

Versuche zur Reduction der m-Nitromandelsäure mittelst Schwefelammoniums haben greifbare Resultate nicht ergeben. Es findet beim Behandeln sowohl des Nitromandelsäureäthers mit alkoholischem, als auch des Ammonsalzes mit wässrigem Schwefelammonium starke Abscheidung von Schwefel statt; die reine Amidosäure konnte aus den resultirenden harzartigen Massen nicht isolirt werden. Auch die Reductionsversuche nach anderen Methoden, mit Zinn und Salzsäure, Eisenvitriol und Ammoniak u. s. w., lieferten mir leider kein besseres Resultat.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, April 1885.

Beitrag zur Kenntniss der Kolbe'schen Salicylsäure-Synthese;

von

R. Schmitt.

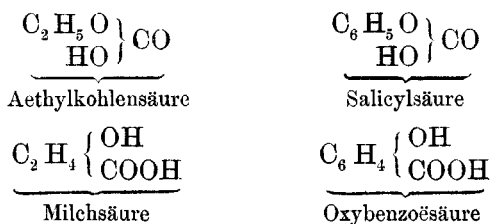
Die theoretisch so interessante künstliche Darstellung der Salicylsäure von Kolbe ist bis jetzt in ihrem Verlauf noch nicht vollständig aufgeklärt, obgleich sich die Grossindustrie ihrer bemächtigt hat und centnerweise die Säure nach diesem Verfahren darstellt.

Ich lege hiermit die Resultate einer Experimental-Untersuchung vor, durch welche ich glaube einer Aufklärung über den Verlauf der Reactionen, welche sich bei der Kolbe'schen Synthese der Salicylsäure abspielen, näher getreten zu sein. Zur besseren Einsicht in die Fragen, die ich zu beantworten versucht habe, schicke ich zunächst eine kurze Uebersicht der Arbeiten voraus, die bis jetzt über diese Synthese vorliegen.

Kolbe liess zuerst im Jahre 1859, von der Ansicht ausgehend, die Salicylsäure sei als Phenylkohlen-säure aufzufassen und habe dieselbe Constitution wie die Aethylkohlen-

säure, Natrium auf Phenol einwirken, durch welches gleichzeitig ein Strom von Kohlensäureanhydrid geleitet wurde. Er gelangte in der That auf diese Weise zu der gesuchten Säure. Er nahm an, die drei Ingredienzien vereinigten sich unter Entbindung von Wasserstoff unmittelbar zu salicylsaurem Natrium.

Besonders hebt Kolbe aber hervor, die Säure entstehe nicht durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in Phenolnatrium.¹⁾ Bemerkenswerth ist, dass damals Kolbe die Isomerie der Salicylsäure mit der Oxybenzoësäure (die jetzige Metaoxybenzoësäure) durch die Annahme erklärte, erstere sei Phenylkohlensäure, letztere aber eine Oxyphenylcarbon-säure, und es bestehe zwischen den beiden dasselbe Verhältniss, wie zwischen der Aethylkohlensäure und der isomeren Milchsäure:



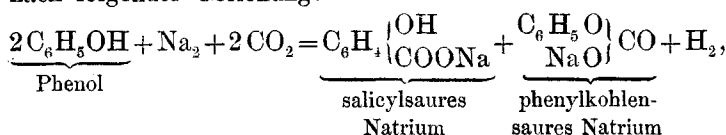
Aber schon im Jahre 1860 kam er bei seiner wichtigen Untersuchung über die Basicität der Salicylsäure²⁾ zu Resultaten, welche bewiesen, dass diese Säure auch eine Oxyphenylcarbon-säure, gleich wie die Oxybenzoësäure sei. Er musste also seine frühere Ansicht über die Constitution der Salicylsäure, welche Ansicht ihn entschieden zur künstlichen Darstellung derselben geführt hatte, fallen lassen und damit auch die Erklärung des Verlaufs der Reaction.

Bei eingehender Untersuchung fand nun Kolbe, dass durch Einwirkung von Natrium auf Phenol in Gegenwart von Kohlensäureanhydrid neben salicylsaurem Natrium auch, und zwar in grösserer Menge, das Natriumsalz der Phenylkohlensäure entsteht.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **113**, 126.

²⁾ Das. **115**, 176.

