

535. Wilhelm Koenigs und Karl Bernhart: Ueber die
Reduction des β -Aethyl- γ -methyl-pyridins (oder β -Collidins)
durch Natrium und Alkohol.

(Eingegangen am 12. August 1905.)

Oechsner de Coninck¹⁾ hat das sogen. β -Collidin in den Gemischen von Pyridin- und Chinolin-Basen aufgefunden, welche bei der Destillation von Cinchonin, sowie von Brucin mit Alkali entstehen, und er hat das β -Collidin als β -Aethyl- γ -methylpyridin erkannt. Koenigs²⁾ hat dann später dieselbe Base erhalten durch Erhitzen von Merochinen mit Sublimat und verdünnter Salzsäure auf 250—260°. Oechsner de Coninck hat das β -Collidin auch schon mit Natrium und Alkohol reducirt und so ein Hexahydroderivat gewonnen, welches von ihm aber nicht eingehender untersucht wurde.

Nachdem wir beobachtet hatten, dass das Product, welches man durch Reduction von β , γ -Diäthylpyridin mittels Natrium und Alkohol erhält, in eiskalter, verdünnter, schwefelsaurer Lösung durch Permanganat sofort entfärbt wird, während das von uns aus dem Monomethylol-Hexahydro- β -collidin dargestellte reine β , γ -Diäthylpiperidin gegen dieses Reagens beständig ist, verfolgten wir die Reduction genauer bei dem etwas leichter zugänglichen niederen Homologen des β , γ -Diäthylpyridins, dem β -Collidin. Selbst bei Reduction mit der 10-fachen Menge Natriums (vom angewandten Collidin) entstand ausser der erwarteten 6-fach hydrirten Base der Piperidinreihe auch eine beträchtliche Menge eines Tetrahydro- β -collidins, welches, in kalter, verdünnter Schwefelsäure gelöst, Permanganat sofort entfärbte. Dasselbe addirte als ungesättigte Verbindung 2 Atome Brom und bildete gut krystallisirtes, farbloses, bromwasserstoffsäures Tetrahydrocollidindibromid, welches sich leicht von der vollständig hydrirten Base trennen liess. Behandelt man jenes Bromadditionsproduct mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte, so fallen die zwei addirten Atome Brom ab unter Bildung von Tetrahydrocollidin, dessen bromwasserstoffsäures Salz mit Brom wieder das bromwasserstoffsäure Dibromid zu regeneriren vermag. Da Brom das Hexahydro- β -collidin unter diesen Bedingungen nicht verändert (abgesehen von der Bildung eines schon durch schweflige Säure wieder zersetzbaren, gefärbten Perbromids), so war also in der Behandlung der Reductionsproducte mit Brom ein Weg gefunden zur Trennung des Tetrahydro- und Hexahydro- β -Collidins.

¹⁾ Ann. de chim. [5] 27, 469; Bull. soc. chim. 42, 102 [1882 und 1884].

²⁾ Diese Berichte 27, 1502 [1894].

Beide Reductionsproducte zeigen den Charakter secundärer Basen.

Von den Producten, welche bei der Reduction mit Natrium und Alkohol aus den mit dem β -Aethyl- γ -methylpyridin stellungsisomeren Collidinen, also aus dem synthetisch dargestellten Aldehydcollidin¹⁾ (α -Methyl- β' -äthylpyridin), sowie aus dem α -Methyl- α' -äthylpyridin²⁾ und aus dem α -Methyl- γ -äthylpyridin²⁾ entstehen, sind bisher immer nur Hexahydroderivate der Piperidinreihe beschrieben worden. Ebenso verhält es sich bei den nach dieser Methode von Ladenburg und seinen Schülern gewonnenen Reductionsproducten des Pyridins selbst und zahlreichen Homologen desselben. Da nun das β -Aethyl- γ -methylpyridin und, wie es scheint, auch das β, γ -Diäthylpyridin bei dieser Reduction ausser den Hexahydrobasen auch noch gut charakterisirte Tetrahydroderivate liefern, so wäre es von Interesse, zu untersuchen, ob sich derartige unvollständig hydrirte Pyridinbasen auch noch in anderen Fällen fassen lassen, oder ob das nur bei solchen Homologen des Pyridins gelingt, welche zwei Alkyle in benachbarter (β, γ - und vielleicht auch in α, β -)Stellung enthalten.

