

scheidung von Krystallen reiner Camphersäure beobachtet. Ich habe bei der Nachprüfung diese Angaben bestätigt gefunden.

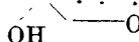
5 g Camphersäure wurden mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge auf 250 ccm Wasser gelöst, diese Lösung von saurem Kaliumcamphorat auf 180 ccm eingedampft und auf dem Wasserbade zur Krystallisation allmählich erkalten lassen. Dabei schieden sich schöne Krystalle ab, die ich auf einem Saugfilter sammelte, mit Wasser nachwusch, im Exsiccator über Schwefelsäure trocknete und analysierte. 0.3423 g dieser Substanz hinterließen beim Glühen einen Rückstand von 0.0001 g. 0.2319 g neutralisierten 23.13 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge. Diese entsprechen 0.2315 g reiner Camphersäure. Somit bestanden die ausgeschiedenen Krystalle aus reiner Camphersäure. Sie betrug 0.8593 g.

In den Bereich meiner Versuche habe ich noch eine Anzahl anderer saurer Salze gezogen. Zur weiteren Ausdehnung dieser Untersuchungen regte der Gedanke an, daß durch das Studium des Zustandes in wäßriger Lösung bei einer größeren Zahl von sauren Salzen die bei der Umsetzung herrschenden Gesetzmäßigkeiten erkennbar werden. Soweit sich bisher das Ergebnis dieser Arbeit beurteilen läßt, dürfte man diesem Ziele ziemlich nahe gekommen sein, worüber in kurzem berichtet werden soll.

72. Karl v. Auwers und Anna Heinze:
Über die Konstitution der aliphatischen γ -Ketonsäuren und
der aromatischen *o*-Aldehydo- und *o*-Keto-carbonsäuren
sowie deren Derivate.

(Eingegangen am 22. Januar 1919.)

Für alle Säuren mit der Atomgruppierung $\cdot\text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{COOH}$
 kommen bekanntlich auch die isomeren Symbole $\cdot\text{C} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO}$ in Be-



tracht, und ebenso erhebt sich bei ihren Derivaten die Frage, ob sie sich von der Keton- oder von der Oxy-lacton-Formel ableiten. Auf rein chemischem Wege läßt sich das Problem nicht restlos lösen, da man bei allen Umsetzungen dieser Verbindungen mit Zwischenreaktionen und Atomverschiebungen rechnen muß. Wir haben daher versucht, wieweit sich mit Hilfe der Spektrochemie eine Entscheidung erzielen läßt.

Von den

aliphatischen γ -Ketonsäuren

wurde als bekanntester Vertreter die Lävulinsäure samt ihrem charakteristischen Acetylderivat untersucht. Der Säure wird meist die normale, acyclische Formel gegeben, während man die Acetylverbindung von der Lactonform abzuleiten pflegt¹⁾.

Dem entspricht der spektrochemische Befund.

Die freie Säure haben wir einmal bei gewöhnlicher und einmal bei erhöhter Temperatur untersucht, um den Einfluß der Temperatur auf die Werte kennen zu lernen und diese danach besser mit den Beobachtungen am Acetylderivat vergleichen zu können, die nur bei höherer Temperatur angestellt werden konnten.

Berechnet auf die Ketonformel wurden folgende Werte der spezifischen Exaltationen erhalten:

	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$
bei 15.8° . . .	-0.03	-0.01	+ 2 %	+ 1 %
» 69.8° . . .	+0.25	+0.27	+ 5 »	+ 4 ».

Das sind Zahlen, wie sie für die angenommene Formel ungefähr zu erwarten waren; auch stimmen sie gut zu dem normalen spektrochemischen Verhalten des früher untersuchten Äthylesters²⁾ der Säure.

Legt man dagegen die Lactonformel zugrunde, so kommt man zu folgenden Zahlen:

	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$
bei 15.8° . . .	+0.45	+0.48	+ 16 %	+ 11 %
» 69.8° . . .	+0.72	+0.76	+ 18 »	+ 14 ».

Da die Konstitution eines γ -Oxy-valerolactons keinen Grund zu spektrochemischen Exaltationen bietet, sind die gefundenen Werte mit dieser Auffassung der Säure nicht vereinbar.

Die Acetyl-lävulinsäure wurde bei 80.2° untersucht.

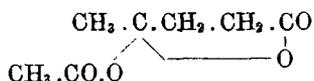
Bezieht man die Beobachtungen auf die Formel eines gemischten Säuranhydrids, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, so ergeben sich Depressionen, die, zumal bei der hohen Temperatur, unverständlich sind.

	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$
	-0.20	-0.20	- 3 %	- 6 %.

¹⁾ Vergl. z. B. die Darstellung im Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson, 2. Aufl., I, 2, 1160, 1164 [1912].

²⁾ Auwers, B. 44, 3533 [1911].

Dagegen sind die Beobachtungen mit der Lactonformel



in Einklang:

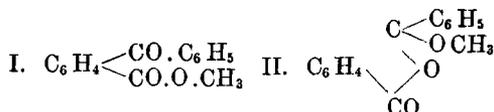
$$+0.15 \quad +0.16 \quad +4\% \quad \pm 0\%$$

Säure und Acetylderivat haben mithin, entsprechend der verbreiteten Annahme, eine verschiedenartige Struktur.

Weniger leicht ist die Entscheidung bei den

aromatischen o-Aldehydo- und o-Keto-carbonsäuren.