Offenbar trennte Kolbe diese wichtige Verbindung nicht von der Salicylsäure, sondern schloss nur auf die Existenz derselben, weil das feste Produkt der Reaction in Wasser gelöst, nach Zusatz einer Mineralsäure, eine grosse Menge von Kohlensäure entwickelte, unter Abscheidung von Phenol und Salicylsäure. Der Schwierigkeit einer Erklärung für die merkwürdige Thatsache der Bildung der beiden isomeren Verbindungen neben einander begegnete er mit dem Hinweis, dass bei seiner Reaction ähnliche Verhältnisse obwalteten, wie bei der Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Aethylalkohol, denn auch hier entsteht die Aethylschwefelsäure neben der Oxyäthylsulfonsäure (Isäthionsäure). Er war so fest überzeugt von dem Verlaufe seiner Reaction nach folgender Gleichung:



dass er sich zu dem negativen Versuch veranlasst sah, ob bei der Einwirkung von Natrium auf Aethylalkohol in Gegenwart von Kohlensäureanhydrid nicht neben dem äthylkohlensauren Natrium das oxäthylcarbonsaure Natrium (milchsaures Natrium) sich bilde, welchen Versuch auch Beilstein¹⁾ mit ungünstigem Erfolg schon früher angestellt hatte.

Die eben ausgesprochene Ansicht, Kolbe habe das phenylkohlensaure Natrium nicht in reinem Zustande dargestellt, geht zwar nicht klar aus seinen Mittheilungen hervor, in denen er sogar anführt, dieses Salz bilde sich bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Phenolnatrium, dieselbe wird aber mehr wie wahrscheinlich, wenn man berücksichtigt, dass er keinerlei Angaben über das Verhalten dieser für seine Salicylsäure-Synthese so wichtigen Verbindung macht, und ferner, dass er 14 Jahre später feststellte, dieselbe bilde sich bei der Reaction überhaupt nicht, sondern statt ihrer entstehe saures kohlensaures Natrium, und die Entwicklung des Kohlensäureanhydrids aus dem

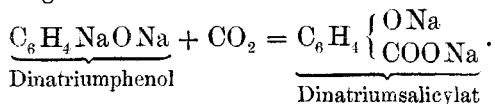
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 112, 124.

Produkt bei der Neutralisation sei auf dieses Salz zurückzuführen.¹⁾ Bei dieser wieder aufgenommenen Untersuchung constatirte er auch die Bildung von Phenolnatrium bei seiner Reaction, und dass dieses Salz abnahm und grössere Mengen Salicylsäure erzielt wurden, sobald er bei höherer Temperatur das Einleiten von Kohlensäureanhydrid fortsetzte. Da er gleichzeitig die Stabilität des Phenolnatriums bei hoher Temperatur erkannt hatte, so liess er trocknes Kohlensäureanhydrid nunmehr auf über 100° erhitztes Phenolnatrium einwirken. In einem gewissen Stadium der Reaction tritt freies Phenol auf, und der schliessliche Rückstand besteht aus Dinatriumsalicylat. Der Process verläuft stets in der Weise, dass aus zwei Molekülen Phenolnatrium ein Molekül Dinatriumsalicylat gebildet wird, während sich ein Molekül Phenol abspaltet.

Kolbe erkannte wohl das Complicirte dieser Reaction und nahm, um das Auftreten des freien Phenols zu erklären, deshalb an, es entstände primär beim Erhitzen aus zwei Molekülen Phenolnatrium ein Molekül Dinatriumphenol und ein Molekül freies Phenol:



und dieses erstere werde dann secundär durch Anlagerung von einem Molekül Kohlensäureanhydrid in das Dinatriumsalicylat umgesetzt:

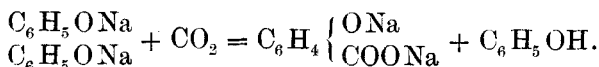


Die Hypothese stand nicht im Einklang mit den Erscheinungen, welche beim Verlauf der Reaction eintreten, denn einmal wird das Kohlensäuregas sofort absorbirt, noch bevor das Phenolnatrium auf 100° erhitzt ist, und zwar ohne Abspaltung von Phenol. Diese beginnt erst bei viel höherer Temperatur, nachdem die Absorption des Kohlensäureanhydrids nachgelassen hat. Dann stellte auch Kolbe fest, dass,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 10, 89.

