

Das Dibenzoylderivat wurde dargestellt durch Schütteln der warmen Lösung von 2 g ungereinigtem Dimethyldioxyacridin in 20—30 ccm 10-proc. Natronlauge mit 3—4 g Benzoylchlorid, die allmählich hinzugefügt wurden. Die Flüssigkeit muss bis zum Schluss alkalisch reagieren. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Trocknen und Pulverisieren aus Benzol krystallisiert. Hierbei wurden gelbe, bei 258° schmelzende Blättchen erhalten, die in Benzol und Eisessig mit gelber Farbe löslich sind. Alkohol nimmt sie sehr schwer auf, jedoch tritt auf Zusatz von verdünnten Säuren sofort Lösung ein. Wässrige, kochende Natronlauge verseift das Benzoylderivat nur sehr schwierig.

0.1369 g Sbst.: 0.3914 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O. — 0.1598 g Sbst.: 4.9 ccm N (21°, 729 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 77.85, H 4.70, N 3.13.

Gef. » 77.94, » 4.83, » 3.38.

Das Chlorhydrat scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zur essigsauren Lösung der Base in gelben, bei 280—285° schmelzenden Nadeln aus. Sie sind in Wasser sehr wenig löslich, werden aber gut von Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen.

0.3037 g Sbst.: 0.0867 g AgCl.

C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N.HCl Ber. Cl 7.34. Gef. Cl 7.06.

## 653. J. Houben: Synthesen von Carbonsäuren. II.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. November 1905.)

Vor ungefähr drei Jahren zeigte ich gemeinschaftlich mit L. Kesselkaul, dass die von Grignard<sup>1)</sup> zur Synthese einiger aliphatischer Säuren benutzte Methode der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Alkylmagnesiumhaloide sich ganz allgemein auch zur Darstellung von aromatischen und hydroaromatischen Carbonsäuren eignet<sup>2)</sup>. Diese Studien habe ich inzwischen etwas weiter geführt und dann, als die Methode von verschiedenen Seiten aufgegriffen wurde, nicht weiter ausdehnen zu müssen geglaubt. Im Folgenden theile ich einige der gewonnenen Ergebnisse mit.

### Einwirkung von Magnesium auf *p*-Dibrombenzol.

Die Reaction ist bereits von zwei Seiten studirt worden, nämlich von Jocitsch<sup>3)</sup> und von Bodroux<sup>4)</sup>. Durch Behandlung der aus

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [7] 24, 435.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2519, 3017 [1902]; s. a. J. Houben, diese Berichte 36, 2897 [1903].

<sup>3)</sup> Chemikerzeitung 1903, I, 56.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 137, 710; vergl. ibidem 136, 1138.

Magnesium und *p*-Dibrombenzol erhaltenen Organomagnesiumverbindung mit Kohlendioxyd stellte Jocitsch die *p*-Brombenzoesäure dar, Bodroux ausserdem noch das *p*-Dibrombenzophenon. Mir gelang es, noch eine dritte Verbindung zu fassen, die Terephtalsäure, die weder Jocitsch noch Bodroux beobachtet hatten. Da vor 3 Jahren, als der Versuch von mir gemacht wurde, noch nichts über die Einwirkung von Magnesium auf *p*-Dibrombenzol bekannt war, nahm ich in der Absicht, womöglich beide Bromatome mit dem Magnesium in Reaction zu bringen, auf je eine Molekel des Dibromids 2 Atome des Metalls, 10.4 g Magnesium auf 50 g Dibrombenzol. Das Magnesium kam in Staubform zur Anwendung und war frisch vom Block gefeilt. Es wurde mit ca. 200 ccm trocknen Aethers übergossen und dann das Dibrombenzol in concentrirter, ätherischer Lösung auf einmal zugegeben. Auf Zusatz von etwas Jodmethyl begann bald eine stürmische Reaction, die nur mit grösster Mühe, durch Kühlung mit Eis und concentrirter Schwefelsäure<sup>1)</sup>, gemässigt werden konnte. Nach Beendigung derselben war nur etwa die Hälfte des Magnesiums verbraucht. Es wurde dann 12 Stunden lang trockne Kohlensäure eingeleitet, die lebhaft absorhirt wurde und die Fällung einer braunen Schmiere bewirkte. Bei der folgenden Zersetzung mit Eis und verdünnter Salzsäure setzte sich an der Berührungzone der wässrigen und der ätherischen Schicht ein sandiges Pulver ab, das durch Filtration isolirt wurde und sich bald als

