

Sdp. 99—100° (736.2 mm);  $n_D^{19} = 1.4119$ ;  $d_4^{19} = 0.7440$ ;  $M_D = 32.80$ , ber. für  $C_7H_{14}$  = 32.33; Inkrement der Molekularrefraktion = 0.47.

0.0863 g Sbst.: 0.2703 g  $CO_2$ , 0.1103 g  $H_2O$ .

$C_7H_{14}$ . Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.43, H 14.30.

Alkalische Permanganat-Lösung und Brom werden von dem Kohlenwasserstoff nicht entfärbt. Schwefelsäure, 10%  $SO_3$  enthaltend, löst den Kohlenwasserstoff langsam auf. Mit Brom und Aluminiumbromid gibt er kein krystallinisches Perbromid, was für die Derivate des Cyclohexans so charakteristisch ist.

Ein Vergleich des *n*-Propyl-cyclobutans mit den zur Cyclopentan-Reihe gehörenden Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung  $C_7H_{14}$  ermöglicht sich mittels folgender Daten:

<i>n</i> -Propyl-cyclobutan, Sdp. 99—100° (736.2 mm) . . . . .	$d_4^{19} = 0.7440$	$n_D^{19} = 1.4119$
1,3-Dimethyl-cyclopentan <sup>5)</sup> , Sdp. 91—91.5° (korrig.) . . . . .	$d_4^{24} = 0.7410$	$n_D^{24} = 1.4066$
1,2-Dimethyl-cyclopentan <sup>6)</sup> , Sdp. 92.7—93° (762 mm) . . . . .	$d_4^{20} = 0.7534$	$n_D^{20} = 1.4126$
1,1-Dimethyl-cyclopentan <sup>6)</sup> Sdp. 88° (762 mm) . . . . .	$d_4^{20} = 0.7547$	$n_D^{20} = 1.4131$
Äthyl-cyclopentan <sup>7)</sup> , Sdp. 103—103.5° (korrig.) . . . . .	$d_4^{18} = 0.7658$	$n_D^{18} = 1.4188$
" "	"	$d_4^{20} = 0.7642$

Der bedeutende Unterschied in den spez. Gewichten des 1,2- und 1,3-Dimethyl-cyclopentans findet offenbar seine Erklärung in dem verschiedenen Gehalt der Präparate an der *trans*-Form, der von den Bedingungen der Synthese abhängt. Das ist z. B. aus folgender Zusammenstellung der Konstanten ersichtlich:

1,3-Dimethyl-cyclopentan aus Dimethyl-adipinsäure, wie oben angegeben, Sdp. 91° bis 91.5° (korrig.):  $d_4^{24} = 0.7410$ ;  $n_D^{24} = 1.4066$  und

optisch-aktives 1,3-Dimethyl-cyclopentan aus *d*-Dimethyl-cyclopentanol, Sdp. 90.5° bis 91° (755 mm):  $d_4^{18} = 0.7497$ ;  $n_D^{18} = 1.4110$ <sup>8)</sup>.

## 199. N. D. Zelinsky und K. A. Kozeschkow: Synthese des Bicyclo-[0.2.2]-hexans.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Universität Moskan.]

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Wir stellten uns die Synthese des einfachsten, aus 2 viergliedrigen Ringen bestehenden Kohlenwasserstoffs zur Aufgabe. Die Bildung dieses Doppelring-Systems war bei der Abspaltung von Brom aus dem 1,4-Dibrom-cyclohexan und der Verschmelzung der beiden auf diese Weise freigewordenen Valenzen zu einer Brücke zu erwarten, die den sechsgliedrigen Ring symmetrisch in 2 Hälften trennt. Die ersten Versuche zur Synthese des Bicyclo-[0.2.2]-hexans wurden von Zelinsky und Nametkin<sup>1)</sup> bereits vor mehreren Jahren ausgeführt, doch gelang es uns erst jetzt, durch Einwirkung von Natrium auf die *cis*-I-Form des 1,4-Dibrom-cyclohexans in absol.-amylätherischer Lösung den gesuchten Kohlenwasserstoff zu erhalten (I → II). Die

<sup>5)</sup> Zelinsky, B. 35, 2679 [1902].

