

Mit Platinchlorwasserstoffsäure und Pikrinsäure wurden Benzamidsalze nicht erhalten.

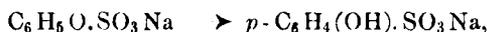
Diphenylamin löst sich in concentrirter, wässriger Oxalsäure beim Erhitzen auf, doch konnte kein Oxalat isolirt werden.

239. S. Tijnstra Bz.: Ueber die Carboxylierung der Phenole mittels Kohlensäure. 1. Mittheilung: Salicylsäure.

(Eingegangen am 20. März 1905.)

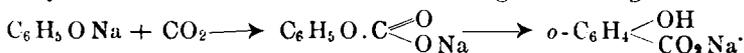
Vor kurzem habe ich, an anderer Stelle, zusammen mit Prof. Lobry de Bruyn, eine kurze Mittheilung¹⁾ gemacht über den Mechanismus der Salicylsäuresynthese. Fortgesetzte und ausgedehnte Versuche über diesen Gegenstand sind Ursache, dass ich von neuem auf die Frage zurückkommen muss.

Bekanntlich gelang es Kolbe²⁾ nicht, die Synthese der Salicylsäure befriedigend zu erklären. Erst als Baumann³⁾ gefunden hatte, dass Phenylnatriumsulfat durch Erhitzen übergeht in phenolsulfonsaures Natrium,



und die Ansicht aussprach, die Salicylsäuresynthese könnte wohl analog verlaufen, unter intermediärer Bildung von Phenylnatriumcarbonat, schien man einen grossen Schritt in der Lösung der Frage weiter gekommen zu sein. Das noch unbekannte Phenylnatriumcarbonat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{Na}$, wurde zuerst in reinem Zustande erhalten von B. Schmitt⁴⁾ durch Leiten eines Kohlensäurestroms über trocknes Phenolnatrium. Die Substanz entwickelt, wenn sie in Berührung mit Wasser gebracht wird, lebhaft Kohlensäure; auf 120—130° in geschlossenem Apparat erhitzt, geht sie quantitativ über in ein Product, das mit Salzsäure Salicylsäure liefert und deshalb von Schmitt für Natriumsalicylat angesehen wurde.

Die bis jetzt gültige Auffassung des Mechanismus der Salicylsäuresynthese nach Schmitt ist also wie folgt wiederzugeben:



¹⁾ Recueil 23, 385 [1904]

²⁾ Kolbe und Lautemann, Ann. d. Chem. 113, 126 [1859]; 115, 201 [1860]; Kolbe, Journ. für prakt. Chem. [2] 10, 95 [1874].

³⁾ Diese Berichte 11, 1910 [1878].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 405 [1885].

Schmitt zeigte weiter, dass Phenylnatriumcarbonat, auf 120° im offenen Gefäss erhitzt, rasch Kohlensäure verliert unter Rückbildung von Phenolnatrium. Wird aber das Phenylnatriumcarbonat schnell höher erhitzt, auf $180-200^{\circ}$, dann entsteht, neben Kohlensäure und Phenolnatrium, »Natriumsalicylat«. Es scheint demnach, dass das Phenylnatriumcarbonat bei 120° schon eine ziemlich grosse Dissociationsspannung besitzt, da es sich so schnell zersetzt, während es bei derselben Temperatur nur langsam sich in »Natriumsalicylat« umsetzt. Bei Erhöhung der Temperatur würde dann die Bildung von »Natriumsalicylat« sehr beschleunigt, die Dissociationsspannung nur wenig vergrößert werden.

Bei der ursprünglichen Methode nach Kolbe arbeitet man im offenen Gefäss, erst bei $110-120^{\circ}$, und allmählich wird die Temperatur auf $180-190^{\circ}$ gesteigert. Man nahm dann an, dass bei der niedrigen Temperatur, 110° , zunächst Phenylnatriumcarbonat entstand, während die Bildung der Salicylsäure erst bei höheren Temperaturen eintrat; das durch die Zersetzung des sich nicht umwandelnden Phenylnatriumcarbonats entstandene Phenolnatrium würde dann mit »Natriumsalicylat« reagiren unter Bildung von Phenol und Dinatriumsalicylat.