#### Terephtalsäure

erwies. Die Substanz war unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wurde aber von Sodalösung aufgenommen und durch Säuren daraus als Pulver gefällt. Durch öfteres Auflösen und Ausfällen erhielt man sie schliesslich fast bromfrei und kaum gelb gefärbt. Der Schmelzpunkt liess sich nicht feststellen, da die Säure vorher sublimirte. Durch mehrmaliges, vorsichtiges Sublimiren zwischen zwei Uhrgläsern wurde sie rein und bromfrei in amorphem Zustande gewonnen. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug nur 0.4380 g:

0.2705 g Sbst. wurden in  $\frac{1}{2}$ -n. KOH gelöst, der Rücktitration unterworfen und neutralisirten 6.42 ccm (Phenolphtaleïn). Auf eine zweibasische Säure der Formel  $C_8H_6O_4$  berechnen sich 6.51 ccm.

0.1675 g Sbst.: 0.3548 g  $CO_2$ , 0.0590 g  $H_2O$ .

$C_8H_6O_4$ . Ber. C 57.82, H 3.64.

Gef. » 57.85, » 3.94.

<sup>1)</sup> Dieses Kältegemisch ist nicht ganz so billig wie die Eiskochsalzmischung, aber von vorzüglicher Wirkung und in Folge seiner flüssigeren Beschaffenheit besser ausnutzbar.

Die in der ätherischen Schicht der zersetzten Reaktionsmasse befindliche

*p*-Brom-benzoësäure

wurde durch Ausschütteln mit Sodalösung nach Ansäuern, Filtration und Trocknen des ausgefallenen Niederschlags in einer Menge von 10 g erhalten und mehrere Male aus 90-procentigem Weingeist umkrystallisirt. Sie bildete dann farblose, glänzende Blättchen, die unter Braunfärbung bei 251—253° schmolzen und vorher etwas zusammensinterten. Die reine Säure wog 3 g.

0.1680 g Sbst. verbrauchten 8.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH (Rücktitr., Phenolphth.).  
Ber. 8.42 ccm. — 0.2520 g Sbst. verbrauchten 12.4 ccm. Ber. 12.63.

0.2232 g Sbst.: 0.3402 g CO<sub>2</sub>, 0.0559 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>BrO<sub>2</sub>. Ber. C 41.79, H 2.51.

Gef. » 41.63, » 2.80.

In dem mit Soda behandelten ätherischen Theil der Reaktionsflüssigkeit fand sich noch etwas unverändertes Dibrombenzol, ausserdem eine aus Weingeist in Blättchen krystallisirende Verbindung vom Schmp. 171—172°. Nach Bodroux ist diese zuerst von mir für *p*-Dibromdiphenyl angesehene Verbindung

*p*-Dibrom-acetophenon.

Die Substanz wurde in so geringer Menge erhalten, dass eine Analyse nicht möglich war.

Das Auftreten der Terephtalsäure zeigt, dass sich bei der Einwirkung des Magnesiums auf *p*-Dibrombenzol auch eine Dimagnesiumverbindung bilden kann. Andere Reaktionsbedingungen, wie Ersatz des Aethers durch andere Lösungsmittel und höhere Temperatur, gestatten vielleicht, sie in grösserer Menge zu gewinnen.

$\alpha$ -Naphthoësäure

entsteht, wie schon kurz berichtet<sup>1)</sup> und durch S. F. Acree's Befunde<sup>2)</sup> bestätigt, fast quantitativ aus  $\alpha$ -Naphtylbromid, Magnesium und Kohlendioxyd. Bei zwei Versuchen mit je 50 g Bromnaphthalin und der berechneten Menge Metall wurden im ersten Falle 90, im zweiten 98 pCt. Ausbeute erhalten. Es ist bemerkenswerth, dass das  $\alpha$ -Naphtylmagnesiumbromid vom Sauerstoff der Luft, der sich an andere Organomagnesiumverbindungen so leicht addirt, kaum angegriffen wird.

1.4-Dibrom-naphthalin

lässt sich analog der Synthese der *p*-Brombenzoësäure mit etwa 20 pCt. Ausbeute in eine Bromnaphthoësäure überführen. Doch ist die Reini-

<sup>1)</sup> J. Houben, diese Berichte **37**, 500 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 625 [1904].

gung der Säure sehr schwierig. Durch vorsichtige Sublimation gelang es zwar schliesslich, sie in kleinen, farblosen, glänzenden Kryställchen zu erhalten, doch war der Schmelzpunkt sehr unscharf, nämlich 204—209°, und eine Brombestimmung gab sehr ungenaue Werthe. Versuche, die Substanz weiter zu reinigen, führten bis jetzt, der geringen Menge halber, noch nicht zum Ziel.

