

50. Synthesen einiger Piperidin-methyl-Homologen.

von D. Hoch und P. Karrer.

(17. XII. 53.)

Zu Vergleichszwecken war es erwünscht, eine Reihe von Piperidin-methyl-Homologen zu besitzen. Wir stellten aus diesem Grunde folgende Verbindungen her: 4,4-Dimethyl-piperidin, 3,3-Dimethyl-piperidin, 3,5-Dimethyl-piperidin, 3,3,5-Trimethyl-piperidin und 3,4,4-Trimethyl-piperidin. Von diesen waren die ersten beiden schon bekannt und auf anderem Wege erhalten worden¹⁾.

Wir gewannen alle 5 Piperidin-Homologen durch Reduktion der entsprechenden methyl-substituierten Glutarsäureimide mittels Lithiumaluminiumhydrid²⁾. Die Imide wurden aus den entsprechenden methyl-homologen Glutarsäureanhydriden erzeugt und die methyl-substituierten Glutarsäuren nach Verfahren, die im experimentellen Teil näher beschrieben sind.

	Pikrate Smp.	Hydrochloride Smp.
3,5-Dimethyl-piperidin	185—186°	221—222°
4,4-Dimethyl-piperidin	201—203°	227—228°
3,3-Dimethyl-piperidin	179—181°	163—164°
3,3,5-Trimethyl-piperidin	191—193°	165—166°
3,4,4-Trimethyl-piperidin	198—200°	150—151°

Experimenteller Teil.

I. 3,5-Dimethyl-piperidin.

α, α' -Dimethyl-glutarsäure. Diese Säure wurde im wesentlichen nach den Angaben von *K. Ruhl*³⁾ aus Methacrylsäure-methylester und Methylmalonsäure-diäthylester dargestellt. Ausbeute an Pentan-2,2,4-tricarbonsäure-ester 88,2% (*K. Ruhl* gibt 77% an). Die Verseifung des Tricarbonsäureesters haben wir durch einstündiges Erwärmen von 8 g Ester mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 8 ml Wasser und 1 ml Alkohol durchgeführt. Nach dem Ansäuern der Lösung und der Extraktion mit Äther erhielt man die Pentan-2,4,4-tricarbonsäure als farblose Substanz. Sie wurde durch halbstündiges Erhitzen auf 160—180°, bei welcher Temperatur die Kohlendioxydentwicklung schnell vor sich ging, in die α, α' -Dimethyl-glutarsäure übergeführt, die nach dem Umkristallieren bei 106° schmolz. Ausbeute 94% d.Th.

¹⁾ 3,3-Dimethyl-piperidin vgl. *Dunlop*, Soc. **107**, 1712 (1915); *O. Bayer*, Angew. Ch. **61**, 237 (1949). — 4,4-Dimethyl-piperidin vgl. *G. Komppa*, C. **1912**, I, 1472; *J. Paden & H. Adkins*, Am. Soc. **58**, 2487 (1936).

²⁾ Die Reduktion mittels LiAlH_4 von 2,6-Dioxo-Piperidinen mit grösseren Substituenten in 3,3'-Stellung wurde kürzlich beschrieben von *E. Tagmann*, *E. Sury* & *K. Hoffmann*, Helv. **35**, 1235 (1952).

³⁾ Z. Naturforsch. **4 b**, 199 (1949).

Zur Überführung in das Anhydrid haben wir die α, α' -Dimethyl-glutarsäure mit der doppelten Menge Acetylchlorid übergossen und die Mischung im Ölbad allmählich bis auf 40° erwärmt. Nachdem die lebhafte Salzsäure-Entwicklung aufgehört hatte, erhöhte man die Temperatur des Gemisches auf 60° und liess dieses hierauf über Nacht stehen. Dann wurden das überschüssige Acetylchlorid und die gebildete Essigsäure im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der farblose kristalline Rückstand direkt auf α, α' -Dimethyl-glutarsäureimid verarbeitet.

α, α' -Dimethyl-glutarsäureimid. Man leitete in das geschmolzene, in einem verschlossenen Gefäß befindliche Anhydrid bei 180° trockenes Ammoniakgas ein. Der Prozess muss so reguliert werden, dass das gebildete Wasser abdestilliert, das entstandene Imid aber nur bis zum oberen Teil des Kolbens sublimiert. Dieser obere Kolbenteil bedeckt sich mit den weissen Nadeln des entstandenen α, α' -Dimethyl-glutarsäureimids. Wenn kein Wasser mehr entweicht ist die Reaktion beendet. Das Imid wird zuerst aus 50-proz. Alkohol und hierauf aus Wasser mehrmals umkristallisiert. Smp. 173–174°. Ausbeute 87% d.Th.

