

zur Trockne mit Salpetersäure giebt sie einen carminrothen Rückstand, welcher von Ammoniak violett gefärbt wird.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}N_4O_3$.

Procente: C 42.43, H 5.05, N 28.28.

Gef. » » 42.05, » 5.25, » 28.09.

In kalter Natronlauge löst sich die Verbindung nicht, beim Erwärmen geht sie leicht in Lösung, wird aber bald unter Zerstörung der Carbamidogruppe und Ammoniakentwicklung in ein Dimethylaminouracil übergeführt, was daraus erhellt, dass die angesäuerte Lösung nach Zusatz von Kaliumcyanat wieder Hydroxytheophyllin absetzt.

Mit stärkstem Ammoniak im geschlossenen Rohr $1\frac{1}{2}$ Stunde bei 140° erhitzt, gab das Hydroxytheophyllin beim Verdampfen der Lösung zur Trockne einen auch in kaltem Wasser äusserst leicht löslichen Rückstand, der sich in Alkohol schwerer löslich erwies und daraus in zolllangen, spröden Platten und breiten, bei 163° schmelzenden Nadeln krystallisirte. In wässriger Lösung mit Kaliumcyanat und Essigsäure behandelt, gab der neue Körper kein Carbamidderivat. Nach Verdampfen mit Salpetersäure verhielt er sich wie das Hydroxytheophyllin. Wegen Mangel an Material habe ich ihn nicht weiter untersuchen können.

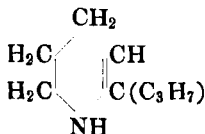
Upsala. Universitätslaboratorium. Juni 1896.

356. Richard Wolffenstein: Ueber stereoisomere Coniine.

[V. Mittheilung¹⁾]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Mai vom Verf.)

In einer früheren Abhandlung²⁾ berichtete ich über das Vorkommen von γ -Conicein



im natürlichen Coniin. Dieses γ -Conicein, das Lellmann³⁾ schon durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Chlorconiin synthetisch erhalten hatte, musste sich nach demselben Autor wieder in Coniin verwandeln lassen.

Diese Reduction führte ich zweckmässig so aus, dass die Base (4.5 g) in Aethylalkohol gelöst mit Natriumstückchen (5 g) in rascher

¹⁾ Diese Berichte 27, 2611, 2615; 28, 302, 1459.

²⁾ Ibidem 28, 302.

³⁾ Ibidem 22, 1303.

Folge versetzt wurde. Die so eingeleitete Reaction wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Dadurch gewann man 4.8 g reinstes salzsaures Coniin, aus dem die Base frei gemacht bei 166° (756 mm) sott.

Analyse: Ber. für $C_8H_{17}N$.

Procente: C 75.6, H 13.4.

Gef. » » 75.4, » 13.5.

Das specifische Gewicht betrug bei 20° 0.8447. Die Base war optisch inactiv.

Bei der einfachen Darstellungsweise des γ -Coniceins und der quantitativen Ueberführung desselben in inactives Coniin ist so ein einfacher Weg angezeigt zur Gewinnung dieser sonst schwer zugänglichen Base.

Von den Salzen des inactiven Coniins erforderte in erster Linie das Platinsalz ein besonderes Interesse, da die Eigenschaften dieser letzteren Verbindung Ladenburg¹⁾ zu wichtigen theoretischen Schlussfolgerungen über die Stereochemie der Coniine veranlassten. Ladenburg nimmt nämlich an, dass neben den drei Coniinen — dem inactiven Coniin, dem Rechts- und Links-Coniin —, die ihre Existenz dem asymmetrischen Kohlenstoff verdanken, noch ein viertes Coniin — das Isoconiin — besteht, welches durch die Asymmetrie des dreiwertigen Stickstoffatoms seine Existenzklärung findet. Dieses »Isoconiin«, das optisch activ ist, soll sich nun in chemischer Beziehung von den anderen Coniinen durch die Schwerlöslichkeit seines Platindoppelsalzes in Aetheralkohol (2 Theile Aether, 1 Theil Alkohol) unterscheiden, und ist auch auf diese Eigenschaft seine Trennung von den anderen Coniinen basirt. Zur näheren Charakterisirung des Isoconiinplatindoppelsalzes wird ferner noch angegeben, dass dasselbe dimorph auftritt und zwar in rhombischen Krystallen vom Schmp. 175° und in monoklinen Krystallen vom Schmp. 160°. Beide Krystallformen sind gemessen worden.

Vor etwa zwei Jahren²⁾ fand ich nun, dass diese ersteren rhombischen Krystalle Ladenburg's sich identisch erwiesen mit dem Platinsalz des Rechtsconiins.

Bei der näheren Untersuchung des hier vorliegenden Platinsalzes des inactiven Coniins zeigte sich nun die auffallende Thatsache, dass auch dieses Platinsalz in Alkohol-Aether sehr schwer löslich war:

100 g absoluter Alkohol-Aether lösten bei 21° C 0.031 g.

100 g Alkohol (94 pCt.) - Aether (0.722) lösten bei 21° C 0.251 g.

Der Schmelzpunkt des Platinsalzes lag bei 160° C.

So stimmten alle Eigenschaften des inactiven Coniinplatins mit dem monoklinen Isoconiinplatinsalz zusammen, und ergab dann auch die krystallographische Messung völlige Uebereinstimmung beider Salze.

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte 26, 854; 27, 859.

