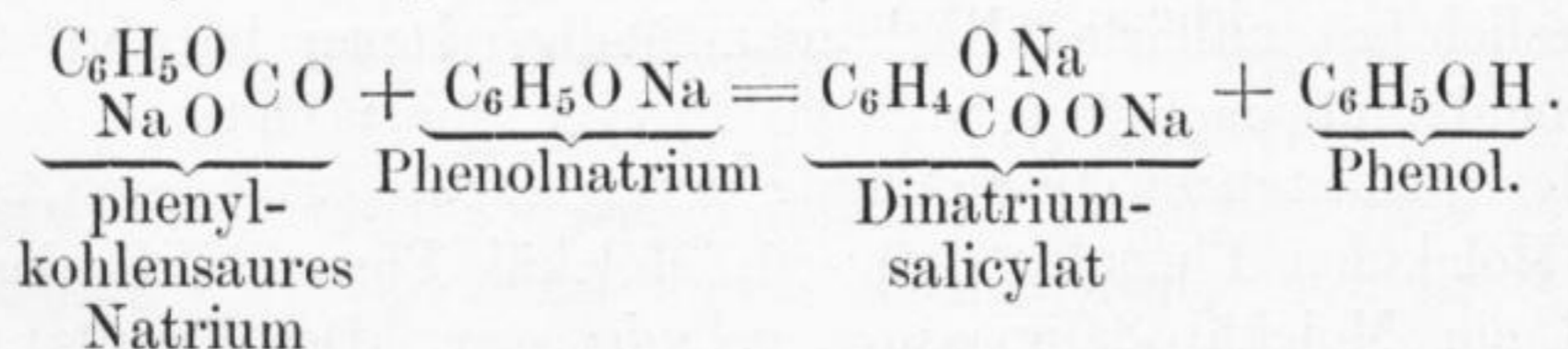


Durch diese neue interessante Synthese der Salicylsäure war der innere Zusammenhang dieser Säure mit dem phenylkohlen-sauren Ester unzweifelhaft dargelegt. Darauf wies aber auch schon die Umsetzung des Chlorkohlen-säure-Aethylesters durch Phenol und Natrium in den Salicylsäure-Aethyl-ester hin, welche im Jahre 1868 von Wilm & Wischin ausgeführt wurde (Zeitschrift f. Chem. 1868, pag. 6). Für den Chemismus bei 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 bei der Einwirkung des Kohlensäureanhydrids auf Phenolnatrium sei das phenylkohlen-saure Natrium; weiter aber nimmt er, im Gegensatz von jenem, an, dieses Ester setze sich nicht in Mono-natriumsalicylat beim Erhitzen um, sondern trete mit einem Molekül Phenol-natrium 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 Phenol-natrium 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 phenyl-kohlensaures Natrium, denn ich habe ihn darstellen lassen und gefunden, dass derselbe, mit Wasser übergossen, kein Kohlensäureanhydrid entwickelt; dieses müsste aber eintreten, wie später gezeigt werden wird, wenn das fragliche Salz in dem Gemenge vorhanden wäre. Der Bildung von Salicyl-säure bei 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 Natrium mit Phenolnatrium oder Phenol in einem geschlossenen Rohre auf 200 ° C. erhitzt Salicylsäure liefert.

- 1) Je 21 gr $\text{C}_6\text{H}_5\text{O Na}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O C O O Na}$ gaben unter diesen Um-
ständen 13 gr Salicylsäure, also 54 % der theoretischen Ausbeute,
und
- 2) aus 19 gr $\text{C}_6\text{H}_5\text{O H} + 23$ gr $\text{C}_2\text{H}_5\text{O C O O Na}$ wurden 8.5 gr
Salicylsäure gewonnen.

Es kann also obiger Versuch 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.