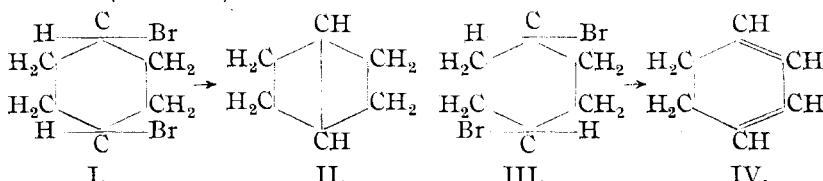
<sup>6)</sup> Kishner, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 40, 994 [1908].

<sup>7)</sup> Zelinsky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, 625 [1905].

<sup>8)</sup> Zelinsky, B. 35, 2679 [1902].

<sup>9)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 1007 [1903].

Reaktion der *trans*-Form des 1,4-Dibrom-cyclohexans mit Natrium verläuft, offenbar aus stereochemischen Gründen, ganz anders: sie führt zum 1,3-Cyclohexadien (III → IV).



### Beschreibung der Versuche.

#### Reduktion des 1,4-Cyclohexandions.

Als Ausgangsmaterial diente uns das 1,4-Cyclohexandion von Kahlbaum, welches wir, nach Baeyer<sup>2)</sup>, zu Chinit reduzierten. 280 g Keton wurden in Portionen zu 20 g verteilt. Jede Portion wurde in 200 ccm Wasser gelöst, und zwar unter Zusatz von 8 g Natriumbicarbonat, und in hohe, von außen mit Wasser gekühlte Glaszyylinder gebracht. Vor Beginn der Reaktion wurde ein CO<sub>2</sub>-Strom eingeleitet, wonach allmählich in kleinen Portionen etwa 600 g frischbereiteten Na-Amalgams eingetragen wurden. Die Reduktion wurde gleichzeitig in 5 Zylindern durchgeführt, also mit insgesamt 100 g Keton. In alle Zylinder wurde bis zur Vollendung der Reaktion ein starker CO<sub>2</sub>-Strom eingeleitet, wodurch gleichzeitig eine schwach saure Reaktion und das notwendige Durchmischen erzielt wurden. Nach vollendetem Reduktion wurde die Chinit-Lösung vom Natriumbicarbonat abgezogen, mit 10-proz. Schwefelsäure angesäuert, alsdann mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Der Chinit wurde mit Alkohol extrahiert, der Alkohol abgedampft und das Gemisch von *cis*- und *trans*-Chinit im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt war 147° (20 mm). In der Vorlage sammelten sich große, weiße Krystalle an, die keiner weiteren Reinigung bedurften. 280 g 1,4-Cyclohexandion ergaben 190 g Chinit vom oben angegebenen Siedepunkt.

Der *cis*- und der *trans*-Chinit wurden im Gemisch miteinander bromiert, was im zugeschmolzenen Rundkolben unter Erwärmen auf dem Wasserbade geschah. In jeden Kolben wurden 20 g Chinit und 100 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsaure gebracht. Die Reaktion dauerte 1 Stde. Das Reaktionsprodukt bestand aus einem Öl und zum Teil aus Krystallen. Nach dem Verdünnen mit Wasser und starkem Abkühlen mit Schnee und Salz wurde der Bromwasserstoff mit Soda neutralisiert und das Bromid mit Äther extrahiert. Nach dem Abtreiben des Äthers hinterblieben 373 g 1,4-Dibrom-cyclohexan (*cis*- und *trans*-Form); die Ausbeute betrug also 94 % der Theorie.

Dieses Gemisch der Dibromide wurde nun sorgfältig getrennt. Das *trans*-Bromid ist im flüssigen *cis*-Bromid beträchtlich löslich, doch führte jedes neue, mehrstündige Ausfrieren mittels Schnee und Salz immer wieder zur Ausscheidung von Krystallen der *trans*-Form. Unter abwechselndem Ausfrieren und Absaugen auf einem Büchnerschen Trichter erreichten wir nach 6-maliger Wiederholung dieser Operation das Ausbleiben der Krystall-Abscheidung bei neuem Abkühlen. Mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit der

<sup>2)</sup> A. 278, 92 [1894].