3,5-Dimethyl-piperidin. In einen Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter brachte man 35 ml einer ätherischen Lösung, die 1,02 g LiAlH₄ enthielt (titrimetrisch bestimmt), sowie 200 ml abs. Äther. Zu dieser siedenden Lösung tropfte man eine solche von 2 g α, α' -Dimethyl-glutarsäureimid in 200 ml Äther innerhalb von 2 Std. Hierauf wurde die Mischung noch weitere 6 Std. am Rückflusskühler gekocht, am nächsten Tag durch Zufügen einiger Tropfen Wasser zersetzt und die Lösung von dem gebildeten Niederschlag abgegossen. Der Rückstand wurde noch einmal mit Äther gewaschen, darauf in wenig 40-proz. Natronlauge gelöst und diese Lösung zweimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge haben wir über Kaliumhydroxyd und hierauf über Calciumhydrid getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und den basischen Rückstand unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd über eine kleine Vigreux-Kolonne destilliert. Die Hauptfraktion des entstandenen 3,5-Dimethyl-piperidins (1,1 g) destillierte zwischen 141–143°; n_D²⁵ = 1,4430.

3,5-Dimethyl-piperidin ist eine wasserklare, piperidinhähnlich riechende Flüssigkeit, hygroskopisch und stark basisch.

Pikrat, aus Methanol-Wasser umkristallisiert, Smp. 185–186°.

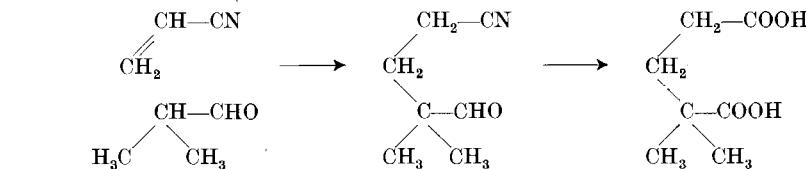
C ₁₃ H ₁₈ O ₇ N ₄	Ber. C 45,61	H 5,30	N 16,37%
(342,31)	Gef., 45,74	,, 5,17	,, 16,25%

420 mg Pikrat führte man mit Hilfe des Austauschharzes Amberlite IRA 400 in das Hydrochlorid über (Lösungsmittel: 80-proz. Methanol). Das Hydrochlorid des 3,5-Dimethyl-piperidins konnte aus Äthanol-Äther-Mischung in feinen Nadelchen erhalten werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren, zuerst aus Äthanol-Äther, hierauf aus Chloroform-Äther-Mischung, schmolz es bei 221–222°. Es ist ziemlich stark hygroskopisch.

C ₇ H ₁₆ NCl	Ber. C 56,17	H 10,78	N 9,36%
(149,67)	Gef., 56,25	,, 10,69	,, 9,13%

II. 3,3-Dimethyl-piperidin.

α, α' -Dimethyl-glutarsäure lässt sich aus Camfersäureanhydrid über die Iso-lauronsäure darstellen¹⁾. Später fanden jedoch W. Franke & J. Bueren²⁾ einen besseren Weg, der über den Dimethyl-cyanbutyraldehyd verläuft:



¹⁾ Perkin, Soc. 81, 251 (1902); Bardhan, Banerji & Bose, Soc. 1935, 1127.

²⁾ Z. Naturforsch. 5b, 122 (1950).

Für die Darstellung des Dimethyl-cyanbutyraldehyds existieren anscheinend nur einige sehr knapp gehaltene Patentvorschriften. Sie beschreiben die Anlagerung von Acrylnitril an Isobutyraldehyd in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren; wichtig ist, dass die Kondensation schneller verläuft als die Polymerisation der einzelnen Komponenten. Wir versuchten zuerst, den Diäthyl-cyanbutyraldehyd nach *Bruson & Riener*¹⁾, welche Anlagerungen von Acrylnitril an verschiedene Substanzen beschrieben haben, darzustellen, erreichten aber nur eine Ausbeute von 28% d.Th. an dem genannten Aldehyd.