Schon H. Meyer¹⁾ hat im Laufe seiner ausgedehnten Forschungen über diese Verbindungen versucht, ihre Konstitution auch auf spektrochemischem Wege zu ermitteln, indem er M_α für benzolische Lösungen der *o*-Benzoyl-benzoesäure und deren isomere Methyl ester bestimmte. Den Schlüssen, die er aus diesen vereinzelt Beobachtungen zog, kommt jedoch nur geringe Beweiskraft zu, denn er setzte bei seinen Versuchen voraus, daß erstens das Lösungsmittel keinen Einfluß auf die spektrochemischen Konstanten der gelösten Substanzen ausübe; zweitens der normale Ester I eine ähnliche Exaltation wie das Benzophenon haben müsse; dagegen drittens der Pseudo-



ester II sich spektrochemisch normal verhalten würde. Von diesen drei Voraussetzungen konnten die beiden ersten möglicherweise zutreffen, doch war dies nicht sicher. Die dritte war von vornherein ungläubhaft, da die in der Formel II vorkommende Konjugation Exaltationen gegenüber den berechneten Werten erwarten läßt.

Es war daher nötig, erstens Säuren und Ester jener Körperklasse nach Möglichkeit in homogenem Zustand zu untersuchen und zweitens passende Vergleichssubstanzen von eindeutiger Struktur heranzuziehen.

Von Pseudoestern wurden untersucht die Methyl ester der *o*-Phthalaldehydsäure und der *o*-Propionyl-benzoesäure, sowie der Äthylester der *o*-Benzoyl-benzoesäure.

Hier folgen die aus den Beobachtungen abgeleiteten $E\Sigma$ -Werte dieser Verbindungen.

¹⁾ G. Egerer und H. Meyer, M. 34, 91 [1913].

	$E \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$
$\begin{array}{c} \text{CH.OCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \langle \quad \rangle \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ + 0.48	+ 0.48	+ 22 %	+ 22 %
$\begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \langle \quad \rangle \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ + 0.53	+ 0.56	+ 25 >	+ 26 >
$\begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \langle \quad \rangle \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ + 0.52	+ 0.57	+ 23 >	+ 23 >

Die vortreffliche Übereinstimmung der Zahlen unter einander beweist zunächst, daß die untersuchten Substanzen analoge Struktur besitzen, also sämtlich der gleichen Gruppe von Estern angehören. Weiter aber sieht man, daß diese Körper, den spektrochemischen Regeln entsprechend, ebenso wie die isomeren normalen Ester, nicht unbedeutende Exaltationen aufweisen. Es ist daher irgendwelchen Fehlerquellen zuzuschreiben, wenn H. Meyer beim Methyl ester der *o*-Benzoyl-benzoesäure in benzolischer Lösung einen Wert der Molekularrefraktion fand, der zufällig mit dem berechneten übereinstimmte.

Besitzen die Pseudoester die ihnen von H. Meyer zugeschriebene Konstitution, so stellen sie Substitutionsprodukte des Phthalids dar und müssen im optischen Verhalten ihm und seinen Derivaten gleichen.

Daß dies in der Tat zutrifft, beweist die folgende Zusammenstellung:

	$E \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$ ¹⁾
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \langle \quad \rangle \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ + 0.64	+ 0.67	+ 27 %	—
$\begin{array}{c} \text{CHCl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \langle \quad \rangle \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ + 0.57	+ 0.58	—	—
$\begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \langle \quad \rangle \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ + 0.51	+ 0.56	+ 25 %	—

Namentlich sei auf die fast vollkommene Übereinstimmung des Diäthyl-phthalids und des ψ -Methylesters der *o*-Propionyl-benzoesäure hingewiesen, die sich unter den aufgeführten Verbindungen in ihrem Bau am nächsten stehen.

¹⁾ Die in der Tabelle fehlenden Werte konnten wegen zu starker Färbung der Schmelzen nicht bestimmt werden.

Das Ergebnis der spektrochemischen Untersuchung bestätigt also in vollkommener Weise die Ansicht, zu der H. Meyer auf Grund seiner chemischen Studien über die Natur dieser Körper gelangt war.

Von normalen Estern gelangten die Isomeren der oben genannten Pseudoester zur Untersuchung und überdies der Methyl-ester der *o*-Benzoyl-benzoessäure ¹⁾).

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$C_6H_4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{CO}_2CH_3 \end{cases} \dots$	+ 0.75	+ 0.77	+ 37 %	+ 41 %
$C_6H_4 \begin{cases} \text{CO} \cdot C_2H_5 \\ \text{CO}_2CH_3 \end{cases} \dots$	+ 0.53	+ 0.55	+ 26 »	+ 29 »
$C_6H_4 \begin{cases} \text{CO} \cdot C_6H_5 \\ \text{CO}_2CH_3 \end{cases} \dots$	+ 0.90	+ 0.95	+ 40 »	+ 45 »
$C_6H_4 \begin{cases} \text{CO} \cdot C_6H_5 \\ \text{CO}_2C_2H_5 \end{cases} \dots$	+ 1.00	+ 1.06	+ 39 »	—

Für diese Substanzen bleibt, nachdem die bicyclischen Lactonformeln an die Pseudoester vergeben sind, nur die hier gegebene, bereits von H. Meyer angenommene Formulierung übrig. Auch hier befindet sich die Spektrochemie im Einklang mit den Ergebnissen der chemischen Forschung, wenn dies auch in diesem Fall etwas weniger leicht zu erkennen ist.

Schon die im Gegensatz zu den konstanten $E\Sigma$ -Werten der Pseudoester wechselnden Zahlen deuten darauf hin, daß in diesen Verbindungen monocyclische Derivate des Benzaldehyds, des Propiophenons und des Benzophenons vorliegen, denn diese Stammsubstanzen unterscheiden sich in ähnlicher Weise in ihren Exaltationen, je nach der Natur des in dem konjugierten System $\begin{matrix} \cdot C - C : O \\ \cdot C \quad R \end{matrix}$ vorhandenen R.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$C_6H_5 \cdot CHO \dots$	+ 0.99	+ 1.02	+ 45 %	+ 49 %
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5 \dots$	+ 0.43	+ 0.48	+ 29 »	+ 31 »
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 \dots$	+ 0.98	+ 1.09	+ 44 »	—

