

10. C. H. Sluiter: Das Phenyl-natrium-carbonat als Zwischenprodukt der Kolbeschen Salicylsäure-Synthese.

(Eingegangen am 22. Dezember 1911.)

Die Annahme, daß Phenylnatriumcarbonat im geschlossenen Rohr bei 120° sich unmittelbar in Natriumsalicylat umlagert, haben Lobry de Bruyn¹⁾ und später Tiemstra²⁾ auf Grund der großen Dissoziationsspannung von Kohlendioxyd bei Temperaturen oberhalb 85° bestritten. Diese Forscher behaupteten, daß Kohlendioxyd sich zwischen das *o*-Wasserstoffatom und *o*-Kohlenstoffatom des Kernes im Natriumphenolat einschiebe, indem sich Phenolnatrium-*o*-carbonsäure, $C_6H_4(O\text{Na}).CO.OH$, statt des gewöhnlichen Natriumsalicylats, $C_6H_4(OH).CO.ONa$, bilde. Inwiefern die Konstitution des erhaltenen Natriumsalzes bewiesen ist, darüber will ich hier nicht urteilen. Wohl aber deuten die von Moll van Charante³⁾ erhaltenen Resultate der Analyse der Umwandlungsprodukte des Phenylnatriumcarbonats, die nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr erhalten werden, auf eine sehr verwickelte Reaktion hin. Sie geben wenig Hoffnung, daß auf diese Weise eine befriedigende Lösung des Problems zu erzielen ist. Günstiger findet man die Verhältnisse, wenn man Phenyl-natrium-carbonat oberhalb 100° bei einer Reaktion intermediär entstehen läßt und alsdann die Umwandlungsprodukte analysiert. Eine derartige Reaktion liegt in der Bildung des Natriumsalicylats aus Diphenylcarbonat und Natriumhydroxyd vor:

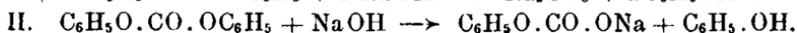


Diese Reaktion hat Hentschel⁴⁾ zuerst untersucht. Bei genauer Analyse der Umwandlungsprodukte dieser Stoffe bei 160° im Stickstoffstrom fand ich, daß außer den oben genannten Körpern auch freies Kohlendioxyd, Natriumphenolat und Natriumcarbonat sich gebildet hatten, während ein Teil des in molekularer Menge angewandten Diphenylcarbonats unverändert geblieben war. Offenbar sind Kohlendioxyd und Natriumphenolat entstanden durch teilweise Zersetzung des intermediär gebildeten Phenylnatriumcarbonats, das sich zum anderen Teile in Natriumsalicylat umgelagert hatte. Daß dieser letztere Stoff durch Einschiebung von Kohlendioxyd in das Natriumphenolat, wie Lobry de Bruyn und Tiemstra behaupten, hier entstanden sei, ist nicht anzunehmen, weil das gesamte Kohlendioxyd in zwei bis drei Minuten mit dem Stickstoff fortgeführt

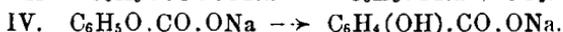
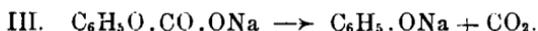
¹⁾ R. 23, 386 [1904]. ²⁾ B. 38, 1375 [1905]. ³⁾ R. 27, 58 [1908].

⁴⁾ J. pr. [2] 27, 43 [1883].

wird, so daß die Konzentration an diesem Körper sehr gering ist. Das Natriumcarbonat muß entstanden sein bei der Einwirkung von zwei Molekülen Natriumhydroxyd auf ein Molekül Diphenylcarbonat unter Bildung von zwei Molekülen Phenol. Auch hier ist durch die geringe Konzentration von Kohlendioxyd keine nennenswerte Bildung von Natriumcarbonat aus dem absolut trocknen Natriumhydroxyd in zwei bis drei Minuten anzunehmen. Gleichzeitig ist hiermit erklärt, daß ein Teil des Diphenylcarbonats unverändert bleibt. Wir haben es also mit folgenden beiden Reaktionen des Diphenylcarbonats zu tun:



Das nach II gebildete Phenylnatriumcarbonat setzt sich in folgender Weise um:



Aus der Analyse des erhaltenen Gemenges erhellt, daß Phenylnatriumcarbonat bei 160° unter atmosphärischem Druck sich zu ungefähr 60 % nach III zersetzt, und sich zu 40 % nach IV umlagert. Phenylnatriumcarbonat kann also ein Zwischenprodukt der Kolbeschen Salicylsäure-Synthese sein.

