

582. E. Baumann und E. Fromm: Die Thioderivate des Furfurols.

(Ueber Thioaldehyde. IX. Mittheilung).

(Eingegangen am 12. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In früheren Mittheilungen haben wir gezeigt, dass die Isomerie der Trithioaldehyde als stereochemische aufzufassen ist, und haben eine Theorie derselben aufgestellt, nach welcher der Schwefel bei dieser Isomerie ganz unbeteiligt ist, und die beobachteten Isomerien eine einfache Erklärung finden, durch die Ableitung der Trithioaldehyde von dem Trimethylen. Um die hierbei in Betracht kommenden Verhältnisse erkennen zu lassen, haben wir die vom Trimethylen abzuleitenden Stereoisomeren ausführlich entwickelt¹⁾. Leider ist uns dabei unbekannt geblieben, dass Ed. Buchner schon früher die Stereoisomerie von Trimethylenderivaten erörtert, und bei den Trimethylencarbonsäuren untersucht hat²⁾. Wir haben daher nachträglich zu constatiren, dass die von uns gegebene Darlegung der Trimethylen-derivate im Einklange mit den früher veröffentlichten Betrachtungen Buchner's steht, welcher wie wir von der von A. von Baeyer entwickelten Theorie der Stereoisomerie bei ringförmigen Gebilden ausging.

Nach den bisher gemachten Beobachtungen über die Thioaldehyde ergaben sich einige Unterschiede zwischen den Aldehyden der aliphatischen und denjenigen der aromatischen Reihe, welche sich in folgenden Sätzen zusammen fassen lassen.

1) Die Aldehyde der aliphatischen Reihe verbinden sich mit Schwefelwasserstoff zu ziemlich beständigen Oxymercaptopanen, welche sich in Alkalien leicht lösen und alle Reactionen der Mercaptane zeigen. Dagegen werden die aus den aromatischen Aldehyden zunächst auch gebildeten Oxymercaptopane alsbald durch Wasseraustritt in polymere Thioaldehyde, zu welchen 10 oder 12 Moleküle des einfachen Thioaldehydes sich vereinigen, übergeführt.

2) Die Trithioaldehyde der aliphatischen Reihe enthalten den Schwefel in festerer Bindung als die aromatischen Trithioaldehyde: die ersteren können unzersetzt verflüchtigt werden, die letzteren zer-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1419 ff.

²⁾ Ed. Buchner: Einwirkung von Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren, Diese Berichte XXIII, 701, ausführlicher in der in diesem Jahre erschienenen Habilitationsschrift: Synthesen von Pyrazol-, Pyrazolin- und Trimethylenderivaten mittels Diazoessigäther von E. Buchner, München 1891.

³⁾ Ann. Chem. 211, 214.

fallen beim Erhitzen in Schwefel und Stilbene; die ersteren liefern bei der Oxydation mit Permanganat Trisulfone und Disulfonsulfide, die letzteren geben unter Abspaltung des Schwefels leicht die Oxydationsproducte der entsprechenden Aldehyde.

Es war von Interesse, zu erfahren, wie in dieser Hinsicht das Furfurol, welches bekanntlich in fast allen Beziehungen dem Bittermandelöl sehr ähnlich ist, sich verhalten würde. Der Versuch ergab eine nahezu völlige Analogie des Furfurols mit dem Bittermandelöl. Wie alle Aldehyde — mit Ausnahme des Formaldehyds — liefert es zwei Trithioderivate, welche als α - und β -Modification unterscheiden werden. Bezüglich des Isomerieverhältnisses dieser Körper verweisen wir auf unsere früheren Ausführungen¹⁾.

Darstellung der Trithiofurfurole.

Eine auf — 5° abgekühlte Lösung von 10 g Furfurol in 50 ccm Alkohol wird zu einer gleichfalls abgekühlten Mischung von 20 ccm concentrirter Salzsäure und 50 ccm Alkohol langsam hinzugegossen. Durch das mit Kältemischung gut gekühlte Gemenge wird 2 Stunden lang ein mässiger Strom von Schwefelwasserstoff geleitet, und die gesättigte Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen. Dabei entsteht eine reichliche krystallinische Abscheidung, welche sich beim Stehen vermehrt.

