

**138. R. Stoermer und E. Laage: Zur Kenntnis der  
alkylierten Indone.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 24. Mai 1917.)

Wie in der voranstehenden Abhandlung mitgeteilt, lassen sich die *allo*-Formen der  $\beta$ -Alkylzimtsäuren, und, wie vor einiger Zeit schon erwähnt<sup>1)</sup>), auch die der  $\alpha$ -Alkylzimtsäuren von ihren stabilen Isomeren leicht dadurch unterscheiden, daß sie beim Behandeln mit konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure in Indone übergehen. Die *allo*-Zimtsäure selbst gab nach den Untersuchungen von C. Liebermann<sup>2)</sup> bekanntlich kein Indon, sondern nur das polymere Truxon, das allerdings auch — in kleinerer Menge — aus Zimtsäure entsteht. Es wird in kurzem gezeigt werden, daß man in der Tat auch aus *allo*-Zimtsäure unter den genannten Bedingungen Indon erhalten kann, wenn auch nur in sehr kleiner Ausbeute, und daß dieser interessante Körper auf ganz anderem Wege synthetisch besser zu gewinnen ist. Heute sei nur mitgeteilt, daß diese leicht veränderliche Substanz in ihren Eigenschaften viel besser an ihren Alkylderivaten<sup>3)</sup> studiert werden kann, die jetzt aus den *allo*-Alkylzimtsäuren bequem und, im Vergleich zum Indon, in verhältnismäßig guter Ausbeute gewonnen werden können.

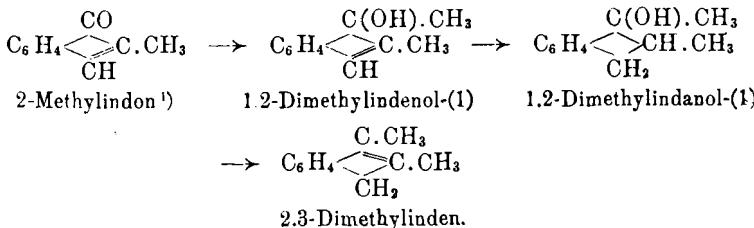
Die Alkylindone sind, wie zu erwarten, alle intensiv gelb bis orange gefärbt, unter vermindertem Druck ohne Veränderung destillierbar und teilweise von äußerst stechendem und zu Tränen reizendem Geruch. In dieser letzten Hinsicht erinnern sie an das Acrolein, dessen cyclische Derivate sie darstellen, wenn der intensive Geruch auch manchmal erst in der Wärme oder beim Destillieren mit Wasserdämpfen besonders stark bervortritt. Bei mehrtägigem Stehen polymerisieren sie sich zu zähen, gelben, teilweise auch festen, farblosen Produkten, die noch nicht näher untersucht sind.

Bei der Aufhebung der olefinischen Doppelbindung, z. B. bei der Addition von Brom, erhält man, wie ebenfalls zu erwarten, farblose Derivate, ebenso bei der Anlagerung von Alkylmagnesiumhaloiden an die Carbonylgruppe. Bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus den Dibromiden wird die gelbe Farbe wieder hergestellt unter Vertiefung des Farbtöns nach gelb- oder rotorange.

<sup>1)</sup> Stoermer und Voht, A. 409, 55 [1915].    <sup>2)</sup> B. 31, 2095 [1898].

<sup>3)</sup> Das 2,3-Dimethyl-indon haben Rupe, Steiger und Fiedler (B. 47, 65 [1914]) flüchtig erwähnt, ohne es genau zu charakterisieren.

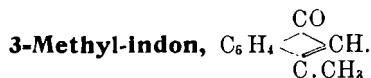
Durch Einwirkung der organischen Magnesiumverbindungen auf die Indone entstehen leicht Alkylindenole, die durch katalytische Hydrierung in Alkylinданole übergehen, woraus wiederum durch Wasserabspaltung reine Alkylindene hervorgehen, z. B.:



Die Wasserabspaltung aus den Indanolen erfolgt überaus leicht, oft genügen schon Spuren von Säuren, die sich im Exsiccator befinden, um sie herbeizuführen; andererseits kann sie auch leicht durch überschüssiges Magnesiumhalogenalkyl hervorgerufen werden.