Experimenteller Theil.

Das β -Collidin hatten wir von E. Merck in Darmstadt bezogen, welcher es durch Destillation von Cinchonin mit Kali dargestellt hatte. Die bei 190—200^o siedende Fraction reinigten wir durch Ueberführung in das Pikrat, welches nach dem Umkrystallisiren aus Essigester gegen 143^o schmolz. Die aus diesem Salze in Freiheit gesetzte Base wurde einer zweimaligen fractionirten Destillation unterworfen und die bei 190—195^o (in der Hauptmenge bei 193^o) und bei 715 mm Bar. übergehende Fraction zur Reduction verwandt.

Je 7.5 g dieses β -Collidins wurden mit 75 g metallischem Natrium und 750 ccm absolutem Alkohol reducirt und der Kolben schliesslich noch über freier Flamme am Rückflusskühler erhitzt, bis alles Natrium gelöst war; dann wurde die erkaltete Masse mit Wasser versetzt. Bei der nun folgenden Destillation mit Wasserdampf ging das basische Reductionsproduct rasch über. Da sich bei einem Vorversuche gezeigt hatte, dass das Reductionsproduct sich mit überschüssiger Salzsäure dunkel färbt, also eine theilweise Zersetzung erleidet, so wurde das Destillat mit wässriger Weinsäure-Lösung bis zur deutlich sauren Reaction versetzt und der Alkohol abdestillirt. Die zurückbleibende concentrirte Lösung wurde nun mit Natronlauge übersättigt und wiederholt mit

¹⁾ Dürkopf, Ann. d. Chem. 247, 90 [1888] und besonders ausführlich Wolfenstein und Levy, diese Berichte 29, 1959 [1896] und 34, 2429 [1901].

²⁾ Schultz, Ann. d. Chem. 247, 95 und 96 [1888].

Aether ausgeschüttelt. Wir trockneten die ätherische Lösung mit festem Aetzkali, destillirten den Aether dann fast ganz ab, lösten den Rückstand in leicht flüchtigem Lignoïn und leiteten fast 2 Stunden lang trockne Kohlensäure ein. Es schied sich nichts aus; nach dem Abdstilliren des Lignoïns blieb eine dickflüssige Masse zurück, die auf Zusatz einiger Tropfen Wasser zu einem Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde auf das Filter gebracht, abgesaugt, mit leicht flüchtigem Lignoïn gewaschen und kurze Zeit auf Thonscheiben getrocknet. Die Ausbeute an dieser fast farblosen Kohlensäure Verbindung vom Schmp. $60-62^{\circ}$ betrug 10.8 g aus 15 g β -Collidin. Sie lässt sich aus reinem Aether oder aus leicht flüchtigem Lignoïn umkrystallisiren und stellt dann farblose Nadelchen dar, die bei $63-64^{\circ}$ schmelzen. Beim Liegen an der Luft oder im Vacuum-Exsiccator war eine Probe spurlos verschwunden. Die Verbindung wird von kaltem Wasser leicht aufgenommen; auf Zusatz von Chlorbaryum in der Kälte trat momentan keine Trübung ein, aber in etwa einer Minute trübte sich die Lösung, und nach ganz kurzer Zeit war die Umsetzung beendet. Die vom ausgeschiedenen Baryumcarbonat filtrirte klare Lösung trübte sich dann beim Kochen nicht mehr.

Die Kohlensäure-Verbindung löste sich in verdünnter Schwefelsäure unter Aufbrausen, und die eiskalte Lösung entfärbte Permanganat momentan. Beim Erwärmen und Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure und namentlich mit Bromwasserstoffsäure trat allmähliche Verharzung ein, und in letzterem Falle bildete sich eine bromhaltige Base.

