

**136. Nicolaus Zelinsky und Sergius Krapivin:
Zur Kenntniss der Isomerie der beiden symmetrischen Dimethyl-
bernsteinsäuren.**

(Eingegangen am 13. März.)

Vor einiger Zeit hatte der Eine von uns eine sehr bequeme Methode zur Darstellung der beiden isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren ausgearbeitet. Damals wurde die Annahme ausgesprochen, dass zur Klärung der Frage über die Isomerie der symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren es sehr interessant wäre zu untersuchen, in wie fern die Isomerie dieser Säuren sich in ihren verschiedenen Derivaten äussern würde. Das factische Material, das wir unter den Händen haben, hatten wir die Absicht, der Gesellschaft etwas später mitzuthemen neben den Untersuchungen, die allerdings noch nicht abgeschlossen sind; aber in Anbetracht der in No. 3 dieser Berichte erschienenen vorläufigen Mittheilung Bischoff's und Voit's erachten wir für nothwendig, schon jetzt den Theil unserer Arbeit mitzuthemen, der abgeschlossen ist und unserer Meinung nach kein uninteressantes Material für die künftige Lösung der Frage über die Isomerie der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren darbietet. Wir hielten es zunächst für wichtig, unsere Aufmerksamkeit auf die verschiedenen Ester der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren zu richten, um zu untersuchen, ob die isomeren Dimethylbernsteinsäuren auch isomere Ester ergeben würden, wenn die letzteren aus entsprechenden Silbersalzen und Jodalkylen dargestellt werden. Folgende Versuche geben auf die gestellte Frage Antwort.

Derivate der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure,
»maleïnoïde«, Schmelzpunkt 123°.

Das Silbersalz dieser Säure wurde aus dem Ammoniumsalz durch doppelte Umsetzung mit salpetersaurem Silber erhalten und setzte sich als weisser krystallinischer Niederschlag ab, der in Wasser schwer löslich ist. Das Salz wurde gut mit Wasser gewaschen und bei 80—85° getrocknet. Aus 5 g Säure wurden 11 g trockenen Silbersalzes erhalten. Auf dieses Salz liessen wir Jodmethyl in etwas grösserer Menge, als nach der Theorie erforderlich ist, einwirken und zwar in zugeschmolzenen Röhren bei 100° während 6—8 Stunden. Nach Beendigung der Reaction fügten wir etwas Aether hinzu und filtrirten die ätherische Lösung von Jodsilber ab. Die ätherische Lösung wurde zuerst mit verdünnter Pottaschelösung, dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers wurde das zurückbleibende ölige Product der fractionirten Destillation unterworfen, wobei alles bei 198—204°

übergang. Nach der zweiten Destillation ging der Methyläther der »maleinöiden« symmetrischen Dimethylbernsteinsäure bei 199 — 200° über. Dieser Aether stellt eine farblose, leicht bewegliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit dar, von angenehmem Geruch.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.1538 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.3108 g Kohlensäure und 0.1136 g Wasser.

	Versuch	Theorie für
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$
C	55.11	55.17 pCt.
H	8.21	8.05 »

Die Ausbeute ist fast quantitativ. Dieser Ester wurde mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade verseift. Der Alkohol wurde verdampft und die alkalische Flüssigkeit mit Aether gewaschen, darauf angesäuert und mit Aether gut ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Aethers blieb eine krystallinische Säure zurück, die einen Schmelzpunkt von 120° C. ergab; nach Umkrystallisiren aus Wasser 123° C. Auf diese Weise ergibt das Silbersalz der »maleinöiden« symmetrischen Dimethylbernsteinsäure bei Behandlung mit Jodmethyl einen Ester, der bei Verseifung dieselbe Säure regenerirt.

Aethylester.

Der Aethylester wurde auf die oben beschriebene Weise dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dass die Reaction nicht in zugeschmolzenen Röhren, sondern in offenen Gefässen vorgenommen wurde. Die Ausbeute ist auch hierbei fast quantitativ. Der Ester stellt eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruche dar, die bei 221 — 222° siedet (761 mm bei 0°).

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0.1493 g Substanz gaben 0.3238 g Kohlensäure und 0.1182 g Wasser.