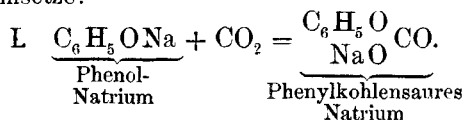
wenn der Process unterbrochen wird, bevor freies Phenol auftritt, die Masse schon Natriumsalicylat enthält. Es konnte also die Rückbildung des Phenols nicht durch die erste Phase der Reaction, die Kolbe annimmt, bedingt sein.

Die Interpretation des Processes fand deshalb auch keinen Anklang, zumal die Existenz eines Dinatriumphenols durch nichts bewiesen war, und Kolbe selbst scheint kein besonderes Gewicht auf dasselbe gelegt zu haben, denn in seinem kurzen Lehrbuch der organischen Chemie¹⁾ formulirt er nur den quantitativen Verlauf der Reaction durch die Gleichung:



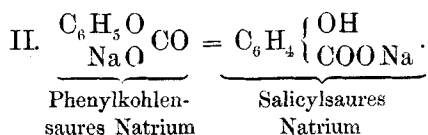
Durch diese im Jahre 1874 entdeckte neue Darstellungsmethode der Salicylsäure wurde es erst möglich, die Fabrication derselben in einem so grossartigen Maassstabe aufzunehmen, wie es in dem Etablissement geschieht, welches bisher unter der trefflichen Leitung des Hrn. Dr. v. Heyden in Radebeul bei Dresden sich befand, aber trotzdem stand eine vollständige Einsicht in den Verlauf der Reaction noch aus.

Eine bemerkenswerthe Ansicht in dieser Beziehung sprach im Jahre 1878 E. Baumann in seiner Publication über die Phenylschwefelsäure aus.²⁾ Gestützt auf die Thatsache, dass das von ihm zuerst dargestellte Natriumphenylsulfat beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre sich fast quantitativ in paraphenolsulfonsaures Kalium umsetzt, schloss dieser Forscher, dass auch bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Phenolnatrium zunächst phenylkohlensaures Natrium entstehe, und dieses dann bei höherer Temperatur sich in salicylsaures Natrium (phenolcarbonsaures Natrium), molecular umsetze:

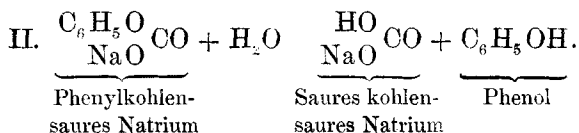
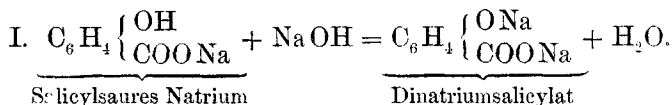


¹⁾ 2. Aufl. S. 412.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 1910.



Das Auftreten des Dinatriumsalicylats und des freien Phenols stand aber mit dieser Annahme nicht im Einklang. Baumann spricht, um dieses zu erklären, die Vermuthung aus, die Bildung dieser beiden Verbindungen sei bedingt durch die secundäre Einwirkung von freiem Natriumhydroxyd welches im Phenolnatrium enthalten sei. Durch diese freie Base werde das Mononatriumsalicylat in das Dinatriumsalicylat übergeführt, und das dabei sich bildende Wasser zerlege dann weiter einen Theil des phenylkohlen-sauren Natriums in saures kohlen-saures Natrium und Phenol:



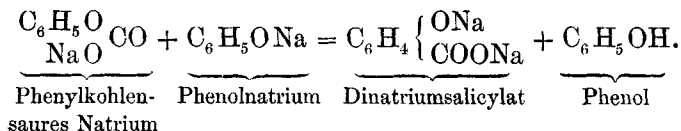
Da es ihm aber nicht gelang, das phenylkohlen-saure Natrium darzustellen, so konnte er seine Annahme nicht experimentell beweisen.