Auffällig könnte erscheinen, daß die Exaltationen jener Ester nicht höher sind als die der Stammsubstanzen, obwohl in ihren Molekülen eine Konjugation mehr enthalten ist. Dies steht jedoch keineswegs im Widerspruch mit den angenommenen Formeln; denn es wurde bereits früher auf die merkwürdige Tatsache hingewiesen, daß beim Übergang des einfachen konjugierten Systems $\cdot C : C : C : O$ in die gehäufte Konjugation $O : C : C : C : O$ die spezifischen Exaltationen

¹⁾ Die beabsichtigte Untersuchung des entsprechenden Pseudoesters unterblieb, da das Präparat bei der letzten Destillation verunglückte und es an Zeit zur Neubereitung fehlte.

sich wenig oder gar nicht ändern, nicht selten sogar etwas sinken. Dies gilt für aromatische und aliphatische Substanzen, wie folgende Beispiele¹⁾ beweisen:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Benzoesäure-äthylester	+ 0.43	+ 0.49	+ 26 %	+ 26 %
Phthalsäure-diäthylester	+ 0.56	+ 0.58	+ 23 »	+ 28 »
Benzoylchlorid	+ 0.63	+ 0.72	+ 37 %	+ 42 %
Phthalylchlorid	+ 0.61	+ 0.66	+ 37 »	+ 41 »
Crotonsäure-äthylester	+ 0.54	+ 0.57	+ 20 %	+ 21 %
Fumarsäure-diäthylester	+ 0.64	+ 0.67	+ 25 »	+ 28 »
Crotonylchlorid	+ 0.92	+ 0.97	+ 33 %	+ 39 %
Fumarylchlorid	+ 0.75	+ 0.78	+ 38 »	+ 42 »

Die bei den normalen Estern der *o*-Aldehydo- und *o*-Keto-carbonsäureester gefundenen spektrochemischen Konstanten ordnen sich demnach zwanglos in die hier herrschenden Gesetzmäßigkeiten ein und beweisen die Richtigkeit ihrer Formulierung.

Sollte man noch irgend einen Zweifel hegen, so wird dieser völlig beseitigt, wenn man die optischen Daten der normalen Ester auf bicyclische Formeln berechnet. Man erhält dann, wie hier nicht im einzelnen gezeigt zu werden braucht, Exaltationen, die durchweg viel höher, z. T. doppelt so hoch sind wie die bei echten Phthalid-Derivaten gefundenen, woraus sich ohne weiteres die Unzulässigkeit der Lactonformeln für diese Körper ergibt.

Bemerkt sei noch, daß die von H. Meyer für den *o*-Benzoylbenzoesäure-methylester in benzolischer Lösung gefundene Molrefraktion mit der von uns an der homogenen Substanz ausgeführten Bestimmung genügend übereinstimmt.

Weniger befriedigend hat sich die Untersuchung der freien Säuren gestaltet. Auf die *o*-Benzoylbenzoesäure mußte von vornherein verzichtet werden, da sie erst bei 127° schmilzt und bei Unterkühlung rasch erstarrt. Leider ließen sich auch die Konstanten der bei 97° schmelzenden Phthalaldehydsäure nicht mit Sicherheit bestimmen, da sich bei der Versuchstemperatur von 98° die anfangs dünnflüssige Substanz binnen einer Minute in eine zähe Masse verwandelte. So blieb nur die *o*-Propionylbenzoesäure übrig, die bei 99° untersucht wurde.

Für die beiden möglichen Formeln berechnen sich aus den gefundenen Werten die folgenden spezifischen Exaltationen.

¹⁾ J. pr. [2] 84, 109 [1911]; B. 45, 2785 [1912]; 46, 458—460 [1913].

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$
$C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot C_2H_5 \\ COOH \end{cases}$. . .	+ 0.52	+ 0.53	+ 22 %
$C_6H_4 \begin{cases} C \begin{cases} C_2H_5 \\ OH \end{cases} \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ CO \end{cases}$. . .	+ 0.83	+ 0.85	+ 27 »

Für die Lactonformel sind die Werte der Refraktion zu hoch, auch bei Berücksichtigung der hohen Versuchstemperatur, denn für das Phthalid ergab sich bei der gleichen Temperatur $E\Sigma_\alpha = +0.64$ und $E\Sigma_D = +0.67$; es liegt aber kein Grund dafür vor, daß ein Äthyl-oxyphthalid stärkere Exaltationen haben sollte als die Stammsubstanz.

Andererseits erscheinen die Zahlen für die Ketonformel etwas niedrig, da man nach Analogien bei der freien Säure höhere Exaltationen erwarten sollte als bei ihrem Ester, während sie in diesem Fall ungefähr gleich sind. Allerdings scheinen, so weit man nach dem bis jetzt nur spärlichen Material urteilen darf, die Verhältnisse bei den Verbindungen mit dem System $O:C:C:C:C:O$ in dieser Hinsicht verschiedenartig zu liegen, denn während der saure Äthylester der Fumarsäure der Voraussicht entsprechend stärkere Exaltationen aufweist als der neutrale Ester, ist bei der Phthalsäure das Umgekehrte der Fall.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$
saurer } Fumarsäure-	. . . + 1.04	+ 1.03	+ 34 %
neutraler } äthylester	. . . + 0.64	+ 0.67	+ 25 »
saurer } Phthalsäure-	. . . + 0.42	+ 0.41	+ 22 %
neutraler } äthylester	. . . + 0.56	+ 0.58	+ 22 »

Aber trotzdem würde man von einer einheitlichen, wahren *o*-Propionyl-benzoesäure, zumal bei der hohen Temperatur, etwas kräftigere Exaltationen erwarten, als sie tatsächlich vorhanden waren. Die Zahlen machen es daher bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich, daß in der Schmelze ein Gemisch der beiden Formen vorlag, bieten jedoch keinen sicheren Beweis dafür und lassen auch die Frage nach dem Mengenverhältnis offen.

