

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  $\beta$ -Collidins fortzusetzen.

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

536. Wilhelm Koenigs und Karl Bernhart: Ueber  $\beta, \gamma$ -Diäthyl-pyridin,  $\beta, \gamma$ -Diäthyl-piperidin und  $\beta$ -Aethyl-chinuclidin.

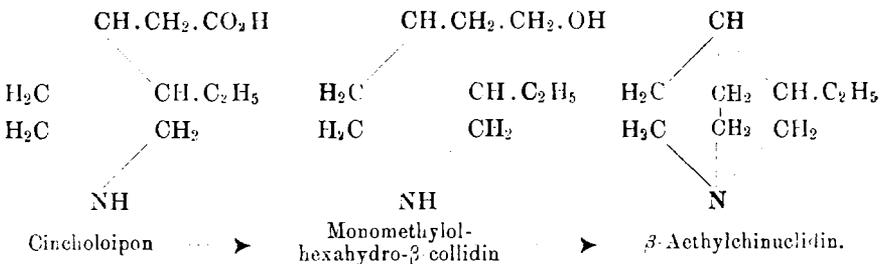
(Eingegangen am 12. August 1905.)

Der Ausgangspunkt für die Darstellung dieser drei Basen war das  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridin, das sog.  $\beta$ -Collidin von Oechsner de Coninck. Es wurde zunächst mit 1 Mol. Formaldehyd condensirt zu dem Monomethylol- $\beta$ -collidin<sup>1)</sup>,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$ . Durch Austausch des Hydroxyls gegen Wasserstoff haben wir dieses Alkin jetzt übergeführt in  $\beta, \gamma$ -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- $\beta$ -collidins mit Natrium und Alkohol hatten wir früher das Monomethylolhexahydro- $\beta$ -collidin<sup>1)</sup>,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}$ , gewonnen und aus diesem durch längeres Kochen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor das Jodhydrat der jodhaltigen Base<sup>2)</sup>  $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}\cdot\text{HJ}$ , welches wir jetzt zum Krystallisiren bringen konnten. Dieses Salz diente uns nun einerseits zur Gewinnung des unten beschriebenen  $\beta, \gamma$ -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 früher<sup>2)</sup> 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  $\beta$ -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-

<sup>1)</sup> Koenigs, diese Berichte 35, 1355 [1902]. Bei dieser Gelegenheit sei ein Druckfehler berichtigt. Auf S. 1350 muss die Ueberschrift lauten: Darstellung und Reinigung von  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-pyridin ( $\beta$ -Collidin) statt Piperidin.

<sup>2)</sup> Koenigs, diese Berichte 37, 3248 [1904].

sung einige Zeit stehen lässt. Dabei tritt das an den Kohlenstoff gebundene Jodatome mit dem Imidwasserstoff aus unter Bildung des Jodhydrates des tertiären  $\beta$ -Aethylchinuclidins. Diese Base wurde jetzt etwas eingehender untersucht; sie zeigt eine bemerkenswerthe Beständigkeit und lässt sich weder durch Anlagerung von Wasser, noch durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren aufspalten. Eine Aufspaltung scheint erst zu erfolgen durch trockne Destillation des quaternären Ammoniumhydroxydes, welches aus dem Jodmethylat,  $C_9H_{17}N \cdot CH_3J$ , durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser entsteht. Eine optisch-active Form des  $\beta$ -Aethylchinuclidins bildet sich, wie wir schon neulich angedeutet haben und wie wir jetzt bestätigen können, wenn man das durch Abbau der China-Alkaloide erhaltene Cincholoipon esterificirt, den Aethylester mit Natrium und Alkohol reducirt und das dabei gebildete mit dem Monomethylol-hexahydro- $\beta$ -collidin stereoisomere Alkin mit Jodwasserstoff und Phosphor kocht und die so entstandene jodhaltige Base  $C_9H_{13}JN$  in ätherischer Lösung stehen lässt. Damit ist die Stellung des Carboxyls im Cincholoipon und im Merochinen endgültig festgestellt, welches Letztere ja durch Reduction in Ersteres übergeführt werden kann. Die früher aufgestellten Constitutionsformeln jener beiden wichtigen Derivate der China-Basen haben somit einen hohen Grad an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Dieses Resultat steht in schönster Uebereinstimmung mit den Schlussfolgerungen, welche Skraup und Piccoli<sup>1)</sup> aus dem Verhalten des Cincholoiponsäureesters und des synthetisch dargestellten *N*-Methyl-hexahydrocinchomeronsäureesters bei der erschöpfenden Methylierung bezüglich der Constitution der Cincholoiponsäure gezogen haben:



