

umkrystallisiert. Die zuerst herauskommenden, orangeroten Nadeln zeigten den deutlichen Schmp. 114–116⁰, während weitere Krystallisationen einen niedrigeren, unscharfen Schmelzpunkt ergaben, zum Teil schmierig waren. Für Cadalin-Pikrat wird der Schmp. 114–115⁰ angegeben.

Die weiteren Krystallisationen und Ausscheidungen aus der Mutterlauge des Pikrats wurden vereinigt und mit Natronlauge behandelt, um den Kohlenwasserstoff zu regenerieren. Dieser wurde mit niedrig siedendem Petroläther aufgenommen. Die Lösung war gelb, grünlich fluoreszierend. Der Petroläther wurde abdestilliert, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und mit einer alkohol. Lösung von 0.1 g Trinitro-resorcin versetzt, wobei sofort eine intensive Rotfärbung auftrat. Die Lösung wurde kurz aufgeköcht. Beim Erkalten schieden sich gelbe Nadeln ab, die abgesaugt, aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Schmp. 119–123⁰. Für Eudalin-Styphnat wird der Schmp. 119–120⁰ angegeben.

Vorstehende Arbeit wurde auf Anregung und mit Unterstützung von Hrn. Prof. Dr. F. Ehrlich ausgeführt; ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle hierfür meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

83. D. Vorländer und Otto Koch: Die grünen Formen der *p*-Dioxy-dibenzalketone.

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

(Eingegangen am 9. Januar 1929.)

Von Zincke und Mühlhausen¹⁾ sind zuerst beim *p*-Dioxy-dibenzalacetone und von Vorländer²⁾ bei den *p*-Dioxy-dibenzalcykloketonen (-pentanon, -hexanon) grüne Formen aufgefunden worden, die entstehen, wenn man die dunkelvioletten oder blauschwarzen Hydrochloride oder -bromide der Art A mit kaltem Wasser zerlegt und auswäscht, bis das Waschwasser sich nicht mehr mit Silbernitrat trübt, und bis der grüne Rückstand halogenfrei ist (Beilstein-Probe). Die grünen Formen lassen sich dann durch Lösen in kaltem Alkohol und durch Ausspritzen mit Wasser umkrystallisieren, gehen indessen mit der Zeit in die gelben Formen über — wir wollen sie so bezeichnen, auch wenn sie orange gelb oder braun gelb aussehen. Eine allerdings sehr unbeständige grüne Form wurde ferner beim *p*-Dioxyazobenzol³⁾ beobachtet, und das gelbe, kaum aminisch reagierende *p*-Nitro-dimethylanilin gibt bei der Fällung mit Wasser aus stark saurer Lösung — auch wohl beim Umkrystallisieren — ein grünes Amin. Wenn man sieht, wie sich ein Körnchen des grünen *p*-Dioxy-dibenzalacetons in der 100–300-fachen Menge kaltem Essigsäure-anhydrid mit dunkelviolett-blauer Farbe auflöst⁴⁾, während das gewöhnliche gelbe Keton nur eine hellgelbe Lösung gibt, so wird man kaum im Zweifel sein, daß die grüne Verbindung nicht nur im festen, sondern auch im gelösten Zustande ihre Sonderexistenz hat.

1) B. 36, 129 [1903]. 2) B. 58, 124 [1925]. 3) B. 58, 1403 [1925]. 4) B. 58, 130 [1925].

Unsere neuen Versuche mit Dioxy-dibenzalacetone und mit Divanillal-aceton, dessen grüne Form Zincke und Mühlhausen bereits erwähnen⁵⁾, haben eine wesentlich andere Richtung genommen, als wir früher dachten⁶⁾.

Bis-*p*-oxybenzal-aceton.