Die Ergebnisse unserer spektrochemischen Versuche stimmen in allen wesentlichen Punkten überein mit den Schlüssen, die Hantzsch und Schwiete¹⁾ aus dem Absorptionsvermögen der *o*-Benzoyl-benzoesäure und deren Ester im Ultraviolett gezogen haben. Auch diese Forscher bestätigen für die Ester die von H. Meyer ermittelten

¹⁾ B. 49, 213 [1916].

Konstitutionsformeln; von der freien Säure vermuten sie, daß sie in alkoholischer und essigsaurer Lösung ein Gemisch von viel Keton und wenig Lacton sei.

Vergleicht man die Siedepunkte, Dichten und Brechungsindices der Pseudo-Ester mit denen der normalen Ester, so findet man, daß sich jene deutlich durch ihre größere Dichten von diesen unterscheiden. Umgekehrt besitzen die normalen Ester etwas höhere Brechungsindices, doch ist der Unterschied gering. Die Siedepunkte beider Reihen von Estern fallen bei den untersuchten Beispielen annähernd zusammen.

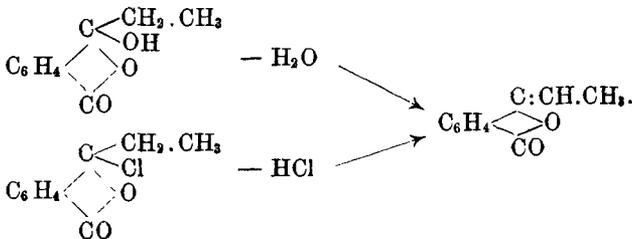
Näheres ist aus der folgenden kleinen Tabelle zu entnehmen.

	Sp. ₁₇	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
<i>o</i> -Phthalaldehydsäure- methylester	$\left\{ \begin{array}{l} n \ . \ . \ 147^{\circ} \\ \psi \ . \ . \ 148^{\circ} \end{array} \right.$	1.199 1.218	1.542 1.537
Propiophenon- <i>o</i> -car- bonsäure-methylester	$\left\{ \begin{array}{l} n \ . \ . \ 158^{\circ} \\ \psi \ . \ . \ 159^{\circ} \end{array} \right.$	1.124 1.133	1.523 1.520
<i>o</i> -Benzoyl-benzosäure- äthylester	$\left\{ \begin{array}{l} n \ . \ . \ - \\ \psi \ . \ . \ - \end{array} \right.$	1.167 1.185	1.580 1.575

Über das

rein Chemische unserer Versuche

wird, so weit erforderlich, im zweiten Teil der Arbeit berichtet. Hervorgehoben sei hier nur das Verhalten der *o*-Propionyl-benzoesäure gegen Thionylchlorid. Während die Phthalaldehydsäure durch diese Reagens in das normale Säurechlorid, rein aromatische *o*-Keton-carbonsäuren aber in die Pseudochloride verwandelt werden, liefert jene Säure damit glatt ihr Anhydrid oder Lacton, nämlich das Äthyliden-phthalid. Auch wenn man die Umsetzung unter Eiskühlung vornimmt, erhält man diese Verbindung als Hauptprodukt der Reaktion. Es findet also entweder aus bereits vorhandener oder unter dem Einfluß des Thionylchlorids gebildeter Lactonsäure ein Austritt von Wasser statt, oder zunächst entstandenes Pseudochlorid spaltet ein Molekül Salzsäure ab:



Bei der Phthalaldehydsäure und den rein aromatischen Keto-carbonsäuren ist dieser Reaktionsverlauf nicht möglich, dagegen wird man ihn auch bei den Homologen der Propiophenon-*o*-carbonsäure erwarten dürfen¹⁾.

Wegen des abweichenden Verhaltens der Säure kann man ihre Pseudo-Ester nicht mit Hilfe von Thionylchlorid und Alkoholen darstellen, sondern muß sie mit Alkohol und Schwefelsäure bereiten. Wenigstens gelang die Darstellung des ψ -Methylesters auf diesem Wege ohne Schwierigkeit; ob das gleiche auch für die Gewinnung der homologen Pseudo-Ester gilt, muß fürs erste dahingestellt bleiben, da keine Versuche darüber vorliegen, und nach den Erfahrungen von H. Meyer bei der Herstellung der Ester verschiedener Alkohole mitunter Abweichungen im Verlauf der Reaktion auftreten, wie z. B. bei der Esterifizierung der Phthalaldehydsäure²⁾.

Die normalen Ester der Propiophenon-carbonsäure lassen sich in der üblichen Weise aus dem Silbersalz gewinnen.

Anhang: Phthalsäure-dimethylester.

Die Beschäftigung mit den verschiedenen *ortho*-Derivaten der Benzoesäure hat uns veranlaßt, auch die Konstanten des Dimethylesters der Phthalsäure zu bestimmen. Nach einer alten Angabe von Graebe³⁾ soll nämlich der aus dem Silbersalz der Säure bereitete Dimethylester eine andere Dichte besitzen als die Präparate, die man aus dem Chlorid oder Anhydrid gewinnt:

$$\begin{aligned} \text{aus Silbersalz: } d_{13.5}^{13.5} &= 1.2101; \quad d_{16}^{16} = 1.2058; \\ \text{» Chlorid: } \quad \text{»} &= 1.2022; \quad \text{»} = 1.1974. \end{aligned}$$

Dagegen konnten bei entsprechend dargestellten Proben des Diäthylesters keine Verschiedenheiten festgestellt werden, und ebenso wiesen nach Untersuchungen von R. Meyer und Jugilewitsch⁴⁾ die Phthalsäureester verschiedener hochmolekularer Alkohole unabhängig von der Darstellungsart stets dieselben Eigenschaften auf.