Die Ueberführung des Pinen-chlorhydrats in die entsprechende Magnesiumverbindung und Carbonsäure ist zuerst vor drei Jahren von J. Houben und L. Kesselkaul in einer vorläufigen Mittheilung beschrieben worden<sup>1)</sup>. An der weiteren Ausarbeitung wurde ich dann leider gehindert, sodass ich sie erst vor Jahresfrist wieder aufgreifen konnte. Inzwischen haben sich Zelinski<sup>2)</sup> und beträchtlich später auch Barbier und Grignard<sup>3)</sup> mit ähnlichen Versuchen befasst.

#### Hydropinen-carbonsäure

lässt sich mit durchschnittlich 40-procentiger Ausbeute gewinnen, wenn man je 14 g Magnesium in ca. 100 ccm absoluten Aethers mit einer concentrirten, ätherischen Lösung von 100 g festem Pinenchlorhydrat übergiesst, etwas Jodmethyl zufügt, mehrere Tage wohlverschlossen unter zeitweiligem Schütteln in kaltem Wasser stehen lässt und hierauf trockne Kohlensäure einleitet. 1.5—1.7 g Metall bleiben unangegriffen. Die nach Zersetzung der Reactionsflüssigkeit mit Eis und verdünnter Mineralsäure aus der ätherischen Schicht mit Sodalösung zu extrahirende Säure wird nach dem Ansäuern mit Aether ausgezogen und die ätherischen Auszüge nach dem Trocknen und Concentriren im Vacuum fractionirt. Die reine Säure siedet unter Luftdruck bei 268°, unter 13 mm bei 153°, und hat den Schmp. 72—74°. Sie ist fast in allen organischen Mitteln leicht löslich; aus 50-procentigem Weingeist scheidet sie sich beim Erkalten meistens als Oel, selten in Prismen aus. Essigester nimmt sie bei Zimmertemperatur noch sehr reichlich auf, scheidet sie aber bei Eistemperatur zum grössten Theil ab. Die folgenden Analysen beziehen sich auf Substanzen zweier verschiedener Darstellungen.

0.1945 g Sbst.: 0.5145 g CO<sub>2</sub>, 0.1725 g H<sub>2</sub>O. — 0.2394 g Sbst.: 0.6335 g CO<sub>2</sub>, 0.2137 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.47, H 9.96.

Gef. » 72.24, 72.27, » 9.92, 9.98.

0.2045 g Sbst., in verd. Weingeist gelöst und mit wässriger  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge titirt, verbrauchten 11.2 ccm (Phenolphth.). Für eine einbasische Säure der Formel C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> berechnen sich 11.23 ccm.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3696 [1902].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 4418 [1902].

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 81, 840, 951.

Die Substanz besitzt harzigen, angenehmen Geruch. Noch angenehmer ist der des Methylesters, der sich durch Schütteln der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Methylsulfat leicht bereiten lässt.

#### Das Natriumsalz

scheidet sich leicht in schönen, farblosen Blättchen ab, wenn man die Säure durch Erwärmen mit concentrirter Sodalösung auflöst und die Lösung erkalten lässt. Das

#### Silbersalz

erhält man durch Fällen der Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat als weissen, lichtempfindlichen Niederschlag. Vor der Silberbestimmung wurde das Salz bei 110° getrocknet.

0.1858 g Sbst. hinterliessen beim Glühen 0.0694 g Ag.

$C_{11}H_{17}O_2Ag$ . Ber. Ag 37.34. Gef. Ag 37.35.

#### Hydropinencarbonsäure-anhydrid

entsteht bei halbstündigem Kochen der Säure mit der zehnfachen Gewichtsmenge Acetylchlorid nach dem bekannten Anhydrisirungsverfahren von Anschütz ziemlich quantitativ. Das Anhydrid krystallisirte aus Alkohol leicht in seideartigen, glänzenden Fäden vom Schmp. 211—212°, gab aber bei der Verbrennung immer etwas zu geringe Zahlen für Kohlenstoff, wahrscheinlich in Folge von Wasseranziehung und partiellem Uebergang in die Säure.