Dieser Widerspruch, die schnelle Zersetzung des Phenylnatriumcarbonats bei 120° (Schmitt), und die vermeintliche Bildung dieser Substanz aus ihren Componenten bei 110° (Kolbe), gab Anlass, den Gegenstand näher zu untersuchen.

Das Phenylnatriumcarbonat wurde hergestellt nach den Angaben Schmitt's. Die Analyse zeigte seine Reinheit:

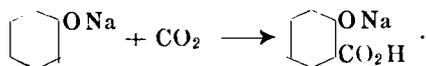
Na Bestimmung: Ber. 14.4. Gef. 14.2, 14.7.

Angesichts der Thatsache, dass das Phenylnatriumcarbonat sehr hygroskopisch und nicht aus irgend welchen Lösungsmitteln umzukrySTALLISIREN ist, sind diese Bestimmungen genügend genau.

Von diesem Product wurde die Dissociationsspannung gemessen. Die Messungen gaben aber nicht vollkommen übereinstimmende Zahlen, was vielleicht Spuren Luft zugeschrieben werden muss, welche, trotz wiederholten Ausspülens mit Kohlensäure, hartnäckig durch das feine Pulver festgehalten werden. Alle Bestimmungen gaben aber als Resultat, dass der Druck bei 85° schon mehr als 1 Atmosphäre betrug. Dieses Ergebniss bewies sofort, dass die Auffassung, es bilde sich bei der Kolbe'schen Synthese bei 110° erst intermediär Phenylnatriumcarbonat, unrichtig sein musste¹⁾. Da es nun bewiesen war, dass

¹⁾ Ein specieller Versuch zeigte, dass Phenolnatrium selbst nach 6-stündigem Erhitzen auf 110° , nicht nennenswerth an Gewicht zugenommen hatte. Die geringe Zunahme beruht auf directer Bildung von »Natriumsalicylat«; die Erklärung wird weiter unten folgen.

selbst bei 85° aus Phenolnatrium und Kohlensäure kein Phenylnatriumcarbonat entstehen kann, da weiter (siehe die Anmerkung auf S. 1376) bei 110° die Salicylsäurebildung doch schon verläuft, wenn auch langsam (selbst bei 85° konnte diese Bildung nachgewiesen werden), so musste für die Kolbe'sche Synthese eine andere Interpretation gegeben werden. Die einfachste Erklärung hat sich hier nun als die richtige bewährt: das Phenolnatrium addirt bei höheren Temperaturen (85° und höher) Kohlensäure unter directer Bildung von Phenolnatrium-*o*-carbonsäure:



Die Geschwindigkeit dieser Reaction nimmt von 110° an aufwärts sehr schnell zu. Die bei 110° auftretende Gewichtszunahme (siehe die Anmerkung) beruht also auf directer Bildung von Phenolnatrium-*o*-carbonsäure. Das Erhitzen auf 110° nach Kolbe ist also ganz überflüssig. Ich erhielt sogar bessere Ausbeuten an Salicylsäure, wenn ich sofort höher erhitzte.

Arbeitet man nach Schmitt, dann wird trocknes Phenolnatrium mit einem Ueberschuss von Kohlensäure im Autoclaven auf 120—130° erhitzt. Selbstverständlich ist hier die Bildung des Phenylnatriumcarbonats nicht unmöglich, doch genügt auch hier die Annahme, dass die Kohlensäure sich direct an den Benzolkern bindet, unter Bildung von Phenolnatrium-*o*-carbonsäure, die isomer mit Natriumsalicylat ist.

Um die Richtigkeit obiger Anschauungen darzuthun, war es nöthig, bestimmte Unterschiede zwischen Natriumsalicylat und der isomeren Phenolnatrium-*o*-carbonsäure aufzufinden. Dazu wurde das neue Salz dargestellt aus Phenylnatriumcarbonat durch Erhitzen auf 110—120°, im Autoclaven, einige Tage lang, bis sicher alles sich umgewandelt hatte. Das etwas rosa gefärbte Product wurde, zur Entfernung von Spuren Phenol, mit trockenem Aether gewaschen und so für die Versuche angewandt, da ich fürchtete, dass bei eventueller Umkrystallisation die Substanz sich vielleicht umwandeln würde. Der neue Körper ist, wie Natriumsalicylat, leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol oder Aceton.

