

3. Hydroxychromat $I\beta$ lässt sich auf den C19-Typ zurückführen, in der Weise, dass jedes 3. OH-Ion durch ein Chromation ersetzt ist und zwar innerhalb der durch die Konfiguration des CrO_4 -Ions gegebenen Möglichkeiten statistisch. $\frac{1}{4}$ der Zinkionen ist zwischen die Schichten eingelagert.

4. Hydroxychromat $II\beta$ lässt sich auf den C6-Typ zurückführen, wobei jedes 6. OH-Ion, wiederum statistisch verteilt, durch ein CrO_4 -Ion ersetzt ist; $\frac{1}{7}$ der Zinkionen ist zwischen die Schichten eingelagert. Bei dem hydratisierten $II\alpha$ ist zwischen jede zweite Schicht Wasser eingelagert.

5. Trihydroxychromat und Tetrahydroxychromat sind die Endglieder einer einzigen Kristallart ($III\beta$). Sie sind ähnlich gebaut wie $II\beta$, nur sind die Chromationen regelmässig angeordnet. Der Übergang von Trihydroxy- zum Tetrahydroxychromat erfolgt durch teilweisen Ersatz von Chromat- durch Hydroxylionen; die dabei entstehenden Gitterlücken werden durch gleichzeitigen Einbau von weiteren OH- und Zn-Ionen ausgefüllt.

6. In den hydratisierten Hydroxychromaten $III\alpha$ sind bei jeder zweiten Schicht Wassermolekeln eingebaut. Aus den Veränderungen der Röntgendiagramme bei der Entwässerung ergeben sich Anhaltspunkte über die Art des Einbaus der Wassermolekeln.

Universität Bern,
Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie.

246. Untersuchungen in der Chinuclidin-Reihe.

4. Mitteilung.

2-Chinuclidin-carbonsäure

von E. Renk¹⁾ und C. A. Grob.

(11. X. 54.)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die isomeren Chinuclidin-carbonsäuren²⁾ haben wir eine neue Synthese der erstmals von V. Prelog & E. Cerkovnikov³⁾ beschriebenen 2-Chinuclidin-carbonsäure (VI) ausgearbeitet. Auf Grund dieser von γ -Picolin (I) ausgehenden Synthese ist die obige Säure wesentlich leichter zugänglich geworden. Kurz vor Abschluss dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis

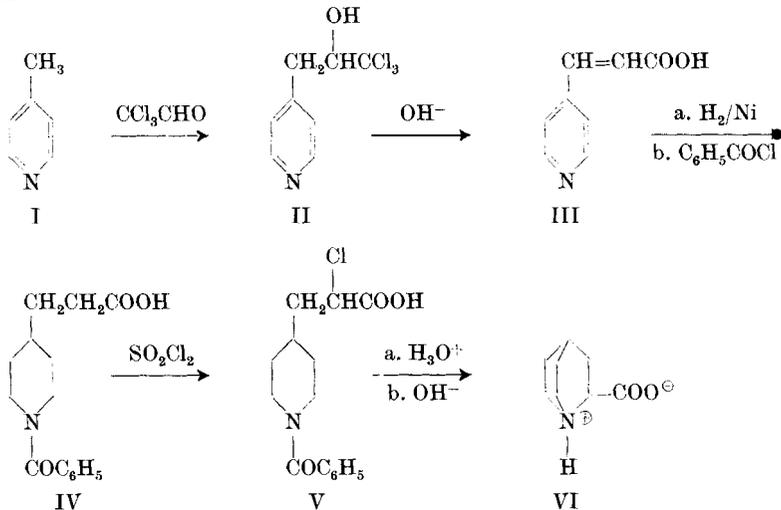
¹⁾ Auszug aus der Dissertation E. Renk. Erscheint demnächst.

²⁾ C. A. Grob & E. Renk, Helv. **37**, 1672, 1681, 1689 (1954).

³⁾ A. **532**, 83 (1937); A. **545**, 259 (1940).

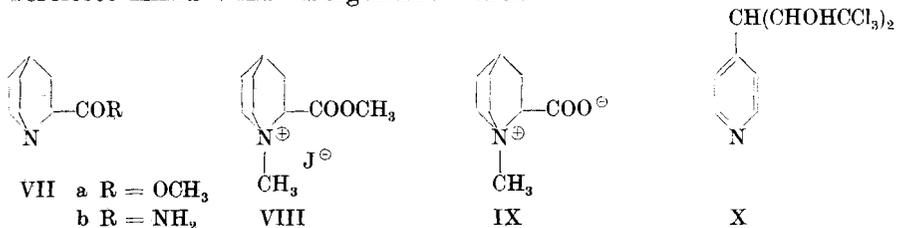
einer Veröffentlichung von *M. V. Rubtsov & M. J. Dorokhova*¹⁾, welche, ebenfalls von γ -Picolin ausgehend, die 2-Chinuclidin-carbonsäure (VI) auf neuem, von dem unsrigen jedoch abweichenden Wege hergestellt haben.

