

sind<sup>1)</sup>; auch giebt nur das eine der genannten Kohlenhydrate, das Paraisodextran, Blaufärbung mit Jod und Schwefelsäure. Da nach den vorliegenden Angaben die Membranen einiger Pilze mit Schwefelsäure und Jod blau gefärbt werden und man wohl geneigt ist diese Blaufärbung auf die Anwesenheit echter Cellulose zurückzuführen, so würde die experimentelle Prüfung der Frage, ob vielleicht Kohlenhydrate, wie das Paraisodextran, die Ursache solcher Blaufärbung sein können, von Interesse sein.

Zürich, Agricultur-chem. Laboratorium des Polytechnicums.

### 159. Hans Rupe: Ueber Imidazolone und ihre Spaltungsproducte. III.

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

#### Campher-Imidazolone,

bearbeitet in Gemeinschaft mit Charles Gassmann.

In der ersten Mittheilung über Imidazolone<sup>2)</sup> wurde zum Schlusse erwähnt, dass der Amidocampher mit cyansaurem Kali wohl einen Harnstoff giebt, dass die Reaction aber dabei stehen bleibt und nicht weiter zur Wasserabspaltung und Bildung eines Imidazolone-Ringes fortschreitet. Diese Condensation ist nun seitdem von uns ausgeführt worden, und wenn auch diese Untersuchung noch nicht ganz abgeschlossen ist, da die Constitution des entstandenen neuen Körpers nicht mit völliger Sicherheit ermittelt werden konnte, so wollen wir doch im Folgenden unsere bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen, da diese Arbeit, äusserer Umstände halber, eine vorübergehende Verzögerung erlitten hat.

**Amidocampher.** Der Amidocampher wurde aus dem Nitrosocampher nach der sehr zu empfehlenden Methode von Claisen und Manasse<sup>3)</sup> durch Reduction mittels Zinkstaub und Essigsäure dargestellt. In die getrocknete ätherische Lösung der rohen Base wurde ein Kohlensäurestrom eingeleitet und dadurch das Carbonat in weissen krystallinischen Krusten ausgefällt. (Salzsäuregas einzuleiten ist nicht praktisch, da das Chlorhydrat sofort derartig gelatinös ausfällt, dass dadurch ein nicht unbeträchtlicher Theil der Base der Salzbildung entzogen wird.) 30 g Nitrosocampher geben 27 g kohlensauren Amidocampher.

<sup>1)</sup> Soviel bis jetzt bekannt, löst sich die Cellulose erst dann in verdünnten Alkalien, wenn sie durch Schulze'sches oder Hoffmeister's Reagenz verändert worden ist.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 582.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 274, 90.

Harnstoff des Amidocamphers. Erwärmt man eine verdünnt-salzsäure Lösung des Amidocampher-Carbonates mit Kaliumcyanat auf dem Wasserbade, so scheidet sich bald ein helles Oel ab, das beim Erkalten, besonders beim Umrühren, krystallinisch erstarrt. In der Mehrzahl der Fälle aber gelang es uns auf keine Weise, dieses Oel zum Krystallisiren zu bringen, erst nach wochenlangem Stehen fing es an fest und hart zu werden. Viel vortheilhafter arbeitet man deswegen in der Kälte.

10 g Amidocamphercarbonat werden in 150 ccm 2 procentiger Salzsäure kalt gelöst, die Flüssigkeit wird filtrirt und mit 10 g Kaliumcyanat versetzt. Lässt man nun einen Tag lang rubig stehen, so sieht man das Gefäss sich allmählich mit langen glänzenden Nadeln erfüllen. Schliesslich wird abgesogen und das getrocknete Rohproduct aus Benzol, Aceton oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Lange weisse Nadeln vom Schmp. 169°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}O_2N_2$ .

Procente: C 62.85. H 8.57. N 13.37.

Gef. » » 63.07, » 8.62, » 13.48.