Im Gegensatz zu den früheren Angaben, daß die grünen Formen „halogen-frei“ sind, haben wir festgestellt, daß die grünen Formen stets eine kleine Menge starker Säure enthalten müssen, um grün zu erscheinen. Jenes der Beilstein-Probe zufolge halogen-freie Bis-oxybenzal-aceton aus dem Hydrochlorid A enthält noch eine kleine Menge Chlorwasserstoff, dessen Gegenwart für die Existenz der grünen Färbung wesentlich ist. Die Beilstein-Probe ist viel weniger empfindlich, als man gemeinhin annimmt. Grünes Keton, das nach der Zersetzung mit geschmolzenem, reinstem und halogen-freiem Ätznatron 0.11% HCl enthält, gab die übliche Beilstein-Probe kaum noch; nur wenn man das grüne Keton in gesättigter Aceton-Lösung auf dem porösen Kupferoxyd anreichert, wird die Flammenfärbung deutlich sichtbar. Das gleiche grüne Präparat wurde nun aus Alkohol-Eiswasser (Ausspritzen) umkrystallisiert und enthielt dann noch 0.04% HCl; dieser Halogen-Gehalt war selbst nach dem Anreicherungsverfahren mittels der Beilstein-Probe nicht mehr nachweisbar. Das grüne Präparat war durch das Umkrystallisieren gelbgrün geworden. Wenn der grünliche Farbton beim Umkrystallisieren ganz verschwunden ist, so enthält das Präparat auch keinen Chlorwasserstoff mehr. Versetzt man die dunkel-olivgrüne alkoholische Lösung des frisch hergestellten grünen Ketons mit kalter alkoholischer AgNO₃-Lösung, so verschwindet die grüne Färbung der Lösung sehr bald, viel rascher, als beim Stehen der alkoholischen Lösung ohne Silbernitrat (Zeitverhältnis bei ein und derselben Lösung etwa 1/2 zu 5 Stdn.).

Bei der Entfärbung der grünen Formen in Lösungen bzw. beim Übergang der grünen Formen in die gelben während des Aufbewahrens erfolgt nicht nur eine Addenden-Dissoziation jener winzigen Mengen von Hydrochloriden, sondern auch ein Übergang von dem kolloiden Zustand der grünen Form in den derber krystallinen der gelben Form, welche letztere sich mit Spuren von Chlorwasserstoff oft nicht mehr grün färbt. Die Benzol-Lösung des gelben Ketons wird mit Spuren von Chlorwasserstoff nicht grün, und die Lösung des gelben Ketons in viel Essigsäure-anhydrid nicht violettblau. Dagegen färbte sich die in Wasser aufgeschlämmte gelbe Form beim Übergießen mit verd. Salzsäure grünlich. Die grünen und gelben Formen zeigen im Spalt-Ultramikroskop folgende Unterschiede:

Bis- <i>p</i> -oxybenzal-aceton.		
	Farbe d. Lösung	Erschein. im Ultramikroskop
grüne Form in Aceton	geht über von blau, braun, in gelb	scharlachroter Kegel, der zu orange verblaßt
grüne Form in absol. Alkohol	grün	heller, schwach rötlicher Kegel
grüne Form in absol. Alkohol nach 2 Stdn.	gelbgrünlich	heller, grüner Kegel
gelbe Form in Benzol	schwach gelb	fast optisch leer
gelbe Form in Benzol und Spur HCl-Gas	schwach gelb	fast optisch leer

⁵⁾ a. a. O., S. 134, Anm. 1.

⁶⁾ B. 58, 126 [1925].

Der dispersoide Unterschied zwischen der grünen und gelben Form erklärt eine Fülle von Beobachtungen, welche wir früher veröffentlichten, ohne sie deuten zu können⁷⁾, z. B. die Abnahme der Lösungs-Geschwindigkeit beim Aufbewahren der grünen Form (diese wird beim Übergang in die gelbe Form derber krystallinisch), die größere Geschwindigkeit der Acetylierung bei den grünen Formen, auch in Lösungen. Die scheinbar größere Löslichkeit der grünen Form in Essigsäure-anhydrid beruht auf der leichteren kolloiden Zerteilung der grünen Form, während die gelbe Form als die gröber krystallinische sich langsamer löst und eine „echte“ Lösung gibt. Die dunkel violettblaue Lösung der grünen Form in Essigsäure-anhydrid ist eine kolloide Lösung, deren Blaufärbung hauptsächlich optisch auf Grund der kolloiden Dispersion der Teilchen zu deuten wäre. Der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Verbindung mit Halogenwasserstoff ließe sich sowohl aus dem verschiedenen Adsorptionsvermögen als auch aus der katalytischen Wirkung von Wasser bei Additionsvorgängen rein chemischer Natur ableiten. Daß die Erscheinungen sehr verwickelt sind und keineswegs allein mit dem variablen Zerteilungsgrad zusammenhängen, ist hervorzuheben. Immerhin gelangt man zu dem Partial-Ergebnis: Die grünen Verbindungen bestehen aus festen kolloiden Lösungen von kleinen Mengen farbiger Säure-Addukte in gelben Krystallen. Hierzu paßt der mikroskopische Befund an den grünen Krystallen, wie wir ihn früher beschrieben haben⁸⁾. Die Paraverbindungen sind für die Bildung der kolloiden Formen besonders günstig beschaffen.

