

Die Untersuchung dieser sonderbaren und unerwarteten Katalyse wird fortgesetzt. Es ist möglich, daß ähnliche Erscheinungen sich außerhalb der Gruppe der als Cinchona-Alkaloide bekannten Substanzen zeigen werden. Im Ganzen hat man bis jetzt ähnlichen Molekular-Veränderungen der anderen Alkaloide wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Durch Untersuchungen in dieser und anderen Richtungen hoffen wir weitere Daten zu erhalten, die vielleicht eine hinreichende Erklärung dieser Katalyse geben können.

Zusammenfassung.

1. Gewisse Säuren (hauptsächlich organische Säuren) wirken katalytisch bei der Umlagerung von Cinchonin in Cinchotoxin (resp. Chinin in Chinoctoxin). Bei dieser Katalyse steigt im allgemeinen die Geschwindigkeit der Umlagerung mit Abnahme der Dissoziationskonstante der angewandten Säuren.

2. Die Geschwindigkeit der Katalyse hängt in hohem Grade von der Natur der angewandten Säuren ab.

3. Bei einer katalytisch wirkenden Säure ist die Geschwindigkeit der Katalyse eine Funktion der Molekularkonzentration der angewandten Säure, und zwar steht sie, wie es scheint, in direktem Verhältnis zu der Molekularkonzentration dieser Säure.

Berkeley, Californien.

366. S. Tijmstra Bz.: Das Phenyl-natrium-carbonat als Zwischenprodukt der Kolbeschen Salicylsäure-Synthese.

[Antwort an Hrn. C. H. Sluiter.]

(Eingegangen am 6. August 1912.)

Vor einigen Jahren habe ich die Bildung der Oxy-carbonsäuren aus Phenolen und Kohlensäure näher untersucht¹⁾ und dabei u. a. gefunden, daß z. B. bei der Salicylsäure-Synthese nicht das gewöhnliche Natrium-salicylat entsteht, sondern ein isomerer Körper, die Phenol-natrium-orthocarbonsäure. Es wurde gezeigt, daß das Phenyl-natrium-carbonat schon bei 85° eine Kohlensäurespannung von mehr als 1 Atm. besaß, weshalb eine Bildung dieser Substanz bei Temperaturen oberhalb 85° im offenen Gefäß als ausgeschlossen angesehen wurde. Daß im geschlossenen Rohr das Phenyl-natrium-carbonat sich bilden kann, ist damals nicht nur gar nicht bezweifelt, sondern sofort zugestanden worden, ebenso auch, daß diese Substanz bei höheren Temperaturen sich dann in Phenol-natrium-orthocarbonsäure umlagert.

Wenn Hr. Sluiter dann auch schreibt²⁾: »Die Annahme, daß Phenyl-natrium-carbonat im geschlossenen Rohr bei 120° sich unmittelbar in Natrium-salicylat umlagert, haben Lobry de Bruyn und später Tijmstra³⁾ auf

¹⁾ B. 38, 1375 [1905]; 39, 14 [1906]. ²⁾ B. 45, 59 [1912].

³⁾ Phonetisch ist der Name richtig; nach wie vor schreibe ich mich aber Tijmstra.

Grund der großen Dissoziationsspannung von Kohlendioxyd bei Temperaturen oberhalb 85° bestritten«, so ist mir der Sinn dieser Behauptung nichts weniger als klar.

Leider scheint auch meine Publikation Hrn. Sluiter nicht recht deutlich gewesen zu sein, denn auf derselben Seite, unten, heißt es: »Daß dieser letzte Stoff (das Natriumsalicylat) durch Einschlebung 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 wird, so daß die Konzentration an diesem Körper sehr gering ist«. Die Bildung von Natriumsalicylat, besser von Phenol-natrium-orthocarbonsäure, aus Phenyl-natrium-carbonat wird ja durch mich gar nicht bezweifelt. Die Bildungsgeschwindigkeit der Phenol-natrium-orthocarbonsäure kann ja doch größer sein als die Zerfallsgeschwindigkeit des Phenyl-natrium-carbonats. Ich behaupte nur, daß Phenyl-natrium-carbonat bei Temperaturen oberhalb 85° und bei 1 Atm. nicht aus Phenolnatrium und Kohlensäure entstehen kann, daß vielmehr diese beide Substanzen sich dann vereinigen und Phenol-natrium-orthocarbonsäure bilden.

Selbstverständlich ist eine intermediäre Bildung des Phenyl-natrium-carbonats aus Diphenylcarbonat und Natriumhydroxyd bei 85° und höher dadurch nicht ausgeschlossen. Aber umgekehrt ist damit nicht bewiesen, daß bei der Kolbeschen Synthese der Salicylsäure Phenyl-natrium-carbonat ein Zwischenprodukt sein kann, viel weniger noch sein muß. Im ersten Falle wird ja das Phenyl-natrium-carbonat gewissermaßen gezwungen, sich zu bilden aus zwei »Fremdkörpern«, im zweiten Falle müßte es aber aus seinen eigenen Komponenten entstehen, aber da bei 85° und höheren Temperaturen die Zerfallsgeschwindigkeit bei 1 Atm. des Phenyl-natrium-carbonats größer ist als die Rückbildung aus den Komponenten, entsteht das Phenyl-natrium-carbonat überhaupt nicht. Schließlich möchte ich bemerken, daß, wer immer die Existenz der Phenol-natrium-orthocarbonsäure bezweifelt, folgenden Versuch machen sollte. Man erhitzte das gewöhnliche trockne Natriumsalicylat im zugeschmolzenen Rohr 2 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 248°. Die Substanz ist dann in Phenol-natrium-orthocarbonsäure umgewandelt, wie ich früher schon bewiesen habe.

Ich bin leider in den letzten Jahren, und auch noch jetzt, nicht in der Lage, meine früheren Arbeiten fortzusetzen, bin aber überzeugt, auch trotz den Versuchen von Moll van Charante und Sluiter, daß die von mir gegebene Erklärung der Salicylsäure-Synthese die richtige ist. Die Bildung der Oxy-trimesinsäure aus Dinatriumsalicylat und Kohlensäure ist nur durch diese Erklärung verständlich, und auch viele andere noch nicht abgeschlossene und daher noch nicht publizierte Versuche sprechen dafür, daß bei der Synthese der Oxycarbonsäuren aus Phenolen die Kohlensäure sich direkt in den Kern einlagert.

Medan (Sumatra), Juli 1912.