

Auch darf mit Bezug auf die Arbeiten von Euler und Lundén wohl das Verlangen nach grösserer Rücksicht auf die bisher mühsam erreichten Resultate und nach grösserer Vorsicht bei Anstellung von »Controllversuchen« und bei Aufstellung neuer Behauptungen als berechtigt anerkannt werden.

### 329. Hans Rupe und Karl Dorschky:

#### Zur Kenntniss des Carvons. III. Mittheilung: Ueber die Semicarbazone des Carvons.

(Eingegangen am 25. Mai 1906.)

In ihrer Abhandlung: »Ueber ein Hydrat des Carvons« im 3. Hefte der »Berichte« dieses Jahres erwähnen Knoevenagel und Samel<sup>1)</sup>, dass sie auch ein neues Semicarbazon des Carvons vom Schmp. 141° erhalten haben, neben dem schon früher von Baeyer<sup>2)</sup> dargestellten vom Schmp. 162—163°. Auch wir fanden, schon vor 2 Jahren, dieses zweite, niedriger schmelzende Semicarbazon ganz zufällig; wir haben darauf, wie unten angegeben, die beiden Carvon-Semicarbazone etwas näher untersucht. Isomere Ketonsemicarbazone sind in der Terpenreihe besonders von Wallach schon mehrfach aufgefunden worden. So beim activen Carvotanacetone<sup>3)</sup>, beim Carvenone<sup>4)</sup>, und beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujone<sup>5)</sup>. Auch das gleichzeitig von Knoevenagel und Samel<sup>6)</sup> sowohl als von Rupe und Liechtenhan<sup>7)</sup> beobachtete hoch schmelzende Semicarbazon des 8-Hydroxy-tetrahydrocarvons scheint hierher zu gehören. Besonders eingehend studirte Wallach die Semicarbazone der Thujone; das  $\alpha$ -Thujon liefert nach ihm ein rhombisch krystallisirendes und ein amorphes Semicarbazon, während das  $\beta$ -Thujon ein rhombisch und ein hexagonal krystallisirendes giebt, die Schmelzpunkte dieser beiden liegen um etwa 4° aus einander, das hexagonale geht schon beim Aufbewahren über 0° in das beständigere rhombische über. Wie das Vorhandensein solcher isomeren Semicarbazone zu erklären ist, kann bis jetzt noch nicht mit Sicherheit entschieden werden<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Knoevenagel und Samel, diese Berichte 39, 681 [1906].

<sup>2)</sup> Baeyer, diese Berichte 27, 1923 [1894]; 28, 640 [1895].

<sup>3)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 336, 36 [1904].

<sup>4)</sup> Wallach, diese Berichte 28, 1960 [1895].

<sup>5)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 336, 51 [1904].

<sup>6)</sup> Knoevenagel und Samel, loc. cit.

<sup>7)</sup> Rupe und Liechtenhan, diese Berichte 39, 1119 [1906].

<sup>8)</sup> Vergl. auch Wallach, diese Berichte 28, 1957 [1895].

Was nun die beiden Carvon-Semicarbazone betrifft, so lässt sich über sie Folgendes sagen:

Das (neue) Isomere vom Schmp. 141—142° entsteht gewöhnlich, wenn man unter Vermeidung jeglichen Erwärmens zu einer concentrirten wässrigen Lösung der nöthigen Menge Semicarbazidchlorhydrates Carvon, Alkohol und schliesslich Kaliumacetat setzt. Dagegen entsteht das schon von Baeyer aufgefundene Isomere vom Schmp. 162—163°, wenn man ohne obige Vorsichtsmaassregel arbeitet und Natriumbicarbonat an Stelle von Kaliumacetat verwendet. Beide Verbindungen sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leicht löslich.

Das neue Isomere (Schmp. 141—142°) wurde analysirt.

0.1590 g Sbst.: 28.5 ccm N (19°, 750 mm.)

$C_{11}H_{17}ON_3$ . Ber. N 20.30. Gef. N 20.32.

