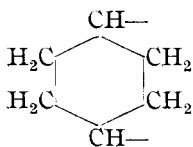


sorgfältig den Gang der Verbrennung verfolgt, indem ich beobachtete, wie der Kohlenwasserstoff durch die Capillare des Kugelchens verdampfte. Der Kaliapparat blieb unversehrt; er hatte 0.1585 g  $\text{CO}_2$  aufgenommen, d. h. gegen 50% der Einwage an Kohlenwasserstoff waren bis zur Explosion ruhig 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  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$  und nach der Bildungsweise die Konstitution eines 2.4-Dioxy-chinolin-

3-carbonsäure-methylesters,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C(OH):C.CO.OCH}_3 \\ \text{N} \text{---} \text{C.OH} \end{array}$ , 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  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$  wurde

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

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

auf folgende Weise erbracht: Beim Erhitzen mit wäßriger Lauge wurde unter Abspaltung von Methylalkohol und Kohlendioxyd ein in Alkalicarbonaten löslicher Körper erhalten, der nach Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem bereits auf verschiedenen Wegen<sup>3)</sup> gewonnenen 2.4-Dioxy-chinolin identisch sein mußte. Die so durch Verseifung des Esters erhaltene Verbindung ging beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in einen chlorhaltigen Stoff über, der die Bruttoformel  $C_9H_5NCl_2$  zeigte. Dieses chlorhaltige Produkt war identisch mit 2.4-Dichlor-chinolin. Während 2-Chlorpyridin und 2.4-Dichlor-6-methyl-pyridin beim Kochen mit Zinkstaub in alkohol. Lösung entchlort werden und in guter Ausbeute Pyridin bzw. Picolin geben, versagte dieses Reduktionsverfahren beim 2.4-Dichlor-chinolin vollständig. Sowohl das 2.4-Dioxy-chinolin, wie auch mit besseren Ausbeuten das 2.4-Dichlor-chinolin gaben jedoch bei der Destillation über Zinkstaub eine Base, deren Pikrat sich mit Chinolin-Pikrat identisch erwies.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2.4-Dioxy-chinolin-3-carbonsäure-methylester.

Die Kondensation des Anthranilsäure-methylesters mit Malonsäure-diäthylester geht am besten bei 140–150° im Rohr vor sich: 2 g Anthranilsäure-methylester (1 Mol) werden mit 212 g Malonsäure-diäthylester (1 Mol) in eine Auflösung von 0.304 g Natrium in 8 ccm absol. Äthylalkohol eingetragen und im Rohr 13 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Der teilweise feste Rohrinhalt wurde mit 50 ccm trockenem Äther versetzt, um das gebildete Natriumsalz des 2.4-Dioxy-chinolin-3-carbonsäure-methylesters vollständig abzuscheiden. Hierauf wurde die Masse auf eine Nutsche gebracht und wiederholt mit Äther gewaschen. Das im Vakuum getrocknete Natriumsalz lag in einer Menge von 25 g vor. Der Körper wird in möglichst wenig Wasser gelöst und der Ester mit verd. Salzsäure ausgefällt. Es schieden sich weiße Massen ab, die abgesaugt und aus Alkohol in Gegenwart von Tierkohle umgelöst wurden. Der so gewonnene Ester stellt glänzende, farblose Nadeln vor, die sowohl in Alkalien, als auch in nicht zu schwachen Säuren löslich sind. Der Körper schmilzt im evakuierten Röhrchen bei 203–204° ohne Gasentwicklung. Beim Versetzen der alkoholisch-wäßrigen Lösung mit einer Spur Ferrichlorid stellt sich sofort eine gelbbraune Färbung ein.

0.08955 g Sbst.: 0.1973 g  $CO_2$ , 0.0309 g  $H_2O$ . — 0.1034 g Sbst. (nach Dumas): 5.4 ccm N (14.5°, 754 mm). — 0.0511 g Sbst. (nach Zeisel): 0.0540 g AgJ.

$C_{11}H_9O_4N$ . Ber. C 60.22, H 4.14, N 6.39,  $OCH_3$  14.16.  
Gef. „ 60.11, „ 3.45, „ 6.08, „ 13.96.