#### $\beta$ , $\gamma$ -Diäthyl-pyridin.

5 g Monomethylol- $\beta$ -collidin wurden mit 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) und 55 ccm constant siedenden Jodwasserstoffs (spec. Gewicht 1.7) unter Zusatz von 3 g amorphen Phosphors 24 Stunden lang unter Rückfluss gekocht; darauf wurde die

<sup>1)</sup> Wiener Monatsh. 23, 269 [1902].

Lösung durch Glaswolle vom Phosphor filtrirt, unter Kühlung im Kältegemisch mit Zinkstaub reducirt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde vom ungelösten Zink abfiltrirt, mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf das gebildete  $\beta,\gamma$ -Diäthylpyridin überdestillirt. Es ging in farblosen Oeltropfen über, die dem Geruche nach nicht vom ursprünglichen  $\beta$ -Collidin zu unterscheiden waren. Die Base wurde durch Ueberführen in das Pikrat gereinigt, welches, aus heissem Sprit umkrystallisirt, den constant bleibenden Schmp. 139° zeigte. Feine, spitze Nadeln, schwer löslich in Wasser, aus dem es in feinen Nadelchen krystallisirt; beim Kochen der Wasserlösung tritt Collidingeruch auf. Die aus dem Pikrat in Freiheit gesetzte Base, 2.8 g, ging fast vollständig bei 207—209° (uncorr.) und 710 mm Druck über.

Das Hydrochloraurat krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure in feinen, gelben Nadeln, die constant bei 111—112° schmelzen und in Alkohol leicht löslich sind. Es erlidet beim Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust.

0.1988 g Sbst.: 0.1670 g CO<sub>2</sub>, 0.0535 g H<sub>2</sub>O. — 0.1960 g Sbst.: 0.0817 g Au.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N.H AuCl<sub>4</sub>. Ber. C 22.74, H 2.95, Au 41.47.

Gef. » 22.91, » 2.99, » 41.68.

Das Platin-Doppelsalz krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure beim Erkalten in orangerothen Tafelchen, die gegen 221° nach vorheriger Sinterung unter Zersetzung schmelzen. Das Quecksilber-Doppelsalz fällt auf Zusatz von überschüssigem Sublimat zur Salzsäurelösung in federförmig angeordneten, farblosen Nadelchen aus und schmilzt unscharf bei 90—98°.

Auffallender Weise liess sich das  $\beta,\gamma$ -Diäthylpyridin mittels der 10fachen Menge Natrium und Alkohol nicht glatt zur Hexahydroverbindung reduciren. Das Reductionsproduct wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und von etwas unverändertem Diäthylpyridin durch wiederholtes Ausschütteln der ätherischen Lösung mit kohlenensäurehaltigem Wasser getrennt, von welchem die hydrirten Producte sehr leicht als Carbonate aufgenommen werden. Das so gereinigte Reductionsproduct unterschied sich von dem aus Monomethylolhexahydro- $\beta$ -collidin dargestellten reinen  $\beta,\gamma$ -Diäthylpiperidin dadurch, dass Ersteres in kalter, verdünnter, schwefelsaurer Lösung Permanganat momentan reducirt. Wahrscheinlich bildet sich bei der Reduction des  $\beta,\gamma$ -Diäthylpyridins mit Natrium und Alkohol ein Gemenge von Hexahydro- und Tetrahydro-Verbindung, wie wir das bei dem etwas leichter zugänglichen niederen Homologen, dem  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridin, constatirt haben. (Vergl. unsere diesbezügliche Mittheilung in diesem Heft der Berichte, S. 3042.) Auf die Bildung eines unvollständig hydrirten Reductionsproductes aus dem  $\beta,\gamma$ -Diäthylpyridin deutet auch sein Ver-

halten gegen Brom hin; hierbei entstand ein krystallisirtes, farbloses Brom-Additionsproduct vom Schmp. 148°.

$\beta,\gamma$ -Diäthyl-piperidin,  $(C_2H_5)_2C_5H_9N$ .

