

ters dieser Mitteilung hinreichend berechtigt schien. In meiner zur gleichen Zeit verfaßten, im Juni an die Redaktion der Zeitschr. f. phys. Chem. eingesandten und neulich erschienenen »Kation-Katalyse. II« habe ich hoffentlich Hrn. Senter genug zitiert.

Zu der Annahme von Lactonen als Zwischenprodukte bei der Hydrolyse halogensubstituierter Säuren bin ich völlig unabhängig von Hrn. Senter's Untersuchungen und Spekulationen gekommen, denn als ich die Itadibrombrenzweinsäure auf »Kation-Katalyse« prüfen wollte, fand ich, daß Halogenion-Produktion und Alkaliverbrauch nicht gleich schnell verliefen, und da in dieser Säure ein Bromatom in γ -Stellung sitzt, war ja eine vorübergehende Lactonbildung sehr plausibel. Da Hj. Johansson kurz vorher bei der Brom-bernsteinsäure (eine ausführlichere Mitteilung darüber hat Hr. Johansson vor einigen Wochen an die Zeitschr. f. phys. Chem. eingesandt) und ich selber etwas später bei der α -Brom-buttersäure (»Kation-Katalyse. II«) monomolekulare Reaktionsverläufe gefunden hatten, ergab sich ja die Ausdehnung der Lacton-Hypothese auch auf β - und α -Säuren von selbst. Die Existenz eines Äpfelsäure-lactons ist übrigens sehr wahrscheinlich, weil bekanntlich schon Dimethyl- (Baeyer und Villiger) und Trimethyl-äpfelsäurelactone (Komppa) dargestellt worden sind.

Ein näheres Eingehen auf die von Hrn. Senter geäußerten Meinungen scheint nicht angemessen, ehe seine ausführlichere Mitteilung erschienen ist, denn er dürfte selber beim ruhigeren Nachdenken und beim Fortsetzen seiner Versuche finden, daß einige seiner Aussprüche zu generell sind.

Lund, 12. Oktober 1912.

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

[Antwort an Hrn. S. Tijnstra Bz.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1912.)

Meine Versuche¹⁾ über die Zersetzung des Diphenyl-carbonats mit Natriumhydroxyd beweisen tatsächlich nur, daß Phenyl-natriumcarbonat sich umlagern kann in Natriumsalicylat. Wenn man annimmt, daß bei der Salicylsäuresynthese unter hohem Druck nach Schmitt sich Phenyl-natrium-carbonat bildet, so beweisen meine Versuche auch, daß dieses ein wirkliches Zwischenprodukt sein kann und nicht etwa ein Nebenprodukt, das sich an der eigentlichen Salicylsäuresynthese nicht beteiligt.

¹⁾ B. 45, 59 [1912].

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich Phenyl-natrium-carbonat im geschlossenen Rohr bildet, ist sehr groß, und auch Hr. Tijnstra hat sie »gar nicht bezweifelt«, wie er neuerdings in seiner Antwort¹⁾ an mich behauptet. In seiner vorletzten Abhandlung²⁾, die mir noch immer nicht recht deutlich ist, findet man aber auf S. 1384 Folgendes:

»Nachdem ich also oben unzweideutig bewiesen habe, daß bei der Schmittschen Synthese der Salicylsäure kein Natriumsalicylat, sondern die isomere Phenolnatrium-*o*-carbonsäure entsteht, daß also bei höheren Temperaturen (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 intermediäre Carbonate bilden, sondern sofort Körper, welche der Phenolnatrium-*o*-carbonsäure analog sind.«

Diese Worte brachten mich zu der Meinung, daß Hr. Tijnstra nicht nur die Bildung des Phenyl-natrium-carbonats bestritt, sondern auch dessen direkte Umlagerung in Natriumsalicylat oder, wie er meint, in Phenolnatrium-*o*-carbonsäure. Ich bedaure, diesen Irrtum gemacht zu haben.