Es wurden daher in der letzten Zeit von Dr. Hentschel in meinem Laboratorium in dieser Richtung Versuche angestellt. Dieselben führten zunächst zu einer verbesserten Darstellungsmethode des Diphenylcarbonats und weiter zu der Umsetzung dieses Aethers durch Erhitzen mit Natriumäthylat oder Phenolnatrium in einfach salicylsaures Natrium.¹⁾

Durch diese neue interessante Synthese der Salicylsäure war der innere Zusammenhang dieser Säure mit dem phenylkohlen-sauren Aethyl unzweifelhaft dargelegt. Darauf wies aber auch schon die Umsetzung des Chlorkohlensäure-Aethyls

¹⁾ Dies. Journ. [2] 27, 42.

durch Phenol und Natrium in den Salicylsäure-Aethyläther hin, welche im Jahre 1868 von Wilm & Wischin¹⁾ ausgeführt wurde. Für den Chemismus der Kolbe'schen Reaction bot sie jedoch keinen Aufschluss. Hentschel stellte deshalb noch weitere Versuche an, und ging dabei von der Baumann'schen Annahme aus, das primäre Product der Einwirkung des Kohlensäureanhydrids auf Phenolnatrium sei das phenylkohlen-saure Natrium; weiter aber nimmt er, im Gegensatz zu jenem, an, dieses Salz setze sich nicht in Mononatriumsalicylat beim Erhitzen um, sondern trete mit einem Molekül Phenolnatrium in Wechselwirkung, und dabei bilde sich freies Phenol und Dinatriumsalicylat entsprechend der Gleichung:



Dieses glaubt er auch experimentell dadurch bewiesen zu haben, dass er beim Einleiten von Kohlensäureanhydrid in eine Lösung von Phenolnatrium in absolutem Alkohol einen Niederschlag erhielt, der getrocknet, mit Phenolnatrium erhitzt, Salicylsäure liefert. Dieser Niederschlag ist aber, wie Hentschel selbst feststellte, keineswegs reines phenylkohlen-saures Natrium, sondern höchstens ein Gemenge von aethyl- und phenylkohlen-saurem Natrium. Ich glaube sogar, der Niederschlag enthält gar kein phenylkohlen-saures Natrium, denn ich habe ihn darstellen lassen und gefunden, dass derselbe, mit Wasser übergossen, kein Kohlensäureanhydrid entwickelt; dies müsste aber eintreten, wie später gezeigt werden wird, wenn das fragliche Salz in dem Gemenge vorhanden wäre. Der Bildung von Salicylsäure durch Erhitzen des Niederschlags mit Phenolnatrium kann ebenfalls keine Beweiskraft für das Vorhandensein von phenylkohlen-saurem Natrium zuerkannt werden, denn durch mehrfache Versuche habe ich festgestellt, dass aethylkohlen-saures

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1868, S. 6.

Natrium, mit Phenolnatrium oder Phenol in einem geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt, Salicylsäure liefert.

- 1) Je 21 Grm. C_6H_5ONa und $C_2H_5OCOO Na$ gaben unter diesen Umständen 13 Grm. Salicylsäure, also 54% der theoretischen Ausbeute,
und
- 2) aus 19 Grm. C_6H_5OH + 23 Grm. $C_2H_5OCOO Na$ wurden 8,5 Grm. Salicylsäure gewonnen.

Obiger Versuch kann also weder als Nachweis dienen, dass sich bei der Kolbe'schen Synthese phenylkohlen-saures Natrium bildet, noch dass dieses Salz sich mit reinem Phenolnatrium in Dinatriumsalicylat und Phenol umsetzt.

Ich habe nun die Arbeit in neuester Zeit wieder aufgenommen und zunächst die Frage zu beantworten versucht:

Ist die Annahme von Baumann, die Entstehung des Dinatriumsalicylats bei der Kolbe'schen Reaction sei auf die Anwesenheit von Natriumhydroxyd in dem zur Verwendung kommenden Phenolnatrium zurückzuführen, gerechtfertigt?

Zu dem Zwecke wurde mit grösster Subtilität reines Phenolnatrium dargestellt, das im Wasserstoffstrom bei 200° getrocknet war und von dessen Reinheit ich mich durch eine Natriumbestimmung überzeugte. Beim Erhitzen desselben in einer Retorte unter gleichzeitiger Zuleitung von Kohlen-säureanhydrid wurde letzteres schon unter 100° stark absor-birt und später, als die Temperatur über 140° stieg, begann Phenol abzudestilliren, während die Absorption von Kohlen-säuregas sich verlangsamte und schliesslich fast aufhörte. Nach zehnstündiger Dauer bei 180° traten keine Phenol-dämpfe mehr auf, und der Process war beendet.