Wir versuchten daher, gut charakterisirte Salze mit organischen Säuren darzustellen, und erhielten zunächst ein neutrales oxalsaures Salz, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei $210-212^{\circ}$ unter Zersetzung schmolz. Die Analyse wies auf ein Gemenge der neutralen Oxalate von Tetrahydro- und Hexahydro-Collidin hin. Als wir dieses Gemisch in Wasser lösten und mit einem Ueberschuss von Natronlauge und β -Naphthalinsulfochlorid schüttelten, erhielten wir ein nicht krystallisirendes Gemisch von β -Naphthalinsulfoderivaten, dessen ätherische Lösung an verdünnte Schwefelsäure nichts Basisches mehr abgab. Dieser Umstand lässt darauf schliessen, dass sowohl das Tetrahydro- wie das Hexahydro-Collidin secundäre Basen sind.

Durch Einwirkung von Brom in Chloroform auf obiges Gemisch von β -Naphthalinsulfoderivaten entstand ein aus Benzol oder Essigester in farblosen Blättchen vom Schmp. 167° krystallisirendes Product, welches aber noch nicht genauer untersucht wurde.

Aus dem oben erwähnten, neutralen Oxalate vom Schmp. $210-212^{\circ}$ konnten wir zwei verschiedene krystallisirte Bitartrate gewinnen. Das eine ist in absolutem Alkohol schwer löslich und

schmilzt bei 180—181.5°, das andere leichter lösliche bei 125—127°. Aber die aus diesen beiden Bitartraten in Freiheit gesetzten Basen waren unbeständig gegen angesäuerte Chamäleon-Lösung, enthielten also beide unvollständig hydrirtes Collidin. Die Verbrennung beider Tartrate lieferte wiederum Wasserstoffwerthe, welche zwischen den für das Hexahydro- und Tetrahydro-Collidinsalz berechneten Zahlen lagen, und ähnliche Resultate ergaben die Analysen des neutralen Oxalates vom Schmp. 204° und des gut krystallisirten Thiocarbamats (Schmp. 144—146°), welche beiden Substanzen aus dem höher schmelzenden Bitartrat gewonnen worden waren. Die aus jedem der beiden Bitartrate dargestellten neutralen Oxalate erwiesen sich bei der Prüfung im Polarisationsapparat als optisch-activ. Das Bitartrat vom Schmp. 181° lieferte ein neutrales Oxalat vom Schmp. 204°, welches in wässriger Lösung nach rechts drehte, während aus dem bei 125° schmelzenden Bitartrate ein linksdrehendes, neutrales Oxalat vom Schmp. 195° erhalten wurde. Die Trennung des Tetrahydro- vom Hexahydro- β -Collidin war also durch die Weinsäure nicht geglückt, sie gelang erst durch die Ueberführung der ersteren Base in

Bromwasserstoffsäures Tetrahydro- β -collidin-dibromid,
 $C_8H_{16}Br_2N$, HBr.

Zur Bromirung wurde das neutrale Oxalat des Basengemisches mittels Bromcalcium in bromwasserstoffsäures Salz umgesetzt, welches, zur Trockne verdampft, ein wenig gefärbtes Harz darstellte. Dieses wurde in Chloroform gelöst und unter Kühlung mit Wasser allmählich mit einer 10-procentigen Lösung von trockenem Brom in Chloroform versetzt, bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung. Nach halbstündigem Stehen brachten wir die Lösung in eine flache Schale und liessen das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Den mit Harz durchsetzten krystallinischen Rückstand extrahirten wir mit kaltem Essigester, welcher das bromwasserstoffsäure Hexahydrocollidin, Perbromide u. s. w. aufnimmt, und krystallisirten ihn aus wenig Chloroform unter Zugabe von Essigester um. Rasch fielen schöne Nadelchen des bromwasserstoffsäuren Tetrahydrocollidindibromids aus, welche bei 163—164° unter Zersetzung schmolzen. Sie verloren bei 100° nichts an Gewicht.

0.1920 g Sbst.: 0.1867 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1895 g Sbst.: 0.2932 g AgBr (nach Carius).

$C_8H_{16}Br_2N$. Ber. C 26.23, H 4.37, Br 65.57.

Gef. » 26.50, » 4.39, » 65.83.