Methode des Ausfrierens unterwarfen wir das flüssige Bromid noch einer mehrmaligen Destillation im Vakuum. Die Fraktionen des umdestillierten Bromids wurden dann von neuem ausgefroren, wobei es sich herausstellte, daß das flüssige Bromid neben dem sich abscheidenden, krystallinischen *trans*-Bromid noch geringe Mengen eines zweiten, festen Bromids enthielt. Letzteres wurde ausgeschieden, durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt und so schließlich in Form von vortrefflich ausgebildeten Nadeln erhalten. Ihr Schmelzpunkt war  $48^{\circ}$  und blieb bei wiederholtem Umkrystallisieren konstant.

0.0793 g Sbst.: 0.1231 g AgBr. —  $C_6H_{10}Br_2$ . Ber. Br 66.07. Gef. Br 66.06.

Wir haben es somit mit einem zweiten krystallinischen Isomeren des Dibromids aus dem Chinit zu tun. Eine Sprengung des Ringes unter den Bedingungen der Reaktion läßt sich schwer annehmen, auch wäre der Bromgehalt für Dibromide mit offener Kette ein anderer (65.5). Mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer Isomerisierung, wie sie z. B. bei der Reaktion von Bromwasserstoff mit Hexahydro-resorcin stattfindet, wobei zugleich mit dem flüssigen 1.3-Dibrom-cyclohexan auch *trans*-1.4-Dibrom-cyclohexan gebildet wird, liegt die Annahme nahe, daß wir in dem Dibromid vom Schmp.  $48^{\circ}$  die feste Form des 1.2- oder 1.3-Dibrom-cyclohexans vor uns haben.

Da die Beimengung der festen Dibromide den Siedepunkt des flüssigen Dibromids erhöht, haben wir durch Fraktionieren und Ausfrieren schließlich 100 g des ganz reinen flüssigen *cis*-1.4-Dibromids vom Sdp.  $111^{\circ}$  (13 mm) erhalten.

#### Einwirkung von metallischem Natrium auf *cis*-1.4-Dibrom-cyclohexan.

Die Umwandlung des Dibromids in den zugehörigen Kohlenwasserstoff führten wir in absol. Isoamyläther aus, dem, um jegliche Reduktion zu vermeiden, zuvor der in ihm enthaltene Isoamylalkohol nebst Spuren von Feuchtigkeit sorgfältig entzogen wurde. Zu diesem Zwecke wurde der Isoamyläther (Kahlbaum) einen Monat lang über Natrium aufbewahrt, alsdann 7 Tage hindurch am Rückflußkühler mit Natrium gekocht und schließlich noch über Natrium umdestilliert. So wurde absolut wasserfreier Isoamyläther gewonnen. In 550 ccm dieses Äthers wurden dann 40 g (das Doppelte der theoretischen Menge) dünnen Natriumdrahts und hiernach 100 g flüssigen Dibrom-cyclohexans eingebracht. Der Kolben war mit einem langen Metallkühler verbunden (eine gute Kühlung ist wegen der außerordentlich großen Flüchtigkeit des entstehenden Kohlenwasserstoffs unerlässlich). Der Kühler war mit einem Chlorcalcium-Rohr versehen und mit einer alkalische Pyrogallol-Lösung enthaltenden Waschflasche verbunden, wodurch die Möglichkeit der Oxydation des sich im Kühler kondensierenden Kohlenwasserstoffs durch Luft-Sauerstoff ausgeschlossen war. Zu Beginn der Reaktion trat geringe Erwärmung ein, die jedoch bald aufhörte. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf dem Ölbad 8 Stdn. auf  $170-180^{\circ}$  erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde unter Verwendung eines 75 cm langen Dephlegmators von Vigreux auf dem Ölbad übergetrieben. Es ging bei  $58-80^{\circ}$  in einer Menge von 27 g über. Die Ausbeute erreichte mithin 80 % der Theorie. Der Kohlenwasserstoff wurde getrocknet und dann mit demselben Dephlegmator über Natrium fraktioniert:  $58-76.5^{\circ}$  3 g;  $76.5-78.5^{\circ}$  3 g;  $78.5-79.5^{\circ}$  19 g.

Das Hauptprodukt der Reaktion wies folgende Konstanten auf: Sdp. 78.5 bis 79.5° (732 mm);  $n_D^{19} = 1.4475$ ;  $d_4^{19} = 0.8245$ ;  $M_p = 26.61$ , ber. für  $C_6H_{10}$  25.51, das Inkrement der Molekularrefraktion ist mithin = 1.1.