Die Substanz lässt sich leicht gewinnen aus dem Hexahydromonomethylol- $\beta$ -collidin,  $CH_2(OH).CH_2.C_5H_9(C_2H_5)N$ . Wir möchten zunächst die Resultate der Verbrennung nachtragen, welche Hr. Dr. Ibele jetzt von dem gut krystallisirten Hydrochloraurat des Alkins ausgeführt. Das Salz wurde zur Analyse 3 Mal aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt bis zum constanten Schmp. 124—126° und dann im Dampftrockenschrank getrocknet. Der Vollständigkeit halber führen wir auch die früher bereits mitgetheilte Goldbestimmung an.

0.2143 g Sbst.: 0.1727 g  $CO_2$ , 0.0792 g  $H_2O$ . — 0.1847 g Sbst.: 0.0733 g Au.

$C_9H_{19}NO.HAuCl_4$ . Ber. C 21.73, H 4.02, Au 39.62.

Gef. » 21.98, » 4.11, » 39.68.

Zur Darstellung der jodhaltigen Base  $CH_2J.CH_2.C_5H_9(C_2H_5)N$  wurden je 5 g aus krystallisirtem Goldsalz in Freiheit gesetztes Hexahydromonomethylol- $\beta$ -collidin mit 25 ccm rauchenden Jodwasserstoffs und 1.25 g amorphen Phosphors 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die durch Glaswolle filtrirte Lösung mit nicht zuviel Wasser versetzt, in eine Kältemischung gestellt und das ausgeschiedene, schwere, gelbe Oel mit einer Spur des Jodwasserstoffsalzes der jodhaltigen Base aus dem Reductionsproduct des Cincholoiponesters geimpft. Nach einiger Zeit erstarrte das Oel in der Kälte krystallinisch. Die abgesaugten Krystalle wurden durch Lösen in wenig warmem Wasser und Abkühlen mit Eis umkrystallisirt. Das gelblich gefärbte Salz, welches gegen 96° schmilzt und leichter löslich ist in Wasser als das Salz der stereoisomeren, jodhaltigen Base aus Cincholoipon, wurde zur Analyse im Vacuum getrocknet.

0.2058 g Sbst.: 0.2451 g AgJ (nach Carius).

$C_9H_{18}JN.HJ$ . Ber. J 64.30. Gef. J 64.30.

6 g dieses Salzes, die aus 8 g Hexahydromonomethylollollidin auf dem eben beschriebenen Wege dargestellt waren, wurden in 120 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure gelöst und unter Köhlen mit einem Kältegemisch allmählich mit Zinkstaub versetzt. Erst nach etwa  $3\frac{1}{2}$ -tägigem Stehen war die Base jodfrei geworden. Die vom Zink filtrirte Lösung wurde nun mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Das gebildete  $\beta,\gamma$ -Diäthyl-piperidin ging dabei rasch als farbloses, leichtes Oel über. Das Destillat, mit Salzsäure zur Trockne verdampft, hinterliess 2.3 g krystallisirtes, fast farbloses

salzsaures Diäthyl-piperidin (ber. für 6 g  $C_9H_{18}N.HJ$  2.69 g  $C_9H_{19}N.HCl$ ). Die Ausbeute betrug also 85 pCt. der theoretischen. Das salzsaure Salz wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Essigester gereinigt. Farblose, weisse Nadelchen. Zur Analyse wurde ein nochmals aus Essigester umkrystallisiertes Präparat vom Schmp. 107—108° genommen und bei 100° getrocknet.

0.1896 g Sbst.: 0.4241 g  $CO_2$ , 0.1921 g  $H_2O$ . — 0.2210 g Sbst.: 0.1788 g  $AgCl$ .

$C_9H_{19}N.HCl$ . Ber. C 60.85, H 11.27, Cl 20.00.  
Gef. » 61.00, » 11.26, » 20.01.

Aus diesem reinen Salz wurde die Base in Freiheit gesetzt, mit festem Kali getrocknet und mit derselben eine Siedepunktsbestimmung ausgeführt nach der von Siwoloboff<sup>1)</sup> für kleine Mengen Substanz angegebenen Methode. Der Siedepunkt wurde bei 193° (uncorr.) gefunden, bei 720 mm Druck. Leitet man in die Lösung der Base in trockenem oder feuchtem Aether Kohlensäure, so fällt nichts aus; beim Verdunsten des Aethers bleibt ein Harz zurück, welches in kaltem Wasser nur mässig löslich ist und auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure stark aufbraust.

