄H₂₀ (188.2). Ber. C 89.29, H 10.71. Gef. C 88.35, 88.38, H 10.36, 10.17.

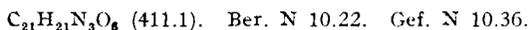
Die Analyse zeigt, daß das Produkt noch etwas Sauerstoff enthielt.

¹¹⁾ Die Verknüpfung der beiden substituierten Indanreste in 2.2-Stellung ist am wahrscheinlichsten.

1-Isopropyl-3.7-dimethyl-azulen (IXb). Anlagerung von Diazoessigester: Zu 22 g 1-Isopropyl-3.6-dimethyl-indan ließ man im Verlauf einer Stde. bei 130° 6 g Diazoessigester zutropfen. Nach Beendigung der N₂-Entwicklung¹²⁾ erhitze man langsam auf 160°. Zunächst gingen 19 g unverändertes Indan über, dann 6 g eines dunklen Öles; Sdp._{0,2} 120—180°. Durch mehrmaliges Wiederholen der Diazoessigester-Addition konnten 15 g Anlagerungsprodukt erhalten werden, die bei der Verseifung durch 12-stdg. Kochen mit 50 ccm einer 50-proz. KOH-Lösung und 150 ccm Alkohol 12 g zähflüssige Säure ergaben.

Decarboxylierung und Dehydrierung: Je 6 g der rohen Säure wurden mit 0.8 g Palladium-Tierkohle (20% Pd, gewöhnl. Druck) rasch erhitzt. Nach wenigen Tropfen farblosen Vorlaufes ging ein blaugrünes, zähes Öl über. Das gesamte Destillat wurde in Petroläther (40°) aufgenommen und an Aluminiumoxyd adsorbiert. Nach dem Eluieren mit dem gleichen Lösungsmittel dampften wir das blaue Filtrat ein.

Verbindung mit Trinitrobenzol: Der Rückstand wurde mit einer heiß gesättigten, alkohol. Trinitrobenzol-Lösung versetzt. Nach kurzem Aufkochen schied sich das Trinitrobenzolat ab. Lange prismatische Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 147.5°.



Der Rückstand aus den Mutterlaugen schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren schließlich bei 146°.

1.3.6-Trimethyl-indan (VIIIa): Zu einer Grignard-Lösung aus 35 g Methyljodid und 6.6 g Magnesium in 120 ccm absol. Äther läßt man langsam 30 g 3.6-Dimethyl-indanon-(1) (V) in 50 ccm Äther zutropfen und kocht 1 Stunde. Nach Aufarbeitung wie üblich wird über wenig KHSO₄ im Vak. destilliert. Sdp.₁₄ 103—104°. n_D²⁰ 1.5478. Ausb. 22 g. Das gebildete 1.3.6-Trimethyl-indan (VIIa) ist ein blaßgelbes bewegliches Öl. Durch Schütteln mit Palladium-Tierkohle in Methylalkohol wird es zum 1.3.6-Trimethyl-indan hydriert. Sdp.₁₄ 98—99°. n_D²⁰ 1.5206.



1.3.7-Trimethyl-azulen (IXa). Anlagerung von Diazoessigester: 40 g 1.3.6-Trimethyl-indan werden auf 140° erhitzt, dann läßt man langsam 5 g Diazoessigester zutropfen, steigert im Verlauf von 3 Stdn. die Temp. auf 165° und wendet unter den gleichen Bedingungen nochmals 5 g Diazoessigester an. Man destilliert das Reaktionsgemisch im Vak. und kann zurückgewonnenes Ausgangsmaterial (32 g) erneut in den Versuch nehmen.

41 g des Anlagerungsproduktes (Sdp.₁₀ 140—200°) wurden mit 70 ccm einer 50-proz. KOH-Lösung und 250 ccm Alkohol über Nacht gekocht und nach der üblichen Aufarbeitung die Säure destilliert:

1) Sdp._{0,2} 165—172° = 18 g, braun, zäh. 2) Sdp._{0,2} = 175—200° 8 g, grünbraun. 3) Zäher, grüner Rückstand.