Experimenteller Teil.

Da der Schmelzpunkt des Diphenylcarbonats an verschiedenen Stellen zu 88° (z. B. in den meisten Lehrbüchern) und bisweilen zu 78° angegeben wird¹⁾, habe ich einige Konstanten dieses Stoffes so genau wie mir möglich war bestimmt. Das aus Phosgengas und Phenol erhaltene Produkt wurde öfters aus Alkohol umkrystallisiert und dann in 6 Fraktionen destilliert. Sowohl der durch Umkrystallisation erhaltene Körper, wie die erste und letzte Fraktion des Destillats schmolzen bei 78.2—78.4°, mit dem Thermometer in der Schmelze gemessen.

0.1826 g Sbst.: 0.4970 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1925 g Sbst.: 0.5150 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₃. Ber. C 72.90, II 4.67.
Gef. » 72.93, 72.98, » 4.60, 4.73.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Depression in Nitrobenzol (molekulare Gefrierpunktserniedrigung 70) bei Konzentrationen von ± 1.5—5 % ergab:

Ber. M 214.0. Gef. M 212.6, 211.4, 217.4.

Das spezifische Gewicht des festen Körpers bei 14° betrug 1.272 und das der Schmelze bei 100° 1.1032 (bestimmt nach Eykman).

¹⁾ u. a. Hedenström, B. 35, 3434 [1902].

Die Reaktion mit Natriumhydroxyd (puriss. e natrio) wurde ausgeführt in einem weiten Reagenrohr, das mit einem Stopfen verschlossen war, der zur Anbringung eines tief eingesetzten Thermometers und eines Zu- und Abführrohres von reinem, trockenem Stickstoff dreifach durchbohrt war. Die entweichenden Gase passierten zur Kondensation von mitgerissenen Spuren Phenol zuerst ein horizontales, mit fließendem Wasser gekühltes Reagenrohr und traten dann in einen Absorptionsapparat für Kohlendioxyd.

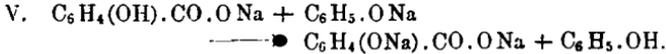
Für eine große Anzahl von Versuchen wurden genau molekulare Mengen Natriumhydroxyd mit 5–10 g Diphenylcarbonat abgewogen und unter Abschluß von Feuchtigkeit in das Reaktionsrohr gebracht. Dann wurde ein vorher auf 120° erhitztes Graphitbad um dieses Rohr geschoben und auf dieser Temperatur gehalten.

Nachdem das Diphenylcarbonat geschmolzen war, trat plötzlich eine heftige Reaktion ein, indem sich Kohlendioxyd entwickelte und die Innentemperatur auf 160° stieg. Nach 2–3 Minuten hatte die Gasentwicklung ganz aufgehört; alsdann wurde das Graphitbad entfernt. Nachdem der Stickstoffstrom, der von Anfang an durchgeleitet worden war, das gesamte Kohlendioxyd in den Absorptionsapparat geführt hatte, wurde der rein weiße Inhalt des Reaktionsrohrs mit absolutem Äther in die Hülse eines Soxhlet-Apparats gespült und geraume Zeit mit Äther extrahiert. Die Natriumsalze blieben dann zurück (die Unlöslichkeit von Natriumphenolat und -salicylat in absolutem Äther wurde durch besonderen Versuch festgestellt), während Phenol und unzersetztes Diphenylcarbonat sich lösten. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit verdünnter Lauge aufgenommen, vom ungelösten Diphenylcarbonat abfiltriert (Schmp. 78°) und das Phenol im Filtrat nach Seubert mit Bromwasser titriert. — Die Natriumsalze wurden, nachdem der Äther völlig verdampft war, in wenig Wasser gelöst. Es entwich dabei kein Kohlendioxyd, wie es hätte der Fall sein müssen, wenn noch Phenylnatriumcarbonat anwesend gewesen wäre. Diese Lösung wurde im geschlossenen Kolben durch Zufluß von Schwefelsäure aus einem Scheidetrichter angesäuert. Das aus Natriumcarbonat entstandene Kohlendioxyd wurde von einem Kohlendioxydfreien Luftstrom über Chlorcalcium und dann in einen Absorptionsapparat für Kohlendioxyd geleitet. Aus dem Inhalt des Kolbens setzte sich nach längerem Stehen in der Kälte fast die gesamte Salicylsäure rein weiß ab. Im Filtrat wurde das Natriumphenolat wie oben mit Bromwasser titriert.