Von den beiden Körpern ist der niedrig schmelzende entschieden der labilere, denn durch längeres Kochen in Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Methylalkohol, wird er vollständig in den höher schmelzenden umgelagert, ebenso durch vorsichtiges längeres Erhitzen auf 170—175°. Durch letztere Operation wird der hoch schmelzende nicht umgelagert, dagegen kann auch er, beim Kochen mit Methylalkohol z. B., gelegentlich, in das andere Isomere verwandelt werden, wenigstens theilweise; eine fast vollkommene Umwandlung beobachteten wir an einem Präparate, das etwa 1 Jahr lang aufbewahrt worden war. Andererseits geht aber auch die niedrig schmelzende beim Aufbewahren in die höher schmelzende Form über. Beide Formen sind also, wenn auch ungleich, labil.

Von beiden Semicarbazonen konnten aus Methylalkohol messbare Krystalle erhalten werden. Wir danken auch an dieser Stelle Hrn. cand. phil. Walter Hotz bestens für die krystallographische Untersuchung der beiden Körper, ausgeführt im mineralogischen Institut der Universität Basel. Es zeigte sich hierbei, dass die beiden Formen krystallographisch identisch waren. Hr. Hotz hat uns Folgendes darüber mitgetheilt:

»Die untersuchten Krystalle gehören dem monoklinen System an. Da von den Prismen- und Klinodomen-Formen fast ausnahmsweise nur die linken Flächen ausgebildet erscheinen, wäre man berechtigt, nicht die Holoëdrie, sondern die Hemimorphie als die herrschende Krystallklasse anzusehen. Ich habe unter den vielen Krystallindividuen sowohl vom Schmp. 142° als auch 162° nur je ein Exemplar gefunden, welches neben den linken Prismen und Domen auch die entsprechenden rechten Formen als schmale, aber doch noch zu messende Flächen aufweist. Die genannten Flächen können nun entweder dem holoëdrischen Prisma oder einem selbstständigen rechten Hemiprisma resp. Hemiklinodoma angehören. Die Frage, ob monokline Holoëdrie oder Hemimorphie vorliegt, ist somit nicht entschieden.

Aus den Messungen berechnet sich das Axenverhältniss wie folgt:

$$\beta = 83^\circ 26'; a : b : c = 0.50550 : 1 : 0.4706.$$

Es wurden folgende Formen bestimmt:

a {100}, b {010}, c {001}, m {110}, q {011}, r {101}, p {10 $\bar{1}$ }, u {111}, s {1 $\bar{1}$ 1}.

Die meisten Flächen geben ziemlich gute Lichtreflexe und gestatten genaue Messungen, von denen die folgenden zur Berechnung des Axenverhältnisses verwendet wurden:

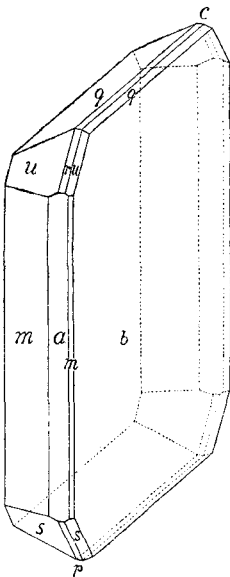
$$(001) : (100) = 96^\circ 34'$$

$$(001) : (101) = 139^\circ 58'$$

$$(001) : (011) = 154^\circ 50'$$

$$(010) : (110) = 116^\circ 40'$$

Die Form (111) wurde aus dem Zonenverband (101)—(010) und (100)—(011) bestimmt.



Es lassen sich 2 verschiedene Arten der Ausbildung unterscheiden. Die kleinen, ca. 2 mm langen (c-Axe) und 1 mm dicken (a u. b-Axe) Krystalle sind von prismatischem Habitus mit ungefähr gleicher Ausbildung von (010) und (100). Dagegen sind die grösseren Krystalle — einige erreichen die Länge von 1 cm — tafelförmig nach dem Klinopinakoïd ausgebildet und nach der c-Axe verlängert, das Orthopinakoïd misst hier in der Richtung der b-Axe nie mehr als 1 mm. (vergl. Figur.)

Am häufigsten ist die Combination von (001), (001), (110) und (111), während die anderen Formen seltener zu beobachten sind.

Spaltbarkeit ist nur ganz unvollkommen nach (001) und (100) ausgebildet.