Bei der quantitativen Bestimmung der Ausbeute zeigte sich, dass fast aus zwei Molekülen Phenolnatrium ein Molekül Phenol sich abgespalten hatte und ein Molekül Salicylsäure gebildet war. Das Resultat widerlegte also obige An-nahme von Baumann.

Phenylkohlen-saures Natrium.

Ich versuchte nun auf verschiedene Weise reines phenylkohlen-saures Natrium darzustellen und gelangte schliesslich, von der Voraussetzung ausgehend, dass dieses Salz, gleich wie das aethylkohlen-saure Natrium, ausserordentlich empfindlich gegen Wärme und Wasser sein musste, zum Ziel, als ich chemisch reines und absolut trocken-es Phenolnatrium tage-lang der Einwirkung von trocken-em Kohlen-säureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur aussetzte. Dabei wurde auf folgende Weise operirt. In einem weiten Glas-cylinder, in dessen beiden Enden Glaskappen luftdicht eingeschlif-fen waren, welche in Röhren mit guten Glashähnen ausliefen, wurde, nachdem der Apparat ausgetrocknet war, eine be-stimmte Menge Phenolnatrium, dessen Reinheit quantitativ vorher festgestellt war, gebracht. Darauf wurde das Gewicht des beschickten und geschlossenen Cylinders genau fest-gestellt und derselbe mit einem Kipp'schen Kohlen-säure-entwickler derart in Verbindung gesetzt, dass das Gas ein System von Trockenröhren passirte, bevor es in den Cylinder trat. Zunächst blieben beide Glashähne offen, um die Luft aus dem Apparat zu verdrängen, dann aber wurde der Hahn der Abzugsröhre geschlossen, während die Verbindungs-röhre in Contact mit dem Kohlen-säureentwickler blieb. Das Innere des Cylinders stand also fortwährend unter dem Druck, der in dem Kipp'schen Apparat vorhanden war, so dass ein beständiger Ersatz der absorbirten Kohlen-säure stattfinden konnte. Die Absorption des Kohlen-säureanhydrids begann sofort unter Volumzunahme und mässiger Wärme-entwicke-lung. Trotzdem das Phenolnatrium häufig durch eine Drehung des Cylinders um seine Axe umgewendet wurde, dauerte die Absorption je nach der Quantität der Masse zwei bis vier Wochen. Die Zunahme des Apparats wurde von Zeit zu Zeit, nachdem die beiden Hähne geschlossen waren, durch Wägen controlirt. Anfangs ist die Absorption sehr stark, sie verlangsamt sich aber allmähig, wahrschein-lich weil die äussere Schicht des gebildeten phenylkohlen-Natriums den Contact des Kerns der einzelnen Partikel mit

dem Kohlensäuregas erschwert. Sobald die zur Bildung des phenylkohlen-sauren Natriums nöthige Menge Kohlensäureanhydrids aufgenommen ist, bleibt das Gewicht des Apparats absolut constant. Es ist also eine wahre Geduldprobe zu bestehen, wenn man zu dem reinen, von Phenolnatrium freien Salz gelangen will, und diesem Umstand ist es wohl zuzuschreiben, dass die Reindarstellung desselben bis jetzt nicht gelungen war.

Von den vielen quantitativen Versuchen seien folgende angeführt:

		Die Bildung von	
		C ₆ H ₅ O	
		NaO CO	
		verlangt:	
1)	19,58 Grm. C ₆ H ₅ ONa	absorbirten 7,32 Grm. CO ₂	7,43 Grm. CO ₂
2)	29,24 „ „	„ 11,08 „ „	11,07 „ „
3)	125,95 „ „	„ 47,10 „ „	47,80 „ „
4)	141,32 „ „	„ 52,90 „ „	53,58 „ „

Das so dargestellte phenylkohlen-saure Natrium ist ein weises, dem Phenolnatrium sehr ähnliches Pulver, ohne jedoch dessen starke hygroskopische Eigenschaften zu besitzen. Von seiner Reinheit lieferten folgende Natrium-Bestimmungen einen Beweis:

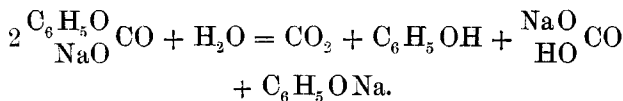
- 1) 1,4292 Grm. gaben 0,6346 Grm. Na₂SO₄ = 14,39 % Na.
 2) 0,4994 „ „ 0,2224 „ „ = 14,42 „ „

Das reine phenylkohlen-saure Natrium enthält 14,38 % Natrium.