#### 2.4-Dioxy-chinolin.

1 g des 2.4-Dioxy-chinolin-3-carbonsäure-methylesters wurde in 15 g Kalilauge in 10 ccm Wasser in Lösung gebracht und 2 Stdn. im kochenden Wasserbade erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde mit verd. Salzsäure gefällt und die anfangs amorph scheinenden Massen nach längerem

<sup>3)</sup> Friedländer und Weinberg, B. **15**, 2683 [1882]; Baeyer und Bloem, B. **15**, 2151 [1882]; Bischoff, B. **22**, 387 [1889]; Camps, B. **32**, 3228 [1899]; Erdmann, B. **32**, 3570 [1899]; Gabriel, B. **54**, 1067 [1921], **51**, 1500 [1918]; Tschitschibabin, B. **56**, 1879 [1923].

Stehen abgesaugt. Der über Schwefelsäure getrocknete Körper lag in einer Menge von 0.8 g vor.

Die Löslichkeit in Alkohol ist gering; jedoch gelingt es, durch längeres Kochen unter Rückfluß den Körper in Form von weißen, zarten Nadeln zu erhalten (1 g Subst. benötigt ungefähr 250 ccm Alkohol). Die Substanz ist im evakuierten Röhrchen bei 330° noch nicht geschmolzen. Bei 10 mm Druck über freier Flamme erhitzt, sublimiert sie fast unzersetzt. Die Verbindung löst sich in Alkalien leicht auf, die ammoniakalische Lösung zeigt die bereits bekannte Erscheinung, bei längerem Stehen an der Luft eine indigblau-ähnliche Färbung anzunehmen.

0.1540 g Subst.: 0.3764 g CO<sub>2</sub>, 0.0635 g H<sub>2</sub>O. — 0.0881 g Subst. (nach Dumas): 6.8 ccm N (15°, 742 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 67.05, H 4.38, N 8.69. Gef. C 66.63, H 4.61, N 8.77.

#### 2.4-Dichlor-chinolin.

Der Ersatz der beiden Hydroxylgruppen im 2.4-Dioxy-chinolin durch Chlor-Atome bereitete einige Schwierigkeiten. Bei Anwendung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid erfolgte bereits eine höhere Chlorierung. Es gelang neben unreinem 2.4-Dichlor-chinolin eine bedeutend höher schmelzende Substanz zu isolieren, die ihrer Zusammensetzung nach ein Trichlor-chinolin vorstellte.

Reines 2.4-Dichlor-chinolin erhält man jedoch bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid: 0.6 g des aus Alkohol umgelösten und sublimierten 2.4-Dioxy-chinolins wurden mit 30 ccm Phosphoroxychlorid 4 Stdn. am kochenden Wasserbade erhitzt. Der Körper geht unter Salzsäure-Entwicklung in Lösung. Der leicht gelb gefärbte Kolbeninhalt wurde unter Eiskühlung in 500 ccm Wasser ausgegossen. Das Chlorierungsprodukt schied sich bereits aus saurer Lösung in Form von Nadeln aus. Es wird mit Soda abgestumpft und wiederholt ausgeäthert. Der mit Pottasche getrocknete Äther hinterließ beim Abdestillieren ein Öl, welches beim Erkalten eisblumenartig erstarrte. Der Körper schmilzt nach dem Destillieren im Vakuum bei 67—68°, während A. Baeyer und F. Bloem<sup>4)</sup> für das 2.4-Dichlor-chinolin den Schmp. 68° angeben.

0.0860 g Subst.: 0.1723 g CO<sub>2</sub>, 0.0217 g H<sub>2</sub>O. — 0.0735 g Subst. (nach Dumas): 4.6 ccm N (16°, 736 mm). — 0.0769 g Subst. (nach Carius): 0.01120 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 54.55, H 2.54, N 7.07, Cl 35.82. Gef. C 54.62, H 2.82, N 7.02, Cl 36.15.

#### Trichlor-chinolin.

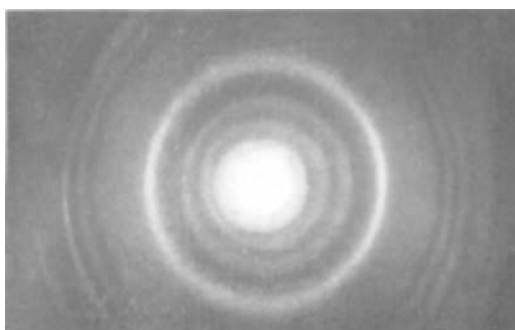
Wurde die Chlorierung unter ähnlichen Verhältnissen durchgeführt, jedoch 2 Mol. Phosphorpentachlorid in Reaktion gesetzt, so ergab sich als Chlorierungsprodukt ein Öl, welches in der Kälte erstarrte. Das so gewonnene Produkt schmolz unscharf bei 40—50°. Durch Umlösen aus verd. Alkohol ließ sich ein in langen Nadeln krystallisierender Körper gewinnen, der nach mehrmaligem Umlösen bei 104—105° schmolz.