Vorher ausgeführte Analysen mit künstlichen Gemengen der genannten Stoffe ergaben, daß bei vorsichtiger Manipulation der Fehler für die Phenolbestimmung innerhalb 0.01 g blieb, während für die Salicylsäure infolge ihrer Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure 0.05 g zu wenig gefunden wurde,

wenn nach dem Ansäuern die Flüssigkeitsmenge 50—60 ccm beträgt. Diese Menge muß von dem Natriumphenolat abgezogen werden, weil aus Salicylsäure mit Bromwasser auch ein Tribromkörper ausfällt.

Schließlich habe ich geprüft, ob ein Gemenge von Natriumsalicylat und Natriumphenolat bei 160° durch Zersetzung des Salicylats etwa Kohlendioxyd abspaltet. Das war innerhalb von 30 Minuten nicht nachweisbar. Wohl hatte sich eine Spur Phenol gebildet, was auf die Anwesenheit von Dinatriumsalicylat deutet nach der Gleichung:



Dies erklärt die kleine Differenz an Natriumphenolat im Vergleich zu dem während der Reaktion entwichenen Kohlendioxyd, indem ein kleiner Überschuß an Phenol bei den Umsetzungen I und II entsteht. Zur Kontrolle wurden immer die für die sechs Reaktionsprodukte gefundenen Zahlen summiert, und bei gut geführter Operation fand ich so höchstens eine Differenz von 0.1 g im Vergleich zur Ausgangsmenge, wie ein Beispiel der vielen ausgeführten Analysen zeigen möge:

Ausgegangen wurde von 1.10 g NaOH und 5.88 g $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Gefunden	Ber. aus Kohlendioxyd
Entwickeltes Kohlendioxyd nach III	= 0.37 g —
Na_2CO_3 (berechnet aus Kohlendioxyd nach I) = 0.70 »	—
Phenol (ausgeäthert)	= 2.56 » 2.53 g
Natriumphenolat	= 0.94 » 0.98 »
Natriumsalicylat (berechnet aus Salicylsäure) = 0.90 »	—
Unzersetztes Diphenylcarbonat	= 1.40 » 1.41 »
Total	= 6.87 g Ber. 6.93 g

Hier wurden also 0.04 g Natriumphenolat weniger gefunden als aus dem nach III entwickelten Kohlendioxyd zu erwarten war. Soviel hat sich nach V umgesetzt, denn es wurde 0.03 g Phenol mehr gefunden, als aus dem nach I, II und III entwickelten Kohlendioxyd zu erwarten gewesen wäre.

Unabhängig von der Umsetzung nach V folgt aus dieser Analyse, daß von dem umgesetzten Diphenylcarbonat 31 % nach I und 69 % nach II reagiert haben. Das intermediär entstandene Phenylnatriumcarbonat hat sich zu 60 % nach III zersetzt und zu 40 % nach IV umgelagert. Aus den anderen ausgeführten Analysen ergab sich, daß sich das Verhältnis dieser Umsetzungen bisweilen um einige Procente infolge der etwas anderen Reaktionstemperatur bei größeren oder kleineren Mengen der Ausgangsstoffe zu verschieben vermag.

Chem. Laboratorium der Höheren Bürgerschule in s'Hertogenbosch, N.-Brabant, Dezember 1911.