

364. Adolf Günther: Synthese des *d*- und *l*- β -Aethyl-piperidins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August.)

Die β -Alkylpyridine und β -Alkylpiperidine stehen in enger Beziehung zu den Alkaloiden Strychnin, Brucin, Veratrin, Cinchonin und Nicotin und sind als Abbauprodukte genannter Alkaloiden von verschiedenen Forschern dargestellt worden, so das β -Aethylpyridin aus Strychnin¹⁾, Brucin²⁾ und Veratrin³⁾, das β -Aethylpyridin aus Cinchonin⁴⁾ und Brucin⁵⁾, das β -Propylpyridin⁶⁾ aus Nicotin. Aus diesen β -Alkylpyridinen hat man die entsprechenden Piperidine gewonnen, so das β -Aethylpiperidin⁷⁾ von Wischnegradsky und Oechsner de Coninck, die es jedoch nicht in reinem Zustande erhielten.

Erst Stoehr⁸⁾ gelang es auf synthetischem Wege, reines β -Aethylpyridin und aus diesem durch Reduction β -Aethylpiperidin darzustellen. Er beobachtete β -Aethylpyridin bei der Einwirkung von Ammoniumphosphat auf Glycerin und konnte die Identität des synthetischen β -Aethylpiperidins mit dem aus Brucin⁹⁾ erhaltenen feststellen.

Nachdem Gabriel¹⁰⁾ eine neue Synthese des Piperidins aufgefunden und auf analogem Wege Funk¹¹⁾ und Granger¹²⁾ die Synthese des β -Methyl- bzw. β -Propyl-Piperidins ausgeführt hatten, schien es von Interesse, das mittlere Glied dieser Reihe, das β -Aethylpiperidin, in gleicher Weise zu synthetisieren, es mit dem oben-

¹⁾ Stoehr, diese Berichte 20, 810 und 2727; Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 42, 399; Loebisch und Malfatti, Monatsh. 9, 632.

²⁾ Berend und Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 42, 419.

³⁾ F. B. Ahrens, diese Berichte 23, 2706.

⁴⁾ Williams, diese Berichte 14, 1109; Wischnegradsky, diese Berichte 12, 1480 und 13, 2401; Oechsner de Coninck, Compt. rend. 91, 296 und 92, 413; Oechsner de Coninck, Ann. chim. [5] 27, 462; Weidel und Hazura, Monatsh. 3, 780.

⁵⁾ Oechsner de Coninck, Compt. rend. 95, 298 und 96, 437; Ann. chim. [5] 27, 509; Berend und Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 42, 420; Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 45, 22.

⁶⁾ Cahours und Étard, Compt. rend. 92, 1079.

⁷⁾ Wischnegradsky, diese Berichte 13, 2401.

⁸⁾ Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 45, 44.

⁹⁾ Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 45, 22.

¹⁰⁾ Gabriel, diese Berichte 25, 416.

¹¹⁾ Funk, diese Berichte 26, 2568.

¹²⁾ Granger, diese Berichte 28, 1197.

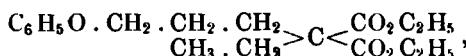
erwähnten zu vergleichen und eine Spaltung des β -Aethylpiperidins in die beiden optischen Componenten zu bewerkstelligen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Gabriel habe ich dieses Thema bearbeitet und will hier nur vorausschicken, dass das von mir synthetisierte β -Aethylpiperidin sich mit dem von C. Stoehr erhaltenen völlig identisch erwiesen hat.

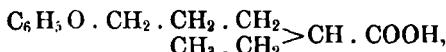
Der Gang der Synthese ist folgender: Durch Einwirkung von Natriumphenolat auf Trimethylenchlorobromid entsteht γ -Chlorpropyl-phenyläther:



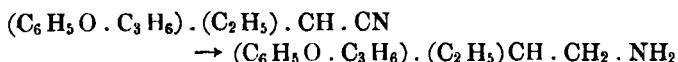
Wirkt auf diesen Körper 1 Molekül Mononatriummalonsäure-äthylester ein, so gelangt man zum γ -Phenoxypropylmalonsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 >^{\text{*H}} \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, und gewinnt durch Ersetzung des Wasserstoffatoms *H im erhaltenen Ester durch die Aethylgruppe vermittelst Aethyljodids den γ -Phenoxypropyläthylmalonsäureester:



welcher zur freien Säure verseift wird, die mit Leichtigkeit in Kohlensäure und α -Aethyl- δ -phenoxyvaleriansäure,