Sehr merkwürdig verhält sich das 3-Methylindon aus *allo*- $\beta$ -Methylzimtsäure gegen Magnesiumalkylverbindungen. Hier scheint schon direkt das Dimethyl-indenol der Wasserabspaltung zu unterliegen, so daß ein Körper mit semicyclischer Bindung, ein Benzofulven, entsteht. Doch sollen die Verhältnisse noch genauer untersucht werden.

Zur Charakterisierung der Indone eignen sich gut nur die Semicarbazone, die man sofort krystallinisch erhält. Phenylhydrazone und Oxime scheinen nur unter besonderen Bedingungen im festen Zustande erhalten werden zu können.



Zur Gewinnung des 3-Methylindols kann direkt die an der Quarzlampe drei Tage in Benzollösung belichtete  $\beta$ -Methylzimtsäure benutzt werden, doch ist die Ausbeute besser, wenn vorher die *allo*-Form<sup>2)</sup> isoliert wird. Die fein gepulverte *allo*-Säure (10 g) wird in eine stark gekühlte ( $-5^{\circ}$ ) Mischung von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 30 ccm Schwefelsäure von 7 % Anhydridgehalt eingetragen und bis zur Lösung geschüttelt oder gerührt, was nur einige Minuten erfordert. Man gießt sodann auf Eis, zieht mit Äther mehrere Male aus und schüttelt die Ätherlösung mehrfach mit Sodalösung durch, in welche etwa 5.5 g nicht ganz reiner stabiler Säure (Schmp. 85—89°) übergehen.

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung der Indenderivate ist in der nach M. M. Richter üblichen Weise vorgenommen.

<sup>2)</sup> Vergl. die voranstehende Abhandlung.

Nach Abdunsten des Äthers hinterbleiben 2 g des tief gelb gefärbten 3-Methyl-indons (22.5 % der Theorie), das durch Vakuumdestillation gereinigt wird und unter 19 mm Druck bei 140—141° siedet. Es riecht in der Kälte nicht übermäßig stechend, wohl aber in der Wärme. Zum Erstarren konnte das 3-Methylindon bisher nicht gebracht werden.

0.0798 g Sbst.: 0.2427 g CO<sub>2</sub>, 0.0456 g H<sub>2</sub>O. — 0.1118 g Sbst.: 0.3420 g CO<sub>2</sub>, 0.0624 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O. Ber. C 83.3, H 5.60.

Gef. » 83.0, 83.4, » 6.39, 6.25.

Das Semicarbazon des 3-Methyl-indons erhält man durch einfaches Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von salzaurem Semicarbazid, wobei es sofort krystallinisch ausfällt. Aus heißem Amylalkohol umkrystallisiert, erhält man es kleinkristallinisch; es ist stark gelb gefärbt und schmilzt bei 208—216° unter Zersetzung und Schwarzfärbung.

0.0871 g Sbst.: 15.4 ccm N (20°, 765 mm)

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 20.9. Gef. N 20.7.

Beim Behandeln des 3-Methylindons mit Brom erhält man, wenn man es unter starker Kühlung auch mit nur zwei Atomen Brom behandelt, nur ein im Benzolkern und im Indonring substituiertes Dibromprodukt, das sich als solches durch seine intensive Orangefärbung erweist. Gleichzeitig tritt stets Bromwasserstoff auf, und ein Teil des Methylindons wird verharzt, wahrscheinlich polymerisiert.

Man versetzt daher 1.1 g 3-Methylindon, in 22 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, mit einer Lösung von 2.4 g Brom in demselben Lösungsmittel, überläßt die Lösung bis zur Beendigung der Bromwasserstoff-Entwicklung sich selbst und krystallisiert, nach Verjagen des Lösungsmittels, die zurückbleibende Masse aus Alkohol, worin sie schwer löslich ist.

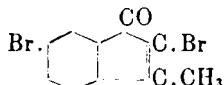
0.1375 g Sbst.: 0.1721 g AgBr. — 0.1529 g Sbst.: 0.1906 g AgBr.

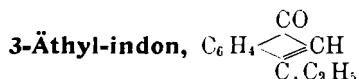
C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>OB<sub>2</sub>. Ber. Br 52.9. Gef. Br 53.2, 53.05.

Das Methyl-dibrom-indon bildet sehr lockere, orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 157—157.5° und färbt sich, in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt, alsbald dunkelbraun, besonders beim Erwärmen.

Das intermediär auftretende Additionsprodukt bildet ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das nicht krystallisiert und nach kurzem Stehen unter Bromwasserstoff-Entwicklung sich orange färbt.