Eine sehr überraschende Zeitreaktion wird bemerkbar, wenn man das dunkelschwarze Hydrochlorid A durch Übergießen mit kalter verdünnter Alkalilauge löst und den Versuch macht, das Oxy-benzal-keton mit überschüssiger verdünnter Essigsäure aus der rotorangen alkalischen Lösung auszufällen: Gibt man nämlich die Essigsäure unter Eiskühlung sofort nach Herstellung der alkalischen Lösung hinzu, so entsteht ein grüner Niederschlag; läßt man dagegen die alkalische Lösung einige Minuten stehen und versetzt sie dann ebenso unter Eiskühlung mit derselben Essigsäure, so entsteht ein gelber Niederschlag. Geht man vom grünen oder gelben Keton aus (nicht vom Hydrochlorid), so bilden sich mit Essigsäure aus den alkalischen Lösungen, unabhängig von der Zeit, nur gelbe Fällungen. Diese gelben Fällungen färben sich beim Übergießen mit verd. Salpetersäure sofort grünlich; und solche grünliche Fällungen, die unter Sammelkrystallisation mit der Zeit gelbbraun werden, entstehen auch immer beim Ausfällen der alkalischen Lösungen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure.

Also verhält sich die Lösung von [Keton-Hydrochlorid + Kalilauge + Essigsäure] nicht gleich der Lösung von [Keton + Kalilauge + Salzsäure], sondern innerhalb der alkalischen Lösung des Keton-Hydrochlorids findet eine Zeitreaktion statt, bei der die Alkalilauge mit dem Chlorwasserstoff des Keton-Hydrochlorids reagiert.

Mit Chlor-Ionen hat das Zeitphänomen nichts zu tun, denn man kann der alkalischen Lösung des Oxy-ketons viel Chlorkalium oder Chlornatrium zusetzen und erzielt dadurch bei dem Essigsäure-Zusatz keine grünen Fällungen und keine Zeitphänomene. Dagegen kommen diese ebenso wie

⁷⁾ a. a. O., S. 128ff.

⁸⁾ a. a. O., S. 125.

beim Hydrochlorid zustande, wenn man das Oxy-keton mit konz. Salzsäure zunächst grün färbt, dann in Alkalilauge auflöst und mit Essigsäure wieder ausfällt:

[Keton-Hydrochlorid + Kalilauge + Essigsäure] ist gleich: [Keton + Salzsäure + Kalilauge + Essigsäure], aber nicht gleich: Keton + Chlorkalium + Kalilauge + Essigsäure.

Den Schlüssel zur Eröffnung dieser wunderbaren Verhältnisse bildet offenbar der stark kolloide Zustand der alkalischen wäßrigen Lösungen der Bis-oxybenzal-ketone; sie geben, gleichgültig ob von grünen oder gelben Formen ausgegangen wird, im Spalt-Ultramikroskop helle, intensiv rote Lichtkegel. In den alkalischen, frisch bereiteten, rot-orangen Lösungen des dunkelfarbigem Keton-Hydrochlorids (oder Keton + HCl) bleibt eine variable Zeit lang neben dem Überschuß der OH-Ionen ein Teil des am kolloiden Keton adsorbierten Chlorwasserstoffs (bzw. der H- und Cl-Ionen-Hydrate) im nicht neutralisierten Zustande erhalten und bedingt bei Zusatz der verd. Essigsäure die grüne Fällung. Sobald die Neutralisation abgelaufen ist, kann Essigsäure keine grüne Fällung mehr hervorrufen. Eine andere Erklärung als durch diese Annahme chemischer Zeitreaktionen bei Kolloiden⁹⁾ haben wir nicht finden können. Vollkommen neu scheint uns die Tatsache zu sein, daß der adsorptiv gebundene Chlorwasserstoff hier in Lösungen nicht momentan, sondern zeitlich allmählich durch Alkalilauge neutralisiert wird.

Di-vanillal-aceton¹⁰⁾.