Wir erhielten die Säure VI durch Cyclisierung von 2-Chlor-3-(4'-piperidyl)-propionsäure, deren N-Benzoylderivat V kürzlich von *J. I. Harris & T. S. Work*²⁾ über die Stufen II bis IV hergestellt worden ist.



Wir hielten uns im wesentlichen an die Literaturangaben, benutzten jedoch bei der Hydrierung der 4-Pyridyl-acrylsäure III zu IV *Raney*-Nickel statt Platin.

Die 2-Chlor-3-(4'-piperidyl)-propionsäure, welche durch Abspaltung der Benzoylgruppe in V entsteht, cyclisiert in alkalischer Lösung glatt zur 2-Chinuclidin-carbonsäure (VI), welche in Einklang mit den Angaben der anderen Bearbeiter bei ca. 280° unter Zersetzung schmilzt. Die Säure VI liefert den öligen Methylester VIIa, welcher mit Ammoniak in das von *Rubtsov* et al. auf anderem Wege bereitete Amid VIIb übergeführt wurde.



¹⁾ Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **88**, 843 (1953), zitiert nach Chem. Abstr. **48**, 3975 (1954).

²⁾ Biochem. J. **46**, 190 (1950).

Der Methylester VIIa der 2-Chinuclidin-carbonsäure bildet mit Methyljodid leicht das kristallisierbare Methojodid VIII, aus welchem durch Hydrolyse das äusserst hygroskopische, aber als Pikrat charakterisierbare 1-Methyl-2-chinuclidinium-carbonsäure-betain (IX) entsteht.

Schliesslich sei bemerkt, dass es uns gelang, aus der Mutterlauge des γ -Picolin-Chloral-Additionsproduktes II das Anlagerungsprodukt X einer zweiten Molekel Chloral in kleiner Menge zu fassen.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Die Smp. wurden auf einem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze bis $200^{\circ} \pm 2^{\circ}$, darüber $\pm 3^{\circ}$.

1-(4'-Pyridyl)-2-oxy-3,3,3-trichlorpropan (II) wurde in bekannter Weise hergestellt¹⁾. Aus Isopropanol farblose Blättchen, Smp. 165–166°. Kristallisation der in der Mutterlauge verbliebenen Substanz aus Methanol-Wasser lieferte ein Gemisch nadel- und blättchenförmiger Kristalle, aus welchem durch wiederholtes Umlösen aus Äthylacetat reines 1,1,1-5,5,5-Hexachlor-2,4-dioxy-3-(4'-pyridyl)-pentan (X) in langen, farblosen Nadeln, Smp. 197–198°, Zers., erhalten wurde.

$C_{10}H_9O_2NCl_6$	Ber. C 30,96	H 2,34	N 3,61%
(387,90)	Gef. „ 31,03	„ 2,30	„ 3,86%

Die Anwesenheit geringer Mengen dieser Verbindung stört bei der Verarbeitung von II zur β -(4'-Pyridyl)-acrylsäure (III)¹⁾ nicht.

3-(1'-Benzoyl-4'-piperidyl)-propionsäure (IV). 25,0 g (0,168 Mol) β -(4'-Pyridyl)-acrylsäure (III) und 12,0 g (0,087 Mol) Kaliumcarbonat wurden in 250 ml Wasser gelöst und über frisch aus 25 g Ni-Al-Legierung bereitetem *Raney*-Nickel unter einem Fülldruck von 130 atm ca. 4 Std. bei 180–185° hydriert. Vom Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat im Vakuum auf 200 ml eingengt und nach Zusatz von 15,0 g KOH 26,0 g (0,185 Mol) Benzoylchlorid unter Rühren zwischen 40 und 45° zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 30 Min. auf 40° gehalten, dann filtriert und mit konz. HCl auf Kongo angesäuert. Das ausfallende Öl kristallisierte nach kurzem Stehen. Die Kristalle wurden abfiltriert, gut zerkleinert und durch zweimaliges Digerieren mit heissem Wasser von anhaftender Benzoesäure befreit. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden 41,2 g (94%) der Säure IV, Smp. 147–149°, erhalten. Aus Äthanol farblose, kurze Stäbchen, Smp. 148–150°. Lit. Smp. 148²⁾ bzw. 148–150³⁾.

