

Die Ausbeute an Nitrosoverbindung ist auch hier nahezu quantitativ.

0.1514 g lufttrockner Sbst.: 0.1585 g CO<sub>2</sub>, 0.0927 g H<sub>2</sub>O. — 0.1578 g lufttrockner Sbst.: 37 ccm N (24°, 713.4 mm). — 0.2114 g lufttrockner Sbst.: 0.1752 g AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O.HCl + H<sub>2</sub>O. Ber. C 28.3, H 7.0, N 24.7, Cl 20.9.

Gef. » 28.5, » 6.8, » 24.6, » 20.5.

0.1723 g Sbst., im Vacuum bei 80° mit vorgelegtem Phosphor-Pentoxyd getrocknet, gab eine Abnahme von 0.0212 g. — Gef. H<sub>2</sub>O 12.2. Ber. H<sub>2</sub>O 10.8.

Der zu hohe Befund erklärt sich daraus, dass die Sbst. bei 80° im Vacuum etwas flüchtig ist. Es war ein kleiner Anflug am Trockenrohr bemerkbar.

Das Salz ist relativ schwer löslich unter schwacher Blaufärbung in kaltem Wasser, in heissem Wasser dagegen löst es sich leicht mit tiefblauer Farbe. Selbst sehr verdünnte Lösungen des Chlorhydrates scheiden auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das in kaltem Wasser ausserordentlich schwer lösliche Sulfat aus. Aus Wasser kristallisiert das Chlorhydrat in schönen, kurzen und derben Prismen heraus und enthält 1 Mol. Krystallwasser. In Alkohol ist die Substanz schwer löslich, in Aether ganz unlöslich.

Die alkalische Lösung der Nitrosoverbindung wird von Mangansalz beim Schütteln mit Luft tiefviolet, von Ferrosalz tiefblau gefärbt; Reactionen, welche in dasselbe Kapitel gehören, wie die beim Hydroxylaminoamidin genannten..

Das Nitrosoamidin ist deshalb von besonderem Interesse, weil seine Umsetzung mit Cyankalium der Ausgangspunkt ist für die Bildung eigenartiger Substanzen, deren Schilderung der Gegenstand der folgenden Mittheilung sein soll.

## 290. O. Piloty und B. Graf Schwerin: Ueber die Existenz von Derivaten des vierwerthigen Stickstoffs. (I. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen  
Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. Juni 1901.)

Vielfach varirte und immer wieder von Neuem in Angriff genommene Versuche, die Nitrosogruppe der aliphatischen Nitrosoverbindungen mit substituirten und nicht substituirten Stickstoffbasen zu condensiren, sodass sich den so festen und leicht erhältlichen aromatischen Azoverbindungen analoge Körper bilden sollten, sind stets ohne das gewünschte Resultat geblieben.

Es besteht bei den Nitrosokörpern der aliphatischen Reihe ein ausgesprochener Widerstand gegen solche Umsetzungen, und dieser

Widerstand ist in den von uns untersuchten Fällen ein so grosser, dass es eher zur Zertrümmerung des Moleküls kommt, als dass die Bildung einer Azoverbindung bewirkt wird.

Diese Erscheinung ist in einem besonderen einfachen Fall nicht ohne Interesse. Lässt man z. B. das in der vorstehenden Mittheilung beschriebene Nitrosoisobuttersäurenitril in gelinder Wärme in Gegenwart von Essigsäure auf Anilin einwirken, so kommt es zwar unter ziemlich lebhafter Reaction zur Bildung von reichlichen Mengen einer Azoverbindung, an welcher aber das aliphatische Molekül nicht betheiligt ist, denn dieselbe ist nichts anderes wie Amidoazobenzol.

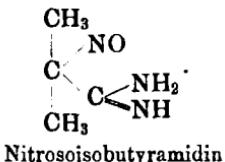
Das Letztere verdankt seine Entstehung offenbar der Losreissung von salpetriger Säure aus der Nitrosoverbindung, welche das Anilin diazotirt, wobei durch überschüssiges Anilin in der bekannten Weise Amidoazobenzol gebildet wird.

Anders als es die Hartnäckigkeit der Nitrosogruppe in dieser Beziehung erwarten lässt, verhält sich dieser Complex gegen Amido-gruppen, welche im gleichen Molekül sich befinden.