Die Einwirkung von Methyljodid auf die beiden Isomeren scheint nun ein Mittel, um die Nichtidentität der beiden Körper zu beweisen. Erhitzt man Natriumsalicylat 2 Tage auf 140—150° mit Methyljodid, so findet keine Einwirkung statt; bei Phenolnatrium-*o*-carbonsäure hat sich dann aber ein Oel gebildet, das nach der Destillation sich als Gaultheria-Oel, Salicylsäuremethylester, erwies. Die Phenolnatrium-*o*-carbonsäure hat hier also reagirt, als ob ihr

die Natriumsalicylatformel zukäme. Wenn die obige Annahme die richtige ist, dann hätte das gebildete Product Methyläthersalicylsäure sein sollen, eine bei 98° schmelzende Substanz. Dieser Widerspruch wurde folgendermaassen befriedigend gelöst.

Methyläthersalicylsäure wurde mit einer Spur Phenolnatrium-*o*-carbonsäure 24 Stunden auf 140–150° erhitzt; die Reaktionsmasse war flüssig und erwies sich, nach der Destillation, als Gaultheria-Oel. Auch Erhitzen mit einer Spur Methyljodid bewirkte die Umsetzung, wenn auch beträchtlich langsamer. Wurde Methyläthersalicylsäure aber 7 Tage lang für sich auf 150° erhitzt, so hatte sich nur wenig in Gaultheria-Oel umgesetzt; eine Titration mit Lakmus bestimmte die umgesetzte Menge auf 1/8. Erhitzen von Methyläthersalicylsäure auf 260–270° giebt nur geringe Zersetzung in Kohlensäure und Anisol; hauptsächlich findet Isomerisation statt:



Es ist jetzt klar, dass die Phenolnatrium-*o*-carbonsäure, mit Methyljodid erhitzt, keine Methyläthersalicylsäure lieferte, wie erwartet wurde, denn diese Säure hat sich, nachdem sie gebildet war, sofort, unter dem Einfluss der katalytisch wirkenden Phenolnatrium-*o*-carbonsäure, in Gaultheria-Oel umgewandelt.

Zum Ueberfluss wurde noch durch einen Versuch gezeigt, dass es sehr unwahrscheinlich ist, dass die Formeln für Gaultheria-Oel und Methyläthersalicylsäure nicht die richtigen sind, sondern miteinander vertauscht werden müssen. Dazu wurden beide Substanzen erhitzt; die Substanz mit der freien Carboxylgruppe muss ja am leichtesten Kohlensäure verlieren. Salicylsäuremethylester, 3–4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 300–330° erhitzt, gab keine Kohlensäure; in dem Rohr war beim Oeffnen kein Druck. Methyläthersalicylsäure aber verliert bei 260° schon regelmässig Kohlensäure. Die bis jetzt für diese beiden Substanzen angenommenen Formeln stehen also mit diesem Verhalten im Einklang.

Nachdem also eine sehr befriedigende Erklärung für den Mechanismus der Salicylsäuresynthese gefunden war, constatirte ich zufälligerweise, dass Methyljodid mit feuchtem Natriumsalicylat wohl reagirt. Diese Beobachtung zwang mich, die Versuche zu wiederholen und auszudehnen, wobei gefunden wurde, dass die Einwirkung von Methyljodid kein geeignetes Mittel ist zur Unterscheidung von Phenolnatrium-*o*-carbonsäure und Natriumsalicylat. Zwar ist das Natriumsalicylat an und für sich nicht im Stande, bei 150° mit Methyljodid zu reagiren, während die Phenolnatrium-*o*-carbonsäure auch in absolut trockenem Zustande wohl reagirt; aber eine Natriumbestimmung

in dem Rohproduct der letzten Substanz lehrte, dass sie nicht völlig rein war.

1 g Substanz gab 0.465 g Na_2SO_4 ¹⁾, theoretisch berechnet sich für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa})\text{CO}_2\text{H}$ 0.441 g.