II. 0.1668 g Substanz gaben 0.3630 g Kohlensäure und 0.1332 g Wasser.

	Versuch		Theorie für
			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \quad \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$
	I.	II.	
C	59.15	59.35	59.40 pCt.
H	8.79	8.87	8.91 »

Das spezifische Gewicht bei verschiedenen Temperaturen ergab sich aus folgenden Daten:

Gewicht des Wassers im Pycnometer bei 0° — 1.1112 g.

» » Esters » » » 0° — 1.1354 g.

» » » » » 16° — 1.1182 g.

$d_0^0 = 1.0218$ und $d_0^{16} = 1.0072$.

Die Dampfdichtebestimmung

wurde nach der Methode Victor Meyer's ausgeführt und ergab folgendes Resultat: Als Heizflüssigkeit diente Diphenylamin.

I. 0.0552 g Substanz verdrängten 11.3 ccm Luft bei 12° C. und 760 mm Barometerstand.

II. 0.0554 g Substanz verdrängten 11.3 ccm Luft bei 12° C. und 760 mm Barometerstand.

			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$
	Versuch		Theorie für $\text{CH} \text{---} \text{CH}$	
	I.	II.	COOC_2H_5	COOC_2H_5
D	4.007	4.012	6.997	

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, dass der Ester bei einer Temperatur von 310° C. dissociirt und zwar in Anhydrid und Aethyläther. Für eine vollständige Dissociation wäre eine Dichte von 3.5 erforderlich.

Eine Dampfdichtebestimmung nach A. W. Hofmann's Methode in der Barometerleere ausgeführt zeigte ganz normale Dichte und zwar:

0.0985 g Substanz gaben 109.32 ccm des Dampfes bei 184° C. und 130.75 mm Druck.

			$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
	Versuch		Theorie für $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
D	6.817		6.997

Eine geringe Menge dieses Esters wurde in üblicher Weise verseift und daraus eine krystallinische Säure isolirt, die einen Schmelzpunkt von 110° ergab; nach Umkrystallisiren aus Wasser 120°. Eine hochschmelzende Säure wurde auch in diesem Falle nicht constatirt. Aus dieser Säure wurde das Silbersalz dargestellt, gewaschen, bei 85° getrocknet und analysirt.

0.0728 g Silbersalz gaben 0.0436 g Silber.

			$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOAg}$
	Versuch		Theorie für $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOAg}$
Ag	59.89		59.92 pCt.

Der Aethylester wurde noch auf andere Weise dargestellt. Einige Gramm der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 123°) wurden in Alkohol gelöst, unter Abkühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet und die Reaction noch weiter auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, mit Aether ausgeschüttelt, mit einer Pottaschelösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers blieb eine ölige, farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruche zurück. Der Siedepunkt liegt bei 219—220° C. (745 mm bei 0°).

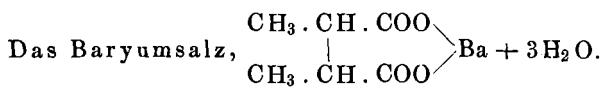
Die Analyse ergab:

0.1212 g Substanz gaben 0.2654 g Kohlensäure und 0.0984 g Wasser.

	Versuch	Theorie für	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
C	59.72		59.40 pCt.
H	9.02		8.91 »

Ein Theil dieses Esters wurde verseift und in üblicher Weise behandelt. Man erhielt eine krystallinische Säure, die nach Umkrystallisation aus Wasser in zwei verschiedene Modificationen zertheilt wurde: in eine leicht lösliche symmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 123°) und eine schwer lösliche — 192° C. Daraus ist zu ersehen, dass die »maleinoide« symmetrische Dimethylbernsteinsäure bei Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure sich zum Theil in »fumaröide« symmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 192°) überführen liess.

Zur weiteren Charakterisirung der »maleinoiden« symmetrischen Dimethylbernsteinsäure wurden noch einige Salze derselben dargestellt.

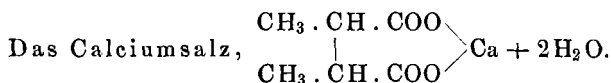


Durch Kochen einer wässrigen Lösung von Säure mit Baryumcarbonat, Filtriren und Abdampfen auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation erhält man das Salz als kleine weisse Krystalle, die 3 Moleküle Krystallwasser enthalten.