Die Flüssigkeit wird mit dem Niederschlage in überschüssige Sodalösung eingetragen, um die Salzsäure, welche die Bildung von dunkel gefärbten Producten begünstigt, zu beseitigen. Der Niederschlag wird abfiltrirt und im Exsiccator getrocknet. Man erhält so ein nur wenig gefärbtes Krystallpulver. Obwohl aber die Ausbeute an dieser Substanz nahezu quantitativ ist, erhält man doch kaum 10 pCt. vom Ausgangsmaterial von den beiden stereoisomeren Trithioaldehyden, deren Trennung mit grossen Verlusten verknüpft ist. Bei der Behandlung der Substanz mit Lösungsmitteln treten stets gefärbte Zersetzungsp producte auf, die nur unter grosser Einbusse an Trithioaldehyd mit Hülfe von Thierkohle entfernt werden können.

Löst man das Rohproduct in Benzol oder Chloroform und versetzt die Lösung mit Alkohol, so ist in dem dadurch gebildeten schwarzen Niederschlage der grösste Theil des β -Körpers, in der dunkelbraunen Lösung die Hauptmenge des α -Körpers enthalten. Die Gewinnung und Reinigung des ersteren gelingt leicht, die des α -Körpers wird dadurch besonders erschwert, dass dunkel gefärbte Producte ihm nicht nur energisch anhaften, sondern auch aus seinen Lösungen leicht gebildet werden. Es gelang uns deshalb erst nach mehreren vergeblichen Versuchen, diesen Körper in reinem Zustande zu erhalten.

¹⁾ Baumann und Fromm, XXIV, 1419 ff.

α -Trithiofurfurol, $(C_5H_4SO)_3$.

Die braune benzol-alkoholische Lösung des α -Körpers wird so lange mit Thierkohle geschüttelt, bis sie nahezu farblos geworden ist. Die abfiltrirte Lösung wird, unter Vermeidung von stärkerem Erwärmen, zur Krystallisation verdunstet. Die hierbei gewonnenen braun gefärbten Krystalle werden mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so farblose Krystalle, welche auch nach dem Trocknen an der Luft sich wieder gelb bis bräunlich färben.

Das α -Trithiofurfurol schmilzt bei 128° ; es löst sich sehr leicht in Benzol und in Chloroform, etwas weniger leicht in Alkohol, garnicht in Wasser.

- I. 0.196 g Substanz geben 0.3825 g Kohlensäure = 53.22 pCt. Kohlenstoff und 0.0728 g Wasser = 4.10 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.204 g Substanz geben 0.4009 g Kohlensäure = 53.54 pCt. Kohlenstoff und 0.0675 g Wasser = 3.62 pCt. Wasserstoff.
- III. 0.100 g Substanz geben 0.207 g $BaSO_4$ = 28.43 pCt. Schwefel.

Ber. für $(C_5H_4SO)_x$			Gefunden		
	I.	II.	III.		
C ₅	60	53.57	53.22	53.54	— pCt.
H ₄	4	3.57	4.10	3.62	— »
S	32	28.57	—	—	28.43 »
O	16	14.28	—	—	— »
	112	99.99			

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult mit Naphtalin gab folgende Werthe:

Substanz	Naph-	beobacht.	Molekulargewicht
	talin	Depression	Ber. für
		Gef.	$(C_5H_4SO)_3$
α -Trithiofurfurol	I. 0.4115 g	30 g	316
	II. 0.8435 »	30 »	334
			336

In Benzol gelöstes α -Trithiofurfurol gibt auf Zusatz eines Jodkrystalles braun gefärbte schmierige Producte; setzt man aber etwas Jodäthyl, welches nicht zu viel freies Jod enthält, hinzu, so krystallisiert aus der Lösung in wenigen Minuten das β -Trithiofurfurol aus.

 β -Trithiofurfurol, $(C_5H_4SO)_3$.