²⁾ Diese Berichte 27, 2615.

Diese Uebereinstimmung wurde von Hrn. Dr. Müller, Privatdocent an der ~~Technischen~~ Hochschule Berlin, erkannt und durch Messungen des Hrn. S. Friedländer¹⁾ bestätigt. Beiden Herren spreche ich für die mühevollen ~~krystallographische~~ Untersuchung meinen besten Dank aus. Hr. S. Friedländer berichtet Folgendes:

»Die dünnen tafelförmigen monoklinen Krystalle von hellrother Farbe sind zweifellos identisch mit den von Milch²⁾ gemessenen Krystallen, die von Ladenburg dargestellt wurden. Die für diese Krystalle sich ergebenden Werthe sind unter Beibehaltung der Milch'schen Aufstellung folgendes:

Friedländer:	Milch:
Krystalssystem: Monoklin.	Krystalssystem: Monoklin.
$\angle \beta = 64^{\circ} 30'$	$\angle \beta = 64^{\circ} 30'$
Beobachtete Formen:	Beobachtete Formen:
$a = \infty P \infty (100)$	$a = (100) \infty P \infty$
$c = o P (001)$	$c = (001) o P$
$m = \infty P (110)$	$m = (110) \infty P$
$v = P \infty (011)$	$v = (011) P \infty$
$o = + P (111)$	$o = (111) + P$
Winkeltabelle:	Winkeltabelle:
Gemessen	Berechnet Gemessen
$a : c = 64^{\circ} 30'$	$a : c = 64^{\circ} 30' \quad 64^{\circ} 29'$
$c : v = 43^{\circ} 15'$	$c : v = 43^{\circ} 25' \quad 43^{\circ} 32'$
$o : m = 45^{\circ} 23'$	$o : m = 45^{\circ} 22' \quad 45^{\circ} 23'$
$v : v = 88^{\circ} 26'$	— —

Von einer weiteren Messung sowie Berechnung des Axenverhältnisses wurde Abstand genommen, da das nothwendiger Weise dieselben Zahlen ergeben musste, weil gleiche Winkel zu Grunde lagen, und da ferner die Uebereinstimmung des Fundamentalwinkels β sowie der übrigen Winkel die Identität der Wolffenstein'schen mit den Ladenburg'schen Krystallen zur Evidenz bewies.

Die tafelförmige Gestalt der Krystalle ist bedingt durch die vorherrschende Ausbildung der Basis $o P (c)$; das Orthopinakoid $\infty P \infty (a)$, Prisma $\infty P (m)$ und Klinodoma $P \infty (v)$ sind nur untergeordnet vorhanden. Die Pyramide $+ P (o)$ wurde nur an wenigen Krystallen beobachtet. Die optische Orientirung bestätigte den monoklinen Charakter der Krystalle. Die Krystalle sind öfter ausserordentlich verzerrt und zeigen dann scheinbar rhombischen lang prismatischen Habitus.

¹⁾ In einer früheren Abhandlung (diese Berichte 27, 2620) wurde aus Versehen J. Friedländer statt S. Friedländer gesetzt.

²⁾ Diese Berichte 26, 854; 27, 859.

Das »Isoconiin« stellt also keine stereochemisch selbständige Form eines *Coniina* dar, sondern ein blosses Gemenge von Rechtsconiin mit inaktivem Coniin.

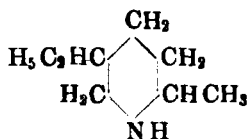
Berlin, Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

357. L. Levy und R. Wolfenstein: Ueber stereoisomere Copellidine.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Mai von R. Wolfenstein.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ hatten wir die Bildung eines »Isocopellidins«:



beschrieben, das bei der Reduction des Collidins entsteht und mit dem bisher bekannten Copellidin²⁾ stereoisomer ist. Wir haben diese Versuche jetzt im grösseren Maassstabe wiederholt — als Ausgangsmaterial dienten 500 g Collidin-Rohbase — und können wir unsere damaligen vorläufigen Angaben im Folgenden erweitern.

Was zunächst die Trennung des Isocopellidins vom Copellidin betrifft, so basirten wir dieselbe auf die grosse Lösungsfähigkeit des salzsauren Isocopellidins in Aceton und auf seine starke Hygroskopicität — zwei Eigenschaften, durch die es sich vom salzsauren Copellidin scharf unterscheidet. Die Abscheidung des salzsauren Isocopellidins vom salzsauren Copellidin wurde nun so vorgenommen, dass das Gemisch der beiden salzsauren Salze zuerst mit Aceton gewaschen wurde, wodurch das salzsaure Copellidin ganz rein zurückblieb, während in das Filtrat das salzsaure Isocopellidin ging, doch mit einer gewissen Menge des Copellidinsalzes verunreinigt. Um es vom letzteren quantitativ zu befreien, wurde die Acetonlösung verdunstet und das restirende syrupöse Salz mehrere Tage in das Vacuum gestellt, wodurch die ganze Masse krystallinisch erstarrte. Dieses Krystallgemenge wurde dann auf porösen Thon fein zertheilt und an der Luft 1–2 Tage stehen gelassen, wodurch das syrupöse Isocopellidinsalz in den Thon eingesaugt wurde, während das luftbeständige salzsaure Copellidin zurückblieb. Der Thon wurde dann mit Aceton

¹⁾ Diese Berichte 28, 2270.

²⁾ Dürkopf, Ann. d. Chem. 247, 90.