Ein solcher Körper, welcher Nitroso- und Amido-Gruppen im gleichen Molekül enthält, ist beispielsweise das in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Nitrosoisobutyramidin.

Diese Substanz selbst ist ausserordentlich reactionsfähig, ebenso wie das entsprechende Hydroxylaminoamidin.

Die Nitrosogruppe, sei es, dass dieselbe schon fertig gebildet vorliegt, wie in der ersteren Verbindung, sei es, dass sie erst durch die Einwirkung von oxydirenden Agentien auf das Hydroxylamino-derivat gebildet wird, scheint mit der in Nachbarstellung befindlichen Amidogruppe ausserordentlich leicht zu reagiren.



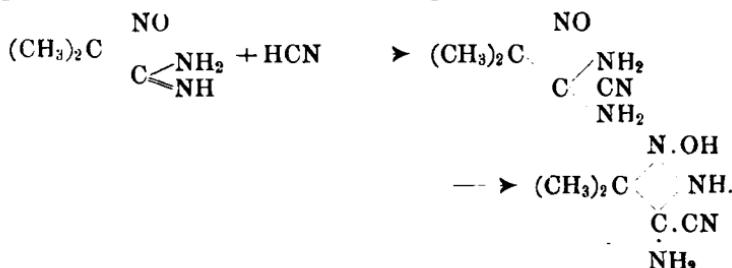
Nach der Anordnung der einzelnen Gruppen im Molekül dieses Amidins könnte man erwarten, dass die benachbarten Nitroso- und Amido-Gruppen unter Wasseraustritt zu einer azoartigen Bindung der beiden Stickstoffatome neigen würden. Dieser Verlauf der Reaction konnte aber in Wirklichkeit bis jetzt nicht erzielt werden. Trotzdem kann ausserordentlich leicht eine Verkuppelung der beiden Stickstoffatome, wenn auch in anderem Sinne, bewirkt werden.

Diese Verkuppelung führt zu Substanzen von ganz auffallenden Eigenschaften, welche jedenfalls keine Azoverbindungen sind, sondern Repräsentanten einer neuen Körperklasse zu sein scheinen.

Die Beschreibung der Bildung dieser Substanzen, sowie ein Versuch, eine ungefähre Vorstellung von der Natur derselben hervorzurufen, soll der Gegenstand der gegenwärtigen Mittheilung sein.

**Einwirkung von Cyankalium auf das Nitroso-isobutyramidin-Chlorhydrat.**

Wässriges Cyankalium wirkt auf das Chlorhydrat — wie wir, ohne der Discussion über die einschlägigen Möglichkeiten voregreifen zu wollen, vorläufig als das Wahrscheinlichste annehmen möchten — in der Weise ein, dass sich ein Molekül Blausäure an die Imidogruppe addirt und gleichzeitig eine aldolartige Condensation an den beiden anderen, benachbarten Stickstoffatomen vollzieht, wie es das nachfolgende Formelbild zum Ausdruck bringt:



In die auf 30° erwärmte Lösung von 50 g Cyankalium in 125 g Wasser werden 60 g Nitrosoisobutyramidin-Chlorhydrat so schnell eingetragen, dass höchstens eine schwache Gasentwickelung bemerkbar wird, die Temperatur des Reactionsgemisches aber nicht unter 50° sinkt. Wird die Reaction zu heftig, so muss man durch Einstellen in kaltes Wasser für gelinde Kühlung sorgen. Die Masse färbt sich dunkelbraun, und gleichzeitig tritt der Geruch nach Ammoniak und Blausäure auf.

Ist die Reaction beendet, so kühlst man rasch mit Eis, und es erstarrt dann die Flüssigkeit zu einem Brei von derben prismatischen Krystallen. Dieselben sind nach dem Trocknen auf porösen Thontellern noch etwas verunreinigt durch Chlorkalium und haben eine schwach bräunliche Färbung.

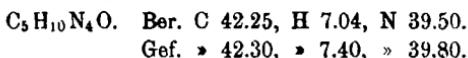
Nach dem einmaligen Umkristallisiren aus Wasser ist die Substanz völlig rein und stellt ein schneeweisses Krystallpulver dar.