übergeht. Durch Erhitzen mit Bleirhodanat verwandelt sich diese in ihr Nitril, das durch Natrium in heißer, absolut-alkoholischer Lösung zum β -Aethyl- ϵ -phenoxyamylamin reducirt wird:



Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure geht diese Base in β -Aethyl- ϵ -chloramylamin über, das durch Erhitzen mit Alkali β -Aethylpiperidin liefert:



Dieses lässt sich über die Rechts- und Links-Tartrate¹⁾ in die optischen Componenten spalten.

¹⁾ Vergl. Ladenburg, diese Berichte 19, 2578; Marckwald, diese Berichte 29, 42.

Experimentelles.

γ -Chlorpropylphenyläther, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_6\text{H}_5$.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials geschah nach der von Gabriel¹⁾ angegebenen Methode, und zwar wurden 160 g Natrium in 3 Litern absolutem Alkohol gelöst und zunächst mit 654 g Phenol, dann mit 1094 g Trimethylenchlorobromid versetzt. Die Ausbeute betrug 750 g γ -Chlorpropylphenyläther, d. h. 68 pCt. der Theorie.

γ -Phenoxypropylmalonsäureester,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$,

wurde unter Benutzung der Vorschrift von Granger²⁾ bereitet, indem man 98 g Natrium in 2 Litern absolutem Alkohol mit 676 g Malonsäureäthylester und sodann mit 725 g γ -Chlorpropylphenyläther versetzte. Daraus resultirten 630 g γ -Phenoxypropylmalonsäureester vom Sdp. 216—219° bei 20 mm Druck, d. h. 56 pCt. der Theorie.

Der farblose, dickflüssige Ester zeigte folgende Siedepunkte:

bei 14 mm	195—210°
• 20 "	215—220°
• 35 "	232—235°.

Selbst bei so grosser Druckverminderung trat, wie bereits Granger beobachtete, während der Destillation stets partieller Zerfall ein.

Der Nachlauf, bei 228—230° (20 mm Druck) siedend, scheint der Analyse zu Folge zum Theil aus Di- γ -phenoxypropylmalonsäureester, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}, \text{C}_3\text{H}_6)_2 : \text{C} : (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, zu bestehen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$.	Ber. C 65.31, H 7.48.
$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_6$.	» 70.09, » 7.47.
Gef.	» 68.60, » 7.63.

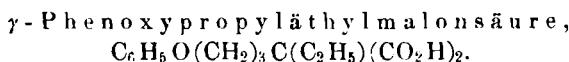
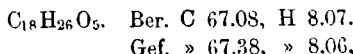
γ -Phenoxypropyläthylmalonsäureester,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

In eine Lösung von 47.8 g Natrium in 1600 ccm absolutem Alkohol wurden 605 g Phenoxypropylmalonester eingetragen und nach erfolgter Auflösung 321 g (d. h. etwas mehr, als die theoretische Menge) Aethyljodid hinzugegeben. Der Beginn der Reaction machte sich durch lebhafte Erwärmung des Gemisches bemerkbar, doch musste zur Vollendung der Umsetzung 10 Stunden lang gekocht werden, worauf das Gemisch mit Salzsäure neutralisiert und der Alkohol abgedampft wurde. Der Rückstand, eine brennende rothe Masse, wurde mit Wasser versetzt und das sich dabei abscheidende dunkelrothe Oel mit Aether extrahirt. Nach dem Verdampfen des letzteren blieb ein klares, dickflüssiges Oel zurück, das im luftver-

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 25, 416.

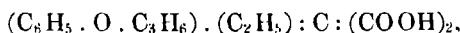
²⁾ Diese Berichte 28, 1109.

dünnten Raume fractionirt wurde; bierbei ging der reine Ester bei 22—23 mm Druck zwischen 227—230° über. Es stellt einen farblosen Syrup von der Consistenz des Glycerins dar und erstarrt noch nicht bei — 22°. Die Ausbente an reinem Ester betrug 460 g, d. h. 69 pCt. der theoretischen Ausbeute. Analysirt wurde der bei 228° unter 23 mm Druck siedende Antheil des Esters:



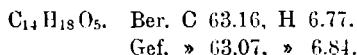
Da es nach Granger¹⁾ beim γ -Phenoxydipropylmalonsäureester nicht zweckmässig erscheint, Verseifung und Kohlensäureabspaltung nach der Methode von Bischoff und Hjelt²⁾ zu gleicher Zeit vorzunehmen, so wurde auch hier der übliche Weg zur Verseifung des Esters beschritten, und aus der reinen Säure sodann Kohlensäure abgespalten.