I. 0.1838 g lufttrockenes Salz gaben 0.1281 g Baryumsulfat.

II. 0.1696 g lufttrockenes Salz verloren 0.0264 g Wasser bei 150° und gaben 0.1182 g Baryumsulfat.

	Versuch		Theorie für	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}$ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}$
	I.	II.		$\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Ba	40.98	40.98		40.89 pCt.
H ₂ O	—	15.58		16.12 »

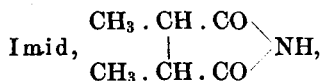


Dieses Salz, in derselben Weise wie das Baryumsalz erhalten, stellt ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver dar; in heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem.

I. 0.1034 g lufttrockenes Salz gaben nach dem Trocknen bei $160-165^\circ$ 0.0169 g Wasser und 0.0640 g Calciumsulfat.

II. 0.0688 g Salz gaben 0.0424 g Calciumsulfat.

	Versuch		Theorie für	
	I.	II.		$\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO} \end{matrix} > \text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ca	18.20	18.13		18.18 pCt.
H ₂ O	16.36	—		16.34 »



entsteht beim Erhitzen von trockenem Ammoniumsalsz in Ammoniakgas und nachheriger Destillation. Das bei 260—265° Uebergende erstarrt sofort in der Vorlage. Die Krystalle waren ganz farblos und ergaben zuerst den Schmelzpunkt 87°. Eine Analyse ergab 10.35 pCt. Stickstoff, die Theorie verlangt 11.02 pCt. Demnach stellt dieses Imid keine absolut reine Verbindung dar, und daher wurde es aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält aus Prismen bestehende sternförmig gruppirte Krystalle mit einem Schmelzpunkte von 109—110°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1352 g Substanz gaben 0.0888 g Wasser und 0.2838 g Kohlensäure.

0.1072 g Substanz gaben 10.4 ccm feuchten Stickstoff bei 13° C. und 750 mm Barometerstand.

	Versuch	Theorie für	
			$\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{NH}$
C	57.24		56.69 pCt.
H	7.29		7.09 »
N	11.31		11.02 »

Derivate der »fumaroiden« symmetrischen Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 192°).

Methylester.

Der Ester wurde aus Silbersalz und Jodmethyl auf dieselbe Weise, wie es beim Methylester der »maleïnoïden« Säure beschrieben ist, erhalten und stellt eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit dar, die bei 198—199° siedet.

Die Analyse hat folgendes Resultat geliefert:

0.1152 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.2317 g Kohlensäure und 0.0864 g Wasser.

	Versuch	Theorie für	
			$\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOCH}_3 \end{matrix}$
C	54.87		55.17 pCt.
H	8.33		8.05 »

Bei Verseifung ergab dieser Ester ausschliesslich die ursprüngliche Säure (Schmelzpunkt 192°).

Aethylester.

Dieser Ester wurde in üblicher Weise aus Silbersalz und Jod-äthyl erhalten und stellt auch eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar, die bei 219.5° siedet. Die Analyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.1662 g Substanz gaben 0.3634 g Kohlensäure und 0.1314 g Wasser.
 II. 0.1723 g Substanz gaben 0.3752 g Kohlensäure und 0.1380 g Wasser.

	Versuch		Theorie für
	I.	II.	$\text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
C	59.63	59.33	59.40 pCt.
H	8.78	8.90	8.91 »

Durch Verseifung wurde wieder die Säure mit einem Schmelzpunkt von 192° erhalten. Ein Theil der auf diese Weise erhaltenen Säure wurde in Silbersalz übergeführt und analysirt:

0.0647 g Silbersalz lieferten beim Erhitzen 0.0388 g Silber.

	Versuch	Theorie für
		$\text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{COO Ag}$ $\text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{COO Ag}$
Ag	59.97	59.92 pCt.