Das  $\beta, \gamma$ -Diäthyl-piperidin zeigt sich in eiskalter, verdünnter, schwefelsaurer Lösung längere Zeit beständig gegen Kaliumpermanganat.

Das aus Alkohol umkrystallisierte Hydrochlorplatinat schmolz bei 159—160°.

0.2322 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 130—140° nur 0.0001 g an Gewicht, waren also krystallwasserfrei und hinterliessen 0.0652 g Platin.

$(C_9H_{19}N)_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 28.12. Gef. Pt 28.09.

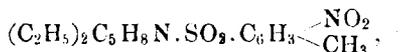
Das auf Zusatz von Goldchlorid krystallinisch ausfallende Golddoppelsalz schmolz unscharf bei 120—130°. Das bromwasserstoffsäure Salz der Base fällt aus einer Lösung in wenig Alkohol auf Zusatz von Aether krystallinisch aus und schmilzt bei 102—103°. Das Pikrat schied sich aus Wasserlösung zuerst harzig aus, wurde aber bald krystallinisch, und die erhaltenen Nadelchen schmolzen unter vorheriger Sinterung bei 107—108°. Das Pikrat ist in Alkohol und Essigester leicht löslich, löst sich auch in Aether.

Reinstes  $\beta, \gamma$ -Diäthylpiperidin (0.3 g) wurde mit der gleichen Menge Phenylsenföl zusammengebracht. Die Mischung erwärmte sich stark und wurde noch circa 8 Minuten im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse allmählich krystallinisch.

<sup>1)</sup> Siwoloboff, diese Berichte 19, 795 [1886].

Das abgeschiedene, farblose Krystallpulver wurde mit leichtflüchtigem Ligroin angerührt, abgesaugt und aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Kleine, derbe Kryställchen von constant bleibendem Schmp. 87—88°.

Zur Darstellung des *p*-Nitrotoluolsulfoderivates,



wurden 0.2 g reines  $\beta$ - $\gamma$ -Diäthylpiperidinchlorhydrat mit 0.6 g *p*-Nitrotoluolsulfochlorid<sup>1)</sup> (aus *p*-Nitrotoluol) in ätherischer Lösung und mit überschüssiger Natronlauge in der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt, bis in der ätherischen Lösung kein Chlorid mehr nachzuweisen war. Dann wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und darauf der Aether zum Verdunsten hingestellt. Die zurückbleibenden Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisirt und schmolzen constant bei 89—90°.

Beiläufig sei bemerkt, dass wir in derselben Art auch das *p*-Nitrotoluolsulfo-piperidin darstellten: glänzende Blättchen vom Schmp. 85°.

Dass auch  $\beta$ -Naphtalinsulfochlorid und *o*-Bromnitrobenzol auf  $\beta$ , $\gamma$ -Diäthylpiperidin einwirken, wurde schon neulich<sup>2)</sup> erwähnt.

Für die Gewinnung des  $\beta$ , $\gamma$ -Diäthylpiperidins braucht man übrigens nicht die Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{JN} \cdot \text{HJ}$  zu isoliren, sondern man kann direct die Lösung des Monomethylol-Hexahydro- $\beta$ -collidins, nachdem es mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor 12—24 Stunden gekocht und dann vom Phosphor abfiltrirt worden ist, mit Zinkstaub in der Kälte reduciren und dann verfahren, wie oben angegeben ist.

#### $\beta$ -Aethyl-chinuclidin.

Wir haben diese Base, deren Gewinnung aus dem  $\beta$ -Collidin resp. dem Monomethylol-Hexahydro- $\beta$ -collidin früher<sup>2)</sup> mitgetheilt wurde, jetzt aus dem oben beschriebenen, damals nicht isolirten, krystallinischen Zwischenproduct  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_9 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{HJ}$  vom Schmp. 96° dargestellt und fanden das damals angegebene Verhalten des  $\beta$ -Aethylchinuclidins und seiner Salze bestätigt. Zum Vergleiche mit dem  $\beta$ , $\gamma$ -Diäthylpiperidin stellen wir die folgende kleine Tabelle zusammen:

<sup>1)</sup> Siegfried hat die *p*-Nitrotoluolsulfoderivate zur Charakterisirung von Amidosäuren empfohlen. Zeitschr. für physiol. Chem. 43, 68: Chem. Centralbl. 1904, II, 1607.

