

Behufs einer Berichtigung sei noch erwähnt, dass das von Hrn. Vieth als neu angenommene β -naphtoösaure Silber und Calcium schon bekannt und ausführlich beschrieben ist; dagegen ist das als bekannt gesetzte Kaliumsalz noch unbekannt¹⁾; und binwiederum ist das β -Naphtoylchlorid nicht unbekannt, sondern schon vor 2 Jahren dargestellt und zu Synthesen benutzt worden²⁾. Die hier in Betracht kommenden Verbindungen sind übrigens auch an andern Orten, so z. B. mit Ausnahme des Silbersalzes im Lehrbuche des Hrn. Fittig aufgeführt.

Zürich, November 1875.

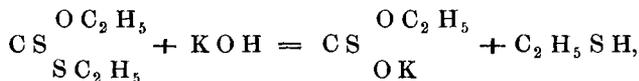
438. F. Salomon: Ueber intermediäre Anhydridbildung bei chemischen Processen.

(Eingegangen am 16. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit habe ich bei Gelegenheit der Untersuchung über die gemischten Aether der Xanthogensäure³⁾ eine Anzahl von Reactionen beschrieben, welche von den erwarteten so abweichende Resultate gaben, dass es der Mühe werth erschien, dieselben genau zu erforschen und Analogien aufzusuchen. Es handelte sich um die Einwirkung von Kaliumalkoholat auf die genannten Körper.

Schon Debus⁴⁾ hat gezeigt, dass man bei der Wechselwirkung von Kaliumalkoholat und dem Aether $\text{CS} \begin{matrix} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{S C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, unter Austritt von Mercaptan ein Kalisalz der Aethylmonosulfocarbonsäure erhält und ich habe später bewiesen⁵⁾, dass diesem Salze die Formel $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{matrix}$

zukommt, und dass dasselbe mit der aus Kaliumalkoholat und Kohlenoxysulfid entstehenden Verbindung identisch ist. Den herrschenden Ansichten entsprechend, hielt ich diesen Process für doppelten Austausch und stellte folgende Gleichung dafür auf:



wobei ich eine Umlagerung des entstehenden Kalisalzes in die Ver-

¹⁾ Merz und Mühlhäuser, Zeitschrift f. Chemie 1868, 72.

²⁾ Grucareric u. Merz, diese Berichte VI, 1242.

³⁾ Journ. f. pr. Ch. 8, 114.

⁴⁾ Ann. chem. Pharm. 75, 128.

⁵⁾ Journ. f. pr. Chem. (2) 6, 444.

bindung $\text{CO} \begin{matrix} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{S K} \end{matrix}$ annahm und diese Veränderung einer stärkeren

Affinität des Schwefels zum Kalium zuschrieb.

Bei der oben bezeichneten Untersuchung über die gemischten Aether der Disulfokohlensäure ergab sich jedoch, dass sowohl der

Aethylmethyläther $\text{CS} \begin{matrix} \text{O CH}_3 \\ \text{S C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, als auch der Dimethyläther

$\text{CS} \begin{matrix} \text{O CH}_3 \\ \text{S CH}_3 \end{matrix}$ bei Behandlung mit Kaliumäthylat stets das Aethyl-

salz $\text{CO} \begin{matrix} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{S K} \end{matrix}$ und umgekehrt die beiden Aethyläther $\text{CS} \begin{matrix} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{S CH}_3 \end{matrix}$

und $\text{CS} \begin{matrix} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{S C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ mit Kaliummethylat stets das Methylsalz $\text{CO} \begin{matrix} \text{O CH}_3 \\ \text{S K} \end{matrix}$

als Endprodukt gaben.

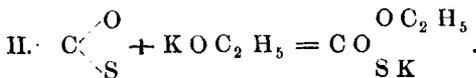
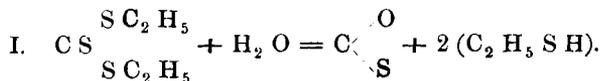
Es tritt demnach das ganze Molekül des Alkoholates in die neue Verbindung ein, während die vorstehende Reaction nur Austausch der Mercaptangruppe ($\text{S C}_2\text{H}_5$) gegen (O K) erwarten liess. Nachdem ich verschiedene vergebliche Versuche gemacht hatte, diese scheinbare Anomalie zu erklären, ist es mir endlich gelungen, den Schlüssel des Räthsels zu finden.

Zieht man die Einwirkung des Kaliumalkoholates auf den völlig geschwefelten Kohlensäureäther $\text{CS} \begin{matrix} \text{S C}_2\text{H}_5 \\ \text{S C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ in den Kreis der Be-

trachtung, so sieht man, dass dabei ebenfalls das Salz $\text{CO} \begin{matrix} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{S K} \end{matrix}$

resultirt, es werden jedoch bei diesem Prozess beide Mercaptan-
gruppen herausgenommen und wieder tritt das ganze Molekül $\text{K O C}_2\text{H}_5$ ein.

Die Reaction verläuft demzufolge in 2 Phasen:

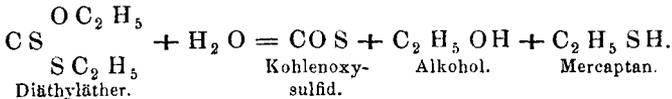


¹⁾ Journ. f. pr. Chem. (2) 6, 450.