Die Stellung des im Benzolring stehenden Bromatoms wurde nicht ermittelt, doch ist aus Analogie-Gründen wohl anzunehmen, daß die Verbindung das 2,6-Dibrom-3-methylindon folgender Formel darstellt:





Um das 3-Äthyl-indon zu erhalten, ist zur Kondensation der *allo*- $\beta$ -Äthylzimtsäure eine etwas stärker rauchende Schwefelsäure zu verwenden, als bei der Methylverbindung. Man trägt zu diesem Zweck 7.5 g der *allo*-Säure unter guter Kühlung in eine Mischung von 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 20 ccm einer solchen von 20 % Anhydridgehalt ein und verfährt im übrigen, wie vorher angegeben. Die Ausbeute an 3-Äthylindon beträgt 2.1 g (= 31.2 % der Theorie), während 3 g einer nicht ganz reinen labilen Säure (vom Schmp. 84—88°) zurückgehalten werden.

Das 3-Äthyl-indon bildet ein tiefgelbes Öl, das unter 20 mm Druck bei 158—159° siedet und in einer Kältemischung zu gelben Krystallen erstarrt, die bei 43.5° schmelzen. Farbe und Geruch sind nicht ganz so intensiv wie beim 3-Methylindon. Es polymerisiert sich leicht beim Stehen, zum geringen Teil schon bei der Destillation im Vakuum.

0.0731 g Sbst.: 0.2239 g  $\text{CO}_2$ , 0.0410 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ . Ber. C 83.6, H 6.30.  
Gef. » 83.5, » 6.28.

Das Semicarbazon des 3-Methyl-indons entsteht leicht beim Erwärmen mit einer Lösung von salzaurem Semicarbazid und etwas Alkohol, woraus das Produkt auch umkristallisiert wird. Sehr kleine, längliche, citronengelbe Blättchen vom Schmp. 177.5° (ohne Zersetzung).

0.0420 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 748 mm).  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ . Ber. N 19.55. Gef. N 19.5.



Bei der Einwirkung von Brom auf 3-Äthylindon läßt sich ein Dibrom-Additionsprodukt in krystallinischer Form erhalten, aber nicht, ohne daß gleichzeitig ein Bromatom in den Benzolkern eintritt.

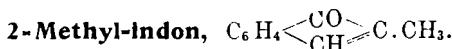
1 g in 20 ccm Schwefelkohlenstoff gelöstes 3-Äthylindon wird in einer Kältemischung nach und nach mit 2.1 g Brom (in 20 ccm  $\text{CS}_2$ ) versetzt, wodurch nach einiger Zeit Entfärbung und die Entwicklung von Bromwasserstoff eintritt. Dunstet man dann das Lösungsmittel im Vakuum ab, so werden kleine Krystallblättchen beobachtet, die in reichlichen Mengen eines gelben Öls eingebettet sind und dauernd Bromwasserstoff entwickeln. Man zieht das Öl durch Behandeln mit Petroläther aus und behandelt es in der unten beschriebenen Weise weiter. Die zurückbleibenden Krystalle lassen sich nicht ohne Zersetzung aus Benzol oder Ligroin umkristallisieren, sondern nur, in-

dem man sie in wenig Benzol löst unter Erwärmung auf höchstens 60° und durch Zusatz von reichlich Petroläther wieder ausfällt. In einer Kältemischung erhält man so vollkommen farblose Blättchen.

0.0680 g Sbst.: 0.0969 g AgBr. — 0.0564 g Sbst.: 0.0801 g AgBr.  
 $C_{11}H_9OBr_3$ . Ber. Br 60.4. Gef. Br 59.95, 60.4.

Das Äthyl-brom-indon-dibromid verändert seine Farbe schon bei ca. 80° unter Gelbrotfärbung, die allmählich intensiver wird; bei 100° schmilzt es dann momentan unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Erhitzt man das obige, mittels Petroläthers herausgezogene Öl eine halbe Stunde auf 115°, so tritt auch hier unter Gelbrotfärbung Bromwasserstoff reichlich auf, und man erhält ein rötliches Öl, das beim Abkühlen erstarrt und, aus Alkohol umkristallisiert, orange-farbene Blättchen des Äthyl-dibrom-indons ergibt, die bei 108.5° schmelzen.