Aus 3,1097 Grm. Substanz wurden durch verdünnte Schwefel-säure 0,8305 Grm. CO₂ = 26,71 % ausgetrieben, reines phenylkohlen-saures Natrium liefert 27,5 %.

Sehr bemerkenswerth ist die Empfindlichkeit des Salzes gegen Wasser. Sobald es damit in Berührung kommt, entwickelt sich rapid CO₂ unter Abscheidung von Phenol, bei der quantitativen Bestimmung des auf diese Weise in Freiheit gesetzten Kohlensäureanhydrids wurde festgestellt, dass nur die Hälfte der Kohlensäure, die in dem Salz enthalten ist, entbunden wurde, denn 3,1615 Grm. lieferten nur 0,4759 Grm. CO₂ = 15,05 % statt der 27,5 %. Schüttelt man die wässrige Lösung mit Aether aus, um das durch Wasser abgeschiedene Phenol zu entfernen, und versetzt sie

dann mit Säuren, so tritt wieder unter Abscheidung von Phenol eine reichliche Kohlensäureentwicklung ein. Das phenylkohlen-saure Natrium wird also durch Wasser in Mengenverhältnisse, die folgende Gleichung ausdrückt, zerlegt:



Versetzt man das Salz mit absolutem Alkohol, so wird kein Kohlensäureanhydrid frei, die Masse erwärmt sich, aber es tritt keine Auflösung ein; überhaupt ist es mir nicht gelungen, ein Lösungsmittel für die Verbindung zu finden.

Ueberführung des phenylkohlen-sauren Natriums in Mononatriumsalicylat.

Im Besitz des phenylkohlen-sauren Natriums, war es nun weiter von Interesse, sein Verhalten bei höherer Temperatur zu studiren. Erwärmt man das Carbonat allmählig in einer Retorte bis auf 120°, so entwickelt sich sehr bald ein Strom von Kohlensäureanhydrid, und als Rückstand bleibt fast reines Phenolnatrium; steigert man aber die Temperatur möglichst rasch auf 180°—200°, so entweichen geringere Mengen Kohlensäure, gleichzeitig treten jedoch Phenoldämpfe auf; der Rückstand enthält dann neben Phenolnatrium salicylsaures Natrium, und von letzterem Salz um so mehr, je rascher die Temperatur auf die angegebene Höhe gesteigert wurde. Dieses Verhalten gab den Fingerzeig, dass das Erhitzen in einem geschlossenen Apparat ein günstigeres Resultat liefern würde, und dieses war um so wahrscheinlicher, da ja nach Baumann's Beobachtungen das phenylschwefelsaure Kalium, bei gewöhnlichem Luftdruck erhitzt, eine sehr unregelmässige Zersetzung erleidet, während es sich in einem geschlossenen Apparat fast glatt auf molecular in phenolsulfosaures Kalium umlagert. In der That gelingt es, das phenylkohlen-saure Natrium quantitativ in Mononatriumsalicylat überzuführen, sobald es in einer geschlossenen Röhre einige Stunden auf 120—130° erhitzt wird. Nach der Ope-

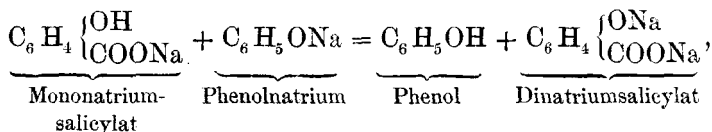
ration ist in derselben kein Druck vorhanden und man erhält das salicylsaure Salz fast frei von Zersetzungsproducten. Mit Aether behandelt, lassen sich nur ganz geringe Mengen Phenol aus dem Salz ausziehen. Aus 15,6 Grm., um nur einen Beleg für die quantitative Ausbeute anzuführen, wurden 13,6 Grm. reine Salicylsäure gewonnen, während die berechnete Menge 13,45 betragen würde.