Ausbeute: 6.5 g reiner Harnstoff. Schwer löslich in Wasser und in Aether, leicht in den anderen organischen Solventien. Hat man ihn aus Benzol oder Aceton umkrystallisirt, so enthalten die glänzenden Nadeln etwas von dem Lösungsmittel; lässt man sie an der Luft liegen, so verwittern sie und werden weiss und undurchsichtig. Aus den Mutterlaugen wurde jedesmal eine ölige Substanz gewonnen, die erst nach langem Stehen zu einer spröden Masse erhärtete; mit wasserentziehenden Mitteln behandelt gab dieselbe in befriedigender Ausbeute das Imidazon.

Versetzt man eine verdünnt-salzsäure Lösung von Amidocampher-Harnstoff mit Natriumnitrit, so scheidet sich ein Körper in weissen Flocken aus; krystallisirt man ihn aus Aceton oder Chloroform um, so erhält man ihn in breiten Nadeln oder Prismen von Schmp. 77°.

Campher-Imidazon. Eine ganze Zahl von Condensationsmitteln können dem Campher-Harnstoff 1 Mol. Wasser entziehen unter Bildung des Imidazonringes; wir untersuchten eingehender besonders die Wirkung von Chlorzink, concentrirter Schwefelsäure, Phosphortri- und Pentachlorid, Phosphorperoxyd, Phosphoroxychlorid und rauchender Salzsäure, erzielten aber brauchbare Resultate nur bei Anwendung der beiden erstgenannten Reagentien. Es mögen hier zwei solcher Vorschriften Platz finden<sup>1)</sup>.

1. Der Harnstoff wird in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Flüssig-

<sup>1)</sup> Die Einzelheiten findet man genau beschrieben in der Dissertation von Ch. Gassmann: »Recherches sur la Diphénylétbylëndiamine et sur quelques dérivés de l'amidocamphre.« Bâle 1895.

keit eine grünliche Färbung anzunehmen beginnt. Dann giesst man auf Eis, saugt die in weissen Flocken ausgefällte Substanz ab und wäscht gut aus.

2. Um die Condensation mittels Anwendung von Chlorzink herbeizuführen, verfährt man etwa folgendermaassen: Der mit dem doppelten bis dreifachen Gewichte frisch geschmolzenen Chlorzinks innig zusammengeriebene Harnstoff wird auf dem Oelbade in einer Porzellanschale unter gutem Umrühren ziemlich rasch erhitzt; bei 120° beginnt die Masse zu schäumen und nimmt bei 170° eine rosa Färbung an, wodurch dann das Ende der Reaction charakterisirt ist. Die Erfahrung lehrte, dass die Temperatur nie über 180° gesteigert werden darf, wenn man nicht blos schmierige Substanzen erhalten will. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, um Chlorzink und mehr oder weniger geringe Mengen eines fluorescirenden, harzigen Körpers zu entfernen.

Die Reinigung des auf die eine oder andere Weise erhaltenen Rohproductes ist nicht ganz einfach und in allen Fällen mit ziemlich grossen Verlusten verbunden. Gewöhnlich verfahren wir so, dass wir die unreine Verbindung zuerst einmal aus stark salzsäurehaltigem Alkohol, dann noch zwei bis dreimal aus immer weniger saurem Alkohol umkrystallisirten; wir erhielten dann das Campher-Imidazon in feinen weissen Nadelchen, der Schmp. derselben liegt über 320°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{16}N_2O$ .

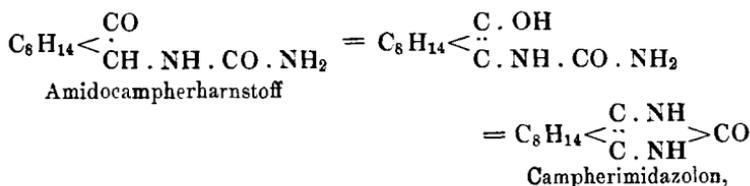
Procente: C 68.70, H 8.34, N 14.62.