Das aus diesem Salze in Freiheit gesetzte Dibromid blieb beim Verdunsten der getrockneten, ätherischen Lösung als ein in Wasser schwer lösliches Harz zurück von campherähnlichem Geruch. Ob

wir zur Gewinnung des bromwasserstoffsäuren Tetrahydrocollidindibromids von rechts- oder von links-drehendem, neutralem Oxalat ausgingen — in beiden Fällen erhielten wir dasselbe Bromderivat, $C_8H_{15}Br_2N$, HBr . Eine Probe der beiden Bromproducte verschiedener Provenienz, sorgfältig gemischt, schmolz gleichzeitig mit den beiden Componenten bei $163-164^\circ$ unter Zersetzung. Nur die Ausbeute war verschieden, sie betrug 0.9 g aus 1 g rechtsdrehendem Oxalat und 0.34 g aus 1 g linksdrehendem Salz: das aus rechtsdrehendem Salz gewonnene bromwasserstoffsäure Tetrahydrocollidindibromid erwies sich in einer Schicht von 2 Decimetern Länge in 5-procentiger, wässriger Lösung im Polarisationsapparat als optisch-inactiv. Bei dem aus linksdrehendem Oxalat dargestellten Bromderivat konnten wir die optische Prüfung wegen Mangels an Material vorläufig noch nicht ausführen. Eine Probe des (aus rechtsdrehendem Oxalat) dargestellten bromwasserstoffsäuren Dibromids wurde in kaltem Wasser gelöst, kalt mit Silbernitrat versetzt, vom ausgeschiedenen Bromsilber abfiltrirt und nun mit Permanganatlösung versetzt; es trat erst nach einiger Zeit Entfärbung ein. Die wässrige Lösung des Bromproducts, $C_8H_{15}Br_2N$, HBr , scheint sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade zu verändern. Versetzt man die 10-procentige Lösung des bromwasserstoffsäuren Dibromids mit verdünnter Schwefelsäure und etwas mehr als der für die Bildung des Nitrosamins berechneten Menge Natriumnitrit, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet farblose Kryställchen aus, die, in Wasser schwer löslich, aus verdünntem Weingeist oder beim Verdunsten aus ihrer Lösung in Aether nach Zusatz von Ligroin in farblosen Prismen krystallisiren und bei $107-108^\circ$ schmelzen. Bei der Liebermannschen Nitrosamin-Probe geben diese Krystalle schwache Grünfärbung.

Tetrahydro- β -collidin, $C_8H_{15}N$.

2.2 g reinstes, bromwasserstoffsäures Dibromid (aus rechtsdrehendem Oxalat) wurden in 50 ccm Wasser und 22 ccm 20-procentiger Schwefelsäure in 2 Portionen unter Eiskühlung sehr allmählich mit (je 1.2 g) Zinkstaub geschüttelt. Nach 2-tägigem Stehen wurde von überschüssigem Zinkstaub abfiltrirt, mit Natronlauge übersättigt, erschöpfend mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit festem Aetzkali getrocknet und darauf mit überschüssiger, alkoholischer Weinsäurelösung versetzt. Es schieden sich 1.5 g saures, weinsaures Tetrahydro-collidin aus, welches zur Reinigung von Spuren bromhaltiger Substanz aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Das nunmehr bromfreie Salz zeigte den constant bleibenden Schmp. $165-167^\circ$. Das saure Tartrat wurde nun in das neutrale Oxalat übergeführt. Dieses Salz, aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz constant bei 199° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet:

0.1693 g Sbst.: 0.3957 g CO₂, 0.1455 g H₂O.

C₁₃H₃₂N₂O₄. Ber. C 63.53, H 9.41.

Gef. » 63.74, » 9.55.

Das oxalsaure Tetrahydrocollidin liess in 4-procentiger, wässriger Lösung im 2 Decimeterrohr keine Drehung erkennen. Eine Spaltung in optisch-active Formen war also durch die vorherige Bindung des Tetrahydro-collidins an Weinsäure nicht erfolgt. Ob eine solche Spaltung durch andere optisch-active Säuren möglich ist, muss die weitere Untersuchung zeigen. Der Siedepunkt der aus dem Oxalat in Freiheit gesetzten Base (0.25 g) wurde nach der Methode von Siwoloboff bestimmt und zu 177° bei 719 mm Druck gefunden. Leitet man in die Lösung der Base in leichtflüchtigem Ligroin feuchte Kohlensäure ein, so fallen farblose, feine Nadeln aus vom Schmp. 60–62°, welche sich in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen lösen. Goldchlorid fällt aus dieser Lösung feine, lichtempfindliche, gelbe Blättchen vom Schmp. 148–149°, die, auch aus Essigester und Aether umkrystallisirt, unveränderten Schmelzpunkt zeigten.