Eine kleine Berechnung lehrt, dass das Rohproduct eine Zusammensetzung hat, welche mit 93.5 pCt. Natriumsalicylat (oder Phenolnatrium-*o*-carbonsäure) und 6.5 pCt. Dinatriumsalicylat übereinstimmt. Nun wurde weiter gefunden, dass ein Gemisch von Natriumsalicylat und Dinatriumsalicylat mit Methyljodid fast ebenso stark wie die rohe Phenolnatrium-*o*-carbonsäure reagirt. Es schien also nothwendig, das Rohproduct umzukrystallisiren, um es von eventuell katalytisch wirkendem Dinatriumsalicylat zu befreien. Dazu wurde die Substanz in Aceton gelöst, worin Dinatriumsalicylat unlöslich ist, und die Lösung mit Ligroïn ²⁾ versetzt; es fällt eine weisse, krystallinische Substanz aus, welche mit Methyljodid nicht mehr reagirt und in wässriger Lösung gegenüber Lakmus neutral ist ³⁾. Die Phenolnatrium-*o*-carbonsäure, wenn sie überhaupt bestanden hat (was, wie weiter unten bewiesen werden soll, wohl der Fall ist), hat sich also offenbar in der Acetonlösung umgewandelt in Natriumsalicylat.

Es ist mir nun aber gelungen, auf zwei anderen, ganz verschiedenen Wegen zu zeigen, dass das Rohproduct thatsächlich aus Phenolnatrium *o* carbonsäure besteht. Erstens bestimmte ich die Dissociationsspannung des Rohproductes; die Tension ist bei 180° ungefähr 1 Atm., welcher Druck schon nach einem Tage erreicht ist. Die Dissociationsspannung des Natriumsalicylats bei 180° erreicht nach 2 Tagen nur den Werth 534 mm und ist dann noch nicht constant; dies weist also darauf hin, dass das Natriumsalicylat sich umwandelt in Phenolnatrium-*o*-carbonsäure; dies wird weiter unten auch bewiesen werden ⁴⁾. Es sei darauf hingewiesen, dass man, um den Unterschied zwischen zwei Substanzen zu zeigen, mittels der Dis-

¹⁾ Ein anderes Muster gab 0.451 g Na_2SO_4 pro 1 g Substanz: diese Probe war also reiner als die vorige.

²⁾ Die angewandten Flüssigkeiten, Aceton und Ligroïn, waren völlig trocken, und wurden vor dem Gebrauch sorgfältig rectificirt, damit sie keine Spur Salz enthielten.

³⁾ Auch Natriumsalicylat reagirt neutral, Dinatriumsalicylat aber basisch; auch das ursprüngliche Rohproduct reagirt basisch.

⁴⁾ Der Dampfdruck des Dinatriumsalicylats bei 180° fällt ganz ausser Betracht. Die grössere Tension des Rohproductes kann also nicht dadurch verursacht werden.

sociationsspannung nicht die zeitraubende, quantitative Messung zu benutzen braucht; vielmehr genügt es, eine indifferente Flüssigkeit von genügend hohem Siedepunkt (ich benutzte hierzu Petroleum, Sdp. 300—305°) auf eine bestimmte Temperatur zu erhitzen und dann ein wenig der zu untersuchenden Substanz hineinzubringen. Wenn ich so z. B. in auf 170—180° erhitztes Petroleum ein wenig Phenolnatrium-*o*-carbonsäure hineinbrachte, fand eine stürmische Gasentwicklung statt; auch bei 150° war diese noch zu constatiren, bei 130° aber nicht mehr. Mit Natriumsalicylat entsteht selbst bei 230° noch keine Gasentwicklung¹⁾. Es ist dieses Hilfsmittel die schnellste Methode, die Nichtidentität der beiden Körper Natriumsalicylat und Phenolnatrium-*o*-carbonsäure zu demonstriren.