Das specifische Gewicht ergab sich aus folgenden Daten:

Gewicht des Wassers im Pyknometer bei	0°—1.1112 g.
» » Esters » » » »	0°—1.1257 g.
» » » » » » » »	12°—1.1136 g.

$$d_0^\circ = 1.0130 \text{ und } d_0^{12} = 1.0022.$$

Die Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer's Methode ergab folgende Resultate: Als Heizflüssigkeit diente Diphenylamin.

I. 0.0546 g Substanz verdrängten 12 ccm Luft bei 14.5° C. und 761 mm Barometerstand.

II. 0.0552 g Substanz verdrängten 12.1 ccm Luft bei 15° C. und 761 mm Barometerstand.

	Versuch		Theorie für
	I.	II.	$\text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
D	3.771	3.789	6.997

Bei einer Dampfdichtebestimmung nach A. W. Hofmann's Methode in der Barometerleere gaben:

0.0536 g Substanz 100.72 ccm des Dampfes bei 185° und 76.07 mm Druck.

	Versuch	Theorie für
		$\text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
D	6.920	6.997

Der Aethylester wurde noch in üblicher Weise durch Salzsäuregas und Alkohol dargestellt. Der erhaltene Ester siedet bei 220° bei 757 mm. Die Analyse ergab:

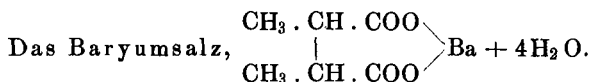
0.1507 g Ester gaben bei Verbrennung 0.3271 g Kohlensäure und 0.1228 g Wasser.

	Versuch	Theorie für	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
C	59.14		59.40 pCt.
H	9.05		8.91 »

Nach Verseifung erhält man aus diesem Ester eine krystallinische Säure, die zuerst einen Schmelzpunkt von 184° ergab; durch Umkrystallisiren aus Wasser ist es uns gelungen diese Säure auch in zwei isomere Modificationen zu zertheilen: in eine leicht lösliche symmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 123°) und eine schwer lösliche symmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 192°).

Es folgt daraus, dass auch die »fumaröide« symmetrische Dimethylbernsteinsäure durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure zum Theil in die »maleinoide« Form übergeführt werden kann.

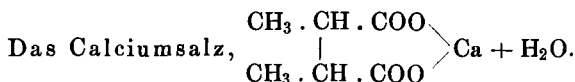
Zur Charakterisirung der »fumaröiden« symmetrischen Dimethylbernsteinsäure wurden auch einige Salze derselben dargestellt.



Dieses Salz krystallisirt aus Wasser in ziemlich grossen Krystallen, deren Analyse ergab:

- I. 0.1502 g lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0.0276 g Wasser.
- II. 0.1582 g lufttrockenes Salz verloren bei 150° nur 0.0292 g Wasser und gaben 0.1040 g Baryumsulfat.
- III. 0.1104 g lufttrockenes Salz gaben 0.0728 g Baryumsulfat.

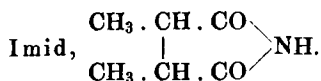
Theorie für	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO} \\ \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO} \end{array} \text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$		Versuch	
		I.	II.	III.
Ba	38.81	—	38.65	38.77 pCt.
$3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	18.31	18.37	18.33	— »



Bei Krystallisation aus wässriger Lösung scheidet sich dieses Salz hautförmig ab. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

- I. 0.1735 g Salz gaben 0.1150 g Calciumsulfat.
- II. 0.0944 g Salz verloren bei $160-165^\circ$ 0.0084 g Wasser und gaben 0.0632 g Calciumsulfat.

Theorie für	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO} \\ \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO} \end{array} \text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$		Versuch	
		I.	II.	
Ca	19.80	19.49	19.69	pCt.
H_2O	8.91	—	8.89	»



Erhalten auf dieselbe Weise, wie das Imid der »maleinöiden« Säure. Dieses Imid geht bei circa 265° über und schmilzt zuerst auch bei 87°. Der Stickstoffgehalt beträgt 10.22 pCt. Theorie verlangt 11.02 pCt. Nach Umkrystallisierung aus verdünntem Alkohol wurden dieselben Krystallaggregate erhalten, wie beim Imide der »maleinöiden« Säure.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.1310 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.2728 g Kohlensäure und 0.0846 g Wasser.

0.1205 g Substanz gaben 11.8 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 740 mm Barometerstand.