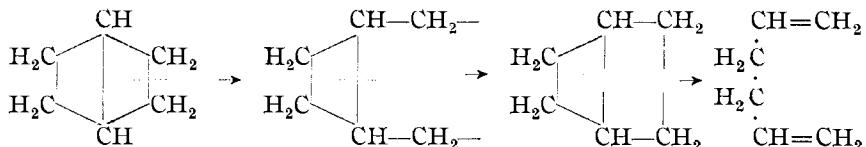
Analyse<sup>3)</sup>. 0.0817 g Sbst.: 0.2637 g  $CO_2$ , 0.0863 g  $H_2O$ .

$C_6H_{10}$ . Ber. C 87.72, H 12.28. Gef. C 88.02, H 11.81.

Wir haben es somit mit einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_6H_{10}$  und dem optischen Inkrement von 1.1 zu tun. Für eine Verbindung mit 2 viergliedrigen Ringen ist das Inkrement theoretisch:  $0.53 \times 2 = 1.06$ , steht also damit in Einklang, daß wir das gesuchte Bicyclohexan tatsächlich erhalten haben. Unser Kohlenwasserstoff wird von Permanganat-Lösung leicht oxydiert; er addiert Brom unter ausschließlicher Bildung von flüssigem Dibromid. Die alkoholische Lösung gibt mit konz. Schwefelsäure (empfindliche und charakteristische Reaktion auf Cyclohexadien<sup>4)</sup>) weder eine rot-violette, noch eine blaue Färbung. Es kann also auch von Spuren beige-mengten Cyclohexadiens keine Rede sein.

Die niedriger siedende Fraktion vom Sdp. 58–76.5° wurde über Natrium fraktioniert; hierbei ging der Hauptteil bei 57–58.5° (737 mm) über:  $d_4^{20} = 0.6940$ ;  $n_D^{20} = 1.4009$ . 1,5-Hexadien (Diallyl) siedet bei 57.8° (744 mm);  $n_D^{20} = 1.4010$  und  $d_4^{20} = 0.6880$ . Die vorliegende Fraktion besteht somit hauptsächlich aus diesem aliphatischen Kohlenwasserstoff; dementsprechend addiert sie vier Atome Brom und gibt hierbei ein Gemisch von durch Krystallisation aus Äther trennbaren Bromiden. Letztere schmelzen bei 53–54° bzw. 64–65°, was ebenfalls den Schmelzpunkten der beiden aus Diallyl gewinnbaren isoerinen Tetrabrom-hexane entspricht.

Somit hat das Bicyclohexan zu einem allerdings geringen Teil eine sukzessive Sprengung seiner viergliedrigen Ringe nach folgendem Schema erlitten:



#### Lösung von Natrium auf trans-1,4-Dibrom-cyclohexan.

Zu 500 ccm absol. Isoamyläther wurden 35 g dünnen Natriumdrahtes zugegeben (das  $1\frac{1}{2}$ -fache der theoret. Menge) und dann 115 g krystall. 1,4-Dibrom-cyclohexan (Schmp. 114°) eingetragen. Das Gemisch wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen 8 Stdn. auf dem Ölbad auf 170–180° erwärmt. Während der Reaktion war die Entwicklung von gasförmigen, mit russiger Flamme brennenden Kohlenwasserstoffen zu bemerken, was bei der Lösung von Natrium auf das cis-Dibromid nicht der Fall war. Nach beendeter Reaktion wurde der Kohlenwasserstoff auf dem Ölbad mit dem bereits erwähnten Dephlegmator abgetrieben. Er ging bei 58–80° über. Die Ausbeute war 25 g, entspr. 64% d. Th. Nach dem Trocknen wurde der Kohlenwasserstoff über Natrium fraktioniert:

Sdp. ....	58–75°	75–78°	78–79°	79–80°
g .....	6	4	4.5	8
$n_D^{18.5}$ .....	1.4171	1.4541	1.4603	1.4628.

<sup>3)</sup> vergl. hierzu S. 1107. <sup>4)</sup> B. 41, 2484 [1908].