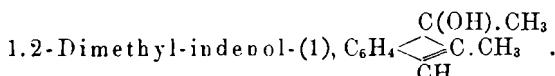
0.0805 g Sbst.: 0.0956 g AgBr.  
 $C_{11}H_8OBr_2$ . Ber. Br 50.6. Gef. Br. 50.6.



Die Gewinnung des in einer Ausbeute von 80 % der Theorie erhaltlichen 2-Methylindons ist bereits<sup>1)</sup> beschrieben, doch konnte für die weitere Untersuchung aus Mangel an Petroläther die reine *allo*- $\alpha$ -Methylzimtsäure nicht mehr benutzt werden, sondern es mußte die belichtete  $\alpha$ -Methylzimtsäure direkt, aber in derselben Weise, wie beschrieben, verarbeitet werden. Das durch Vakuum-Destillation gereinigte tiefgelbe Indon siedete unter 9 mm Druck bei 107—108° (früher gefunden 119—120° bei 16 mm Druck) und zeigte sofort denselben Schmp. 47—47.5°.

Aus 15.5 g drei Tage an der Quarzlampe belichteter Säure erhielten wir 2.2 g Indon und 8 g Säure zurück, aus 25 g ebensolcher Säure 3.3 g Indon und 17 g Säure zurück.

Das Dibromid des 2-Methyl-indons wurde als fast farbloses, nicht erstarrndes Öl erhalten, das im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar war und vorläufig nicht weiter untersucht wurde.



Bei der Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf 2-Methyl-indon entsteht leicht ein tertärer Alkohol des Indens<sup>2)</sup>, das 1.2-Di-

<sup>1)</sup> Vergl. Stöermer und Voht, A. 409, 55 [1915].

<sup>2)</sup> Solche Indenole aus dem lange bekannten Dibrom-indon haben vor einiger Zeit Simonis und Kirschten, B. 45, 569 [1912], dargestellt.

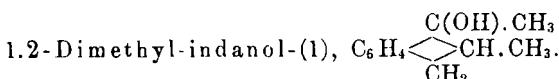
methyl-indenol-(1). Es ist nur notwendig, einen Überschuß der Magnesiumverbindung anzuwenden, da die Reaktion sonst leicht unvollständig bleibt. Man läßt 4.2 g Jodmethyl mit 0.75 g Magnesium sich umsetzen, läßt langsam eine ätherische Lösung von 2.2 g Methylinden zutropfen, wobei sofort Entfärbung eintritt, und erhitzt noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Die ätherische Lösung wird in der üblichen Weise mit Eis und Schwefelsäure zersetzt; nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt das Indenol als eine leicht kry stallisierende Substanz, der aber noch eine kleine Menge eines sehr unangenehm riechenden Stoffes anhaftet, und die in allen Lösungsmitteln außer Wasser sehr leicht löslich ist. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wird es von der riechenden Beimengung befreit und sofort rein und fast geruchlos erhalten. Das Dimethylindenol kry stallisiert bereits im Kühler aus, schmilzt bei 82—82.5°, siedet unter 9 mm Druck bei 117° und bildet kleine Täfelchen von quadratischer Gestalt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit braunvioletter Farbe, die allmählich in Bordeauxrot übergeht.

0.0845 g Sbst.: 0.2564 g CO<sub>2</sub>, 0.0572 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 82.45, H 7.48.

Gef. » 82.70, » 7.57.

Verdünnte Permanganatlösung wird durch das Indenol momentan entfärbt.



Die Reduktion des Indenols zum Indanol gelingt sehr gut durch Einleiten von Wasserstoff in die mit fein verteilem Platin versetzte ätherische Lösung. Der Verlauf der Hydrierung läßt sich leicht ver folgen, indem man nach einiger Zeit einige Tropfen der Lösung auf einem Objekträger verdunsten läßt und die zurückbleibende Substanz unter dem Mikroskop betrachtet: solange noch die leicht kry stallisierenden quadratischen Täfelchen des Indenols zu beobachten sind, muß die Hydrierung fortgesetzt werden. Das Indanol hinterbleibt dann als dickflüssiges Öl von eigenartigem, nicht starkem Geruch, das gegen Permanganat sehr viel beständiger ist, als das Indenol. Nach längerem Stehen erstarrt es zu Krystallen, die durch Abpressen auf Ton getrocknet werden und unter 8 mm Druck bei 108.5° sieden. Der Schnielzpunkt liegt bei 39—40° nicht ganz scharf, vermutlich weil es aus einer Mischung von zwei Racemformen besteht.