0.1520 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0644 g Au.

C₈H₁₅N, HAuCl₄. Ber. Au 42.36. Gef. Au 41.37.

Das Hydrochlorplatinat scheidet sich aus nicht zu verdünnter, salzsaurer Lösung der Base in schönen, gelben Nadelchen aus und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol (feine, lange Nadeln) bei 193–194° unter Zersetzung.

Das Pikrat krystallisirt aus Wasser in gelben Nadelchen vom Schmp. 127–128°.

Das reine Tetrahydrocollidin entfärbt angesäuertes Kaliumpermanganat sofort. Das bromwasserstoffsäure Salz (aus dem Oxalat mit Bromkalium dargestellt) regenerirt mit trockenem Brom in Chloroform das bromwasserstoffsäure Dibromid vom Schmp. 163–164°, eine Thatsache, die eine Umlagerung bei der Entstehung des Tetrahydrocollidins aus dem bromwasserstoffsäuren Dibromid wenig wahrscheinlich macht. Versuche über die Entziehung von ein oder zwei Mol. Bromwasserstoff aus dem freien Tetrahydrocollidindibromid, sowie über die Reduction des Tetrahydrocollidins zur Hexahydrobase konnten wegen Mangels an Material noch nicht zu Ende geführt werden.

Hexahydro-β-collidin, C₈H₁₇N.

Die Substanz wurde gewonnen aus dem Essigester-Auszug von der Bromirung des Gemisches von Tetrahydro- und Hexahydro-Collidin. Nach dem Verdunsten des Essigesters wurde der harzige, bräunliche Rückstand mit wässriger, schweflicher Säure aufgenommen behufs Ueberführung von etwas Perbromid in bromwasserstoffsäures Salz, dann wurde

die wenig gefärbte Lösung unter Eiskühlung mit Natronlauge übersättigt und die ausgeschiedenen Basen mit Aether ausgeschüttelt. Das mit Natriumsulfat getrocknete Aether-Extract wurde mit überschüssiger, alkoholischer Weinsäure gefällt. Da das ausgeschiedene Bitartrat noch bromhaltig war, wurde es aus Spirit mehrmals umkrystallisirt. Es enthielt dann kein Brom mehr; die schönen, glänzenden, farblosen Nadelchen schmolzen bei 194—195° unter Zersetzung, gaben aber bei der Verbrennung noch keine genügend scharf stimmenden Zahlen. Das Bitartrat wurde daher wieder mit Natronlauge zerlegt und die Base wieder in Aether aufgenommen; die ätherische Lösung trübte sich stark. Wir trockneten die ätherische Lösung mit festem Kali, filtrirten von einigen amorphen Flocken ab und destillirten den Aether-Rückstand mit Wasserdampf, bis kein Oel mehr übergang. Das ölige Destillat löste sich nun klar in Aether. Wir trockneten die ätherische Lösung wieder mit Aetzkali und fällten sie dann mit einer unzureichenden Menge von alkoholischer Oxalsäure. Das aus Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirte, neutrale, oxalsäure Hexahydrocollidin wurde noch mit Essigester ausgekocht, welcher übrigens nur Spuren von Substanz aufnahm, und dann zur Analyse bei 100° getrocknet. Das Salz schmolz bei 185—187°.

0.1678 g Sbst.: 0.3843 g CO₂, 0.1587 g H₂O.

C₁₃H₃₆N₂O₄. Ber. C 62.79, H 10.46.

Gef. » 62.55, » 10.51.