Die Substanz krystallisiert unter diesen Bedingungen mit 3 Molekülen Krystallwasser, welche sie bei 130°, ohne sich zu zersetzen, vollkommen verliert.

Die Ausbeute an diesem reinen Product beträgt ungefähr 55 g, d. i. nahezu 80 pCt. der Theorie.

Eine directe Wasserbestimmung ergab 27.5 pCt. Wasser, berechnet für  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$  27.5 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1133 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.1760 g CO<sub>2</sub>, 0.1190 g H<sub>2</sub>O.  
0.1170 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 42.5 ccm N (18°, 722 mm).



0.2234 g Sbst. (lufttrocken): Abnahme 0.0616 g H<sub>2</sub>O.



Eine Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab die Molekulargrösse 148, während sich dieselbe nach der obigen Formel zu 142 berechnet.

Die krystallwasserhaltige Substanz sintert bei 110° etwas zusammen, wird theilweise flüssig, erstarrt dann wieder, um endlich bei circa 248—250° unter Zersetzung zu schmelzen. Der bei 130° getrocknete Körper hat denselben Schmelzpunkt, ohne vorher zu sintern.

In kaltem Wasser löst sich die Verbindung ziemlich leicht, doch kann man sie aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiren. Sie krystallisiert daraus in kurzen, derben Prismen, die keine Pyramidenaufsätze erkennen lassen.

Sowohl das getrocknete, als auch das wasserhaltige Product backt, mit wenig absolutem Alkohol übergossen, unter schwacher Erwärmung zu einem festen Kuchen zusammen, wie erbärtender Gyps.

Die Masse ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, leichter in der siedenden Flüssigkeit löslich. Aus diesem Lösungsmittel krystallisiert die Substanz in ausserordentlich fein verfilzten, seideglänzenden, biegsamen Nadeln, welche nach dem Absaugen das Ansehen von Papiermaché besitzen. Der Alkohol hat dann das Wasser verdrängt, und die Substanz krystallisiert mit 1 Mol. Alkohol; sie zeigt aber denselben Schmelzpunkt wie die aus Wasser gewonnene Substanz.

In Aether, Benzol, Ligroin und verwandten Lösungsmitteln ist die Substanz so gut wie unlöslich; sie nimmt in getrocknetem Zustande begierig Wasser aus der Luft auf.

Die Verbindung ist eine schwache Base. Ihre wässrige Lösung reagiert auf Curcumapapier unter zwar schwacher, aber doch deutlicher Braunfärbung. Dementsprechend liefert sie mit Oxalsäure, Salzsäure, Schwefelsäure charakteristische Salze.

Ein charakteristisches Platinchloriddoppelsalz liefert die Base dagegen nicht.

Untersucht wurden bisher nur das salzaure und das oxalsäure Salz.

Chlorhydrat der Base. Leitet man in die Suspension von 5 g derselben in der 10-fachen Menge absoluten Alkohols unter tüchtigem Schütteln bei 0° gasförmige, gut getrocknete Salzsäure bis zur Sättigung ein, so fällt das salzaure Salz in fast quantitativer Ausbeute aus.

0.1666 g Sbst.: 0.2060 g CO<sub>2</sub>, 0.0956 g H<sub>2</sub>O. — 0.1468 g Sbst.: 42.3 ccm N (17°, 711 mm). — 0.2161 g Sbst.: 0.1784 g AgCl.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O.HCl. Ber. C 33.6, H 6.16, N 31.4, Cl 19.8.  
Gef. » 33.6, » 6.37, » 31.7, » 20.4.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 272°, ist leicht löslich in Wasser, schwer in heissem Alkohol, kann aus letzterem Lösungsmittel umkristallisiert werden und erscheint daraus in charakteristischen, rhombischen Täfelchen.

**Oxalat der Base.** Die absolut alkoholische Lösung der Base wird mit der absolut alkoholischen Lösung der auf das neutrale Salz berechneten Menge wasserfreier Oxalsäure versetzt. Es fällt dann quantitativ das Oxalat in feinen prismatischen Nadeln aus, die aus Wasser umkristallisiert werden können und aus diesem Lösungsmittel in rhombischen Prismen erscheinen.