0.0628 g Sbst.: 0.1859 g CO<sub>2</sub>, 0.0496 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 81.4, H 8.74.

Gef. » 81.2, » 8.84.

Das Dimethylindanol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbgrüner Florescenz, die Lösung erscheint im durchfallenden Licht rot. Erbitzen ruft eine kirschrote, kleine Mengen von Wasser tiefe Blutrot-Färbung hervor. Rauchende Salpetersäure gibt mit dem Indanol eine moosgrüne Färbung.

Das Indanol geht unter Wasserabspaltung äußerst leicht in 2.3-Dimethylinden über. Da dieser Kohlenwasserstoff bisher unbekannt war, so haben wir ihn in etwas größerer Menge dargestellt, zu dem Zwecke aber das aus  $\alpha$ -Methyl-hydrozimtsäure leichter zugängliche 2-Methyl-hydrindon<sup>1)</sup> benutzt.

Dies Keton,  $C_6H_4\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ , lässt sich aus dem von Rupe<sup>2)</sup>

schon gewonnenen  $\alpha$ -Methyl-hydrozimtsäurechlorid in Anlehnung an das Verfahren von Thiele<sup>3)</sup> zur Darstellung von Hydrindon leicht in einer Ausbeute von 70 % erhalten. Es bildet ein farbloses Öl von Orangenblüten-ähnlichem Geruch, das unter 19 mm Druck bei 128—129° siedet, unter 9 mm Druck bei 111—112°.

Bei der Synthese des 1.2-Dimethylindanols-(1) ist es notwendig, jede Spur von Säure zu vermeiden; man darf also die Magnesium-doppelverbindung nicht durch Säuren zersetzen, sondern nur durch Chlorammonium, und zur Entfernung des Jods nicht schweflige Säure benutzen, sondern nur Thiosulfat.

In eine aus 1.25 g Magnesium, 7.3 g Jodmethyl und 50 g trocknem Äther hergestellte Lösung lässt man nach und nach 5 g 2-Methylhydrindon eintropfen und erhält die Flüssigkeit danach noch  $\frac{1}{4}$  Std. lang im Sieden. Das Reaktionsprodukt, auf Eis gegossen, wird mit Chlorammonium und dann mit Thiosulfat durchgeschüttelt und der Äther nach dem Trocknen verdunstet. Das Indanol zeigt denselben Siedepunkt, wie das nach obigem Verfahren dargestellte und beginnt bald zu krystallisieren. Ausbeute 4 g. Der Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 39—40°. Das Indanol lässt sich weder mit Phenylcyanat in ein Urethan überführen, noch mittels Benzoylchlorids benzoilyieren, da stets Wasserabspaltung eintrat.

2.3-Dimethyl-inden,  $C_6H_4\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ .

Die Abspaltung von Wasser aus dem Dimethylindanol vollzieht sich schon zum Teil bei der Wasserdampf-Destillation leichter, wenn man es mit der 20-fachen Menge 5-prozentiger Schwefelsäure 2 Std. lang kocht, zweckmäßig, zur Vermeidung von Oxydationen, in einer

<sup>1)</sup> Soc. 97, 2261 [1910].

<sup>2)</sup> A. 395, 136 [1913].

<sup>3)</sup> A. 376, 271 [1910].

Atmosphäre von Kohlendioxyd. Das entstandene Dimethylinden wird mit Wasserdämpfen übergetrieben und hinterbleibt als schwach gelbes Öl vom Sdp. 111.5—112.5° bei 19 mm Druck. Zur Reinigung wird es in das Pikrat übergeführt, indem man 4.5 g Pikrinsäure in 15 ccm Alkohol löst und die warme Lösung mit 2.9 g Dimethylinden versetzt. Das Pikrat krystallisiert in rotorangefarbenen Nadeln aus, ist recht beständig und schmilzt bei 86—87°.

0.0770 g Sbst.: 7.4 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{17}H_{15}O_7N_3$ . Ber. N 11.26. Gef. N 11.04.

Das Pikrat wird mit 10-prozentigem Ammoniak zersetzt, nochmals mit Wasserdämpfen destilliert, und so wiederum als deutlich gelb gefärbtes Öl erhalten, das den Sdp. 113—114° unter 21 mm Druck zeigte.