Gef. » » 68.86, » 8.50, » 14.75.

Das Campherimidazon ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig aber wesentlich leichter löslich wie das Phenylimidazon<sup>1)</sup>. Ein diesem letzteren Körper in mancher Beziehung analoges Verhalten ist sonst unverkennbar. So löst sich die Campherverbindung, wenn auch schwieriger, in heissen Alkalien und Säuren und reducirt ammoniakalische Silberlösung sowohl wie Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Andererseits wird der Körper bedeutend schwieriger acetylirt, indem Essigsäureanhydrid sowohl bei langem Kochen als auch beim Erhitzen im Rohr ohne Wirkung auf denselben ist, erst wenn man bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid erwärmt, so wird er verändert und es entsteht eine in Alkohol leicht lösliche Verbindung. Sie scheint jedoch das Product einer tief greifenden Zersetzung zu sein, da die Analyse derselben Zahlen gab, die keineswegs auf ein Acetylderivat stimmten. Beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht ein gelber, in Alkohol ebenfalls leicht löslicher Körper. Mangel an Material hat uns vorläufig verhindert, diese Reactionen weiter zu untersuchen.

Wir nehmen bis auf Weiteres für das Campherimidazon folgende Constitutionsformel an:

1) Vgl. diese Berichte 27, 583; 28, 254.



nach welcher der Campher bei der Ringschliessung in der tautomeren Form reagirt hat. Eindeutig lässt sich diese Formel allerdings noch nicht beweisen; da sich diese Verbindung immerhin in mancher Beziehung anders verhält, wie das Phenylimidazon, so muss auch die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{array} > \text{CO}$  berücksichtigt werden.

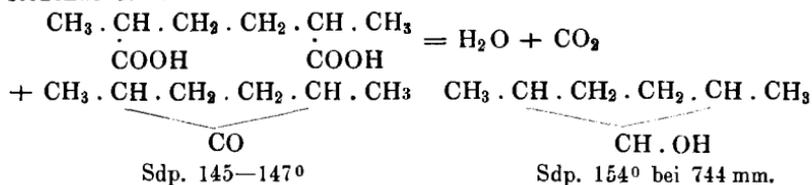
Diese Untersuchungen sollen auch auf andere Harnstoffringe, besonders auf phenylirte Hydantoïne, ausgedehnt werden; es werden hier deshalb gegenwärtig die Harnstoff- resp. Thioharnstoffderivate der Anthranilsäure, der Nitroanthranilsäuren und des *o*-Amidobenzaldehyds bearbeitet.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

**180. N. Zelinsky: Versuch einer Synthese von Naphtenen.**  
(Eingegangen am 30. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> habe ich mitgeteilt, dass die von mir früher beschriebenen symm. Dimethyladipinsäuren leicht in ein fünfgliedriges cyclisches Keton, Dimethylketopentamethylen übergehen. Letzteres ist gegenwärtig in meinem Laboratorium in einen secundären Alkohol und in das Jodid verwandelt worden und sind Versuche im Gange zur Ueberführung des Jodids in den entsprechenden Kohlenwasserstoff.

Die Constitution der betreffenden Verbindungen muss die nachstehende sein:



Gleichzeitig hatte ich in den Kreis der Untersuchung auch die symmetrisch substituirten Dimethylpimelinsäuren <sup>2)</sup> gezogen, welche ich aus Dicyandimethylpimelinsäureester erhalten hatte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4002; Journ. d. russ. Chem. Gesellsch. 1894, 613.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 4004. Eine Dimethylpimelinsäure ist fast gleichzeitig (etwas früher) auf anderem Wege von Kipping und Mackenzie, Perkin jun. und Prentice (Chem. Soc. 59, 577, 832) erhalten werden.