Die oben beschriebenen Versuche lassen sich mit anderen Oxy-benzalketonen zum Teil bei weitem besser ausführen. Wir verweisen auf die gedruckte Dissertation von Otto Koch (Halle, 1927), so daß wir uns hier auf die Hauptsachen beschränken können. Das aus alkoholischer Lösung frisch gefällte, blauschwarze Hydrochlorid des Di-vanillal-acetons enthält unmittelbar nach der Fällung durch Chlorwasserstoff bis zu 3 Mol. HCl; im Vakuum-Exsiccator nimmt der Gehalt ab: nach etwa 12 Stdn. bis zu 2 Mol. HCl; nach 3 Tagen kaum mehr als 1 Mol. HCl; so bleibt das Präparat, das dunkelgrün aussieht und nicht mehr raucht, beim Aufbewahren ziemlich unverändert. Die grüne Form des Ketons, die stets Spuren von Säure enthält, entsteht beim Schütteln des frisch hergestellten, blauschwarzen Hydrochlorides mit kaltem Wasser, die gelbe Form bei der Fällung der blutroten, alkalischen, wäßrigen Lösung der grünen Form mit Essigsäure. Das aus Alkohol-Wasser umkrystallisierte gelbe Keton enthält in Übereinstimmung mit den Angaben von Nomura und Hotta 1 Mol. H₂O und schmilzt bei etwa 118°; nach Abgabe des Krystallwassers über P₂O₅ im Vakuum und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Toluol ist der Schmp. 143°. Wesentliche Unterschiede in der Löslichkeit von gelber und grüner Form sind nicht vorhanden.

Die Lösung der wasser-freien gelben Form in Benzol ließ sich durch Spuren von feuchtem Chlorwasserstoff haltbar grün färben (Beobachtung im durchfallenden Licht); es genügte die geringe Menge, welche einer mangelhaft verschlossenen Flasche von rauchender wäßriger

⁹⁾ Vorländer, B. 46, 1612 [1913].

¹⁰⁾ Nomura und Hotta, C. 1925, II 1745.

Salzsäure entströmte. Unter Ausschluß von Feuchtigkeit ließ sich die gleiche gelbe Benzol-Lösung kaum grün färben (Braunrot-Färbung mit trockenem HCl). Bringt man das feste, wasser-freie, gelbe Keton in trocknen Chlorwasserstoff, so dauert es 45 Min., bis eine Grünfärbung deutlich sichtbar wird, während das krystallwasser-haltige gelbe Keton unter denselben Bedingungen sich innerhalb 1 Min. oberflächlich grünt. Gelbes Keton in wäßriger Suspension wird mit verd. (5–10-proz.) Salzsäure sofort grün. Die Grünfärbung der gelben Präparate ist abhängig von der Konzentration und Stärke der wäßrigen Säure-Lösung:

0.35 g gelbes, aus Alkohol unkrystallisiertes Di-vanillal-aceton wurden in 10 ccm reiner 2-n. Natronlauge gelöst. Hiervon wurde je 1 ccm mit 20 ccm verschieden konzentrierter Salzsäure versetzt.

Es fällt mit:

1. 4-n. HCl ein blauschwarzer Niederschlag,
2. 3-n. HCl ein schwarzgrüner Niederschlag,
3. 2-n. HCl ein dunkelgrüner Niederschlag,
4. 1-n. HCl ein hellgrüner Niederschlag,
5. $n/2$ -HCl ein grünlichgelber Niederschlag,
6. $n/4$ -HCl ein schmutziggelber Niederschlag,
7. $n/10$ -HCl ein rein gelber Niederschlag.

Die Ausfällungen wurden auf eine Umwandlung nach gelb hin weiter beobachtet: Nach 1 Stde. sind die Fällungen 3–6 heller geworden, die Farbabstände sind aber noch die gleichen. Nach 5 Stdn. ist der Niederschlag 6 rein gelb und 5 fast gelb geworden. Eine weitere Umwandlung in den salzsauren Suspensionen tritt auch nach 8-tägigem Stehen nicht mehr ein. Wenn man jene mit $n/10$ -HCl bewirkte gelbe Ausfällung 7 in ihrer salzsauren Suspension mit 1 ccm Benzol übergießt und unter zeitweiligem Durchschütteln 3 Stdn. stehen läßt, so hat sich das Benzol grün gefärbt.

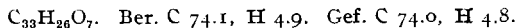
Stellt man das trockne, blauschwarze Hydrochlorid neben gebranntem Kalk in den Vakuum-Exsiccator, so färbt es sich dunkelgrün und enthält dann fast 1 Mol. HCl. Eine scharfe Grenze zwischen diesem grünen Hydrochlorid und dem nur Spuren von HCl enthaltenden „halogen-freien“ grünen Keton läßt sich nicht ziehen. Bei wochenlangem Aufbewahren der trocknen Hydrochloride erfolgen tieferegehende Zersetzungen.