Unsere Nachprüfung hat für den Dimethylester dasselbe ergeben, denn die verschiedenen Präparate stimmten in ihren Eigenschaften innerhalb der Fehlergrenzen überein:

	$d_4^{20.7}$	$n_D^{20.7}$
aus Silbersalz und Jodmethyl	1.1905	1.5158
» Chlorid und Natriummethylat	1.1912	1.5152
» Anhydrid, Methylalkohol und Salzsäure	1.1905	1.5155

¹⁾ Über Bildung von Brommethyl-phthalid aus Acetophenon-*o*-carbonsäure vergl. Gabriel, B. 17, 2526 [1884].

²⁾ M. 25, 497 [1904]. ³⁾ B. 16, 860 [1883]. ⁴⁾ B. 30, 780 [1897].

Der Siedepunkt lag unter gewöhnlichem Druck bei 281°; Graebe fand 280°, Stohmann¹⁾ 282°.

Für die von Graebe seinerzeit geäußerte Ansicht, daß die Ester der Phthalsäure in den beiden Formen $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO_2R \\ \diagdown CO_2R \end{matrix}$ und $C_6H_4 \begin{matrix} C(OR)_2 \\ \diagdown O \\ \diagup CO \end{matrix}$

aufreten können, fehlt somit bis jetzt eine sichere experimentelle Grundlage, da auch die interessante Verbindung, in der Graebe einen isomeren Tetrachlor-phthalsäure-diäthylester vermutete, später von ihm nicht wieder erhalten werden konnte²⁾.

Die Möglichkeit, daß in den flüssigen Estern der Phthalsäure und in ähnlich gebauten Verbindungen Gemische beider Formen vorliegen, läßt sich theoretisch in Betracht ziehen; und man könnte hierin den Grund für die oben erwähnte Tatsache erblicken, daß die spektrochemischen Exaltationen von aliphatischen und aromatischen Substanzen mit der Atomgruppierung O:C.C:C.C:O niedriger sind, als nach Analogien zu erwarten wäre. Indessen hat diese Annahme sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich; denn es sollten dann auch die im festen Zustand sicher einheitlichen Ester der Phthalsäure mit höheren Alkoholen oder die isomeren, festen Ester zahlreicher aromatischer *o*-Keto-carbonsäuren im Schmelzfluß tautomere Gemische liefern, was bis jetzt in keinem Fall beobachtet worden ist. Die spektrochemischen Anomalien bei jenen Verbindungen sind vielmehr vermutlich darauf zurückzuführen, daß bei diesen *ortho*-Derivaten bis zu einem gewissen Grade eine gegenseitige Absättigung von Partialvalenzen³⁾ stattfinden kann, diese Substanzen daher einen höheren Sättigungszustand besitzen, als die gewöhnlichen Strukturformeln erkennen lassen.

Versuche.

Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (116.06).

Käufliche reine Lävulinsäure wurde im Vakuum rektifiziert — $S_{dp,14} = 153^\circ$ — und darauf einmal bei gewöhnlicher und einmal bei erhöhter Temperatur untersucht.

Ia. $d_4^{15.0} = 1.1447$; daraus $d_4^{15.8} = 1.1449$. — $d_4^{20} = 1.141$; Brühl⁴⁾: 1.140. — $n_\alpha = 1.43941$, $n_D = 1.44217$, $n_\beta = 1.44765$, $n_\gamma = 1.45267$ bei 15.8°. — $n_D^{20} = 1.4403$; Brühl: 1.4415.

Ib. $d_4^{70.9} = 1.0968$; daraus $d_4^{69.8} = 1.0978$. — $n_\alpha = 1.42447$, $n_D = 1.42717$, $n_\beta = 1.43253$, $n_\gamma = 1.43734$ bei 69.8°.

1) J. pr. [2] 40, 347 [1889]. 2) A. 238, 326 [1887].

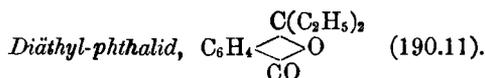
3) Vergl. Auwers, B. 44, 3686 u. f. [1911]. 4) J. pr. [2] 50, 140 [1894].

Umkrystallisieren aus Xylol bei 219—220° schmolz und als Diphtalidäther, $C_6H_4 \begin{array}{c} CH-O-CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \quad O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad CO \end{array} C_6H_4$, erkannt wurde. Schmelz-

punkt nach Racine¹⁾: 221°. Das ursprüngliche Filtrat hinterließ nach dem Abdunsten des Thionylchlorids neben geringen Mengen jenes Äthers Chlor-phthalid, das aus Leichtbenzin in derben Krystallen vom Schmp. 61° erhalten wurde. Die Bildung dieses Körpers beim Kochen von Phthalaldehydsäure mit Thionylchlorid ist bereits von Gabriel²⁾ festgestellt worden, der den gleichen Schmelzpunkt für die Substanz fand.

$d_4^{68.6} = 1.3218$; daraus $d_4^{67.9} = 1.3226$. — $n_\alpha = 1.54947$, $n_D = 1.55419$ bei 67.9°³⁾.

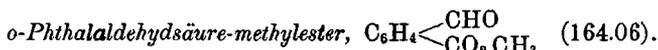
	M_α	M_D
Ber. für $C_8H_5O^2Cl \overline{13}$	39.59	39.86
Gef.	40.55	40.84
EM	+ 0.96	+ 0.98
EΣ	+ 0.57	+ 0.58



Der Körper wurde nach H. Bauer⁴⁾ aus Phthalsäureanhydrid und Magnesiumjodäthyl bereitet, siedete unter 17 mm Druck bei 158° und schmolz, wie angegeben, bei 54°.

$d_4^{61.6} = 1.0403$. — $n_\alpha = 1.50385$, $n_D = 1.50872$, $n_\gamma = 1.51905$ bei 61.6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O^2 \overline{13}$	53.14	53.47	1.10
Gef.	54.10	54.54	1.37
EM	+ 0.96	+ 1.07	+ 0.27
EΣ	+ 0.51	+ 0.56	+ 25%



o-Phthalaldehydsäure wurde zum Teil käuflich bezogen, zum Teil aus Phthalid nach Racine (a. a. O.) über das α -Bromderivat dargestellt. Sie besaß den richtigen Schmelzpunkt 97°.