Auch nach dem USA.-Patent Nr. 2 409 086 (*J. F. Walker*) konnten wir nur bescheidene Ausbeuten an Dimethyl-cyanbutyraldehyd erzielen (ca. 10% d.Th.). Bessere Ergebnisse hatten wir bei der Nacharbeitung des französischen Patentes Nr. 886 846 (17. 10. 1942) der I.G. Farben. Diese Reaktion haben wir in folgender Weise ausgeführt: In einen stabilen Dreihalskolben mit *Hershberg*-Rührer, Tropftrichter, Rückflusskühler und Thermometer, der mit einem Manometer und einer Stickstoff-Druckflasche verbunden war, brachte man 20 g Isobutyraldehyd, 20 g Acrylnitril und 0,3 g Hydrochinon (die Apparatur wurde zunächst bei 500–600 mm Überdruck auf Dichtigkeit geprüft). Nach der Füllung des Apparates mit Stickstoff erwärmt man das Gemisch mit kleiner Flamme und regulierte dabei den Druck so, dass die Temperatur auf etwa 80° stieg (ca. 300 mm Druck). Nun wurden unter kräftigem Röhren sehr langsam während 1 Std. 2 ml 25-proz. Kaliumcyanidlösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch färbte sich langsam dunkler. Dann wurde der Überdruck langsam verringert; man hielt die Temperatur noch während 1 Std. bei 80–90°, am Schluss ohne Überdruck, kühlte hierauf die Reaktionsmasse ab und neutralisierte sie mit konz. Salzsäure. Das sehr schwach saure Reaktionsgemisch wurde in einen Scheidetrichter gebracht, zur besseren Trennung der Schichten etwas Äther hinzugefügt, die Ätherlösung abgetrennt und nach Zusatz von etwas Toluol (zur Entfernung des Wassers bei der Destillation) im Wasserstrahlvakuum in Stickstoffatmosphäre fraktioniert. Dabei destillierte der Dimethyl-cyanbutyraldehyd bei 106–108° über. Ausbeute 27 g (79% d.Th.).

Oxydation und Verseifung des Dimethyl-cyanbutyraldehyds. Die Oxydation und Verseifung des Dimethyl-cyanbutyraldehyds ist früher wiederholt versucht worden, doch führte sie stets statt zur α,α -Dimethyl-glutarsäure zur Isocapronsäure. Erst *Franke & Bueren*²⁾ gelang es, durch Verwendung eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure die Abspaltung der Aldehydgruppe zu verhindern. Aber auch dieses Verfahren erfordert zur Verhinderung einer allzu heftigen Reaktion eine genau einzuhaltende Arbeitsweise. Wir haben die Überführung des genannten Aldehyds in α,α -Dimethyl-glutarsäure folgendermassen ausgeführt:

In einem offenen Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer, der in einem gut ziehenden Abzug stand, mischte man 12 g konz. Schwefelsäure und 60 g 65-proz. Salpetersäure und gab dazu 0,5 g Dimethyl-cyanbutyraldehyd. Hierauf erwärmt man das Reaktionsgemisch bis zum Einsetzen der Reaktion. Dann wurden 24,5 g des Aldehyds so langsam zugetropft, dass die Temperatur des Gemisches ohne besondere Außenkühlung um 40° blieb. Das Eintropfen des Aldehyds dauerte ca. 2 Std. Dann liess man die Reaktionsmasse bis zum nächsten Tag stehen und erwärmt sie noch während 2 Std. unter Röhren bis auf 70°; sie entwickelte dabei noch etwas Gas. Der abgekühlte Kolbeninhalt war am folgenden Tag zu einem festen Kristallkuchen erstarrt. Die farblosen Kristalle von α,α -Dimethyl-glutarsäure wurden auf einer Glasfilternutsche abgesaugt und mit konz. Salzsäure ausgewaschen. Aus dem Filtrat liessen sich nach dem Eindampfen im Vakuum noch weitere Mengen Dimethyl-glutarsäure isolieren. Ausbeute 23 g (72%). Smp. 84–85°.

α,α -Dimethyl-glutarsäureimid. α,α -Dimethyl-glutarsäure wurde durch Behandeln mit Acetylchlorid in das Anhydrid übergeführt und letzteres durch Einwirkung von trockenem Ammoniak in der unter I beschriebenen Weise in das Imid übergeführt. α,α -Dimethyl-glutarsäureimid kristallisierte aus Wasser in farblosen Nadeln, die bei 150° schmolzen. Ausbeute 20 g Imid aus 25 g Dimethyl-glutarsäure.

¹⁾ Am. Soc. 66, 56 (1944).