Zu diesem Zwecke löste ich in 1 L Alkohol und 240 g Wasser 180 g Kalhydrat, fügte 451 g des erhaltenen Esters hinzu und erhielt das Gemisch auf dem Wasserbade eine Stunde lang. Der nach dem Abdestilliren des Alkobols im Kolben verbleibende, gallertartige Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und zur Entfernung des unverbrauchten Esters mit Aether ausgeschüttelt. Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes der Säure schied sich auf Zusatz von Salzsäure die γ -Phenoxypropyläthylmalonsäure,



als gelbliches, auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde und nach Verdampfen desselben als äusserst zähflüssiger Syrup zurückblieb.

Bei längerem Stehen (nach ca. 8 Tagen) erstarrte er zu concentrisch gruppierten Nadeln, die durch Aufstreichen auf Thon von anhaftender Flüssigkeit befreit wurden. Die Säure ist in den üblichen Solventien mit Ausnahme des Wassers leicht löslich. Sie lässt sich aus Aether gut umkrystallisiren und bildet feine prismatische Nadeln, die bei 89—90° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und zwischen 140—200° sehr lebhaft Kohlensäure entwickeln. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

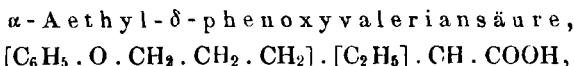


Die Lösung des Ammoniumsalzes der Säure gibt mit Chlorcalcium einen in Wasser schwer löslichen, weissen, flockigen, mit

¹⁾ Diese Berichte 28, 1197.

²⁾ Diese Berichte 21, 2093.

Kupfersulfat einen hellgrünen, undeutlich krystallinischen Niederschlag. Das Kupfersalz schmilzt nach vorangegangener Bräunung constant bei $231-233^{\circ}$ unter Zersetzung. Das Silbersalz bildet ein weisses, amorphes Pulver.

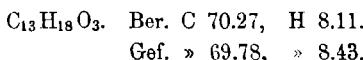


bildet sich mit grosser Leichtigkeit aus der γ -Phenoxypropyläthylmalonsäure durch Erhitzen auf 140° und schliesslich bis auf 200° . Die Hauptmenge der Säure destillirt bei $320-330^{\circ}$, die reine, farblose Säure siedet bei $322-323^{\circ}$. Bei der Destillation findet partieller Zerfall statt.

Nach Zusatz einiger Krystalle fester, durch starke Abkühlung erhalten Säure erstarrt die farblose oder noch etwas gelblich gefärbte Säure zu sternförmig gruppirten Nadeln. Auf Thon getrocknet schmilzt sie bei 63° zu einer farblosen Flüssigkeit, sintert jedoch schon bei 60° zusammen.

Aus Petroläther ist die Säure leicht umzukrystallisiren. Sie löst sich leicht in Aether und Alkohol.

Die Ausbeute betrug 240 g, d. h. 77 pCt. der Theorie, bezogen auf den angewandten γ -Phenoxypropyläthylmalonsäureester.



Durch die verlustreiche Darstellung dieses Nitrils aus der zugehörigen Säure wird die schliessliche Ausbeute an β -Aethylpiperidin um ein ganz Erhebliches herabgedrückt. Zur Verwendung kam die Methode von Krüss¹⁾, da die übrigen Darstellungsreihen der Nitrile nach den Untersuchungen Granger's²⁾ nicht ergiebiger erscheinen.

233 g Säure wurden mit 270 g Bleirhodanat in einer geräumigen Kupferretorte im Oelbade auf $200-220^{\circ}$ erhitzt. Sodann steigerte ich die Hitze bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung. Die flüchtigen Producte wurden über freier Flamme abdestillirt. Es ging eine goldgelbe, widerwärtig riechende Flüssigkeit zwischen $280-320^{\circ}$ über, die durch unverbrauchte Säure und schwefelbaltige Nebenproducte verunreinigt war. Daher wurde sie mit Kalilauge versetzt und das Nitril ausgeäthert. Nach Verdampfen des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück, das bei $315-320^{\circ}$ übergang.