Das Salz schmilzt bei circa 254° unter Zersetzung, indem es wenige Grade vorher eine schwache Gelbfärbung annimmt.

In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol ziemlich schwer, in Aether unlöslich, ertheilt es seinen Lösungen schwach saure Reaction.

Die Verbindung krystallisiert aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser.

0.1690 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.2434 g CO<sub>2</sub>, 0.0982 g H<sub>2</sub>O. — 0.0856 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 23.9 ccm N (17°, 713 mm). — 0.2588 g Sbst.: 0.0331 g CaO.

(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. Ber. C 38.5, H 5.9, N 29.99, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 24.0.

Gef. » 39.2, » 6.3, » 30.30, » 24.2.

0.1771 g lufttrockene Sbst.: 0.0244 g H<sub>2</sub>O.

Ber. H<sub>2</sub>O 13.9. Gef. H<sub>2</sub>O 13.7.

Ausser dem beschriebenen Neutralsalze scheint auch ein saures Salz zu existiren, da sich das Erstere in alkoholischer Lösung leicht durch überschüssige Oxalsäure in Lösung bringen lässt. Untersucht wurde die Verbindung nicht.

**Neutrales schwefelsaures Salz.** Schmelzp. 289°.

**Verseifung der Base C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O.**

Wie schon erwähnt wurde, entsteht beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die Suspension der Base in Alkohol das salzaure Salz derselben. Sättigt man die alkoholische Flüssigkeit bei 0° vollständig mit Salzsäure, so wird selbst nicht bei längerem Stehen, wie bei anderen Nitrilen, die CN-Gruppe zum Imidoäther verseift.

Da die Producte der Verseifung für die Ermittelung der Natur der Base eine wertvolle Handhabe bieten würden, wie später erörtert werden soll, so haben wir diesen Process dadurch zu bewirken gesucht, dass wir sowohl die alkoholische als die wässrige, bei 0° mit Salzsäure gesättigte Lösung im Einschlussrohr auf höhere Temperatur

erhitzten. In alkoholischer Lösung dachten wir, den zugehörigen Imidoäther, und in wässriger Lösung, die entsprechende Säure zu erhalten.

In beiden Fällen entsteht aber dasselbe Product, und zwar keine von den beiden erwarteten Substanzen.

Wir beschränken uns darauf, nur den Versuch mit wässriger Salzsäure zu beschreiben.

Die Lösung von 5 g der Base in 10 ccm conc. Salzsäure wurde im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von dem abgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht.

Es hinterbleibt dann ein bald krystallinisch erstarrender Rückstand; dieselbe wurde in ca. 15 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und, nach abermaliger Filtration, mit etwa 20 ccm Aether versetzt. Der abermals vom Salmiak abfiltrirten Lösung wurden noch etwa 50 ccm Aether zugesetzt, worauf alsbald die Abscheidung eines salzauren Salzes in Form von unregelmässig concentrisch gruppirten, prismatischen Säulchen erfolgte.

Ausbeute nahezu quantitativ.

Das Salz schmilzt unscharf bei ca. 192°, indem schon bei weit niederer Temperatur eine schwache Sinterung bemerkbar wird.

Es ist spielend leicht in Wasser, nur wenig schwerer in Alkohol löslich, in Aether dagegen unlöslich.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig ergab das Molekulargewicht 354.

Zu dieser Molekulargewichtsbestimmung ist indessen zu bemerken, dass ihr Verlauf kein normaler ist. Bei der ersten, kurz nach der Auflösung erfolgten Bestimmung, wurde eine abnorm kleine Gefrierpunktserniedrigung gefunden, aus welcher sich das Molekulargewicht zu ca. 1350 berechnet hätte. Indessen es wurde alsbald bemerkt, dass bei fortgesetzten Bestimmungen der Gefrierpunkt der Lösung fortwährend sank. Nach mehreren Stunden endlich erreichte der Werth eine constant bleibende Zahl, aus der sich das Molekulargewicht 354 berechnete.

Es geht aus dieser Molekulargewichtsbestimmung hervor, dass die feste Substanz aus mindestens 4 Einzelmolekülen besteht, und dass der Zerfall in der Eisessiglösung sich nur allmählich vollzieht, um endlich bei dem dem Molekulargewicht 354 entsprechenden Werth stehen zu bleiben.