Dehydrieren und Decarboxylieren: Die Fraktion vom Sdp._{0,2} 165—172° wird mit 1/10 Gewichtsmenge 20-proz. Palladium-Tierkohle in 2 Anteilen bei gewöhnl. Druck destilliert. Die blaugrünen Destillate werden vereinigt, in Äther aufgenommen und getrocknet. Die höhere Fraktion liefert nur wenig blaues Destillat. Der nach Verdampfen des Äthers verbliebene

¹²⁾ Bei Zusatz von Naturkupfer C erfolgte diese sehr viel stürmischer, doch vermehrt sich die Ausbeute des Anlagerungsprodukts dabei nicht.

Rückstand läßt sich auch im Vak. nicht destillieren (Zersetzung). Er wurde deshalb in 75 ccm Petroläther gelöst und in der Kälte mit 2-mal 25 ccm 89-proz. Phosphorsäure geschüttelt. Die rein grüne Petroläther-Lösung wurde dekantiert und die Phosphorsäure-Additionsverbindung mit Eiswasser und Äther zerlegt. Nach Waschen mit $n/_{10}$ -NaOH wurde getrocknet, das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand mit gesättigter, alkohol. Trinitrobenzol-Lösung versetzt. Nach kurzem Aufkochen fiel die Additionsverbindung aus. Sie wurde abgenutscht und mit wenig Alkohol gewaschen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren Schmp. 166°. Ausb. 2.5 g, prismatische Nadeln.

$C_{19}H_{17}N_3O_6$ (383.1). Ber. N 10.96. Gef. N 10.76, 10.83.

Aus den grün gefärbten Azulenanteilen konnte durch fraktioniertes Ausziehen mit verd. Natronlauge eine tiefblaue Lösung erhalten werden, doch gelang es nicht, daraus ein reines Produkt zu gewinnen.

Der Chemiewerk „Homburg“ A.-G., Frankfurt a. M., danken wir für die Überlassung von Diazoessigeste.

106. Josef Lindner: Der Wassergehalt und das hygroskopische Verhalten des gereinigten Asbests. XI. Mittel. über Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 3. April 1943.)

Das Urteil über die Anziehung und das Festhalten von Feuchtigkeit durch „gereinigten Asbest“ ist nicht einheitlich. Schon die Angaben darüber, wie stark Kieselsäure bei der gravimetrischen Bestimmung erhitzt werden muß, sind einander widersprechend¹⁾. Reiner Goochtiiegelasbest ist nach I. M. Kolthoff²⁾ nicht hygroskopisch, wohl aber unvollständig gereinigter. Durch Auskochen mit Salzsäure könne er gereinigt werden. Für die Mikroelementaranalyse empfiehlt F. Pregl³⁾ in den älteren Auflagen seiner Monographie käuflichen gereinigten Goochtiiegelasbest, der zuvor auf einem Platintiegeldeckel heftig zu glühen sei. Die neueste, von H. Roth bearbeitete Auflage schreibt Reinigung dieses Asbests mit Salzsäure, Waschen und vollständiges Trocknen bei 120°, aber auch noch Ausglühen auf Platin vor. So gereinigter Asbest halte kein Wasser fest. Dagegen erklären J. Unterzaucher und K. Bürger⁴⁾ bei Beschreibung ihrer Sauerstoffbestimmung: „Die Anwendung von Asbest verbietet sich infolge seiner Hygroskopizität, wie wir durch Versuche feststellen konnten.“ M. Boëtius⁵⁾ kommt bei der Untersuchung energisch gereinigten Asbests zum Ergebnis, daß die letzten Wasser Spuren beim Erhitzen im Luftstrom schwer und langsam abgegeben werden, eine wesentliche Zurückhaltung von Wasser im Verbrennungsrohr aber nicht zustande komme.

Eigene Untersuchungen über Asbest⁶⁾ haben ein vollkommeneres Bild über den Verlauf der Wasserabgabe im Verbrennungsrohr gebracht. Von

*) N. Mittel.: B. **67**, 1652 [1934].

¹⁾ Vergl. F. P. Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie, Bd. II, S. 415.

²⁾ Pharm. Weekblad **58**, 401 [1921] (C. **1921** IV, 165).

³⁾ F. Pregl bzw. F. Pregl u. H. Roth, Die quantitative organ. Mikroanalyse, 3. Aufl., Berlin 1930, S. 30; 4. Aufl., Berlin 1935, S. 40, 48. ⁴⁾ B. **71**, 429 [1938].

⁵⁾ Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes, Berlin 1931, S. 44.

⁶⁾ VIII. Mittel.: B. **64**, 1560 [1931]; vergl. auch Fußn. 7.