Die zweite Methode, die beiden fraglichen Körper zu unterscheiden, beruht auf demselben Princip, welches Hantzsch²⁾ zu der Erkennung von Pseudosäuren geführt hat, nämlich der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas. Phenolnatrium-*o*-carbonsäure kann in trockenem Zustande Ammoniakgas, mittels Natronkalk getrocknet, absorbiren. Eine Menge von etwa 15 g absorbirte z. B. anfangs täglich etwa 100 mg Ammoniak; in einigen Wochen gelang es mir so, ungefähr die theoretische Menge Ammoniak absorbiren zu lassen. Es empfiehlt sich hierbei, dann und wann die Substanz in einem Porzellanmörser fein zu zerreiben. Das Natriumsalicylat aber ist nicht im Stande, trocknes Ammoniakgas zu absorbiren; selbst nach einem 10-stündigen Ueberleiten von Ammoniak war das Gewicht völlig constant geblieben. Auch Dinatriumsalicylat kann selbstverständlich kein Ammoniakgas absorbiren.

Folgende Versuche eignen sich dazu, ein Bild zu geben von den verschiedenen Eigenschaften der Phenolnatrium-*o*-carbonsäure; zu gleicher Zeit geben sie an, wie es möglich ist, die eine Substanz in die andere überzuführen.

¹⁾ Dieses Verhalten ist zugleich ein Beweis für die Constitution der beiden Körper, denn im allgemeinen werden analoge Körper mit freier Carboxylgruppe leichter Kohlensäure verlieren als solche mit substituierter Carboxylgruppe. Dass hier bei 230° nicht momentan Gasentwicklung auftritt, während doch nach 3 Tagen der Druck bei 180° schon den Werth 534 mm erreicht hat (man darf also erwarten, dass bei 230° der Druck wohl mehr als 1 Atm. betragen wird), spricht auch schon dafür, dass bei 180° sich die Umwandlung in Phenolnatrium-*o*-carbonsäure vollzieht, wenn auch äusserst langsam.

²⁾ Diese Berichte 32, 587 [1899].

	Einwirkung von NH_3	Einwirkung von CH_3I
Phenolnatrium- <i>o</i> -carbonsäure ¹⁾ , 20 Stdn. mit Wasser gekocht, dann zur Trockne verdampft	Absorption	stark
Phenolnatrium- <i>o</i> -carbonsäure, 4 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf 248° erhitzt	Absorption	stark
Phenolnatrium- <i>o</i> -carbonsäure, in Aceton gelöst, mit Petroläther präcipitirt	0	0
Natriumsalicylat, 2½ Stdn. auf 248° erhitzt, mit trockenem Aether gewaschen (Spuren Phenol)	Absorption	sehr stark

Hieraus geht hervor, dass die Phenolnatrium-*o*-carbonsäure, wenn sie in Aceton gelöst und mit Petroläther präcipitirt wird²⁾, sich umwandelt in Natriumsalicylat, denn sie ist nicht mehr im Stande, Ammoniakgas zu absorbiren; auch entwickelt die Substanz, in Petroleum von 180° gebracht, keine Kohlensäure. Dass in der acetonischen Lösung thatsächlich eine Umwandlung stattgefunden hat, wurde folgendermaassen bewiesen: Die rohe Phenolnatrium-*o*-carbonsäure wurde möglichst fein zerrieben und mit Aceton ausgezogen. Der Rückstand wurde getrocknet und, da er etwas hygroskopisch war, vermuthlich durch Spuren Phenolnatrium, in Wasser gelöst; nachdem einige Minuten Kohlensäure durchgeleitet war, wurde die Lösung ausgeäthert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand ist jetzt ebensowenig wie das aus der acetonischen Lösung erhaltene Product im Stande, Ammoniak zu absorbiren. Das Rohproduct, welches Ammoniak gut absorbirt, ist also zerlegt in zwei Producte, welche diese Eigenschaft nicht mehr besitzen. In der Lösung muss sich also eine Umwandlung vollzogen haben.

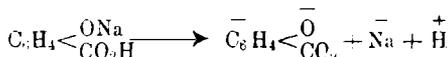
Wird aber das Rohproduct mit Wasser gekocht und die Lösung zur Trockne eingeeengt, dann absorbirt die trockne Substanz, welche also jetzt dieselbe Zusammensetzung hat wie das Rohproduct, da ja hier keine Scheidung hervorgerufen ist, Ammoniakgas. Ein Controllversuch lehrte, dass, wenn Natriumsalicylat mit Dinatriumsalicylat in wässriger Lösung zur Trockne eingeeengt wird, die trockne Substanz

¹⁾ Mit Phenolnatrium-*o*-carbonsäure wird immer das Rohproduct gemeint, da ich die Säure bis jetzt noch nicht rein erhalten habe.