Theorie für	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \\ \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{ > NH}$	Versuch
C	56.69	56.79 pCt.
H	7.09	7.17 »
N	11.02	11.15 »

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen ergaben die beiden Imide an demselben Thermometer einen Schmelzpunkt von 109—110°. Die Identität der beiden Imide scheint uns erwiesen zu sein.

Bromirung der Säure (Schmelzpunkt 192°).

1 g der Säure wurde in kleinen Mengen in eine Mischung von 10 g Brom und 0.1 g amorphem Phosphor eingeführt. Nachher wurde diese Mischung auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich Bromwasserstoff auszuscheiden aufhörte. Das Reactionsproduct wurde aus Wasser umkrystallisirt und stellt weisse, schöne Täfelchen dar, die bei 96° schmelzen. Ihrem Aussehen und Schmelzpunkte nach entsprechen sie dem Pyrocinchonsäureanhydrid. Die Analyse bestätigte es:

0.1294 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.2749 g Kohlensäure und 0.0574 g Wasser.

Theorie für	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \\ \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \end{array} \text{ > O}$	Versuch
C	57.17	57.94 pCt.
H	4.77	4.93 »

Aus diesen unseren Versuchen, so wie auch aus denen, die der Eine von uns früher mitgetheilt hat, geht hervor, dass bei allen Reactionen, die bei höheren Temperaturen vorgenommen werden, aus den beiden isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren sich immer chemisch identische Derivate ergeben. Diese Thatsache scheint uns wichtig zu sein in Bezug auf die Frage über die Isomerie-

verhältnisse der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren. Aus unseren Versuchen geht auch hervor, dass nicht nur die symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren in zwei isomeren Modificationen vorkommen, sondern diese Isomerie auch in einigen ihrer Derivate vorkommt, z. B. in Methyl- und Aethylestern.

Odessa. Universitätslaboratorium.

137. L. Jawein und A. Thillot: Ueber das Moleculargewicht einiger Metaphosphate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. März.)

In der Absicht, zur Erforschung der Metaphosphorsäuren, die nach Fleitmann als Polymere von der Formel $(\text{HPO}_3)_n$ anzusehen sind, einen Beitrag zu liefern, versuchten wir die Darstellung der Ester dieser Säuren. Zu diesem Zweck wurden die Silbersalze der entsprechenden Metaphosphorsäuren mit einem Ueberschuss von Aethyljodid auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis aus dem Rückflusskühler nur wenig des sich condensirenden Jodids in das Kölbchen zurücktropfte. Als darauf das Reactionsproduct mit Aether extrahirt wurde, so wurden nach dem Verdunsten des letzteren in allen Versuchen syrupöse Flüssigkeiten von angenehmem Geruche erhalten. Beim Abkühlen auf -30° (im Gemisch von Chlorcalcium und Schnee) wurden dieselben nur dickflüssiger, konnten aber nicht zum Erstarren gebracht werden. Beim Destilliren trat, selbst unter vermindertem Drucke (190 mm), sofort Zersetzung ein, wodurch sich auch erklärt, dass die ersten Versuche, die Ester durch Erwärmen der Silbersalze mit Alkyljodid in zugeschmolzenen Röhren zu erhalten, ganz erfolglos geblieben waren. Solche syrupöse Flüssigkeiten, in denen wohl die erwarteten Ester zu sehen sind, erhielten wir aus den Di-, Tri- und Hexametaphosphaten des Silbers. Ersteres erhält man aus dem durch directes Zusammenschmelzen von Kupfernitrat und Phosphorsäure entstehenden dimetaphosphorsauren Kupfer; dieses wird durch Einwirkung von Schwefelammon in das in Wasser lösliche Ammoniumsalz übergeführt und die Lösung dieses letzteren mit Silbernitrat gefällt. Das trimetaphosphorsaure Silber wird durch doppelte Umsetzung aus dem in Wasser löslichen Natriumtrimetaphosphat gewonnen, welches beim langsamen Abkühlen der nach dem Vertreiben von Wasser und Ammoniak aus dem mikrokosmischen Salz verbleibenden flüssigen Schmelze erhalten wird. Das hexametaphosphorsaure Silber endlich