Der durch Fällung mit Alkohol aus der Benzollösung des Rohproduktes gewonnene schwarze Niederschlag wird in viel überschüssigem Chloroform oder Benzol gelöst, und die siedende Lösung mit Thierkohle entfärbt. Beim Verdunsten der Lösung erhält man eine noch etwas gefärbte Krystallmasse, welche nach 2 maligem Umkrystallisiren aus Benzol farblose ansehnliche Krystallnadeln giebt. Diese färben sich beim Aufbewahren nicht so leicht als der α -Körper.

Das β -Trithiofurfurol schmilzt bei 229° , ist in Chloroform leicht, schwerer in Benzol, und fast gar nicht in Alkohol löslich.

Analysen:

- I. 0.2452 g Substanz gaben 0.486 g Kohlensäure = 53.95 pCt. Kohlenstoff und 0.079 g Wasser = 3.57 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.100 g Substanz gaben 0.206 g BaSO_4 = 28.29 pCt. Schwefel.

	Ber. für $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SO})_x$	Gefunden	
		I.	II.
C ₅	60	53.57	53.95
H ₄	4	3.57	3.57
S	32	28.57	—
O	16	14.28	—
	112	99.99	—

Molecularbestimmung:

Substanz	Naphtalin	beobachtete Depression	Gefunden	Molekulargewicht Ber. für $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SO})_3$
I. 0.321 g	30 g	0.21°	356	{ 336
II. 0.7165 g	30 »	0.50°	334	

Für die Darstellung des β -Trithiofurfurols, wenn es nur gilt, diesen Körper zu erhalten, empfiehlt es sich, das Rohproduct in Benzol zu lösen, mit jodhaltigem Jodäthyl zu versetzen, und die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Benzol zu reinigen. Man erhält hierbei mehr als 50 pCt. von dem Rohproduct als reines β -Trithiofurfurol.

Der β -Trithiofurfurol nimmt im Gegensatz zu den aromatischen β -Trithioaldehyden, bei welchen die Aldehydgruppe im Benzolkern gebunden ist, kein Krystallbenzol auf¹⁾.

Die beiden Trithiofurfurole lassen sich durch Kaliumpermanganat ebenso wenig als die Trithiobenzaldehyde zu Trisulfonen oxydiren. Der Schwefel ist in ihnen wie in den aromatischen Trithioaldehyden nicht sehr fest gebunden. Sie sind wie diese nicht ohne Zersetzung flüchtig. Das β -Trithiofurfurol zersetzt sich beim Schmelzen (229°) unter stürmischer Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Das α -Trithiofurfurol erleidet dieselbe Zersetzung oberhalb 210° . In beiden Fällen sublimirt ein prachtvoll krystallisirender Körper, das Furfurostilben, von welchem unten die Rede sein wird.

Polymeres Thiofurfurol.

Dieser Körper wird leicht erhalten, wie Laurent's polymerer Thiobenzaldehyd, wenn man eine Lösung von Furfurol in absolutem

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1480.

Alkohol mit alkoholischem Schwefelammonium vermischt. Beim Stehen scheidet sich aus der Mischung bald ein weisses, krystallinisches Pulver ab, welches nach dem Auswaschen mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Dieses Product erweicht bei 80° und ist bei 90—91° geschmolzen. Die Analyse ergab für die Formel (C_5H_4OS) ziemlich gut stimmende Werthe:

I. 0.1929 g Substanz geben 0.3813 g Kohlensäure = 53.9 pCt. Kohlenstoff und 0.0723 g Wasser = 4.16 pCt. Wasserstoff.

II. 0.0902 g Substanz geben 0.189 g Bariumsulfat = 28.78 pCt. Schwefel.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₅	60	53.57	53.9 — pCt.
H ₄	4	3.57	4.16 — »
O	16	14.29	— — »
S	32	28.57	— 28.78 »
	112	100.00	

Das polymere Thiofurfurol ist eine seit langer Zeit bekannte Substanz. Cahours¹⁾ beschrieb einen Körper, dessen Eigenschaften mit dem von uns dargestellten Producte übereinstimmen, welchen er bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Furfuramid erhalten hat. Diese, Thiofurfurol benannte, Substanz bildete ein weisses krystallinisches Pulver, wenn sie bei niederer Temperatur dargestellt war, eine harzartige Masse, wenn die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine warme und concentrirte Lösung des Furfuramids stattfand. Trotz dieser Verschiedenheit des Aussehens zeigten beide Producte die gleiche Zusammensetzung. Cahours bemerkte ferner, dass derselbe Körper auch bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Furfurol gebildet werde.