0.1797 g Sbst.: 0.4960 g  $CO_2$ , 0.1580 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{34}O_3$ . Ber. C 76.24, H 9.89.

Gef. » 75.38, » 9.84.

#### Hydrodicamphen.

Bei der Einwirkung von Magnesium auf Pinechlorhydrat in ätherischer Lösung vollzieht sich ausser der Grignard'schen zum Theil auch die Frankland-Würtz'sche (sog. Würtz'sche) Reaction, indem je zwei Molekeln des Pinechlorhydrats auf 1 Atom Magnesium unter Bildung von Chlormagnesium und Hydrodicamphen einwirken. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht in einer Menge von 19—22 g aus je 100 g Pinechlorhydrat, was ungefähr der unangegriffen zurückbleibenden Menge Magnesium, 1.5—1.7 g, entspricht. Durch fractionirte Destillation der durch Sodalösung von Säure befreiten ätherischen Schicht der Reactionsflüssigkeit lässt sich die Substanz leicht ziemlich quantitativ gewinnen, da ihr Siedepunkt den der beigemengten Bestandtheile erheblich übersteigt. Auch Krystallisation aus 96-proc. Weingeist führt zu einer ziemlich guten Isolirung, indem sich der Kohlenwasserstoff reichlich, in federförmigen Krystallen, ausscheidet, wenn man seine heisse concentrirte Lösung abkühlt. Er schmilzt bei 74—75° und siedet bei 322—323° ohne die geringste Zersetzung. Concentrirte Schwe-

felsäure oder Chromsäure greift ihn kaum an. Unter 12 mm Druck destillirt er bei 188—190° als wasserhelle Flüssigkeit.

0.1788 g Sbst.: 0.5735 g CO<sub>2</sub>, 0.2103 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>. Ber. C 87.51, H 12.49.

Gef. » 87.59, » 12.53.

Der Kohlenwasserstoff ist wohl identisch mit dem von A. Etard und G. Meker<sup>1)</sup> aus Pinenchlorhydrat und Natrium bereiteten. Diese Autoren fanden den Schmelzpunkt zu 75°, den Siedepunkt zu 326—327°. Letts<sup>2)</sup> stellte ebenfalls aus festem Pinenchlorhydrat und Natrium einen Kohlenwasserstoff der Formel C<sub>20</sub>H<sub>34</sub> dar und giebt den Siedepunkt zu 321—323.6°, den Schmelzpunkt zu 94° an. Die letztere Angabe enthält aber wahrscheinlich einen Druckfehler.

#### Borneol.

Ausser dem Hydrodicamphen enthält die ätherische Schicht der Reactionsmasse noch Borneol in erheblichen, manchmal 20 pCt. übersteigenden Mengen. Sie finden sich bei der Fractionirung in den ersten Fractionen und lassen sich durch weitere Destillationen von beigemengtem Pinenchlorhydrat nicht befreien. Es wurde daher das bekannte Verfahren der Veresterung mit Phtalsäureanhydrid eingeschlagen, indem die betreffenden Fractionen längere Zeit in benzolischer Lösung mit dem Anhydrid erhitzt wurden. Die gebildete Phtalestersäure wurde mit Sodalösung ausgeschüttelt, mit Natronlauge verseift und der Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben. Er zeigte den Schmelzpunkt des Borneols, nämlich 203—204°. Sein Acetat besass den charakteristischen Fichtenuadelduft des Bornylacetats. Das Borneol verdankt seine Entstehung offenbar der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf Hydropinenmagnesiumchlorid, wobei sich ein Borneolat bilden muss.

Ebenso wie das Pinenchlorhydrat habe ich auch das Bornylchlorid der Einwirkung von Magnesium und Kohlendioxyd unterworfen, um womöglich noch weitere Stützen für die Identität der beiden Verbindungen zu finden. In der That lässt sich aus dem Bornylchlorid eine Säure vom Schmelzpunkt 72° gewinnen, die der Hydropinencarbonsäure in allem ähnelt. Zelinski hat eine solche Bornylcarbonsäure aus Bornyljodid und Magnesium bereits dargestellt. Bei meinen Versuchen blieb die Ausbeute auffallender Weise stets beträchtlich hinter denjenigen zurück, die bei der Synthetisirung der Hydropinencarbonsäure erhalten wurden. Ich beabsichtige daher, die Synthese der Bornylcarbonsäure noch eingehender zu studiren. Die Hydropinencarbonsäure soll nach anderer Richtung ebenfalls weiter untersucht werden.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 126, 526.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 793 [1880].