²⁾ Z. Naturforsch. 5b, 122 (1950).

3,3-Dimethyl-piperidin. Die Reduktion des α,α -Dimethyl-glutarsäureimids zum 3,3-Dimethyl-piperidin wurde mit LiAlH_4 in der gleichen Weise ausgeführt, wie dies unter I für die Darstellung des 3,5-Dimethyl-piperidins beschrieben worden war. Wir erhielten aus 2 g α,α -Dimethyl-glutarsäureimid 1,06 g 3,3-Dimethyl-piperidin vom Sdp. 136–138°; $n_D^{25} = 1,4452$.

Das *Pikrat* der Verbindung besass den Smp. 179–181° (kristallisiert aus Methanol-Wasser-Gemisch).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4$	Ber. C 45,61	H 5,30	N 16,37%
(342,31)	Gef., 45,80	, 5,20	, 16,11%

Ein Teil des Pikrates wurde mittels Amberlite IRA 400 in das *Hydrochlorid* übergeführt und letzteres mehrmals aus Chloroform-Äther-Gemisch umkristallisiert. Smp. 163–164°.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NCl}$	Ber. C 56,17	H 10,78	N 9,36%
(149,67)	Gef., 56,39	, 10,69	, 9,51%

III. 4,4-Dimethyl-piperidin.

β,β -Dimethyl-glutarsäure wurde aus Dimedon durch Oxydation mit Wasserstoff-superoxyd in bekannter Weise¹⁾ hergestellt. In analoger Weise wie die anderen Methyl-glutarsäuren führten wir die Verbindung mittels Acetylchlorid in ihr Anhydrid und letzteres in β,β -Dimethyl-glutarsäureimid über. Aus 15 g β,β -Dimethyl-glutarsäure wurden 11,5 g Imid erhalten. Smp. 146–147°.

Auch die Reduktion dieses Imids zum 4,4-Dimethyl-piperidin liess sich nach der oben beschriebenen Methode mittels LiAlH_4 leicht ausführen. 4,4-Dimethyl-piperidin destillierte unter 12 mm Druck bei 30–32°, unter Atmosphärendruck bei 139–141°. Ausbeute 71% d. Th. $n_D^{25} = 1,4489$.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$	Ber. C 74,26	H 13,36	N 12,38%
(113,2)	Gef., 73,96	, 13,10	, 12,52%

Das *Pikrat* des 4,4-Dimethyl-piperidins schmolz nach wiederholter Umkristallisation bei 201–203°.

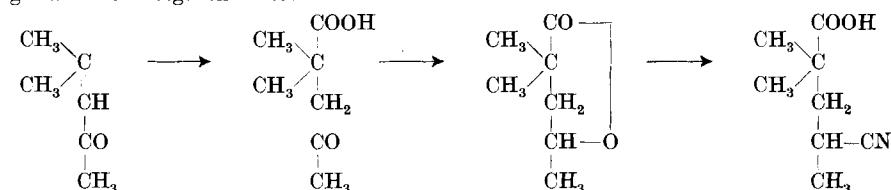
$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4$	Ber. C 45,61	H 5,30	N 16,37%
(342,31)	Gef., 45,90	, 5,41	, 16,42%

450 mg des Pikrates wurden in der Amberlite-IRA-400-Säule in das *Hydrochlorid* übergeführt. Dieses kristallisierte in weissen Nadeln, die bei 227–228° schmolzen. G. Komppa (l. c.) fand für sein offenbar nicht ganz reines Hydrochlorid den Smp. 220–221°.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NCl}$	Ber. C 56,17	H 10,78	N 9,36%
(149,67)	Gef., 56,19	, 10,68	, 9,09%

IV. 3,3,5-Trimethyl-piperidin.

K. Ruhl¹⁾ schlägt zur Darstellung von α,α,α' -Trimethyl-glutarsäure folgenden Weg vor, ohne ihn aber selbst zu beschreiben: Anlagerung von Blausäure an Mesityloxyd und Verseifung des Nitrils zur Mesitonsäure (α,α -Dimethyl-laevulinsäure)²⁾, Reduktion der Säure zum Dimethyl- γ -valerolacton und Umsatz dieses Lactons mit KCN zum α,α,α' -Trimethyl-glutarsäure-halbnitril, welches bei der Verseifung in die α,α,α' -Trimethyl-glutarsäure übergehen sollte:



¹⁾ K. Ruhl, Z. Naturforsch. **4b**, 199 (1949).