¹⁾ Diese Berichte 17, 1767.

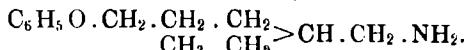
²⁾ Diese Berichte 30, 1054.

Das reine Nitril siedet zwischen 315—317° nicht ohne partielle Zersetzung. Die Ausbeute betrug nur 80 g, d. h. 38 pCt. der Theorie.

$C_{13}H_{17}NO$. Ber. C 76.84, H 8.37.

Gef. » 76.64, » 8.59.

β -Aethyl- ϵ -phenoxyamylamin,



Zur Ueberführung des Nitrils in das zugehörige Amin löste ich 80 g Nitril in 3000 ccm absolutem Alkohol und gab zu der heißen Lösung 190 g Natrium in kleinen Stücken. Der Alkohol wurde mit Wasserdampf abgeblasen und die auf der wässrigen Flüssigkeit als braune Schicht sich abscheidende, fettaminartig riechende Base mit Aether aufgenommen.

Man entzieht die Base der ätherischen Lösung mit Salzsäure und gewinnt das Chlorhydrat nach Abdampfen der salzsäuren Lösung in Form eines dunkelbraunen, mit Krystallen durchsetzten, zähen Syrups.

Das Pikrat diente zur Charakterisirung der Base. 1 g des braunen Syrups in Wasser gelöst, wurde mit einigen Tropfen $1/10$ -Normalnatriumpikratlösung versetzt, der schmutzig-gelbe Niederschlag abfiltrirt und diese Fällung im Filtrate so oft wiederholt, bis sich feine, citronengelbe Nadelchen abschieden (0.7 g).

Das Pikrat schmilzt bei 104—106° zu einer rothgelben, klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu gelben, krystallinischen Blättchen erstarrt.

$C_{19}H_{24}O_8N_4$. Ber. C 53.51, H 5.50, N 12.84.

Gef. » 53.34, » 5.70, » 12.67.

β -Aethyl- ϵ -chloramylamin, $Cl(CH_2)_3 \cdot CH(C_2H_5)CH_2 \cdot NH_2$.

Das Chlorhydrat der Phenoxybase wird mit 4—5 Theilen rauhender Salzsäure 20 Stunden auf 100° erhitzt. Sodann verdampft man den Rohrinhalt, der eine schwarzbraune Flüssigkeit darstellt, auf dem Wasserbade, wobei eine dunkelbraune, schwierige Masse, die nicht weiter gereinigt werden konnte, hinterbleibt.

Zur Festlegung der entstandenen chlorirten Base wurde das Pikrat, $C_7H_{16}ClN \cdot C_6H_3N_3O_7$, nach der oben beschriebenen Weise in feinen, eigelben Nadeln bereitet. Es schmilzt bei 145° zu einer gelben Flüssigkeit, lässt sich aus Alkohol (50 pCt.) mit Leichtigkeit umkrystallisiren und ist leicht löslich in Aether.

$C_{13}H_{19}O_7N_4Cl$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.53.

Das Chloroplatinat fällt aus der wässrigen Lösung der salzsäuren Base als wolkiger, aus mikroskopischen, mattgelben Nadeln bestehender Niederschlag aus. Es schwärzt sich gegen 225° und schmilzt unter Aufschäumen bei 242—244°.

$(C_7H_{17}NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.73. Gef. Pt 27.55.

β -Aethylpiperidin.

Das von Phenol und überschüssiger Salzsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade befreite rohe β -Aethyl- ϵ -chloramylamin (s. oben) wird in wenig Wasser gelöst und mit Kalilauge übersättigt. Hierbei scheidet sich die freie Chlorbase in Form himbeerrother¹⁾ Oeltropfen aus der Flüssigkeit ab. Das Ganze wird sodann im zugestöpselten Rundkolben ca. $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei spaltet sich unter Ringschluss ein Molekül Salzsäure ab.

