

pCt. der r -Base, oder 6.15 pCt der l -Base enthalten konnte, was bei den angewendeten Mengen 1.4 g Bitartrat bedeutet. Die optischen Eigenschaften der Base aus den letzten Krystallisationen mussten daher eine Entscheidung über ihre chemische Natur liefern. Es wurden 5.4 g der letzten Krystallisationen von Bitartrat auf Base verarbeitet. Wäre wirklich in dem Product r -Pipecolin enthalten gewesen, so hätte die erhaltene Base etwa zur Hälfte daraus bestehen müssen und konnte nur nach etwa den halben Drehungswinkel des d -Pipecolins, also etwa 15° zeigen, während offenbar ein weit grösserer Drehungswinkel erwartet werden musste, wenn Isopipecolin entstanden war. Der Versuch ergab in der That im halben Decimeterrohr eine Drehung von 12.5° , also einen Drehungswinkel von 25° .

Damit ist jeder Zweifel an der Existenz des Isopipecolins beseitigt, und ich glaube daraus folgern zu dürfen, dass alle α -substituirten Piperidinbasen bei der Destillation ihrer Chlorhydrate mit Zinkstaub in Isoverbindungen übergehen.

158. A. Ladenburg: Ueber reines d -Coniin.

(Eingegangen am 22. März.)

Im Laufe meiner Untersuchungen über Coniin habe ich sehr häufig Gelegenheit gehabt, das Drehungsvermögen des natürlichen Coniins zu bestimmen, doch hatte ich früher niemals einen höheren Drehungswinkel gefunden, als den, welchen ich schon in meiner Arbeit über die Synthese des Coniins angegeben habe,¹⁾ nämlich 11.4° , woraus sich das Drehungsvermögen zu $\alpha_D = 13.8^\circ$ berechnet.

Neuerdings aber erhielt ich Coniin, welches einen wesentlich höheren Drehungswinkel, nämlich 12.8° zeigte. Dies veranlasste mich, möglichst reines d -Coniin darzustellen, wozu die Methode ohne Weiteres durch meine früheren Versuche gegeben war.

Ich verwandelte etwa 12.5 g dieser Base in Bitartrat und krystallisirte dieses wiederholt um. Der Schmelzpunkt des Salzes lag dann bei 56° , war aber nicht scharf. Da aber ein Präparat dieses selben Salzes, das ich noch von früheren Untersuchungen besass und das in grossen, gut ausgebildeten Krystallen vorlag, einen noch niedrigeren Schmelzpunkt zeigte, so wurde aus dem Salz die Base regenerirt. Diese zeigte nach dem Trocknen den Siedepunkt 166 bis

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 86.

167° und den Drehungswinkel 13.2° bei 20°. Daraus berechnet sich das Drehungsvermögen zu

$$\alpha_D = 15.6^\circ.$$

Dies ist genau dieselbe Zahl, die Hr. Schiff schon vor längerer Zeit für das Drehungsvermögen von *d*-Coniin angegeben hat. (Ann. d. Chem. 166, 94). Landolt (das optische Drehungsvermögen etc., 1879, S. 225) nimmt allerdings an, dass Schiff den Drehungswinkel zu 15.6° gefunden habe und berechnet daraus das Drehungsvermögen $\alpha_D = 17.9^\circ$, allein der Wortlaut der Schiff'schen Angabe spricht gegen Landolt.

Das Platinsalz dieser Base ist in Alkoholäther vollständig löslich. Nach dem Abdampfen seiner wässrigen oder Verdunsten seiner alkoholischen Lösung erstarrt es sofort beim Abkühlen krystallinisch, während unreines *d*-Coniinplatin meist ölig bleibt und erst nach längerer Zeit krystallisirt.

159. A. Ladenburg: Ueber die Krystallformen des Isoconiinplatin.

(Eingegangen am 22. März.)

Schon in meiner ersten Mittheilung über das Isoconiin¹⁾ habe ich angegeben, dass das Platindoppelsalz des Isoconiins dimorph auftritt, und zwar in rhombischen und in monoklinen Krystallen erhalten werden kann, deren Schmelzpunkte bei 175° und bei 160° liegen. Die krystallographischen Messungen des ersten Salzes wurden damals schon gegeben, doch waren die zur Messung benutzten Krystalle nicht sehr gut ausgebildet und enthielten vielleicht auch noch kleine Mengen des monoklinen Salzes. Ich lasse daher jetzt neue Messungen der rhombischen Formen folgen, gleichzeitig mit den bisher unveröffentlichten Messungen des monoklinen Salzes. Beide sind von Hrn. Dr. Milch ausgeführt, dem ich dafür noch meinen besonderen Dank ausspreche.

1. Krystallsystem: rhombisch.

Schmelzpunkt 175°.

$$a : b : c = 0.6971 : 1 : 0.38145.$$

Beobachtete Formen $a = (100) \infty \bar{P} \infty$, $b = (010) \infty \check{P} \infty$, $c = (001) \infty P$, $m = (110) \infty P$, $n = (120) \infty \check{P} 2$, $t = (140) \infty \check{P} 4$, $v = (101) \bar{P} \infty$, $u = (021) 2 \check{P} \infty$, $s = (121) 2 \check{P} 2$, $o = (131) 3 \check{P} 3$.

¹⁾ Diese Berichte 26, 854.