²⁾ Lapworth, Soc. **85**, 1219 (1903).

Zur Herstellung der Mesitonsäure haben wir verschiedene Methoden ausprobiert, aber mit der schon von *Lapworth* (l. c.) beschriebenen die relativ besten Resultate erhalten.

Die Reduktion der Mesitonsäure zum α,α -Dimethyl- γ -valerolacton wurde in folgender Weise vorgenommen: Man löste 12 g Mesitonsäure in 67 ml abs. Alkohol, erhitzte die Flüssigkeit zum Sieden und trug innerhalb 15 Min. 15,4 g Natriummetall ein. Wenn die Reaktion anfing abzuklingen, wurde immer wieder etwas Alkohol zugesetzt. Nach ca. $\frac{1}{2}$ Std. war das Natrium bis auf geringe Reste in Lösung gegangen; man liess abkühlen, gab 100 ml Wasser hinzu und destillierte den Alkohol im Vakuum ab. Nach Zugabe von 136 g 50-proz. Schwefelsäure wurde das Reaktionsgemisch 5 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schied sich das Dimethyl-valerolacton in feinen Kristallen aus. Ausbeute 8,6 g. Durch Ausäthern der Mutterlauge im Extraktionsapparat liess sich eine weitere Menge Lacton gewinnen. Dieses schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther bei 49–51°.

α,α,α' -Trimethyl-glutarsäureimid. Dieses wurde in leichter Abänderung der Vorschrift von *Blaise & Courtot*¹⁾ dargestellt. Man verrieb gleiche Teile α,α -Dimethyl- γ -valerolacton (1–2 g) und gut getrocknetes Kaliumcyanid und erhitzte das Gemisch im Bombenrohr 10 Std. auf 280°. Hierauf wurde das dunkle Reaktionsprodukt in wenig Wasser gelöst und mit ungefähr der gleichen Menge konz. Salzsäure versetzt. Die Lösung blieb 12 Std. stehen und wurde hierauf $\frac{1}{2}$ Std. zum Sieden erhitzt. Dabei schied sich an der Oberfläche eine harzhähnliche Masse ab, die entfernt wurde. Die Lösung behandelte man in der Hitze mit Tierkohle; beim Abkühlen schied sich das α,α,α' -Trimethyl-glutarsäureimid in Nadeln aus. Smp. nach dem Umkristallisieren 138–140°. Aus den Mutterlaugen liess sich durch Extraktion mit Essigester und Sublimation des Rückstandes im Vakuum etwas α,α,α' -Trimethyl-glutarsäure isolieren.

Die Ausbeuten an Trimethyl-glutarsäureimid waren bei verschiedenen Ansätzen verschieden gross und erreichten im Maximum 62% d.Th.

3,3,5-Trimethyl-piperidin. Durch Reduktion des α,α,α' -Trimethyl-glutarsäureimids mit LiAlH₄ unter analogen Bedingungen, wie sie in Beispiel I beschrieben worden sind, wurde 3,3,5-Trimethyl-piperidin in Ausbeuten von 65% erhalten. Sdp. unter 32 mm 58°, bei Atmosphärendruck 148–150°; n_D²⁵ = 1,4433.

Das *Pikrat* des 3,3,5-Trimethyl-piperidins schmolz bei 191–193°.

C ₁₄ H ₂₀ O ₇ N ₄	Ber. C 47,19	H 5,66	N 15,72%
(356,33)	Gef. , 47,46	, 5,72	, 15,59%

Das *Hydrochlorid* aus dem Pikrat, in der Amberlite-Säule hergestellt, schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 165–166° und bildete feine, weisse, hygroskopische Kristalle.

C ₈ H ₁₈ NCl	Ber. C 58,70	H 11,08	N 8,56%
(163,69)	Gef. , 58,68	, 10,76	, 8,17%

V. 3,4,4-Trimethyl-piperidin.

α,α' -Dicyan- α,β,β -N-tetramethyl-glutarsäureimid. Zur Darstellung der vorgenannten Verbindung wurde zunächst Aceton mit Cyanessigester nach bekannter Methode²⁾ zum α,α' -Dicyan- β,β' -dimethyl-glutarsäureimid kondensiert. Hierauf führte man dieses Imid durch Methylierung mit Dimethylsulfat in α,α' -Dicyan- α,β,β -N-tetra-methyl-glutarsäureimid über³⁾. Die Verseifung dieser Verbindung mit Schwefelsäure nach *Thole & Thorpe*⁴⁾ machte gewisse Schwierigkeiten; die besten Resultate wurden schliesslich bei folgender Arbeitsweise erzielt: Man löste 20 g getrocknetes N-Methyl-imid in

¹⁾ Bl. 35, 585 (1906).