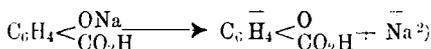
²⁾ Auch wenn kein Petroläther hinzugegeben, aber das Lösungsmittel (Aceton) verdunstet wird, resultirt ein Product, das Ammoniakgas zu absorbiren nicht im Stande ist. Die Umwandlung vollzieht sich also in der acetonischen Lösung.

kein Ammoniakgas absorbiert. Die Phenolnatrium-*o*-carbonsäure hat sich also in wässriger Lösung nicht in Natriumsalicylat umgewandelt. Man muss diese Erscheinung folgender Weise erklären:

Die Ionisation der Phenolnatrium-*o*-carbonsäure in wässriger Lösung darf nicht durch das Schema

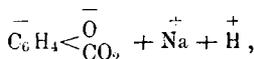


wiedergegeben werden, denn in diesem Falle würde sofort Natriumsalicylat entstehen¹⁾. Auch eine Spaltung

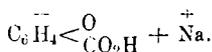


ist nicht möglich, denn diese Ionen würden mit denjenigen des Wassers, H^+ und OH^- , sofort Salicylsäure und Natriumhydroxyd, also Natriumsalicylat bilden. Die Phenolnatrium-*o*-carbonsäure kann deshalb in wässriger Lösung nur in die Ionen $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{array}{l} \bar{\text{O}} \\ \text{CO}_2 \end{array}\rangle$ und H^+ gespalten sein, denn diese Ionen bilden mit denjenigen des Wassers wieder die ursprünglichen Substanzen zurück. Die Phenolnatrium-*o*-carbonsäure verhält sich also in wässriger Lösung wie eine echte Säure.

Anders liegt die Sache, wenn die Säure in Aceton gelöst ist. Dort kann die Säure-Ionisation nicht, oder wenigstens nicht ausschliesslich, auftreten; denn in diesem Falle wäre eine Umwandlung in Natriumsalicylat unmöglich. In Aceton muss der Körper gespalten sein in die Ionen



oder in die Ionen



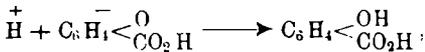
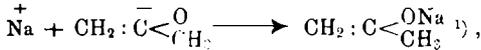
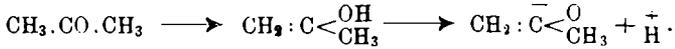
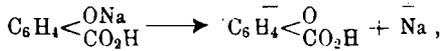
Die erste Möglichkeit dürfte wohl etwas unwahrscheinlich sein: während Wasser mit seiner grossen ionisirenden Kraft nur im Stande ist, die Phenolnatrium-*o*-carbonsäure binär zu spalten, würde Aceton sie ternär ionisiren. Freilich giebt es Beispiele, dass der Ionisationsgrad in Acetonlösung grösser ist als in wässriger Lösung³⁾; aber dass der Unterschied so gross werden könnte, dass Aceton ein Ion mehr abspaltet als Wasser, ist wohl kaum anzunehmen.

¹⁾ Eine wässrige Lösung von Natriumsalicylat giebt beim Eindampfen das Natriumsalicylat unverändert zurück; das Product absorbiert kein Ammoniak; es hat sich also keine Phenolnatrium-*o*-carbonsäure gebildet.

²⁾ Die Abspaltung von nur einem Ion hat nichts Befremdendes; auch zweibasische Säuren, wie Bernsteinsäure, spalten, z. B. auch in unendlicher Verdünnung, nur ein H^+ -Ion ab.

³⁾ Triäthylsulfonjodid leitet z. B. den elektrischen Strom in Acetonlösung besser als in wässriger Lösung; conf. Carrara, Gazz. chim. ital. 27. I, 214.