Die auf der Flüssigkeit als tiefrothe Oelschicht abgeschiedene Piperidinbase, die einen unangenehmen coniinartigen Geruch verbreitet, wird sodann mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat, in welchem die Base theils gelöst ist, zum grösseren Theile als farblose Oelschicht schwimmt, giebt mit Salzsäure neutralisiert und verdampft einen schwach rosa gefärbten Krystallkuchen, der an der Luft mit Begierde Feuchtigkeit anzieht und aus β -Aethylpiperidinchlorhydrat besteht; es schiesst aus heissem Benzol in prächtigen, feinen, oft centimeterlangen, weissen Nadeln an, die bei 100° getrocknet, zwischen $140-142^{\circ}$ zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Die Base ist also identisch mit dem durch Reduction von β -Aethylpyridin erhaltenen β -Aethylpiperidin, dessen Chlorhydrat nach C. Stoehr²⁾ den Schmp. $141-142^{\circ}$ besitzt.

$C_7H_{16}NCl$. Ber. Cl 23.75. Gef. Cl 24.01.

Das Chlorhydrat ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol. Das Pikrat der Base scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates auf Zusatz von $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumpikratlösung als gelbes Oel ab, das erst nach längerer Zeit zu feinen Nadeln erstarrt, die bei $62-63^{\circ}$ schmelzen; C. Stoehr gieht 63° an.

Das Platinsalz scheidet sich, nach Stoehr's Vorschrift dargestellt, erst allmählich aus schwach mit Salzsäure angesäuerter Lösung in gelbrothen Nadeln aus und zeigt den Schmp. 181° (Stoehr 180°).

Um die freie Base zu gewinnen, wurde das rohe salzaure β -Aethylpiperidin in möglichst wenig Wasser gelöst, die Base mit Kali in Freiheit gesetzt und mit festem Kali getrocknet. Bei der fractionirten Destillation ging die Hauptmenge der Flüssigkeit zwischen $152-155^{\circ}$ über. Daraus wurden 16 g reine Base vom Sdp. $154-155^{\circ}$ gewonnen.

Das β -Aethylpiperidin bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von mehr coniinartigem, als piperidinartigem Geruch, raucht an der Luft und bildet mit Salzsäuredämpfen starke, weisse Nebel. In Wasser ist die Base wenig löslich. Sie erwies sich

¹⁾ Vergl. hierzu S. Gabriel, diese Berichte **25**, 420.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 44.

optisch gänzlich inaktiv. Ihr specifisches Gewicht wurde zu $d_{4^{\circ}}^{16^{\circ}} = 0.871$ gefunden.

Hr. Geheimrath Prof. Dr. Ehrlich war so liebenswürdig, die Base auf ihre toxischen Eigenschaften zu prüfen. Ihm verdanke ich folgende Angaben.

Das β -Aethylpiperidin bedingt in Dosen von 0.12 g und 0.18 g, in Form des Chlorhydrates einem Kaninchen von 1000 g injicirt, keine krankhaften Erscheinungen. 0.263 g Base, in Form des Chlorhydrates injicirt, stellt noch nicht die tödtliche Dosis dar, bewirkt jedoch schwere Vergiftungerscheinungen, die im Gegensatz zum Coniin sehr spät, $1\frac{1}{2}$ Stunden nach der Injection, eintraten. Es entstanden starke tetanische Muskelkrämpfe und Speichelbluss. Das Krankheitsbild entspricht dem beim β -Propylpiperidin¹⁾ beobachteten, doch ist die Giftigkeit auf mehr als die Hälfte reducirt. Es scheint also, dass die Propylgruppe sowohl in α - als in β -Stellung im Molekül eine grössere Giftigkeit bedingt, als die Aethylgruppe.

Für diese Mittheilung spreche ich Hrn. Geheimrath Ehrlich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Spaltung des β -Aethylpiperidins in seine optischen Componenten.

Die Spaltung alkylirter Piperidinbasen vermittelst der *d*-Tartrate, wie sie Ladenburg²⁾ zuerst bei der Synthese des Coniins zur Anwendung brachte, hat jüngst durch Marckwald³⁾ eine wünschenswerthe Ergänzung erfahren, indem letztgenannter Forscher α -Pipcolin nicht nur mit *d*-Weinsäure, sondern auch mit *l*-Weinsäure combinirte und aus den so erhaltenen, schwerer löslichen Salzen die entsprechenden optisch activen Componenten gewann.