0.09477 g Subst.: 0.1602 g CO<sub>2</sub>, 0.0174 g H<sub>2</sub>O. — 0.0743 g Subst. (nach Carius): 0.1373 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 46.46, H 1.73, Cl 45.77. Gef. C 46.09, H 2.05, Cl 45.62.

Die Stellung der Chlor-Atome wurde nicht näher untersucht.

<sup>4)</sup> B. 15, 2151 [1882].



Debye-Scherrer-Diagramm der durch Zersetzung  
von Natriumdisilicat,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , entstandenen krystallinen Kieselsäure,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

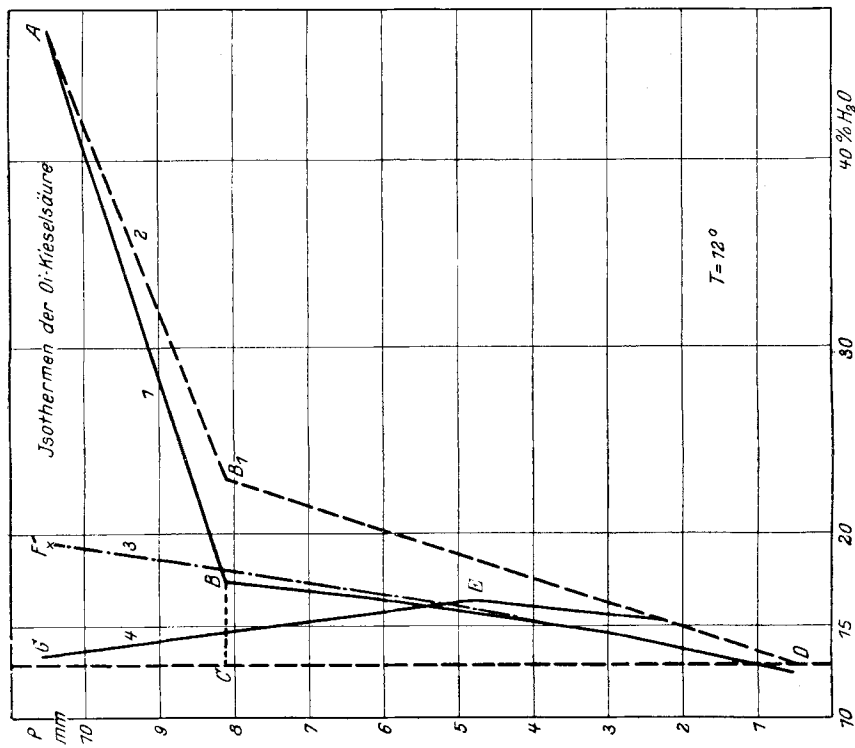


Fig. 1.