<sup>2)</sup> Koenigs, diese Berichte 37, 3252 [1904].

$\beta, \gamma$ -Diäthyl-piperidin.	$\beta$ -Aethyl-chinuclidin.
Sdp. . . . . 193° bei 720 mm,	Sdp. 190—192° bei 720 mm,
HCl-Salz . . . . Schmp. 106—108°, leicht löslich in heissem Essigester	Schmp. 208—211°, sehr schwer löslich in heissem Essigester,
HBr-Salz . . . . Schmp. 102—103°,	» 230—231°, krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Aether,
HJ-Salz . . . . krystallisirt nicht,	» 233°,
Pikrat . . . . Schmp. 107—108°	» 153—154°,
Hydrochloraurat . Schmp. unscharf 120—130°,	» 176—178°,
Hydrochlorplatinat, Schmp. 159—160°.	» 221° (unter Zersetzung).
Secundäre Base, beständig gegen kalte, verdünnte, angesäuerte Perma- nganatlösung.	Tertiäre Base, ebenfalls bestän- dig gegen kalte, verdünnte, ange- säuerte Permanganatlösung.

Während das  $\beta, \gamma$ -Diäthylpiperidin als secundäre Base sehr leicht mit Phenylsulföl, mit  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid, *o*-Bromnitrobenzol, *p*-Nitrotoluolsulfochlorid reagirt, bleibt das  $\beta$ -Aethylchinuclidin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge, sowie bei Behandlung mit Natriumnitrit und mässig concentrirter Salzsäure unverändert. Beim Mischen von reinem, aus dem Jodid  $C_9H_{18}JN.HJ$  (Schmp. 96°) dargestelltem  $\beta$ -Aethylchinuclidin mit Phenylsulföl trat keine Erwärmung ein, und nach 10 Minuten langem Erwärmen im Wasserbade konnte fast die ganze Menge der angewandten Base in Form des salzsauren Salzes und des Pikrats wiedergewonnen werden. Es konnte dabei ausserdem nur eine geringe Menge Diphenylthioharnstoffes erhalten werden, der nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 151—152° schmolz.

Für den tertiären Charakter des  $\beta$ -Aethylchinuclidins spricht endlich auch das Verhalten des Jodmethylats, welches vollkommen dem eines quaternären Ammoniumjodids entspricht. Das Jodmethylat, 0.95 g, schied sich sehr rasch in farblosen Kryställchen vom Schmp. 130° aus, als wir 0.5 g reines, trocknes  $\beta$ -Aethylchinuclidin mit 0.6 g Jodmethyl und 1.2 g Benzol mischten. Die vacuumtrockne Substanz erlitt bei 100° keine Gewichtsabnahme.

0.2057 g Stbst.: 0.1706 g AgJ.

$C_{10}H_{20}NJ$ . Ber. J 45.19. Gef. J 44.91.

Das Jodmethylat wurde in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, bis in dem Filtrat kein Jodgehalt mehr nachzuweisen war. Die filtrirte, farblose, klare Lösung schäumte sehr stark, als das Wasser abdestillirt wurde; eine flüchtige Base ging mit den Wasserdämpfen nicht über. Erst nachdem das Wasser abdestillirt

war und der Inhalt des Fractionirkölbchens im Metallbade auf 180—190° erhitzt wurde, ging eine Base über, die, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, angesäuerte Kaliumpermanganatlösung in der Kälte rasch entfärbte und in welcher sich ausserdem durch fractionirtes Fällen der salzsauren Lösung mit Goldchlorid etwas regenerirtes  $\beta$ -Aethylchinuclidin nachweisen liess. Zur Untersuchung der gleichzeitig gebildeten, ungesättigten Base reichte leider die Menge des uns zur Verfügung stehenden  $\beta$ -Aethylchinuclidins nicht aus.

Auf die grosse Beständigkeit des  $\beta$ -Aethylchinuclidins wurde schon oben hingewiesen. Vergebens versuchten wir die Bindung zwischen dem Stickstoff und einem der mit demselben verknüpften drei Kohlenstoffatome zu sprengen durch mehrstündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170—180° oder mit verdünnter Phosphorsäure (1:5) auf 190—200°, oder durch langes Kochen mit einer Lösung von Kali in Spirit, oder durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 190—200° oder mit kalt gesättigter Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf 200—210°. In all' diesen Fällen liess sich fast die ganze Menge der angewandten Base unverändert wiedergewinnen, wie an dem Schmelzpunkte des salzsauren, bromwasserstoffsäuren oder pikrinsauren Salzes erkannt wurde.