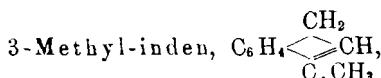
Das 2,3-Dimethyl-inden hat einen Inden-artigen, nicht angenehmen Geruch, lässt sich unter gewöhnlichem Druck nur unter starker Verharzung destillieren und erstarrt beim Abkühlen leicht zu bei 11° schmelzenden Krystallen.

0.1065 g Sbst.: 0.3571 g  $CO_2$ , 0.0801 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{12}$ . Ber. C 91.70, H 8.30.

Gef. • 91.45, ▶ 8.42.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das schon bekannte



aus Hydrindon dargestellt, da die Ausbeuten nach dem geschilderten Verfahren gut sind und so sehr reine Verbindungen erhalten werden, während die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffes früher<sup>1)</sup> entweder recht umständlich war oder zu wenig reinen Produkten führte. Das nach Thiele<sup>2)</sup> dargestellte Hydrindon wurde in der beschriebenen Weise mittels Magnesiumjodmethyls in das ebenfalls schon bekannte, von v. Braun und Kirschbaum<sup>3)</sup> dargestellte 1-Methyl-indanol-(1) übergeführt, das aber im Gegensatz zu diesen Autoren leicht krystallisiert erhalten werden konnte. Es bildet naphthalinartig riechende Krystalle vom Schmp. 57° und vom Sdp. 121—122° bei 25 mm Druck.

0.0955 g Sbst.: 0.2935 g  $CO_2$ , 0.0698 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{12}O$ . Ber. C 81.1, H 8.17.

Gef. • 80.6, ▶ 7.86.

<sup>1)</sup> Roser, A. 247, 159 [1888]; Marckwald, B. 33, 1504 [1900]; Thiele, A. 347, 267 [1906].

<sup>2)</sup> A. 376, 271 [1910]. <sup>3)</sup> B. 46, 3046 [1913].

Um aus dem Methylindanol das 3-Methyl-inden zu erhalten, wird es in der oben beschriebenen Weise mit überschüssiger 10-prozentiger Schwefelsäure gekocht, mit Wasserdämpfen übergetrieben und durch Destillation gereinigt. Aus 5 g Hydrindon wurden 3 g reines Methylinden erhalten, das unter gewöhnlichem Druck bei 205—206° farblos überdestillierte.

Rostock, Mai 1917.

**189. Alfred Stock: Über die experimentelle Behandlung kleiner Mengen flüchtiger Stoffe. II.<sup>1)</sup>**

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 18. Mai 1917.)

Vor einigen Jahren<sup>1)</sup> wies ich darauf hin, wie vorteilhaft sich Isolierung und Untersuchung kleiner Mengen flüchtiger Stoffe durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum unter Benutzung von Tensionsmessungen vornehmen lassen. Wir haben diese Arbeitsweise seitdem bei Untersuchungen über die Bor- und Siliciumwasserstoffe durch Verbesserung der apparativen Hilfsmittel zu einem Feinverfahren ausgebildet, welches noch bei kleinsten Substanzmengen ausgezeichnete Ergebnisse liefert. Einzelnes darüber ist bereits, in verschiedenen Abhandlungen verstreut, veröffentlicht, anderes bisher noch nicht. Da das Verfahren weiter Anwendung fähig ist, aber von demjenigen, der es mit Erfolg benutzen will, eine gewisse Vertrautheit verlangt, ist eine kurze zusammenhängende Darstellung gerechtfertigt.

**Arbeitsprinzip, Anwendungsgebiet.**

Die Verarbeitung der Substanzen erfolgt in einer geschlossenen, mit der Quecksilber-Luftpumpe vollständig evakuierten Apparatur unter Ausschluß von Temperaturerhöhungen, von Luft und anderen Gasen, von Fett u. dgl. Die Substanzen kommen im allgemeinen nur mit Glas und Quecksilber in Berührung. Isolierung und Reinigung geschehen durch fraktionierte Destillation, Prüfung der Einheitlichkeit und Identifizierung vornehmlich durch Messung der Tensionen bei geeigneten Temperaturen. Weil man dabei von dem Untersuchungsmaterial nichts verliert, genügen wenige Zehntel Gramm Substanz zu einer weitgehenden, die Bestimmung der wichtigsten physikalischen Konstanten und chemischen Eigenschaften umfassenden Untersuchung.

---

<sup>1)</sup> I.: B. 47, 154 [1914].