Aus der Säure mit Thionylchlorid und Methylalkohol nach der Vorschrift von H. Meyer⁵⁾ den normalen Methylester zu gewinnen, ist uns ebensowenig wie Gabriel (a. a. O.) gelungen. Der

1) A. 239, 90 [1887]. 2) B. 49, 1612 [1916].

3) n_β und n_γ konnten nicht bestimmt werden.

4) B. 37, 735 [1904]. 5) M. 25, 496 [1904].

Körper wurde daher aus dem Silbersalz und Jodäthyl hergestellt. Schwach gelbliches Öl; Sdp.₁₇ = 146–147°.

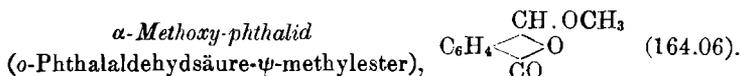
Für die Bestimmungen dienten zwei Präparate, von denen das eine nach erneuter Rektifikation nochmals untersucht wurde.

I. $d_4^{20.3} = 1.1953$. — $d_4^{20} = 1.196$. — $n_a = 1.53579$, $n_D = 1.54082$, $n_\beta = 1.55560$, $n_\gamma = 1.56859$ bei 20.3°. — $n_D^{20} = 1.5410$.

IIa. $d_4^{20.8} = 1.2014$; daraus $d_4^{19.6} = 1.2027$. — $d_4^{20} = 1.202$. — $n_a = 1.53635$, $n_D = 1.54143$, $n_\beta = 1.55596$, $n_\gamma = 1.56898$ bei 19.6°. — $n_D^{20} = 1.5413$.

IIb. $d_4^{31.5} = 1.1876$; daraus $d_4^{31.65} = 1.1874$. — $d_4^{20} = 1.199$. — $n_a = 1.53200$, $n_D = 1.53704$, $n_\beta = 1.55158$ bei 31.65°. — $n_D^{20} = 1.5423$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_9H_8O_2$ $\bar{3}$	41.53	41.83	0.95	1.52
Gef. { I	42.78	43.12	1.31	2.16
IIa	42.56	42.89	1.29	2.13
IIb	42.93	43.27	1.31	—
EM (Mittel)	+ 1.23	+ 1.27	+ 0.35	+ 0.63
ES ()	+ 0.75	+ 0.77	+ 37%	+ 41%



Während H. Meyer¹⁾ durch Kochen der Phthalaldehydsäure mit Methylalkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure den flüssigen normalen Ester erhielt, ohne Mineralsäure aber den festen Pseudo-Ester, entstand bei unseren Versuchen in beiden Fällen der feste Ester; jedoch enthielt das unter Zusatz von Schwefelsäure dargestellte Präparat etwas von dem flüssigen Isomeren.

Der reine Pseudo-Ester schmolz bei 46–47°, statt bei 44°; sein Siedepunkt lag bei 285°. Das stimmt mit der Gabrielschen²⁾ Angabe 285–287° überein, während nach H. Meyer die Substanz bei 242–245° sieden soll. Unter vermindertem Druck haben wir folgende Siedepunkte beobachtet: Sdp.₁₂ = 145.5–146° und Sdp.₁₇ = 148–148.5°.

$d_4^{22.8} = 1.2151$. — $d_4^{20} = 1.218$. — $n_a = 1.53089$, $n_D = 1.53522$, $n_\beta = 1.54758$, $n_\gamma = 1.55815$ bei 22.8°. — $n_D^{20} = 1.5365$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_9H_8O_2$ $\bar{3}$	40.98	41.26	0.90	1.46
Gef.	41.76	42.05	1.10	1.78
EM	+ 0.78	+ 0.79	+ 0.20	+ 0.32
ES	+ 0.48	+ 0.48	+ 22%	+ 22%

¹⁾ M. 25, 497 [1904]. ²⁾ B. 49, 1612 [1916].

Propiophenon-o-carbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CO \cdot C_2H_5 \\ \searrow CO_2H \end{matrix}$ (178.08).

Man stellte nach J. Gottlieb¹⁾ Äthyliden-phthalid dar, reinigte das Produkt durch Destillation mit Wasserdampf und verarbeitete es dann nach den Angaben des genannten Autors weiter auf Propiophenon-carbonsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz der Körper konstant bei 93°; Gabriel und Michael²⁾ fanden 91—92°.

Es wurden zwei Proben untersucht.

I. $d_4^{99.1} = 1.1402$. — $n_\alpha = 1.51327$, $n_D = 1.51767$, $n_\beta = 1.52944$ bei 99.1°.

II. $d_4^{98.8} = 1.1424$; daraus $d_4^{99.1} = 1.1421$. — $n_\alpha = 1.51375$, $n_\gamma = 1.51783$, $n_\beta = 1.52967$ bei 99.1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O'_2O''_2 \overline{3}$. .	46.01	46.33	1.01
Gef. { I.	46.96	47.30	1.24
II.	46.92	47.23	1.22
EM (Mittel)	+ 0.93	+ 0.94	+ 0.22
E Σ (»)	+ 0.52	+ 0.53	+ 22 %

Propiophenon-o-carbonsäure-methylester, $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CO \cdot C_2H_5 \\ \searrow CO_2CH_3 \end{matrix}$ (192.10).

Aus dem Silbersalz und Jodmethyl. Der Ester stellt ein farbloses Öl dar, das unter 19 mm Druck bei 157—158° siedet und als normaler Ester von kochendem Wasser wenig angegriffen wird.

26.855 mg Sbst.: 67.010 mg CO_2 , 15.300 mg H_2O .

$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 68.7, H 6.3.

Gef. » 68.9, » 6.4.

Zur Untersuchung kamen zwei Präparate, die darauf vereinigt und nach erneuter Rektifikation nochmals untersucht wurden.