Außer Chlor- und Bromwasserstoff geben andere starke Säuren in wäßriger Lösung grüne Verbindungen, Essigsäure-Lösungen aber nicht:

Eine alkalische Lösung des gelben Ketons wurde in mehrere gleiche Teile geteilt und jeder Teil versetzt mit verschiedenen Säuren im Überschuß.

- 2-n. HCl gibt eine dunkelgrüne Fällung,
- 2-n. HNO₃ gibt eine tiefdunkelgrüne Fällung,
- 2-n. HClO₄ gibt eine dunkelgrüne Fällung,
- 2-n. H₂SO₄ gibt eine gelblichgrüne Fällung,
- 2-n. Essigsäure gibt gelbe Fällung.

Gelbes und grünes Keton liefern in eiskalter, alkalischer, wäßriger Lösung mit Benzoylchlorid das gleiche Dibenzooat; gelbe Krystalle aus Aceton oder Methanol; Schmp. 191° (korr.).



Im Ultramikroskop zeigen, ähnlich wie beim Bis-oxybenzal-aceton, besonders die Lösungen in Benzol einen wesentlichen Dispersitäts-Unterschied zwischen grünem und gelbem Keton; die Lösungen

des ersteren sind stark kolloid, die des letzteren beinahe optisch leer; mit Alkalilauge im Überschuß geben sie aber beide die gleichen, kolloiden, roten Lösungen der Alkalisalze:

Di-vanillal-aceton.

Es wurden gelöst:	Farbe d. Lösg.:	ultramikroskop. Befund:
Hydrochlorid in Alkalilauge	rot	roter Kegel
wasser-freie gelbe Form in Alkali	rot	kräftiger, roter Kegel
Hydrochlorid in absol. Alkohol	rot	grünlich hellgelber Kegel
grüne Form in absol. Alkohol	weinrot	gelbgrüner Kegel
grüne Form in Weingeist	braunrot	gelber Kegel
wasser-freie gelbe Form in absol. Alkohol	gelb	hellgrüner Kegel
Hydrochlorid in Aceton	blutrot	weinroter Kegel
grüne Form in Aceton	braunrot	gelbroter Kegel
krystallwasser-haltige gelbe Form in Aceton + etwas HCl-Gas	rot	gelber Kegel
wasser-freie gelbe Form in Benzol	gelb	ganz schwacher Kegel
wasser-freie gelbe Form in Benzol + HCl-Gas	rotgelb	wenig gelbe, auflösbare Teilchen

Die beim Auflösen des Hydrochlorids (oder von Keton + konz. HCl), in Alkalilauge eintretende Zeitreaktion läßt sich bei der Vanillal-Verbindung viel besser verfolgen als beim Bis-oxybenzal-aceton:

0.35 g blauschwarzes Hydrochlorid des Vanillal-ketons, dessen HCl-Gehalt zu 21.6% bestimmt worden war, wurden bei Zimmer-Temperatur in 10 ccm 2-n. Natronlauge aufgelöst und von Zeit zu Zeit je 1.5 ccm dieser Lösung mit je 5 ccm 2-n. Essigsäure versetzt:

Farbe d. Niederschlags	
nach 1 Min.	schwarzgrün
„ 4 „	tiefdunkelgrün,
„ 10 „	grasgrün,
„ 14 „	hellgrasgrün,
„ 22 „	hellgrün,
„ 30 „	gelbgrün.

Alle Fällungen wurden beim Stehen rasch braungelb, am schnellsten die letzte.

0.35 g grünes Hydrochlorid des Vanillal-ketons, gewonnen durch Wegnahme des überschüssigen Chlorwasserstoffs auf trockenem Wege, das 9.0% HCl (fast 1 Mol. HCl) enthielt, wurden in 10 ccm 2-n. Natronlauge gelöst und je 2 ccm dieser Lösung alle Minuten mit 5 ccm 2-n. Essigsäure gefällt:

Farbe d. Niederschlags	
nach 1 Min.	hellgrün,
„ 2 „	grünlichgelb,
„ 3 „	braungelb,
„ 4 „	bräunlich, fast gelb.

Grünes Keton (mit Spuren von HCl) oder gelbes Keton werden aus alkalischer Lösung mit 2-n. Essigsäure unabhängig von der Zeit stets als gelbe Niederschläge ausgefällt.