Am auffallendsten erscheint uns die grosse Beständigkeit des  $\beta$ -Aethylchinuclidins (0.3 g Jodhydrat) gegen rauchende Jodwasserstoffsäure (2 ccm, spec. Gewicht 1.96) und rothen Phosphor bei 6-stündigem Erhitzen auf 250° im geschlossenen Rohr. Statt des erwarteten  $\beta, \gamma$ -Diäthylpiperidins oder des Salzes  $C_9H_{18}JN.HJ$ , erhielten wir wieder das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. Dagegen scheint das  $\beta$ -Aethylchinuclidin in Chloroform oder in Schwefelkohlenstoff ein lockeres Additionsproduct mit Brom zu bilden, welches sich von den gewöhnlichen Perbromiden dadurch unterscheidet, dass es — aus heissem Essigester umkrystallisirt — farblos ist. Dieses Bromderivat schmilzt unter Braunfärbung gegen 152° und regenerirt schon mit wässriger schwefliger Säure die ursprüngliche Base. Eine substituierende Wirkung des Broms scheint erst beim Erhitzen mit trockenem Brom über 120° einzutreten. Von verdünnter, schwefelsaurer Chromsäurelösung wird das  $\beta$ -Aethylchinuclidin auch nach langem Kochen nur sehr schwer angegriffen.

Der Versuch, das optisch-inactive  $\beta$ -Aethylchinuclidin aus Monomethylolhexahydrocollidin mittels Rechtsweinsäure in optisch-active Componenten zu spalten, gelang nicht. Das saure weinsaure Salz löst sich sehr leicht in Wasser und auch ziemlich leicht in Alkohol. Vielleicht würde eine Spaltung bei Anwendung grösserer Mengen doch noch gelingen.

Optisch actives  $\beta$ -Aethyl-chinuclidin aus Cincholoipon-  
äthylester.

Wir haben die Reduction des Cincholoiponäthylesters mittels Natrium und Alkohol, über welche wir schon berichteten<sup>1)</sup>, nochmals durchgeführt. Aus 14 g dieses Esters wurden 5 g unverändertes Cincholoipon wiedergewonnen, während 8.7 g Goldsalz (Schmp. 90—99°) des durch Reduction des Carboxäthyls zur Alkohol-Gruppe  $\text{CH}_2\text{.OH}$  entstandenen, mit dem Monomethylolhexahydrocollidin stereoisomeren Alkins  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{C}_5\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$  erhalten wurden.

2.1 g der aus dem Hydrochloraurat in Freiheit gesetzten Base lieferten nach 10-stündigem Kochen mit 11 cc $\text{m}$  rauchender Jodwasserstoffsäure und 0.55 g rothen Phosphors auf Zusatz von nicht zu viel Wasser 3.85 g des schon früher (l. c.) von uns beschriebenen und analysirten Salzes  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N.HJ}$  vom Schmp. 138 — 139°; hieraus wurden 2 g jodwasserstoffsaures  $\beta$ -Aethylchinuclidin vom Schmp. 227 — 230° erhalten.

Die Uebereinstimmung der Salze mit denen des aus Monomethylol-Hexahydro- $\beta$ -collidin dargestellten  $\beta$ -Aethylchinuclidins fanden wir bestätigt und zwar beim salzsauren und pikrinsauren Salz, sowie dem Hydrochlorplatinat und Hydrochloraurat, dessen Gold-Bestimmung ja bereits früher mitgetheilt wurde. Zur Controlle wurde jetzt eine Chlor-Bestimmung des salzsauren Salzes ausgeführt, welches bei 100° getrocknet wurde.

0.2028 g Subst.: 0.1652 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N.HCl}$ . Ber. Cl 20.23. Gef. Cl 20.13.

Hr. Dr. Ibele bestimmte die Drehung des salzsauren Salzes in 5-procentiger, wässriger Lösung im 2-Decimeterrohr zu 7° 15' nach rechts.

Hrn. Dr. Ibele sagen wir für seine werthvolle Hülfe besten Dank.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3246 [1904].