Die Vermuthung von Baumann hatte sich also bestätigt, denn es ist kein Zweifel, dass bei der Kolbe'schen Synthese sich primär das phenylkohlen-saure Natrium bildet, und die Thatsache, dass die Absorption des Kohlensäureanhydrids im Anfang der Operation bei niederer Temperatur ausserordentlich rasch erfolgte, erklärt sich jetzt sehr einfach. Dieses ist die Periode der Bildung des phenylkohlen-sauren Natriums, jedoch wird das Phenolnatrium auch nur theilweise in dieses Salz umgesetzt. Die vollständige Umsetzung tritt beim Verlauf der Kolbe'schen Reaction, wie sie jetzt durchgeführt wird, überhaupt nicht ein. Steigert sich die Temperatur auf 130°, so findet die moleculare Umsetzung des Carbonats in das Monosalicylat statt, ohne Abspaltung von Phenol. Die Annahme von Hentschel, nach welcher das phenylkohlen-saure Natrium ein Molekül Phenolnatrium bedürfe, um überhaupt in salicylsaure Salze sich umzusetzen, ist durch die glatte Ueberführung des Carbonats beim einfachen Erhitzen widerlegt, und es ist mehr wie wahrscheinlich, dass auch bei der Kolbe'schen Synthese zunächst das Mononatriumsalicylat sich bildet. Die Bildung des Dinatriumsalzes der Salicylsäure muss vielmehr durch

die Einwirkung des Mononatriumsalicylats auf
Phenolnatrium,

die erst bei höherer Temperatur, also in der letzten Periode des Processes eintritt, bedingt sein. Um diese Vermuthung experimentell zu stützen, wurden in einer Retorte 48 Grm. von einem Gemisch, welches aus gleichen Molekülen Phenolnatrium und Mononatriumsalicylat bestand, im Wasserstoffstrom längere Zeit auf 180°—190° erhitzt; es destillirten dabei

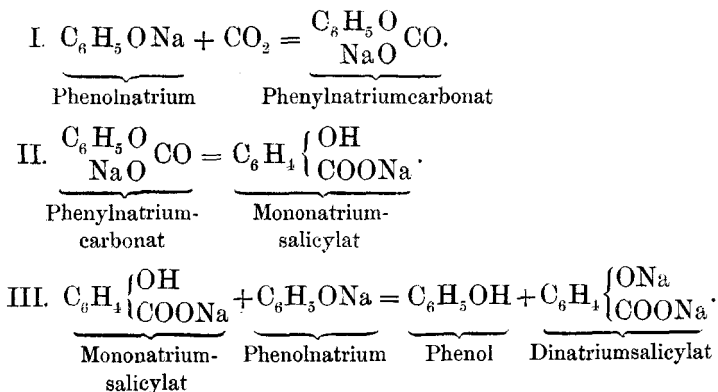
15,2 Grm. Phenol ab, und zurück blieb ein Kuchen von Dinatriumsalicylat, aus welchem, nachdem er in Wasser gelöst war, durch Salzsäure 23,2 Grm. Salicylsäure gefällt wurden. Die Umsetzung hatte sich also nach der Gleichung abgespielt:



denn nach dieser hätten 10,3 Grm. Phenol und 24 Grm. Salicylsäure entstehen müssen.

Mit dieser bemerkenswerthen Umlagerung ist nun in der That die letzte Reaction bei dem Kolbe'schen Process klargestellt.