Die Zeitreaktion ist abhängig von der Temperatur (sie verläuft in der heißen alkalischen Lösung rascher, als in der kalten) und von der Konzentration der Alkalilauge; die Geschwindigkeit der Reaktion schien wenigstens anfangs nicht mit der Konzentration der Lauge zu wachsen.

Di-vanillal-cyclohexanon,

hergestellt aus 20 g Vanillin, 10 ccm Cyclohexanon, gelöst in 40 ccm absol. Alkohol durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff ($1/2$ Stde. bei 0°), krystallisiert als dunkelblauvioletttes Hydrochlorid aus, das sich beim Waschen mit trockenem Äther dunkelgrün färbt und dann, rasch über P_2O_5 + konz. H_2SO_4 getrocknet, weniger als 1 Mol. HCl enthält. Durch Zerlegung des blauviolettten Hydrochlorids mit Wasser entsteht ein hellgrünes, krystallines Präparat, das sogar beim Aufkochen mit Wasser nicht gelb wird. Durch Auflösen in verd. Kalilauge — mit Natronlauge krystallisiert ein braunrotes Na-Salz aus — und durch Fällung mit Essigsäure verliert das hellgrüne Präparat die Reste anhaftenden Chlorwasserstoffs und wird gelb. Diese gelben Fällungen lassen sich kurz nach ihrer Bildung durch verd. Salzsäure grün färben, nach 5—10 Min. aber, wenn die gelben Fällungen derber krystallinisch geworden sind, ist dieselbe verd. Salzsäure fast wirkungslos; aus Weingeist feine, gelbe Nadeln (ohne Krystallwasser); Schmp. 179° (korr.); die amorphe Schmelze erstarrt zu sprödem Lack, der beim Erwärmen oder Impfen wieder krystallisiert.

$C_{22}H_{22}O_5$. Ber. C 72.1, H 6.0. Gef. C 71.3, 72.1, H 6.0, 6.2.

Die Zeitreaktion in der alkalischen Lösung des blauviolettten oder des grünen Hydrochlorids verlief sehr viel langsamer als beim Di-vanillal-aceton-Hydrochlorid. Bei dem Ringketon waren die Fällungen mit Essigsäure nach 1 Min. dunkelgrün, nach 10 Min. nur sehr wenig heller grün, nach 1 Stde. hellgrün geworden und verblieben so beim Stehen der Niederschläge mit der Essigsäure 1—2 Tage lang.

Berichtigungen zu früheren Abhandlungen:

1. In B. 58, 128 [1925], ist beim *p*-Oxybenzal-*p*-oxy-acetophenon statt „schwarzblaues A-Hydrochlorid“ zu setzen „rotes A-Hydrochlorid“.

2. B. 58, 133 [1925] sind beim „Di-anisal-cyclohexanon die Schmelzpunktangaben 166° und 178° (korr.) zu streichen; die ebenda stehenden Schmpp. II. 162° und I. 173° für das Di-anisal-cyclohexanon sind korrigiert.

3. B. 54, 2264 [1921]. Eine Verbindung vom Schmp. 176° aus Suberon und Anisaldehyd und außer dieser auch höher schmelzende Kondensprodukte fraglicher Zusammensetzung, haben wir wiederholt erhalten. Das Di-anisal-suberon von Wallach (C. 1908, I 639), das bei 128 — 129° schmilzt, ist nach unseren Beobachtungen monotrop krystall.-flüssig. Der Schmelzpunkt lag zuweilen tiefer, bei 124° nach vorhergehendem Sintern. Das aus Korksäure nach verschiedenen Vorschriften gewonnene Suberon schien aus einem Gemisch mehrerer Ketone zu bestehen.

4. B. 43, 3132 [1910]. Tab. VI. Zeile 14 (v. oben) ist statt trimethyl-essigsäures Natrium zu setzen trimethyl-essigsäures Kalium. Bei den verschiedenen Schmelzpunkten des palmitinsäuren und stearinsäuren Natriums sind die auf Zeile 9—11 (v. unten) stehenden Zahlen „im Röhrchen“ gefunden und deshalb verschieden von den darüber (Zeile 12—14 v. unten) verzeichneten „mikroskopisch“ ermittelten Werten. Letztere sind die weniger zuverlässigen; der damals benutzte Apparat von Rinne hat sich nicht bewährt.