Die Molekulargewichtsbestimmung des polymeren Thiofurfuols ergab erstaunlich hohe Werthe. Wenn es schon auffällig erscheinen musste, dass der polymere Thiobenzaldehyd (Laurent) eine Vereinigung von 10 bis 12 Molekülen des geschwefelten Benzaldehydes darstellt, so ist noch ungleich bemerkenswerther das Ergebniss der Molekulargewichtsbestimmungen des polymeren Thiofurfuols, nach welchen das letztere ein Molekulargewicht von als mehr 2000 besitzt und die Vereinigung von 18 bis 20 Molekülen des geschwefelten Furfuols darstellt. Es wird danach von Interesse sein, festzustellen, ob die Aneinanderlagerung einer so grossen Zahl gleichartiger Moleküle, welche hier bei niederer Temperatur fast augenblicklich erfolgt, durch den Schwefelgehalt der Verbindungen bedingt wird oder ob eine solche auch bei der Polymerisation von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen einzutreten vermag.

¹⁾ Ann. Chem. 69, 85.

Wir lassen zunächst die Werthe von 2 Bestimmungen mit zwei Präparaten verschiedener Darstellung folgen:

	Substanz	Naphtalin	Depression	beob. gefunden:	Molekulargew.
I.	0.4733 g	10 g	0.17°	—	1949
II.	1.403 "	10 "	0.45°	—	2128

Bei Wiederholung der Ablesungen dadurch, dass die Erstarrungs-temperatur nach erneutem Schmelzen wieder beobachtet wurde, zeigte sich regelmässig, dass die Depression nach jeder neuen Schmelzung grösser wurde. Da hierbei jedesmal das Auftreten eines scharfen lauchartigen Geruches und eine Spur von Schwefelwasserstoff bemerkt wurde, ist diese Zunahme der Depression jedenfalls durch eine Spaltung der hochpolymeren Körper bedingt, welcher nur bei niederer Temperatur bestehen kann.

Wir lassen 2 Reihen solcher Ablesungen folgen, aus welchen das Anwachsen der Depression nach verschieden langem Erwärmen der polymeren Thiofurfurole (auf ca. 90°) ersichtlich ist.

	Substanz	Naphtalin	Dauer der Erwärmung der Naphtalinlösung im Wasserbade	beobachtete Depression
I.	0.4733 g	10 g	—	0.17°
	"	"	1/2 Stunde	0.20°
	"	"	1 "	0.24°
	"	"	1 1/2 "	0.27°
	"	"	2 1/2 "	0.37°
	"	"	3 "	0.39°

	Substanz	Naphtalin	Dauer der Erwärmung der Naphtalinlösung im Wasserbade	beobachtete Depression
II.	1.403 g	10 g	—	0.45°
	"	"	4 Stunden	0.75°
	"	"	5 "	0.85°
	"	"	7 "	1.15°
	"	"	9 "	1.44°
	"	"	10 "	1.61°
	"	"	folgender Tag	1.72°
	"	"	weitere 2 Stunden	1.95°
	"	"	4 Stunden	2.15°
	"	"	6 "	2.28°

Die niedrigste Depression, welche beim Erstarren der ersten Naphtalinlösung abgelesen wurde, entspricht einem Molekulargewicht von 2128, für die Formel $(C_4H_5OS)_{20}$ ist das berechnete Molekulargewicht 2240. Bei der leichten Veränderlichkeit der Substanz ist es

wohl möglich, dass die beobachtete Depression noch zu hoch gefunden wurde und das Molekulargewicht in Wirklichkeit ($C_4H_5OS)_2$ betrage. Sehr bemerkenswerth ist es, dass das polymere Thiofurfurol aus genau doppelt so viel Molekülen Furfurol (20 vielleicht 24) gebildet wird als bei der Entstehung des polymeren Thiobenzaldehydes Moleküle von Benzaldehyd (10 vielleicht 12) sich mit Schwefel vereinigen.