²⁾ *Kon & Thorpe*, Soc. 115, 686 (1919); *A. I. Vogel*, Soc. 1934, 1758.

³⁾ *Kon & Thorpe*, Soc. 121, 1795 (1922).

⁴⁾ Soc. 99, 434 (1911).

50 ml konz. Schwefelsäure und liess über Nacht stehen. Am nächsten Tag fügte man vorsichtig 35 ml Wasser hinzu, setzte einen Rückflusskühler auf und erwärmt vorsichtig, bis das starke Schäumen allmählich nachliess. Dabei wurde die Ölbadtemperatur bis auf 180° gesteigert und so hoch belassen, bis die gesamte Substanz in Lösung gegangen war, was ca. 12 Std. erforderte. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches hatte sich ein Teil der Säure abgeschieden. Diese wurde auf einer Glasfilternutsche abfiltriert, das Filtrat mit etwas Wasser verdünnt, mit Ammoniumsulfat gesättigt und ausgeäthert. Die rohe α,β,β -Trimethyl-glutarsäure wurde aus Salzsäure umkristallisiert. Ausbeute 11 g.

α,β,β -Trimethyl-glutarsäureimid. Die α,β,β -Trimethyl-glutarsäure wurde in üblicher Weise mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid verwandelt und letzteres durch Einleiten von trockenem Ammoniak bei 180° in das Imid übergeführt. Die dabei erhaltene Verbindung (7,5 g) schmolz aber noch zu hoch (132°) und erwies sich als ein Gemisch. Sie wurde daher an einer Säule von Zinkcarbonat und Celite 3:1 chromatographiert, wobei das Chromatogramm zuerst mit Benzol, nachher mit Benzol-Aceton, Aceton und Methanol entwickelt wurde. In den ersten Fraktionen, welche die Adsorptionssäule durchflossen, fand sich das gesuchte α,β,β -Trimethyl-glutarsäureimid, welches bei 126—127° schmolz. Aus den späteren Fraktionen gewann man eine Verbindung, die bei 137—138° schmolz und die nicht näher untersucht worden ist. Die Ausbeute aus 5 g Rohprodukt betrug 1,9 g reines α,β,β -Trimethyl-glutarsäureimid.

C ₈ H ₁₃ O ₂ N (155,19)	Ber. C 61,91 Gef. „, 61,75	H 8,44 „, 8,30	N 9,03% „, 8,95%
---	-------------------------------	-------------------	---------------------

3,4,4-Trimethyl-piperidin. Die Reduktion des vorgenannten Trimethyl-glutarsäureimids mittels LiAlH₄ wurde in gewohnter Weise ausgeführt. Das 3,4,4-Trimethyl-piperidin destillierte unter 50 mm Druck bei 79—81°, unter Atmosphärendruck bei 160—162°. n_D²⁵ = 1,4536.

Das Pikrat schmolz bei 198—200°.

C ₁₄ H ₂₀ O ₇ N ₄ (356,33)	Ber. C 47,19 Gef. „, 47,47	H 5,66 „, 5,71	N 15,72% „, 15,31%
---	-------------------------------	-------------------	-----------------------

Das Pikrat wurde in der Amberlite-IRA-400-Säule in das Hydrochlorid verwandelt, welches feine, farblose, hygroskopische Kristalle bildete und bei 150—151° schmolz.

C ₈ H ₁₈ NCl (163,69)	Ber. C 58,70 Gef. „, 58,64	H 11,08 „, 11,15	N 8,56% „, 7,98%
--	-------------------------------	---------------------	---------------------

Zusammenfassung.

Aus Di- und Trimethyl-glutarsäuren, die z.T. nach verbesserten bekannten Methoden gewonnen wurden, hat man die entsprechenden Di- und Trimethyl-glutarsäure-anhydride und -imide hergestellt und letztere mittels LiAlH₄ in folgende Piperidin-methyl-Homologen übergeführt: 3,5-Dimethyl-piperidin, 4,4-Dimethyl-piperidin, 3,3-Dimethyl-piperidin, 3,3,5-Trimethyl-piperidin und 3,4,4-Trimethyl-piperidin.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.