Die tief siedende Fraktion wurde alsdann noch mehrmals fraktioniert. Die Fraktion 79–80°, die den kleineren Teil des Hauptreaktionsproduktes darstellt, wies folgende Konstanten auf: Sdp. 79–80° (736 mm);  $d_4^{18.5} = 0.8340$ ;  $n_D^{18.5} = 1.4628$ ;  $M_D = 27.06$ . Ber. für  $C_6H_8$ : 26.78.

0.0979 g Sbst.: 0.3214 g  $CO_2$ , 0.0930 g  $H_2O$ .

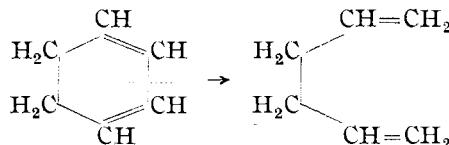
$C_6H_8$ . Ber. C 89.93, H 10.07. Gef. C 89.52, H 10.63.

Der geringe Wasserstoff-Überschuß lässt sich auf die Anwesenheit einer gewissen Menge von Reduktionsprodukten zurückführen. Ein Vergleich dieses Kohlenwasserstoffs mit 1,3-Cyclohexadien<sup>6)</sup> zeigt, wie nahe sich diese beiden Kohlenwasserstoffe in ihren Eigenschaften stehen: Cyclohexadien: Sdp. 80.5° (korrig.);  $d_4^{20} = 0.8376$ ;  $d_{15}^{15} = 0.8377$ );  $n_D^{20} = 1.4700$ ;  $M_D = 26.66$ .

Gegen Brom in Chloroform-Lösung verhält sich der Kohlenwasserstoff ebenso wie das 1,3-Cyclohexadien von Zelinsky und Gorsky<sup>5)</sup>, d. h. es wird nur 1 Mol. Brom addiert, und selbst der geringste Brom-Überschuß lässt den Kohlenwasserstoff dauernd gefärbt erscheinen. Beim Verdunsten des Chloroforms scheiden sich Krystalle aus, die nach dem Umlkristallisieren aus Benzin bei 99–100° schmelzen. Dasselbe wurde bei Einwirkung einer Bromlösung in Chloroform auf 1,3-Cyclohexadien beobachtet. Auch dort war das Reaktionsprodukt ein Dibromid vom Schmp. 99–100°. Ein Tropfen unseres Kohlenwasserstoffs gibt mit konz. Schwefelsäure und Alkohol eine dunkelblau-violette Färbung, die nur dem 1,3-Cyclohexadien zukommt. Übergießt man einige Tropfen dieses Kohlenwasserstoffs mit 0.5 ccm Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) und schüttelt, so tritt allmählich die Bildung eines blauen Farbstoffs ein, der im Überschuß des Kohlenwasserstoffs löslich ist und denselben schön tiefblau färbt. Diese Reaktion ist ebenfalls nur für 1,3-Cyclohexadien<sup>7)</sup> charakteristisch. Somit ergibt die Einwirkung von metallischem Natrium auf *trans*-1,4-Dibrom-cyclohexan hauptsächlich 1,3-Cyclohexadien.

Die Fraktion 58–74° (736 mm) entsteht in diesem Fall in größerer Menge als bei der Einwirkung von Natrium auf *cis*-1,4-Dibrom-cyclohexan. Nach der Fraktionierung ist der Sdp. 58–58.5° (739 mm);  $d_4^{19.5} = 0.6895$ ;  $n_D^{19.5} = 1.4007$ .

Die Addition von Brom ergibt ein Gemisch von Tetra bromiden mit den Schmelzpunkten 53–54° und 64–65°, d. h. der Kohlenwasserstoff ist 1,5-Hexadien (Diallyl). Seine Entstehung kann durch die Reduktion eines Teiles des 1,3-Cyclohexadiens unter Spaltung des Ringes nach dem Schema:



erklärt werden.

Die stereoisomeren 1,4-Dibrom-cyclohexane verhalten sich mithin ungleich gegenüber Natrium: die *cis*-Form gibt Bicyclo-[0.2.2]-hexan, wobei als Nebenprodukt in geringer Menge 1,5-Hexadien (Diallyl) auftritt, aber 1,3-Cyclohexadien überhaupt nicht gebildet wird. Die *trans*-Form gibt kein Bicyclohexan, wird aber unter Abspaltung von 2 Mol.  $BrH$  in

<sup>5)</sup> B. 41, 2482 [1908].