Das salzsaure Salz erstarrt nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung strahlig krystallinisch, es löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol. Das Goldsalz fällt aus verdünnter, salzsaurer Lösung sofort krystallinisch aus: es löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt aus concentrirter, alkoholischer Lösung auf Zusatz von Aether in feinen, gelben Nadelchen vom Schmp. 126—128°.

Das Hydrochlorplatinat krystallisirte aus verdünnter Salzsäure in orangerothern Nadeln, aus absolutem Alkohol in flimmernden Blättchen, die bei 207° unter Zersetzung schmolzen. Das Pikrat fiel aus wässriger Lösung harzig aus, ebenso die Kohlensäureverbindung der Base beim Einleiten von feuchter Kohlensäure in die Ligroinlösung.

Das Hexahydrocollidin ist in eiskalter, verdünnter, schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat beständig. Aus dem salzsauren Salz wird durch Behandlung mit Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur keine bromhaltige Base erhalten, sondern nur ein Perbromid, aus welchem sich leicht wieder die ursprüngliche Base gewinnen lässt. Da das hier beschriebene Hexahydrocollidin aus rechtsdrehendem neutralem Oxalat des hydrirten Basengemisches gewonnen war, so ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass das neutrale Oxalat der reinen Hexahydrobase ebenfalls rechtsdrehend ist, da ja das beigemengte Tetrahydrocollidin durch Weinsäure nicht in optisch-active Compo-

nenten zerlegt wird. Leider reichte die Menge des uns noch zur Verfügung stehenden Materials zur optischen Prüfung nicht mehr aus. Das Basengemisch aus dem linksdrehenden neutralen Oxalat hatte bei der Bromirung ja ebenso wie das aus dem rechtsdrehenden neutralen Oxalat inactives bromwasserstoffsäures Tetrahydrocollidindibromid gegeben und daneben ein harziges Bitartrat, in welchem wir das Salz der optischen Antipoden des obigen Hexahydrocollidins vermuthen.

Wir beabsichtigen, die Untersuchung über die Hydrirungsproducte des β -Collidins fortzusetzen.

Hr. Dr. Ibele hat uns bei den vorstehend skizzirten Versuchen auf das beste unterstützt.

536. Wilhelm Koenigs und Karl Bernhart: Ueber β, γ -Diäthyl-pyridin, β, γ -Diäthyl-piperidin und β -Aethyl-chinuclidin.

(Eingegangen am 12. August 1905.)

Der Ausgangspunkt für die Darstellung dieser drei Basen war das γ -Methyl- β -äthylpyridin, das sog. β -Collidin von Oechsner de Coninck. Es wurde zunächst mit 1 Mol. Formaldehyd condensirt zu dem Monomethylol- β -collidin¹⁾, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$. Durch Austausch des Hydroxyls gegen Wasserstoff haben wir dieses Alkin jetzt übergeführt in β, γ -Diäthylpyridin, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$. Bei der Reduction des Monomethylol- β -collidins mit Natrium und Alkohol hatten wir früher das Monomethylolhexahydro- β -collidin¹⁾, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}$, gewonnen und aus diesem durch längeres Kochen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor das Jodhydrat der jodhaltigen Base²⁾ $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}\cdot\text{HJ}$, welches wir jetzt zum Krystallisiren bringen konnten. Dieses Salz diente uns nun einerseits zur Gewinnung des unten beschriebenen β, γ -Diäthylpiperidins, indem wir das Erstere in starkem Jodwasserstoff mit Zinkstaub in der Kälte reducirten und so das an Kohlenstoff gebundene Jodatom durch Wasserstoff ersetzen. Andererseits erhält man, wie schon früher²⁾ mitgetheilt, aus dem Salz $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}\cdot\text{HJ}$ mit Leichtigkeit das β -Aethylchinuclidin, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$, indem man die jodhaltige Base vorsichtig in Freiheit setzt und die ätherische Lö-

¹⁾ Koenigs, diese Berichte 35, 1355 [1902]. Bei dieser Gelegenheit sei ein Druckfehler berichtigt. Auf S. 1350 muss die Ueberschrift lauten: Darstellung und Reinigung von γ -Methyl- β -äthyl-pyridin (β -Collidin) statt Piperidin.

²⁾ Koenigs, diese Berichte 37, 3248 [1904].