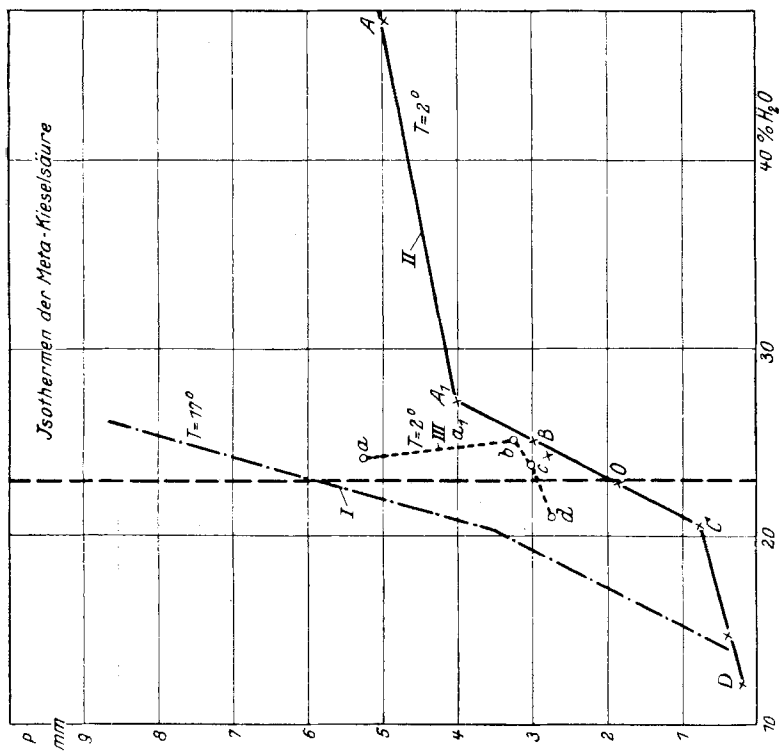


Fig. 2.

## Zinkstaub-Destillation.

Etliche Zentigramme des Chlorierungsproduktes wurden mit Zinkstaub verrieben, in ein Röhrchen gebracht und, ohne zu glühen, über leuchtender Flamme erhitzt. Es destilliert ein gelbliches Öl von chinolin-artigem Geruch. Es wird mit wenig Äther herausgespült und eine Lösung von Pikrinsäure in Äther hinzugefügt. Es scheidet sich sofort ein in Nadeln krystallisierendes Pikrat ab, welches nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bei  $202-203^{\circ}$  schmolz. Der Misch-Schmelzpunkt mit Chinolin-Pikrat vom Schmp.  $202-203^{\circ}$  lag bei derselben Temperatur.

**201. Robert Schwarz und Hartmut Richter:  
Zur Kenntnis der Kieselsäuren (III.).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 14. Februar 1927.)

Als die klassische Methode für den exakten Nachweis chemisch gebundenen Wassers ist die isothermale Entwässerungs-Methode anzusehen. Die an Kieselsäure-Gelen von van Bemmelen und Zsigmondy mit diesem Verfahren erzielten Resultate sind bekanntlich die Ursache gewesen, warum bisher die Existenz von Hydraten des Siliciumdioxys verneint wurde. Wenn auch unseres Erachtens auf Grund der Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen<sup>1)</sup> nicht mehr an dem Bestehen definierter Kieselsäuren gezweifelt werden kann, erscheint es doch angebracht, die Richtigkeit unserer Folgerungen mit weiterem experimentellen Material zu beweisen, und zwar am überzeugendsten durch Anwendung der anerkannten Methode der isothermalen Entwässerung auf diejenigen Präparate, die auch unseren bisherigen Versuchen zugrunde lagen, und von denen wir behaupten, sie seien definierte Kieselsäuren.

Zur näheren Kennzeichnung dieser durch unmittelbare Zersetzung krystallisierter Alkalisilicate entstehenden Kieselsäuren wurde zunächst eine Untersuchung über ihre Feinstruktur vorgenommen. Hr. J. Hengstenberg hatte die Freundlichkeit, im hiesigen physikalischen Institut Debye-Scherrer-Diagramme an aus  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  erhaltenen Präparaten aufzunehmen. Es ergab sich, daß die Metasäure amorph ist, die Disäure dagegen krystalline Struktur besitzt (s. Tafel). Hiermit ist ein weiterer eindeutiger Beweis für die Existenz definierter Kieselsäuren erbracht. Für das Verständnis ihres Wesens scheint uns die Tatsache von besonderer Bedeutung, daß die auf  $150^{\circ}$  erwärmte Dikieselsäure amorph wird. Der Gitter-Aufbau einer solchen krystallinen Kieselsäure ist also recht labil. Stürzt er beim Wasser-Verlust durch Erwärmen zusammen, so entsteht keine krystalline niedrigere Stufe, sondern ein amorphes System, das dann in langen Zeiträumen in das wasser-freie, stabile und krystalline Siliciumdioxid in Form des Quarzes übergeht.

Das thermische Verhalten der Disäure macht es wahrscheinlich, daß auch die Metakieselsäure, welche bei Raum-Temperatur schon nicht mehr beständig ist (siehe unten) unmittelbar nach ihrer, der Disäure ja ganz

<sup>1)</sup> B. 57, 1477 [1924], 58, 73 [1925]; Ztschr. Elektrochem. 32, 415 [1926].