Auch im vorliegenden Falle bewährte sich ebenso, wie bei der Spaltung des β -Propylpiperidins durch Granger⁴⁾, die Marckwald'sche Methode.

l- β -Aethylpiperidin-*d*-bitartrat.

14.8 g inaktiver Base wurden mit einer Lösung von 19.8 g *d*-Weinsäure in 20 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade vorsichtig bis zu einem dicken Syrup eingedampft, der nach Anregung mit einigen *l*- β -Propylpiperidin-*d*-bitartratkristallen zu einem festen, weissen Krabbreibri erstarrte. Diesen rührte ich mit wenig Wasser an und sog ihn mittels der Pumpe ab. Das Tartrat liess sich durch Umkristallisiren aus wenig Wasser in feinen Tafeln und Nadeln erhalten; lufttrocken schmolz es bei $169-170^{\circ}$ zu einer braunen Flüssigkeit. Erhalten wurden 12 g *d*-Tartrat.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1060.

²⁾ Diese Berichte 19, 2584, 2975.

³⁾ Diese Berichte 29, 42.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 1006.

l- β -Aethylpiperidin.

Zur Gewinnung der reinen Linksbasis löst man 12 g *l*- β -Aethylpiperidin-*d*-bitartrat in möglichst wenig Wasser und macht die Basis durch Kali frei. Sodann wurde ein kräftiger Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet und die auf dem Destillat als farblose Flüssigkeit schwimmende Basis im Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennt. Es sei noch bemerkt, dass in den ersten 40—50 ccm Destillat die gesammte Menge der Basis enthalten ist. Durch Kali getrocknet bildet sie ein farbloses, an der Luft starke Nebel bildendes Öl vom Siedepunkt 155°. Die Ausbeute an reiner Linksbasis betrug 3.4 g.

Im 100 mm-Rohr, das ca. 2.5 g Basis fasste, zeigte die Basis im Laurent'schen Halbschattenapparat starke Ablenkung der Polarisationsebene nach links, und zwar ergab sich auf Grund von zehn gut unter einander stimmenden Beobachtungen ein Drehungswinkel von $\alpha_D = -3.93^\circ$ bei 15°. Daraus berechnet sich das spezifische Drehungsvermögen des β -Aethylpiperidins zu $[\alpha]_D = -4.51^\circ$ bei 15°.

Das Chlorhydrat der Linksbasis, durch Verdampfen von wenig *l*- β -Aethylpiperidin mit Salzsäure gewonnen und aus Benzol umkristallisiert, zeigte den Schmelzpunkt 142° und bildete seideglänzende Nadeln.

d- β -Aethylpiperidin-*l*-bitartrat.

Die Mutterlauge, aus der das *l*- β -Aethylpiperidin-*d*-bitartrat auskristallisiert war, wurde mit überschüssigem Alkali versetzt, sodann die Basis mit Wasserdampf übergetrieben und wie oben getrocknet. Dieser Theil der Basis, von der 4.9 g zurückgewonnen wurden, musste zum überwiegenden Theil *d*- β -Aethylpiperidin enthalten. In der That zeigte die farblose Basis in 1 dcm-Schicht eine Rechtsdrehung von $\alpha_D = +2.20^\circ$ bei 13°. Es wurden 4.9 g dieser Basis mit 1 Molekül reiner Linkswinsäure, die in wenig Wasser gelöst war, versetzt und genau in der oben beschriebenen Weise weiter behandelt.

Das *d*- β -Aethylpiperidin-*l*-bitartrat kristallisiert in Platten, die sich in federartig zerschlitzte, flache Tafeln umwandeln, und bei 174° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute 3 g.

d- β -Aethylpiperidin.

3 g des gewonnenen *l*-Tartrates wurden in wenig Wasser gelöst, die Basis durch Kalilauge freigemacht und mit Wasserdampf übergetrieben. Die wie oben gewonnene Basis drehte in absolut-alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach rechts. Eine quantitative Feststellung des Drehungsvermögens der Basis konnte wegen der geringen Menge leider nicht ausgeführt werden. Dagegen wurde das Chlorhydrat gewonnen, das bei 141—142°, also bei der gleichen Temperatur, wie das Chlorhydrat der Linksbasis schmolz.