Die zweite Möglichkeit bringt es mit sich, dass man annehmen muss, das Aceton habe in seiner tautomeren Form $\text{CH}_2:\text{C}\langle\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\rangle$ reagirt, also wie eine schwache Säure. In der Lösung hat sich dann folgender Process vollzogen:



Wenn diese Annahme die richtige ist, dann ist hiermit bewiesen, dass Aceton tautomer reagiren kann, sofern dies noch nicht streng dargethan ist durch die Bildung des Acetonnatriums von Freer.

Eine sehr auf der Hand liegende Methode, die Phenolnatrium-*o*-carbonsäure von Natriumsalicylat zu unterscheiden, nämlich die Eisenchloridreaction der freien Hydroxylgruppe, hat sich als unbrauchbar erwiesen. In wässriger Lösung entstand bei beiden Körpern eine gleichstarke Färbung. Auch in alkoholischer Lösung wurde ein diesbezüglicher Versuch angestellt. Gleichstark äusserst verdünnte Lösungen der beiden Körper wurden auf -80° abgekühlt, und, wenn diese Temperatur erreicht war, ein Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Eisenchlorid hinzugefügt; es entstand nicht sofort eine Färbung, aber wenn beide Röhrchen gleichzeitig aus dem Kühlbade herausgenommen wurden und sich so langsam erwärmten, entstand bei beiden gleichzeitig eine gleichstarke Färbung. Die Ursache hiervon kann selbstverständlich nicht sein, dass die Phenolnatrium-*o*-carbonsäure vielleicht etwas Natriumsalicylat enthält, denn in diesem Falle hätten die Färbungen ungleich stark sein sollen. Die Erscheinung muss darauf zurückgeführt werden, dass die gebildeten Doppelsalze sich ineinander umwandeln. Im Gegensatz zu dem, was oben von der Bernsteinsäure gesagt wurde, dass sie nämlich nur ein H-Ion abspaltet, also dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz für binäre Elektrolyte gehorcht, muss hier darauf hingewiesen werden, dass die neutralen Salze der Bernsteinsäure ternär gespalten sind; dasselbe gilt hier für die Eisenverbindungen, wodurch es unmöglich ist, mit

¹⁾ Dieser Körper wurde in freiem Zustande dargestellt von Hrn. Freer. Ann. d. Chem. 278, 116; Amer. chem. Journ. 12. 355.

Eisenchlorid Phenolnatrium-*o*-carbonsäure und Natriumsalicylat zu unterscheiden.

Es ist recht schade, dass es nicht gelungen ist, die Phenolnatrium-*o*-carbonsäure rein darzustellen.

Wenn dies noch einmal gelingt, wird es sehr interessant sein, ihre Leitfähigkeit zu messen. Vermuthlich wird sie sehr schwach sein, da ja das stark positive Natriumatom in die Hydroxylgruppe der Salicylsäure hineingetreten ist.

Nachdem ich also oben unzweideutig bewiesen habe, dass bei der Schmitt'schen Synthese der Salicylsäure kein Natriumsalicylat, sondern die isomere Phenolnatrium-*o*-carbonsäure entsteht, dass also bei höherer Temperatur (85° und höher) die Kohlensäure sich nicht mehr mit dem Phenolnatrium wie mit Natriumhydroxyd verbindet zu einem Carbonat, sondern vielmehr sich sofort als Carboxyl an den Kern anlagert, ist es vielleicht nicht zu gewagt, zu behaupten, dass bei der Carboxylierung der Phenole sich niemals intermediär Carbonate bilden, sondern sofort Körper, welche der Phenolnatrium-*o*-carbonsäure analog sind.

Das intermediäre Auftreten eines carbonatartigen Körpers ist z. B. sehr unwahrscheinlich bei der Synthese von Senhofer und Brunner¹⁾, die das Resorcin in wässriger Lösung mittels Ammoniumcarbonat (im Sonnenlicht, bei gewöhnlicher Temperatur) carboxylieren; das Gleiche ist der Fall bei der Carboxylierung des Phloroglucins, nach Will²⁾, mit Hilfe einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat. Im allgemeinen verlieren doch derartige Carbonate, mit Wasser in Berührung gebracht, äusserst leicht Kohlensäure; ihre intermediäre Entstehung in wässriger Lösung ist also sehr unwahrscheinlich. Selbstverständlich bleibt es immerhin noch möglich, dass in der wässrigen Lösung die entstandene Säure (analog mit der Phenolnatrium-*o*-carbonsäure) sich umwandelt in das Carboxylnatriumsalz der gewünschten Säure. Ich beabsichtige, diesen Punkt bei verschiedenen Phenolen näher zu studiren; dabei soll auch die eingehendere Untersuchung der Salze, welche Oddo und Mameli³⁾ bei ihrer Abänderung der Kolbe'schen Synthese erhalten (wenn auch nicht isolirt) haben, in den Kreis der Untersuchung gezogen werden.