Die analytischen Zahlen zeigen, dass die untersuchte Substanz weder ein Imidoäther, noch eine Amidosäure ist, dass vielmehr wahrscheinlich das Chlorhydrat des Anhydrids einer  $\alpha$ -Amidosäure vorliegt, welche ausser dem vom Carboxyl der Säure herrührenden Sauer-

stoff, noch zwei weitere Sauerstoffatome im Molekül enthält, welche vermutlich an Stickstoff gebunden sind.

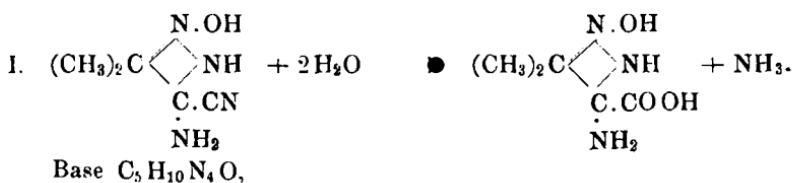
Es ist bekannt, dass  $\alpha$ -Amidosäuren dazu neigen, Anhydride zu bilden, welche ihre Entstehung dem 2-maligen Wasseraustritt zwischen den Carboxyl- und Amidogruppen zweier Moleküle verdanken.

Glykocoll liefert beispielsweise ziemlich leicht ein Anhydrid von der Form

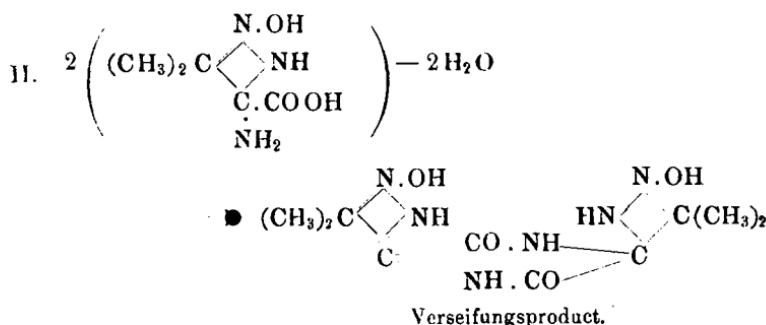


das sogenannte Glycinanhydrid.

Unter Zugrundelegung der Formel, welche oben für die Base angegeben wurde, würde sich die Verseifung in dem vorliegenden Fall zu dem durch folgende Formulirung veranschaulichten Vorgang gestalten.



Base  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ ,



Für das Dichlorhydrat dieses Anhydrids berechnet sich das Molekulargewicht 359, welches mit dem gefundenen Werth 354 gut übereinstimmt. Auch die anderen analytischen Zahlen befinden sich in ziemlich guter Uebereinstimmung mit der oben angegebenen Formel.

0.1513 g Sbst.: 0.1905 g  $\text{CO}_2$ , 0.0848 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1627 g Sbst.: 35 ccm N (17.5°, 713 mm). — 0.2100 g Sbst.: 0.1665 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Ber. C 33.4, H 5.6, N 23.3, Cl 19.8.  
Gef. » 34.2, » 6.2, » 23.8, » 19.6.

Es war nicht möglich, die Substanz zu trocknen ohne geringe Salzsäureverluste, und es mag sich daraus erklären, dass etwas zuviel Kohlenstoff gefunden wurde. Im Verein mit der Molekulargewichts-

bestimmung lassen es diese Analysenzahlen uns am plausibelsten erscheinen, dass der Verseifungsvorgang als eine Anhydridbildung zwischen zwei Molekülen einer  $\alpha$ -Amidosäure zu deuten sei.

Solche Anhydride haben, neben ihren basischen Eigenschaften, die Fähigkeit, mit Silber Verbindungen einzugehen. Auch unser Verseifungsproduct vermag eine solche amorphe Silberverbindung zu bilden. Versetzt man nämlich die Lösung des Chlorhydrats mit etwas Salpetersäure und soviel Silbernitrat, dass alles Chlor als Chlorsilber gefällt wird, und neutralisiert das Filtrat vom Letzteren mit Ammoniak, so fällt eine amorphe, sowohl in Ammoniak wie in Salpetersäure lösliche Silberverbindung aus, welche noch nicht analytisch untersucht worden ist, weil sie gegen die Einwirkung des Lichtes sehr empfindlich ist.

#### Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Base $C_5H_{18}N_4O$ .

Die Erwartung, das Vorhandensein einer Nitrilgruppe in dem Molekül der Base dadurch beweisen zu können, dass man mit Schwefelwasserstoff ein Thioamid erhielte, ging insofern nicht in Erfüllung, als eine solche Verbindung nicht erhalten werden konnte.

Schwefelwasserstoff wirkt nur bei höherer Temperatur auf die Base ein, und zwar verseifend, etwa wie Salzsäure, nur dass der Schwefelwasserstoff hier die Functionen des Wassers übernimmt und das Product der Reaction ein Analogon zu dem eben beschriebenen Verseifungsproduct ist, in welchem der Carbonylsauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

In einem Einschlussrohr wurden 5 g der Base in 30 ccm absolutem Alkohol suspendirt und ca. zwei Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Die Base löst sich allmählich auf, und es fällt dann ein neuer, schön krystallisirender Körper aus, der das Sulfid der Base zu sein scheint.

Das geschlossene Rohr wurde 2 Stdn. auf  $80^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein Syrup hinterblieb, welcher bald zum Theil krystallisierte. Der ganze Rückstand wurde mit kochendem Wasser aufgenommen und filtrirt. Nach dem Abkühlen fiel das neue Product in schönen, derben, rhombischen, schwach gelben, stark lichtbrechenden Krystallen aus. Nach nochmaligem Umkrystallisiren ist dasselbe ganz rein, und seine Ausbeute betrug ca. 3 g.

Es schmilzt bei ca.  $231^{\circ}$  unter sehr lebhafter Zersetzung. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in heissem Wasser, unlöslich in Aether, Benzol, Eisessig, Phenol.

0.1659 g Sbst.: 0.2307 g CO<sub>2</sub>, 0.0956 g H<sub>2</sub>O. — 0.1548 g Sbst.: 37 ccm N (15.5°, 718 mm). — 0.2361 g Sbst.: 0.3306 BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 37.74, H 5.7, N 26.41, S 20.1.  
Gef. » 37.90, » 6.3, » 26.36, » 19.3.

Weder Quecksilber-Oxyd noch -Chlorid wirkt in der wässrigen Lösung auf die Substanz ein. Beim Kochen mit Bleiacetat tritt schwache Braunsfärbung ein, dagegen erfolgt beim Erwärmen mit Silbernitrat eine starke Fällung von Schwefelsilber. Bevor die Fällung eintritt, scheidet sich eine amorphe Silberverbindung aus, welche in Salpetersäure und Ammoniak löslich ist und sich sehr schnell zersetzt unter Ausscheidung von Schwefelsilber.

Diese Beständigkeit gegen Metallsalze, die Hartnäckigkeit überhaupt, den Schwefel festzuhalten, spricht dagegen, dass ein Thioamid vorliegt; der Verlust von einem Stickstoffatom pro Molekül, lässt keinen Zweifel darüber, dass kein Thioamid gebildet wurde, möglicherweise ist das Anhydrid einer Amidothiosäure entstanden. Durch gasförmiges Chlor wird die Substanz bei Gegenwart von Natronlauge tief dunkelrothbraun gefärbt.

#### Reduction der Base C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O.

Durch saure Reduktionsmittel, wie z. B. Zink oder Zinn und Salzsäure, wird die Base nicht reducirt, der Wasserstoff entweicht vollkommen unabsorbirt, selbst wenn man das Reduktionsmittel in der vorsichtigsten Weise zur Verwendung bringt.

Es findet unter allen Umständen lediglich eine Verseifung statt, das Resultat derselben ist selbst in der Kälte dasselbe wie es bei der oben beschriebenen Verseifung durch Salzsäure erzielt wurde.

Ausserordentlich schnell und leicht wird die Substanz dagegen von Natriumamalgam reducirt, wenn man folgendermaassen verfährt.