Aus der in der II. Beobachtungsreihe abgelesenen höchsten Depression (nach 22 stündigem Erhitzen) von 2.28° würde noch ein Molekulargewicht von 430 sich berechnen, während der Formel ($C_5H_4OS)_2$ die Zahl 448 entspricht. Indessen handelt es sich bei der Zersetzung des polymeren Thiofurfurols wohl keineswegs um einen allmählich fortschreitenden glatten Zerfall in Körper gleicher Zusammensetzung von niedrigerem Molekulargewicht. Dagegen spricht die beim längeren Erhitzen deutlicher eintretende Entwicklung von Schwefelwasserstoff und von gefärbten Producten in der Lösung.

Das polymere Thiofurfurol wird auch gebildet, wenn man in die weingeistige Lösung des Furfurols trockenen Schwefelwasserstoff einleitet. Nach einigen Stunden beginnt die trübe Flüssigkeit eine schwach röthlich gefärbte harzartige Masse abzuscheiden, welche bei weiterem Stehen sich vermehrt. Diese harzige Masse schliesst scharf riechende Producte ein; beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum nimmt sie während Wochen beständig an Gewicht ab, wobei sie allmählich erhärtet, zugleich aber an der Oberfläche sich schwarzbraun färbt. In Alkalien ist sie ganz unlöslich, beim Erhitzen verhält sie sich genau wie das früher beschriebene polymere Thiofurfurol von Cahours. In Benzol ist sie leicht löslich, auf Zusatz von jodhaltigem Jodäthyl krystallisiert bald das β -Trithiofurfurol aus. Genau dasselbe Verhalten zeigt auch das polymere Thiofurfurol, welcher nach Cahours' Vorschrift bereitet ist.

Da keine Möglichkeit vorlag, das harzige Product von den Beimengungen und Einschlüssen zu trennen, haben wir Analysen dieses Körpers, dessen Natur im Uebrigen nach den Erfahrungen beim polymeren Thiobenzaldehyd¹⁾ nicht zweifelhaft sein kann, nicht ausgeführt.

Furfurostilben, $C_{10}H_8O_2$.

Erhitzt man eines der Trithiofurfurole oder das polymere Thiofurfurol in einer Reagirröhre über der Flamme, so findet unter stürmischer Entwicklung von Schwefelwasserstoff Zersetzung statt, bei welcher viel Kohle abgeschieden und gelbe Oeltropfen verflüchtigt werden, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren. Diesen Körper hat Cahours²⁾ schon beobachtet und durch Umkrystallisiren aus

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1439.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 70, 88, 1849.

Alkohol rein gewonnen. Er erhielt ihn in Form langer, farbloser Nadeln, welche das schöne Farbenspiel des Diamants zeigen. Indessen hat Cahours seine Zusammensetzung nicht richtig ermittelt, er schrieb ihm auf Grund seiner Analysen die Formel $C_9H_8O_2$ zu.

Schwanert¹⁾ erkannte die richtige Zusammensetzung der schön krystallisirenden Verbindung, von welcher auch er das schöne Farbenspiel der Krystalle im auffallenden Lichte besonders erwähnt; allein es gelang ihm ebenso wenig als Cahours, Verbindungen des Körpers darzustellen oder ihn in einfachere Producte zu spalten, um auf diesem Wege seine Moleculargrösse zu ermitteln.