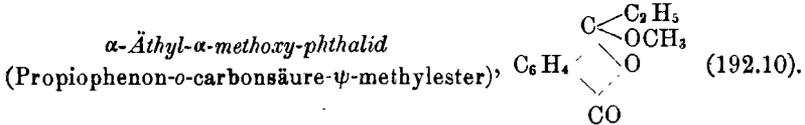
I. $d_4^{18.55} = 1.1239$. — $d_4^{20} = 1.122$. — $n_\alpha = 1.51755$, $n_D = 1.52227$, $n_\beta = 1.53390$, $n_\gamma = 1.54441$ bei 18.55°.

II. $d_4^{15.2} = 1.1288$. — $d_4^{20} = 1.124$. — $n_\alpha = 1.51936$, $n_D = 1.52396$, $n_\beta = 1.53377$, $n_\gamma = 1.54594$ bei 15.2°.

I. + II. $d_4^{16.4} = 1.1274$. — $d_4^{20} = 1.124$. — $n_\alpha = 1.51971$, $n_\gamma = 1.52446$, $n_\beta = 1.53642$, $n_\gamma = 1.54730$ bei 16.4°.

1) B. 32, 958 [1899]. 2) B. 11, 1014 [1878].

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O_2 \cdot \bar{3}$	50.73	51.07	1.09	1.74
Gef. { I	51.76	52.15	1.36	2.23
II	51.68	52.06	1.37	2.20
I. + II.	51.78	52.17	1.39	2.28
EM (Mittel)	+ 1.01	+ 1.06	+ 0.28	+ 0.50
EΣ (•)	+ 0.53	+ 0.55	+ 26 %	+ 29 %



Nach den Erfahrungen von H. Meyer entstehen bei der Veresterung von *o*-Ketocarbonsäuren mit Alkoholen und Schwefelsäure in der Regel die normalen Ester. Aus der *o*-Propionyl-benzoesäure gewinnt man jedoch auf diesem Wege Pseudo-Ester. Daß der *ψ*-Methylester nicht mit Hilfe von Thionylchlorid und Methylalkohol aus der Säure erhalten werden kann, sondern statt seiner Äthylidenphthalid gebildet wird, wurde schon im allgemeinen Teil erwähnt.

Der *ψ*-Methylester ist gleichfalls ein farbloses Öl, siedet bei 157° unter 17 mm Druck und wird durch kochendes Wasser ziemlich rasch zersetzt.

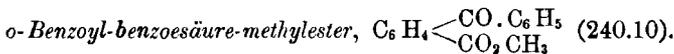
20.980 mg Sbst.: 52.590 mg CO_2 , 12.130 mg H_2O .

$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 68.7, H 6.3.

Gef. > 68.4, > 6.5.

$d_4^{20.35} = 1.1323$. — $d_4^{20} = 1.133$. — $n_\alpha = 1.51533$, $n_D = 1.51986$,
 $n_\beta = 1.53104$, $n_\gamma = 1.54104$ bei 20.35°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O_2 \cdot \bar{3}$	50.78	50.50	1.04	1.69
Gef.	51.19	51.57	1.30	2.13
EM	+ 1.01	+ 1.07	+ 0.26	+ 0.44
EΣ	+ 0.53	+ 0.56	+ 25 %	+ 26 %



Wurde durch Kochen der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure bereitet. Schmp. 52°, wie angegeben ¹⁾.

Der Körper wurde in unterkühltem Zustand untersucht.

$d_4^{19.4} = 1.1903$; daraus $d_4^{19.65} = 1.1900$. — $d_4^{20} = 1.190$. — $n_\alpha = 1.58480$,
 $n_D = 1.59128$, $n_\beta = 1.60874$, $n_\gamma = 1.62492$ bei 19.65°. — $n_D^{20} = 1.5911$.

¹⁾ Plaskuda, B. 7, 987 [1874].

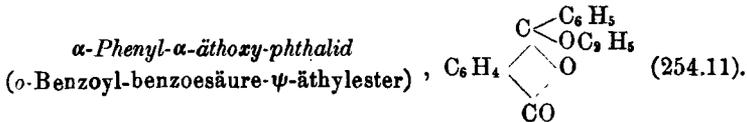
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{12}O^{\prime}O''_2 \overline{ 6}$	65.44	65.93	1.60	2.57
Gef.	67.60	68.21	2.24	3.72
EM	+ 2.16	+ 2.28	+ 0.64	+ 1.15
EΣ	+ 0.90	+ 0.95	+ 40 %	+ 45 %

o-Benzoylbenzoesäure-äthylester, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO_2 C_2H_5 \end{matrix}$ (254.11).

Wurde entsprechend dem Methylester dargestellt. Schmp. 58°, wie angegeben¹⁾.

$d_4^{64.4} = 1.1221$; daraus $d_4^{64.5} = 1.1220$. — $n_\alpha = 1.55406$, $n_D = 1.56032$, $n_\beta = 1.57578$ bei 64.5°.

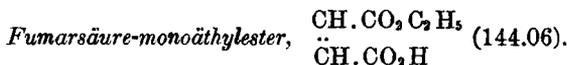
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{14}O^{\prime}O''_2 \overline{ 6}$. .	70.08	70.55	1.67
Gef.	72.58	73.25	2.32
EM	+ 2.55	+ 2.70	+ 0.65
EΣ	+ 1.00	+ 1.06	+ 39 %



Aus der Säure mit Thionylechlorid und Äthylalkohol. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Ligroin schmolz die Substanz konstant bei 56°; G. Egerer und H. Meyer²⁾: 51–53°.