Es scheint aber, dass es auch Fälle geben kann, wo man augenscheinlich nicht umhin kann, die Bildung eines Carbonats als intermediäres Product bei der Carboxylierung anzunehmen. So geben z. B. Schmitt und Engelmann⁴⁾ an, dass Kohlensäure auf *o*-Oxychino-

¹⁾ Wien. Akad. 1879, 504.

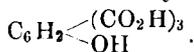
²⁾ Diese Berichte 18, 1323 [1885].

³⁾ Gazz. Chim. Ital. 31, II, 244; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10, II, 240.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 1217 [1887].

linnatrium, wenn man nach Kolbe, also im offenen Gefäss, arbeitet, bei 200° nicht einwirkt, während die Reaction sich quantitativ vollzieht, wenn man nach Schmitt, also im geschlossenen Apparat, arbeitet und 7—8 Stunden auf 140—150° erhitzt. Es lag nun nahe, anzunehmen, dass hier wirklich das Carbonat als Zwischenproduct auftreten muss, denn bei 200° findet im offenen Gefäss keine directe Anlagerung von Kohlensäure an den Kern statt wie beim Phenolnatrium. Dagegen wird schon bei 140—150° Kohlensäure unter Druck aufgenommen. Man würde also geneigt sein, zu meinen, dass diese Sachlage erklärt wird durch die Annahme, dass das Carbonat bei 200° unter gewöhnlichem Druck nicht existenzfähig ist. Nach dem früher Gefundenen ist es aber wahrscheinlich, dass auch hier ein Körper, analog der Phenolnatrium-*o*-carbonsäure, entsteht; dieser Körper hat nun aber bei 200° eine so grosse Dissociationsspannung, dass er bei diesen Temperaturen nicht existenzfähig ist¹⁾.

Zum Schluss noch eine kleine Bemerkung. Die directe Einführung von Carboxyl in die Phenole selbst gelingt nicht. Immer ist es erforderlich, zuvor das Natrium- (oder Kalium-) Salz herzustellen. Die Gruppe ONa ermöglicht also den Eintritt der Kohlensäure, und zwar fast immer in die *o*-, bisweilen auch in die *p*-Stellung. Ein Eintritt in die *m*-Stellung wurde noch niemals beobachtet. Nun liegt eine Beobachtung vor, dass es gelingt, sofort mehrere Carboxylgruppen in den Kern einzuführen. Wenn man Dinatriumsalicylat im Kohlensäurestrom über 300° erhitzt, entsteht die Oxytrimesinsäure²⁾,



Es ist schwer, diese Thatsache mit der früher gültigen Ansicht, dass durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumphenolate das Carboxylnatriumsalz entsteht, in Einklang zu bringen, denn aus $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa})\text{CO}_2\text{Na}$ würde primär $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CO}_2\text{Na})_2$ sich bilden; die Hydroxylgruppe ist nun aber nicht im Stande, ein zweites Molekül Kohlensäure in den Kern hineinzubringen. Bei der neuen Interpretation hat die Bildung der Oxytrimesinsäure nichts Ueberraschendes:

aus $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{CO}_2\text{Na} \end{array}$ entsteht primär $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{CO}_2\text{Na} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ u. s. w., bis sämtliche drei *o*- und *p*-Stellungen besetzt sind.

¹⁾ Mit der Untersuchung dieser Verhältnisse bin ich augenblicklich noch beschäftigt.

²⁾ Ost, Journ. für prakt. Chem. [2] 14, 93 [1876]; 15, 301 [1877]; 17, 284 [1878].