Es ist also kein Zweifel, dass derselbe so geleitet werden kann, dass folgende Reactionen nach einander eintreten:



So befriedigend die gewonnenen wissenschaftlichen Resultate auch waren, so konnten dieselben nur für die Praxis eine Bedeutung gewinnen, wenn es gelang, die Darstellung des reinen phenylkohlen-sauren Natriums in kürzerer Zeit zu ermöglichen, denn nur dann war das Problem gelöst: aus einem Molekül Phenolnatrium vermittelt Kohlensäureanhydrids ein Molekül Salicylsäure im Grossen darzustellen. Dieses Salz bildet sich nun in folgender einfacher und im Grossen ausführbarer Weise:

Man bringt das absolut trockene — denn jeder Wassergehalt schadet — Phenolnatrium in einen Autoklaven und pumpt etwas mehr als die zur Bildung des phenylkohlen-sauren Natriums nöthige Menge Kohlensäureanhydrid ein¹⁾. Schliesst man dann den Autoklaven und schüttelt die Masse öfter um, so ist nach ganz kurzer Zeit das Phenolnatrium in das Carbonat umgewandelt. Da sich aber bei dieser raschen Absorption der Kohlensäure die Masse so stark erhitzt, dass auch schon secundäre Umlagerungen vor sich gehen, ohne dass alles Phenolnatrium sich umgesetzt hat, so muss man den Apparat, um dieses zu vermeiden, abkühlen. Es ist dann nur noch nöthig, den geschlossenen Autoklaven einige Stunden auf 120°—130° zu erhitzen, um das phenylkohlen-saure Natrium in das Mononatriumsalicylat umzuwandeln. Wie quantitativ der Process sich abspielt, mögen folgende Werthe der Ausbeute beweisen: 116 Grm. Phenolnatrium absorbirten statt 41 Grm. Kohlensäurehydrid 42 Grm. und aus 199 Grm. Phenolnatrium wurden statt 232 Grm. 228 Grm. Salicylsäure gewonnen. Der Ausführung dieses Processes, bei welchem nur die Hälfte von Natronhydrat und Phenol gebraucht wird, um dieselbe Menge von Salicylsäure darzustellen, wie durch die Kolbe'sche Synthese, steht also nichts mehr im Wege.

Da die Verwendung der Luftpumpe zu complicirt ist, so führe ich die Reaction in kleinem Maassstabe in meinem Laboratorium in der Art aus, dass ich in eine schmiedeeiserne Birne, die 100 Atmosphären Druck aushalten kann, das Phenolnatrium bringe, rasch die nöthige Menge von fester Kohlensäure²⁾ zuschütte und dann den Apparat hermetisch abschliesse. Die weitere Manipulation ergibt sich aus den obigen Daten.

Es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, meinem bis-

¹⁾ Die Menge Kohlensäureanhydrid lässt sich sehr leicht bestimmen, sobald man die Capacität des Pumpentiefels kennt und das Schwungrad der Pumpe mit einem Tourzähler versehen ist.

²⁾ Nachdem das flüssige Kohlensäureanhydrid Handelsartikel geworden ist, kann man mit diesem Stoff im festen Aggregatzustand jetzt leicht operiren.

herigen Assistenten, Herrn R. B. Seifert, für seine wesentliche Hülfe hiermit meinen besten Dank auszusprechen, denn die experimentelle Durchführung der Untersuchung musste ich hauptsächlich in seine Hände legen.

Dresden, Mai 1885.

Darstellung von Aethylenchlorsulfocyanid und β -Chlorpropionsäure;

von

J. W. James.

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich die Darstellung von Aethylenchlorsulfocyanid beschrieben, welches durch Digeriren von Aethylenchlorbromid mit der erforderlichen Menge Schwefelcyankalium, und durch Destillation des nach Entfernen geringer Mengen von Aethylenrhodanid bleibenden Oels unter gewöhnlichem Druck gewonnen wurde.

Eine weit bessere Ausbeute von Aethylenchlorsulfocyanid erhält man durch Vornahme dieser Destillation unter vermindertem Druck, wenn auch die plötzliche, gegen Ende der Operation eintretende Zersetzung nicht völlig vermieden werden kann. — Mittelst eines im Folgenden kurz beschriebenen Apparates kann das Oel, ohne durch Zersetzungsprodukte verunreinigt zu sein, aufgefangen werden.

Ein mit zwei Glashähnen versehenes T Rohr dient zur Verbindung der Retorte und der Vorlage, und zwar werden mit letzteren die Enden des horizontalen Theils des Rohres verbunden. Sobald sich der Inhalt der Retorte zu zersetzen beginnt, schliesst man den zwischen Rohr und Vorlage angebrachten Hahn, öffnet aber den im verticalen Theil des Rohres befindlichen, um die Zersetzungsprodukte entweichen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 20, 351 u. 26, 378.