Die Krystalle sind farblos, werden aber nach einiger Zeit milchig trübe.

Die optische Axenebene liegt in der Symmetrieebene. Die Doppelbrechung ist sehr stark, der optische Charakter negativ. Die spitze Bisectrix  $\alpha$  bildet mit der c-Axe den  $\angle$   $36^\circ 30'$  gemessen im stumpfen  $\angle$   $\beta$ , der Winkel der stumpfen Bisectrix  $\epsilon$  mit der c-Axe beträgt  $53^\circ 20'$  gemessen im spitzen  $\angle$   $\beta$ . Axendispersion ist vorhanden: roth < blau.

Die Krystalle der 3 verschiedenen Schmelzpunkte  $142^\circ$ ,  $146^\circ$  und  $162^\circ$  verhalten sich in krystallographischer und optischer Beziehung ganz gleich, ich habe darin keine Unterschiede gefunden.«

Es war nun noch das optische Drehungsvermögen der beiden Semicarbazone zu untersuchen. Das einzige Lösungsmittel, in welchem die beiden Körper auch in der Kälte genügend löslich waren, war Pyridin, das nun allerdings für labile Körper nicht gerade sehr empfehlenswerth ist. Die hoch schmelzende Form veränderte sich in

Pyridinlösung auch nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur nicht, die niedrig schmelzende blieb wenigstens während einer zur Untersuchung genügend langen Zeit unverändert. Die Lösungen wurden in der Kälte bereitet und sofort polarisirt. Die spezifische Drehung der beiden Formen ist dieselbe; zwar erwies sich der Körper vom Schmp.  $142^{\circ}$  nach der Untersuchung als umgelagert, immerhin wurde bei der Polarisierung des Letzteren Folgendes bemerkt: Der anfangs während etwa 5 Ablesungen constante Drehungswinkel wurde plötzlich, in ganz kurzer Zeit, um etwa 5 Minuten kleiner, um dann wieder constant zu bleiben. (Der Körper vom Schmp.  $162^{\circ}$  zeigte eine solche Veränderung nicht.) Wenn auch ein Unterschied von 5 Minuten in der spezifischen Drehung sehr wenig ausmacht, so ist es doch möglich, dass die Umlagerung während dieser Drehungsveränderung statt fand.

Carvon-Semicarbazon, Schmp.  $162^{\circ}$ :  $p = 5.12$ ,  $d_{20} = 0.984$ ,  $\alpha_D = +5.80^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +11.50^{\circ}$ .

Carvon-Semicarbazon, Schmp.  $141-142^{\circ}$ :  $p = 5.00$ ,  $d_{20} = 0.983$ ,  $\alpha_D = +5.57^{\circ}$  <sup>1)</sup>,  $[\alpha]_D^{20} = +11.30^{\circ}$ .

Basel, Universitätslaboratorium II.

### 330. P. Pfeiffer: Tetrarhodanato-dipyridin-chromsalze.

(In Gemeinschaft mit W. Osann.)

(Eingegangen am 30. Mai 1906.)

Im Folgenden soll im Anschluss an die früheren Veröffentlichungen über die Einwirkung von Aethylendiamin<sup>2)</sup> und Propylendiamin<sup>3)</sup> auf das Kaliumchromrhodanid, über die Reaction der Alkalichromrhodanide mit Pyridin berichtet werden. Als wesentliches Ergebniss dieser Arbeiten ist hervorzuheben, dass, ganz im Sinne der Coordinationslehre, die Constitution der complexen Salze  $\text{Cr}(\text{SCN})_3\text{Me}_3$  der Constitution der Chromiake entspricht, mithin also sämtliche Rhodanreste in ihnen in directer Bindung mit dem Chromatom stehen.

Ferner wurde die Thatsache constatirt, dass gleich den meisten Metallen auch die Alkalimetalle in bestimmten Salzen die Fähigkeit haben, sich coordinativ mit Aminen zu vereinigen.

<sup>1)</sup> Mittel aus sämtlichen Ablesungen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 4303 [1901]; 37, 4255 [1904].

<sup>3)</sup> Pfeiffer u. Haimann, diese Berichte 36, 1063 [1903].