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London 85, 1417 [1904]; B. 42, 693 [1909].

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 85, 1470 [1904].

1,3-Cyclohexadien verwandelt; als Nebenprodukt tritt auch hier, und zwar in noch größerer Menge, Diallyl auf. Hierbei ist allerdings die Möglichkeit, daß auch die *cis*-Form neben dem Bicyclohexan Diallyl gegeben hat, deshalb nicht ausgeschlossen, weil wir nicht imstande waren, das *cis*-Dibromid völlig von beigemischtem *trans*-Bromid zu befreien.

Einen nicht uninteressanten Vergleich der Konstanten der drei isomeren Kohlenwasserstoffe Cyclohexen, Bicyclo-[0.1.3]-hexan und Bicyclo-[0.2.2]-hexan ermöglicht die folgende Zusammenstellung:

Cyclohexen <sup>8)</sup> , Sdp. 83.5° (korrig.) . . . . .	$d_4^{20} = 0.8098$ ; $n^{18.5} = 1.4465$
" . . . . .	$d_4^{20} = 0.8099$ ; $n^{20} = 1.4460$
Bicyclo-[0.1.3]-hexan <sup>9)</sup> , Sdp. 78.5—79.5° (740 mm) . . . . .	$d_4^{20} = 0.8178$ ; $n^{18} = 1.4326$
Bicyclo-[0.2.2]-hexan, Sdp. 78.5—79.5° (732 mm) . . . . .	$d_4^{19} = 0.8245$ ; $n^{19} = 1.4475$

### Anhang: N. D. Zelinsky: Über eine heftige Explosion bei der Verbrennung.

Es ist wohl bekannt, daß man leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe nicht im Sauerstoffstrom verbrennen darf, daß letzterer vielmehr, falls überhaupt nötig, erst am Ende der Verbrennung in das Rohr einzuleiten ist. Ich hatte nun bereits mehrfach Gelegenheit, Kohlenwasserstoffe zu verbrennen und dabei geringe Verpuffungen, mitunter auch schwache Explosionen, zu beobachten, falls der Sauerstoff zu früh in das Rohr eingeführt wurde. Das, was ich aber bei der Verbrennung des im Voranstehenden beschriebenen Bicyclo-[0.2.2]-hexans beobachtet habe, ist so außerordentlich auffallend, daß ich hierauf auch die Aufmerksamkeit der Fachgenossen lenken möchte. Das betr. Produkt besitzt Eigenschaften, die für einen bicyclischen Kohlenwasserstoff ohne doppelte Bindung allerdings ungewöhnlich erscheinen müssen: Es ist sehr reaktionsfähig und auch überaus flüchtig (seine Flüchtigkeit ist 5—6-mal so groß wie die des Cyclohexens).

0.6 g Bicyclo-[0.2.2]-hexan, in ein tariertes Schälchen eingegossen, verdampfen so rasch, daß selbst auf einer Wage (System P. Curie) mit rasch aufhörenden Schwingungen das einigermaßen genaue Abwägen des Kohlenwasserstoffes unmöglich erscheint. Trotz der raschen Verdampfung kann man aber bemerken, daß das Gewicht des Schälchens nach einiger Zeit wegen der Oxydation des Bicyclohexans zu steigen beginnt, wobei im Schälchen ein sehr dünnes Häutchen des harz-artigen Oxydationsproduktes entsteht. Die Menge des Häutchens betrug 1.7 % von dem für den Versuch benutzten Kohlenwasserstoff.