2-Chlor-3-(1'-Benzoyl-4'-piperidyl)-propionsäure (V) wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Harris & Work*²⁾ hergestellt. 38,5 g 3-(1'-Benzoyl-4'-piperidyl)-propionsäure (IV) und 100 ml frisch destilliertes Sulfurylchlorid wurden unter Zusatz von 0,60 g Jod 2 Std. auf 60–65° und 2½ Std. auf 90° erwärmt. Der nach Eindampfen im Vakuum verbliebene Rückstand wurde unter Rühren mit 150 ml Wasser versetzt und hydrolysiert. Nach dem Abklingen der Reaktion kristallisierte die Säure V aus und wurde abfiltriert. Sie wurde in einer Reibschale unter Zusatz von Wasser verrieben, mit wenig NaHSO₃ entfärbt und erneut filtriert. Dann wurde nochmals in 150 ml Wasser suspendiert, auf dem Dampfbad erhitzt und heiss filtriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden 40,0 g (90%) rohe Säure V, Smp. 165–172°, erhalten. Aus Äthanol farblose Kristalle, Smp. 174–175°, Lit. Smp. 174³⁾.

¹⁾ *M. Kleinman & S. Weinhouse*, *J. Org. Chem.* **10**, 562 (1945); *J. I. Harris & T. S. Work*, *Biochem. J.* **46**, 190 (1950).

²⁾ *J. I. Harris & T. S. Work*, l. c.

³⁾ *M. V. Rubtsov & V. A. Volskova*, *Ž. obšč. Chim.* **19**, 1378 (1949), zitiert nach *Chem. Abstr.* **44**, 1981 (1950).

2-Chlor-3-(4'-piperidyl)-propionsäure-hydrochlorid. 40,0 g des obigen rohen Benzoylderivates V wurden mit 250 ml konz. HCl und 200 ml Wasser 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit Chloroform extrahiert und die wässrige Lösung im Vakuum eingedampft. Die durch Digerieren des sirupösen Rückstandes mit Aceton gebildeten Kristalle des Aminosäure-hydrochlorides wurden abgenutscht und getrocknet; 19,3 g (62,5%), Smp. 162–180°. Wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol-Aceton lieferte farblose Nadeln, Smp. 177–183°.

$C_8H_{15}O_2NCl_2$	Ber. C 42,12	H 6,63	N 6,14%
(228,11)	Gef. „ 42,17	„ 6,49	„ 6,26%

Das durch Eindampfen der obigen acetonischen Mutterlauge erhaltene Öl (6,0 g) kristallisierte nicht.

2-Chinuclidin-carbonsäure (VI) und ihr Hydrochlorid. 0,9 g Hydrochlorid der 2-Chlor-3-(4'-piperidyl)-propionsäure wurden mit 8 ml 1,00-n. wässriger NaOH versetzt und 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Bereits nach 30 Min. reagierte die Lösung nicht mehr phenolphthalein-alkalisch. Die abgekühlte Lösung wurde mit konz. HCl auf Kongo angesäuert und im Vakuum eingedampft. Der trockene Rückstand wurde 4mal mit je 10 ml abs. Äthanol heiss extrahiert, und die vereinigten Extrakte wurden eingengt, wobei sich allmählich 0,63 g (83%) farblose Kristalle des Hydrochlorides von VI ausschieden. Aus Äthanol quadratische Blättchen, Smp. 290–291°, Zers. (im Kapillarrohr bestimmt, unkorrigiert).

$C_8H_{14}O_2NCl$	Ber. C 50,13	H 7,45	N 7,32%
(191,64)	Gef. „ 50,18	„ 7,36	„ 7,40%

Der Smp. dieses Hydrochlorides beträgt nach *Rubtsov & Dorokhova*¹⁾ 292–294°; nach *Prelog & Cerkovnikov* soll die Substanz nicht unterhalb 335° schmelzen²⁾.

Zur Herstellung der freien 2-Chinuclidin-carbonsäure (VI) wurde eine Lösung von 0,20 g Hydrochlorid in 10 ml Wasser mit 0,4 g Silberoxyd geschüttelt, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Äthanol-Aceton umkristallisiert: farblose, hygroskopische Kristalle, Smp. 275–278°, Zers. (im Kapillarrohr bestimmt, unkorrr.). Smp. nach *Prelog & Cerkovnikov*³⁾ ca. 280°; nach *Rubtsov & Dorokhova*¹⁾ 276–278°.

Die Säure VI wurde mit wässrigem HBr in das Hydrobromid übergeführt, welches aus Äthanol kristallisiert wurde; Smp. 277–278°, Zers. (im Kapillarrohr bestimmt, unkorrr.). *Prelog & Cerkovnikov*³⁾ erwähnen diese Verbindung, ohne den Smp. anzugeben.