Ich will hier noch einige Bemerkungen folgen lassen über die Beweise des Hrn. Tijnstra für die Bildung der Phenolnatrium-*o*-carbonsäure. Das Rohprodukt der Schmittschen Salicylsäuresynthese hat eine höhere Kohlendioxyd-Spannung als Natriumsalicylat und absorbiert Ammoniakgas, was Natriumsalicylat nicht tut. Diese beiden Tatsachen sind die einzigen, die Hrn. Tijnstra veranlassen, das Rohprodukt hauptsächlich als Phenolnatrium-*o*-carbonsäure anzusehen. Wenn das Rohprodukt aber neben Natriumsalicylat auch noch Phenyl-natrium-carbonat enthält, so sind genannte Tatsachen auch erklärt. Die hohe Kohlendioxyd-Spannung dieses letzten Stoffes ist schon längst bekannt, und auch Ammoniakgas wird es absorbieren, indem sich Natriumphenolat und Ammoniumcarbonat bilden. Das Gleichgewicht mit dem Kohlendioxyd wird stets durch die Bildung des Ammoniumcarbonats gestört werden, bis beinahe alles Phenylnatriumcarbonat sich umgesetzt hat. Solange also keine quantitativen Daten vorliegen über diese Ammoniak-Absorption unter sicherem Ausschluß von Feuchtigkeit (Hr. Tijnstra hat das Produkt während der Absorption dann und wann in einem Mörser zerrieben) und über die aus dem Rohprodukt gebildete Menge Salicylsäure, beweisen diese Versuche nichts über die Bildung von Phenolnatrium-*o*-carbonsäure.

1) B. 4⁵, 2834 [1912]. 2) B. 38, 1375 [1905].

Mein Zweifel über die Bildung dieses Stoffes ist noch verstärkt worden, als ich den Versuch des Hrn. Tijnstra¹⁾ wiederholte, bei dem er Natriumsalicylat 2 $\frac{1}{2}$ Stunden (im geschlossenen Rohr?) auf 248° erhitzt. Das von mir benützte Natriumsalicylat war aus acetonischer Lösung mit Ligroin gefällt und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet worden.

0.5310 g Sbst.: 0.2325 g Na₂SO₄.

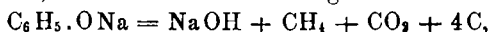
C₆H₄(OH).COONa. Ber. Na 14.38. Gef. Na 14.18.

2 g dieses Präparates wurden im geschlossenen Rohr 3 Stunden erhitzt im Dampf eines bei 250° siedenden Gemisches von Glycerin und Wasser. Als das Rohr 18 Stunden später geöffnet wurde, zeigte der Inhalt nicht den geringsten Überdruck. Die rein weiße Masse verhielt sich genau wie Natriumsalicylat, und, in erhitztem Paraffinöl suspendiert, entwickelte es erst bei 230° Kohlendioxyd, wie Hr. Tijnstra es für das Salicylat auch fand²⁾.

Wenn also, wie wohl anzunehmen ist, im Rohr bei 250° Kohlendioxyd abgespalten war, so hat dieses sich während der Abkühlung wieder vollkommen angelagert zu Natriumsalicylat.

Ein zweites, ebenso beschicktes Rohr wurde 7 Stunden im Dampf von wasserfreiem, bei 290° siedendem Glycerin aufgehängt. Als dieses Rohr 18 Stunden später geöffnet wurde, entwickelte es 50 ccm eines Gases, das aus Kohlendioxyd und einem brennbaren Kohlenwasserstoff bestand. Der Inhalt des Rohres war auch teilweise geschwärzt und gab mit verdünnter Schwefelsäure eine deutliche Kohlendioxydentwicklung. In erhitztem Paraffinöl suspendiert, entwickelte es bei 180° schon stürmisch Kohlendioxyd, ganz wie Natriumbicarbonat. In kaltem Paraffinöl gaben beide Stoffe keine Gasentwicklung.

Wahrscheinlich hat sich das im Rohr gebildete Natriumphenolat teilweise zersetzt, etwa nach der Gleichung:



und es ist mit dem großen Überschuß an Kohlendioxyd im Rohr Natriumbicarbonat entstanden. Die Annahme, daß hier sich Phenolnatrium-*o*-carbonsäure gebildet hätte, scheint mir also überflüssig. Eher kann das Gemisch etwas Phenyl-natrium-carbonat enthalten haben, obgleich obengenannte Umsetzungen die Erscheinungen auch genügend erklären. — Bei der Salicylsäure-Synthese nach Schmitt können derartige Reaktionen stattgefunden haben, und diese erklären die Eigenschaften des Rohproduktes besser, als die Bildung von Phenolnatrium-*o*-carbonsäure es tun kann.

Vught, Oktober 1912.

¹⁾ B. 45, 2838 [1912].

²⁾ B. 38, 1380 [1905].