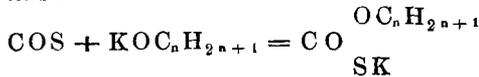
Es entsteht also als Zwischenprodukt das Anhydrid der Mono-sulfokohlensäure (Kohlenoxysulfid), welches sich mit dem Molekül des vorhandenen Alkoholates durch directe Addition vereinigt. In genau gleicher Weise verläuft nun auch die Einwirkung der Alkoholate auf den Xanthogenäther und fällt hiermit die Schwierigkeit der Annahme einer Umlagerung des entstehenden Salzes fort, da dasselbe ja erst in zweiter Linie durch Addition von Kohlenoxysulfid zu dem Alkoholat also auf gewöhnlichem Wege entsteht.

Die Umlagerung der besprochenen Aether durch die Kaliumalkoholate sind demnach durch folgende Gleichungen wieder zu geben:

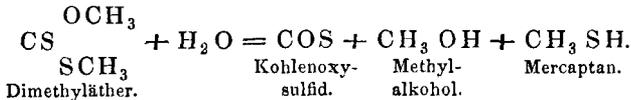
I. 1. Phase:



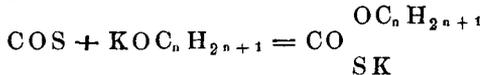
2. Phase:



II. 1. Phase:



2. Phase:

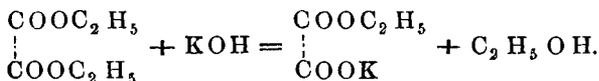


Bei den gemischten Aethern ist selbstverständlich derselbe Vorgang anzunehmen und ist nun klar, warum das resultirende Salz stets diejenige Aethergruppe enthält, welche am Kalium gebunden war.

In neuester Zeit habe ich noch ein anderes Faktum aufgefunden, welches zeigt, dass die besagte Reaction sich wahrscheinlich auf die Aether sämmtlicher zweibasischer Säuren erstreckt.

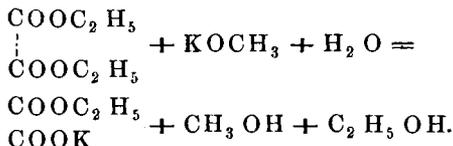
Wie bekannt, gaben sowohl der Kohlensäureäther, als auch der Oxaläther entsprechende Aethersalze. Das ätherkohlensaure Kalium ist aber so zersetzlich, dass es sich zu der Untersuchung nicht wohl eignen würde, ich habe mich in Folge dessen auf das Aethersalz der Oxalsäure beschränken müssen.

Die Bildung des ätheroxalsäuren Salzes fasste man bis jetzt einfach in folgende Gleichung:



Man nahm an, es erfolge doppelter Austausch der Gruppe (OC_2H_5) gegen (OK).

Nach dieser Ansicht musste bei Behandlung des Aethers mit Kaliummethylat der Versuch unverändert verlaufen; höchstens mit dem Unterschiede, dass neben Aethylalkohol, auch Methylalkohol auftritt.



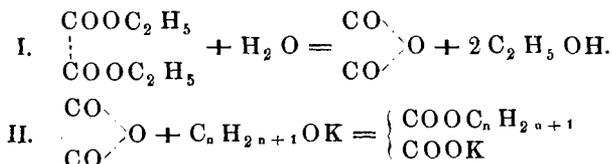
Führt man den Versuch aus, versetzt man den Oxalsäureäther in methylalkoholischer Lösung mit Kaliummethylat, so erhält man ein Salz, welches im Aeusseren vom äthyloxalsauren Kalium kaum zu unterscheiden ist (die Krystalle sind etwas feinblättriger), dessen Analyse aber unzweifelhaft zu der Formel des methyloxalsauren Salzes führt.

I.	0.2491 Grm. Substanz	gaben	0.1546 K_2SO_4	=	27.8 pCt. K.
II.	0.2785 - - -	-	0.1730 K_2SO_4	=	27.8 - K.
III.	0.2553 - - -	-	0.2405 CO_2	=	25.72 - C.
	0.2553 - - -	-	0.0583 H_2O	=	2.53 - H.

Die Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ \text{COOK} \end{array} \right.$ verlangt 27.52 K, 25.33 C und 2.11 H.

(Das Aethylsalz fordert 30.7 C, 3.2 H und 25.05 K.)

Die Einwirkung der Kaliumalkoholate auf den Oxaläther verläuft demnach in demselben Sinne, wie bei den Aethern der Sulfokohlensäuren und wir müssen diese Reaction folgendermaassen ausdrücken:



Die angeführten Versuche beweisen somit zur Evidenz, dass bei den Zersetzungen mehrbasischer Aether mit Alkoholaten intermediäre Anhydridbildung auftritt, eine Thatsache, die sich vielleicht auch bei anderen Derivaten dieser Körperklasse wiederfinden wird. Ich glaube dieses um so eher aussprechen zu dürfen, da es mir gelungen ist, bei Derivaten der Imide ganz ähnliche Reactionen aufzufinden, worüber ich in nächster Zeit Mittheilung machen werde.

Basel, den 15. November 1875.