2-Carbomethoxy-chinuclidin (VIIa). 19,2 g (0,084 Mol) 2-Chlor-3-(4'-piperidyl)-propionsäure-hydrochlorid wurden mit 170 ml 1-n. NaOH wie oben beschrieben zur 2-Chinuclidin-carbonsäure cyclisiert. Dann wurde die Reaktionslösung mit konz. HCl angesäuert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit 160 ml abs. Methanol versetzt und mit HCl-Gas bis zur Sättigung behandelt.

Nach 48stündigem Stehen bei ca. 20° wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit konz. K_2CO_3 -Lösung alkalisch gemacht. Das ausgeschiedene Öl wurde ausgeäthert, mit K_2CO_3 getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl destillierte ohne Vorlauf und ergab 9,3 g (65,5%) des Esters VIIa, Sdp. 115°/12 mm, als farbloses Öl.

$C_9H_{15}O_2N$	Ber. C 63,88	H 8,94	N 8,28%
(169,22)	Gef. „ 63,80	„ 9,09	„ 8,29%

Das in Äthanol hergestellte und daraus umkristallisierte Pikrat bildet flache, gelbe Nadeln, Smp. 174°.

$C_{16}H_{18}O_9N_4$	Ber. C 45,23	H 4,55	N 14,07%
(398,30)	Gef. „ 45,40	„ 4,62	„ 14,06%

Der Ester VIIa liefert mit einer ätherischen HCl-Lösung ein in farblosen Nadeln kristallisierendes, äusserst hygroskopisches Hydrochlorid.

¹⁾ L. c.

²⁾ A. 545, 259 (1940).

³⁾ A. 532, 83 (1937).

Wurde der Methyl ester VIIa 6 Std. mit 20-proz. Salzsäure unter Rückfluss gekocht, so entstand wieder das oben beschriebene Hydrochlorid von VI, Smp. 290–291°, Zers. (im Kapillarrohr bestimmt, unkorrt.).

2-Chinuclidin-carbonamid (VIIb). 1,0 g 2-Carbomethoxy-chinuclidin (VIIa) und 10 ml bei ca. 20° mit trockenem Ammoniak gesättigtes abs. Methanol wurden 25 Std. im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Eindampfen der Lösung lieferte 0,87 g (96%) farbloses Amid, Smp. 140–144°. Aus Leichtbenzin kristallisierte VIIb in glänzenden Blättchen, Smp. 143–145°. Smp. nach *Rubtsov & Dorokhova* 142–143°¹⁾.

1-Methyl-2-chinuclidinium-carbonsäure-methylester-jodid (VIII). 0,50 g 2-Carbomethoxy-chinuclidin (VIIa) wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 1 g Methyljodid versetzt. Unter Selbsterwärmung schied sich nach kurzem Stehen das Methojodid VIII aus (0,92 g). Es kristallisiert aus Methanol-abs. Äther in farblosen Prismen. Smp. 176–178°.

$C_{10}H_{18}O_2NJ$	Ber. C 38,60	H 5,83	N 4,50%
(311,15)	Gef. „ 38,47	„ 5,82	„ 4,25%

1-Methyl-2-chinuclidinium-carbonsäure-betain (IX). 0,92 g des obigen Methojodides VIII wurden mit 10 ml 20-proz. Salzsäure 4 Std. unter Rückfluss gekocht und die Lösung anschliessend im Vakuum eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde in 10 ml Wasser aufgenommen, mit 1,4 g Silberoxyd 45 Min. geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wurde mit H_2S gesättigt, mit Tierkohle behandelt, filtriert und im Vakuum eingedampft. Beim Anreiben mit Aceton kristallisierte das farblose Betain IX aus. Die extrem hygroskopischen Kristalle zerflossen an der Luft und wurden deshalb mit methanolischer Pikrinsäurelösung in das Pikrat übergeführt. Aus Äthanol hellgelbe Blättchen. Smp. 215–220°.

$C_{15}H_{18}O_9N_4$	Ber. C 45,23	H 4,55	N 14,07%
(398,33)	Gef. „ 45,44	„ 4,64	„ 14,31%

Die Mikroanalysen wurden von Herrn und Frau *E. Thommen* ausgeführt.

SUMMARY.

An improved synthesis of 2-quinuclidine carboxylic acid is described.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

247. Katalytische Dehydrierungen mit Schwefelkohlenstoff.

I. Dehydrierung von Oktahydro-azulen

von *E. Kováts*, *Hs. H. Günthard* und *Pl. A. Plattner*.

(II. X. 54.)

1. Einleitung.

Die heute in der organischen Chemie angewendeten Methoden der katalytischen Dehydrierung an Platinmetallen werden in ihrer Anwendbarkeit oft eingeschränkt durch die Empfindlichkeit derartiger Katalysatoren gegenüber Kontaktgiften²⁾. Ferner liegen in

¹⁾ L. c.

²⁾ Siehe z. B. *C. Hansch*, *Chem. Reviews* **53**, 353 (1953).