Zur Analyse des Bicyclo-[0.2.2]-hexans wurden 0.1025 g in einem im Platinschiffchen befindlichen Glaskügelchen mit Capillare verwendet. Als die Analyse, wie ich vermutete, zu Ende ging, leitete ich Sauerstoff ein, aber nach einigen Sekunden trat eine überaus heftige, von lautem Getöse begleitete Explosion ein; der mittlere Teil des Jenaer schwerschmelzbaren Rohres wurde in Trümmer verwandelt und das ganz zusammengedrückte Platinschiffchen weit vom Verbrennungsfeuer (Heraeuscher elektrischer Ofen) wiedergefunden. Glücklicherweise war ich in diesem Moment beim Sauerstoff-Gasometer beschäftigt; ich hatte aber bis zur Explosion

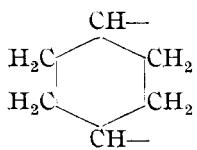
<sup>8)</sup> Diese beiden Präparate wurden bei der Einwirkung von alkohol. Kali auf Jod-cyclohexan bzw. von Zinkstaub auf eine wäßrig-alkohol. Lösung von 1,2-Dibrom-cyclohexan erhalten.

<sup>9)</sup> Zelinsky und Uschakoff, Bull. Soc. chim. France [4] 35, 484 [1924].

sorgfältig den Gang der Verbrennung verfolgt, indem ich beobachtete, wie der Kohlenwasserstoff durch die Capillare des Kugelchens verdampfte. Der Kaliapparat blieb unversehrt; er hatte 0.1585 g CO<sub>2</sub> aufgenommen, d. h. gegen 50% der Einwage an Kohlenwasserstoff waren bis zur Explosion ruhig verbrannt. Letztere war somit durch die im Verbrennungs-Rohr noch vorhandenen 0.05 g des Kohlenwasserstoffs verursacht worden, und zwar bei Berührung der Dämpfe dieser noch unverbrannten Substanzmenge mit dem Sauerstoff.

Es wäre von höchstem Interesse, die Verbrennungswärme des Bicyclo-[0.2.2]-hexans unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln zu bestimmen.

Die außergewöhnlichen Eigenschaften des von Kozeschkow und mir synthetisierten Kohlenwasserstoffs lassen es als nicht unwahrscheinlich erscheinen, daß das „Bicyclo-[0.2.2]-hexan“ in Wirklichkeit gar kein bicyclisches System darstellt, sondern einen Kohlenwasserstoff mit freien Valenzen, d. h. ein zweiwertiges Radikal von nebenstehender Konstitution.



## 200. Georg Koller: Über eine Synthese des 2.4-Dioxy-chinolin-3-carbonsäure-methylesters.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 16. März 1927.)

Da die Kondensation des  $\alpha$ -Amino-nicotinsäure-methylesters mit Malonsäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat glatt zu einem 2.4-Dioxy-1.8-naphthyridin-3-carbonsäure-methylester<sup>1)</sup> führte, war es naheliegend, diesen Ringschluß beim Anthranilsäure-methylester zu versuchen. Die Bildung eines Chinolin-Derivates in diesem Falle war auch eine weitere Bekräftigung für die Konstitution der aus  $\alpha$ -Amino-nicotinsäure-methylester und Malonsäure-diäthylester erhaltenen Verbindung. Anthranilsäure-methylester gibt auch tatsächlich mit Malonsäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in guter Ausbeute einen sauer reagierenden Körper, dem nach der Bruttoformel C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N und nach der Bildungsweise die Konstitution eines 2.4-Dioxy-chinolin-3-carbonsäure-methylesters, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> $\begin{array}{c} \text{C(OH)} : \text{C.CO.OCH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{C} \quad \text{OH} \end{array}$ , zukommen

konnte. Derivate der 2.4-Dioxy-chinolin-3-carbonsäure wurden bereits von Bischoff<sup>2)</sup> durch Eintragen von Zinkblech in eine alkohol. Lösung von o-Nitrobenzoyl-malonsäure in Gegenwart von Salzsäure erhalten. Jedoch dürfte sich diese Reaktion nicht zur Darstellung größerer Mengen dieser Stoffe eignen.

Bemerkenswert ist die Erscheinung, daß bei der Kondensation des Anthranilsäure-methylesters mit Malonsäure-diäthylester ähnlich wie bei der Bildung des 2.4-Dioxy-1.8-naphthyridin-3-carbonsäure-methylesters aus  $\alpha$ -Amino-nicotinsäure-methylester und Malonsäure-diäthylester nicht dem Reaktionsschema entsprechend ein Äthylester, sondern ein Methylester gebildet wird. Der Konstitutionsbeweis für den Körper C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N wurde

<sup>1)</sup> Koller, B. 60, 407 [1927].

<sup>2)</sup> B. 22, 386 [1889].