Wir stellten die Substanz zuerst durch trockene Destillation von dem Gemenge der beiden Trithiofurfuole oder der polymeren Thiofurfuole dar, bemerkten aber dabei bald, dass die relativ geringe Ausbeute an Furfurostilben mit der bei der Zersetzung auftretenden Schwefelwasserstoffentwicklung zusammenhängen müsse. Auf Grund der Beobachtungen über die Bildung von Stilben und Thionessal aus den Thiobenzaldehyden versuchten wir die Schwefelwasserstoffentwicklung zu umgehen. Dieses gelingt leicht, wenn man das polymere Thiofurfuol verwendet und beim Erhitzen nicht über 160° geht. Dabei verläuft die Spaltung sehr viel glatter und liefert eine 3—4 mal so grosse Ausbeute an Furfurostilben als die trockene Destillation. Das Erhitzen im Oelbade muss 10—12 Stunden fortgesetzt werden. Dabei sublimirt die grösste Menge des gebildeten Stilbens in den oberen Theil des Gefässes als schwach gelb gefärbte Krystallmasse; am Boden desselben bleibt eine schwarze, theerähnliche Masse, welche den abgeschiedenen Schwefel einschliesst und bei weiterem Erhitzen noch etwas dunkler gefärbtes Furfurostilben liefert.

Durch Umkristallisiren aus Alkohol wird es leicht gereinigt. Es besitzt einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch und ist, wenn auch etwas schwer, mit Wasserdämpfen flüchtig. Das reinste Präparat schmolz bei 101° , während Schwanert den Schmelzpunkt von 98° beobachtet hat.

Die Analysen ergaben die folgenden Werthe:

- I. 0.193 g Substanz gaben 0.527 g Kohlensäure == 74.47 pCt. Kohlenstoff und 0.0902 g Wasser = 5.19 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.1584 g Substanz gaben 0.4348 g Kohlensäure = 74.85 pCt. Kohlenstoff und 0.0733 g Wasser = 5.14 pCt. Wasserstoff.

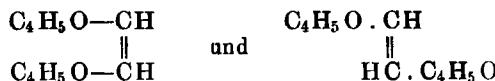
	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C_{10}	120	75.00	74.47	74.85 pCt.
H_8	8	5.00	5.19	5.14 »
O_2	32	20.00	—	—
	160	100.00.		

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 134, 61.

Nach der Art der Bildung der Substanz konnte kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass es das Stilben (welchen Namen es nach seinen Eigenschaften nicht minder als das gewöhnliche Stilben verdient) der Furfuranreihe ist. Die Molekulargewichtsbestimmung bewies die Richtigkeit dieser Annahme.

Substanz	Eisessig	Depression	gef.	Molekulargew.
				berechnet für C ₁₀ H ₈ O ₂
Furfurostilben	0.423 g	51.9 g	0.21°	153 {
»	1.099 »	59.6 »	0.45°	162 { 160 pCt.

Es war weiter von Wichtigkeit, zu ermitteln, ob bei der Zersetzung des Thiofurfurols zwei stereoisomere Furfurostilbene



gebildet werden.

Wir haben indessen stets nur ein und denselben bei 101° schmelzenden Körper erhalten, so dass auch in dieser Hinsicht eine völlige Uebereinstimmung des Furfurolabkömmlings mit dem längst bekannten Stilben zu Tage tritt.

Da die Frage nach der Existenz stereoisomerer Stilbene eine gewisse principielle Bedeutung besitzt, sind Versuche in Angriff genommen worden, um sie an einer grösseren Zahl verschieden constuirter Stilbene zu prüfen. Letztere können mit grössster Leichtigkeit aus den polymeren Thioaldehyden der aromatischen Reihe gewonnen werden.

Erhitzt man Furfurostilben mit Schwefel, so tritt bei 190° eine schwache Schwefelwasserstoffentwicklung ein, welche zwischen 210 bis 220° so stürmisch wird, dass die Masse hoch aufschläumt. Auch dieses Verhalten entspricht ganz dem des gewöhnlichen Stilbens.¹⁾ Während aus dem letzteren bei dieser Reaction ganz glatt Thionessal gebildet wird, entstehen aus dem Furfurostilben geschwefelte Producte, welche eine schwarze theerartige Masse darstellen, aus der krystallisierte Producte bisher nur in Spuren abgeschieden werden konnten.

Freiburg i. B., Universitätslaboratorium.

¹⁾ Baumann und Klett, diese Berichte XXIV, 3307.