$d_4^{61.7} = 1.1431$; daraus $d_4^{62.1} = 1.1427$. — $n_\alpha = 1.54969$, $n_D = 1.55564$, $n_\beta = 1.56852$, $n_\gamma = 1.58041$ bei 62.1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{14}O^{\prime}O''_2 \overline{ 3}$. .	69.48	69.98	1.62	2.63
Gef.	70.81	71.44	1.99	3.24
EM	+ 1.33	+ 1.46	+ 0.37	+ 0.61
EΣ	+ 0.52	+ 0.57	+ 23 %	+ 23 %



Der Körper wurde nach der Vorschrift von Shields³⁾ dargestellt und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus niedrigsiedendem Benzin den richtigen Schmelzpunkt 70°.

¹⁾ Plaskuda, a. a. O. ²⁾ M. 34, 78 [1913]. ³⁾ Soc. 59, 736 [1891].

$d_4^{87.0} = 1.1109$; daraus $d_4^{83.0} = 1.1149$. — $n_D = 1.43818$, $n_\gamma = 1.44088$,
 $n_\beta = 1.45024$ bei 83.0° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_4O'O'O''_2$ ¹	32.44	32.63	0.60
Gef.	33.93	34.11	0.81
EM	+ 1.49	+ 1.48	+ 0.21
EΣ	+ 1.04	+ 1.03	+ 34 %

Phthalsäure-monoäthylester, $C_6H_4 \begin{matrix} < CO_2C_2H_5 \\ < CO_2H \end{matrix}$ (194.08).

Die Darstellung geschah nach den Angaben von Zelinsky¹⁾. Der Ester ist ein dickes Öl, das auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destilliert. Man mußte sich daher darauf beschränken, das Präparat zum Schluß nach Möglichkeit zu trocknen; doch ist es nicht ausgeschlossen, daß es noch etwas feucht war.

$d_4^{22.0} = 1.1877$. — $d_4^{20} = 1.190$. — $n_\alpha = 1.50490$, $n_D = 1.50875$,
 $n_\beta = 1.52028$ bei 22.0° — $n_D^{20} = 1.5097$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O'O'O''_2$ ³	47.65	47.97	1.02
Gef.	48.46	48.77	1.24
EM	+ 0.81	+ 0.80	+ 0.22
EΣ	+ 0.42	+ 0.41	+ 22 %

Phthalsäure-dimethylester, $C_6H_4 \begin{matrix} < CO_2CH_3 \\ < CO_2CH_3 \end{matrix}$ (194.08).

Sämtliche Präparate wurden nach den Vorschriften von Graebe²⁾ dargestellt, und zwar das erste aus dem Silbersalz und Jodmethyl; das zweite aus dem Chlorid und Natriummethylat; das dritte aus dem Anhydrid, Methylalkohol und Salzsäure.

I. $d_4^{20.7} = 1.1905$. — $d_4^{20} = 1.191$. — $n_\alpha = 1.51166$, $n_D = 1.51585$,
 $n_\beta = 1.52760$, $n_\gamma = 1.53772$ bei 20.7° . — $n_D^{20} = 1.5162$.

II. $d_4^{20.7} = 1.1912$; daraus $d_4^{20.8} = 1.1911$. — $d_4^{20} = 1.192$. —
 $n_\alpha = 1.51141$, $n_D = 1.51546$, $n_\beta = 1.52735$, $n_\gamma = 1.53763$ bei 20.8° . —
 $n_D^{20} = 1.5158$.

III. $d_4^{20.7} = 1.1905$. — $d_4^{20} = 1.191$. — $n_\alpha = 1.51101$, $n_D = 1.51522$,
 $n_\beta = 1.52702$, $n_\gamma = 1.53715$ bei 20.7° . — $n_D^{20} = 1.5155$.

1) B. 20, 1010 [1887].

2) B. 16, 860 [1883].

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O'_2O''_2 \cdot \bar{3}$	47.77	48.09	1.03	1.65
Gef. {	I.	48.89	49.23	1.28
	II.	48.85	49.17	1.27
	III.	48.84	49.18	1.28
EM (Mittel)	+ 1.09	+ 1.10	+ 0.25	+ 0.44
E Σ	+ 0.56	+ 0.57	+ 24 %	+ 27 %

Marburg, Chemisches Institut.

73. Robert Schwarz: Ammoniumsilicat. II. Ammoniak und Silico-ameisensäure.

[Aus dem Chem. Universitätslaboratorium (naturw. Abt.) zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 16. Januar 1919.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ war auf Grund des Verhaltens der amorphen, hydratischen Kieselsäure gegen wäßrige Ammoniaklösungen, sowie auch gegen organisch substituierte Derivate des Ammoniumhydroxyds die Existenz von Ammoniumsilicaten nachgewiesen worden.

Der bei 18° nur sehr langsam und keineswegs vollständig vonstatten gehende Auflösungsprozeß ließ damals sogleich den Zweifel aufkommen, ob es sich hier um einen wahren Neutralisations- und Lösungsvorgang oder vielleicht nur um eine Kolloidisierung handle, ein Einwand, der auch durch den Nachweis der erhöhten Leitfähigkeit solcher Lösungen schwierig zu entkräften ist, wenn man bedenkt, wie außerordentlich schwer es fällt, einerseits eine absolut elektrolytfreie hydratische Kieselsäure herzustellen, und andererseits geringe Verunreinigungen auf anderem Wege als eben durch Leitfähigkeitserhöhung nachzuweisen.

Bei der Betrachtung des Vorganges wird man wohl am besten tun, eine Kombination beider Vorgänge anzunehmen, derart, daß die bei der starken hydrolytischen Spaltung in reichlicher Menge aus dem Ammoniumsalz gebildete Kieselsäure aus dem molekularen Zustand allmählich in den kolloiden, hochmolekularen Zustand übergeht.

Die Bildungsmöglichkeit und die Existenz von Ammoniumsilicat, welche bei der Umsetzung zwischen Ammoniak und Kieselsäure ein wenig verschleiert bleibt, ist nun wesentlich klarer aus der im Folgenden zu beschreibenden Reaktion zwischen Ammoniak und Silicoameisensäure-anhydrid zu erkennen.

¹⁾ B. 49, 2358 [1916].