5 g der Base wurden in 20 ccm Wasser gelöst und ziemlich rasch 2½-procentiges Natriumamalgam eingetragen. Unter ziemlich lebhafter Erwärmung findet die Einwirkung des Amalgams statt, und dasselbe wird rasch verbraucht, ohne dass eine Spur Wasserstoff entweicht, bis bei einem Punkt die Einwirkung so träge wird, dass es nothwendig wird, soviel Salzsäure zuzufügen, dass die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt, um die weitere Entwicklung von Wasserstoff zu bewirken. Die Reduction ist dann zu Ende. Denn der bei erneutem Eintragen von Amalgam entwickelte Wasserstoff entweicht vollständig, ohne dass eine Wirkung desselben mehr bemerkbar wird.

Die alkalische Flüssigkeit riecht stark nach Ammoniak und wird nun deutlich mit Salzsäure sauer gemacht, im Vacuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen,

das Filtrat von Kochsalz und Salmiak abermals vollkommen eingedampft, der zurückbleibende Syrup in etwa 20 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und die klare Lösung bis zur Trübung mit Aether versetzt (ungefähr das gleiche Volumen Aether). Es fällt noch etwas Kochsalz und Salmiak aus, das klare Filtrat hingegen ist nun frei von diesen beiden Verunreinigungen und hinterlässt beim Eindampfen einen farblosen Syrup, welcher chlorhaltig ist und stark sauer reagirt. Derselbe kounte bisher noch nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Von der Annahme ausgehend, dass vielleicht das salzaure Salz einer Amidosäure vorläge, versuchte man, die Substanz dadurch zum Krystallisiren zu bringen, dass man die absolut alkoholische Lösung mit Salzsäure in der Wärme sättigte und auf dem Wasserbade eindampfte, um so den salzauren Aethylester zu erhalten. Aber auch der hierbei durch Verdampfen hinterbleibende Rückstand konnte bisher nicht in krystallinischen Zustand gebracht werden.

Zweifellos aber ist, dass eine Reduction stattgefunden hat und das Resultat derselben eine starke Base ist, welche mit keinem der von uns bisher erhaltenen Körper identisch ist.

Versuche, die Base  $C_5H_{10}N_4O$  durch Phosphorpentachlorid vom Sauerstoff zu befreien, scheiterten daran, dass das Phosphorpentachlorid nur von dem im Molekül enthaltenen Krystallwasser zersetzt wird, die Substanz selbst aber sogar bei höherer Temperatur von dem Reagens nicht angegriffen zu werden scheint.

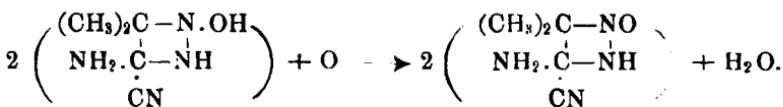
#### Oxydation der Base $C_5H_{10}N_4O$ .

Noch interessanter als die Bildungsweise dieser Base selbst ist ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Solche Agentien, welche ausschliesslich direct oxydirend wirken, ohne weitere Radicale in das Molekül zu substituiren, wie z. B. Kaliumpermanganat oder Kaliumferricyanid, wirken in der Weise auf diese Verbindung ein, dass durch 1 Sauerstoffatom aus 2 Mol. der Base 2 Wasserstoffatome eliminiert werden und ein pro Molekül um 1 Wasserstoffatom ärmeres Product entsteht, ohne dass weiterer Sauerstoff in das Molekül eintritt.

Die solcher Art gewonnene Verbindung gehört ebenso wie die Base selbst einer neuen Körperklasse an, und ihre Eigenschaften sind so merkwürdig und aus dem Rahmen des bisher Bekannten herausfallend, dass wir der Meinung sind, zu ihrer einfachen Erklärung in dem Molekül ein 4-werthiges Stickstoffatom und sie selbst als Abkömmling des Stickstoffdioxyds annehmen zu sollen.

Wenn wir die Formel der Base wiederum als vorläufig bewiesen annehmen, so stellt sich der genannte Oxydationsprocess als im Sinne nachstehender Formelbilder verlaufend dar:



Dabei möchten wir bemerken, dass die Oxydation auf das vorliegende Schema nicht beschränkt ist, dass wir die in anderem Sinne verlaufenden Oxydationserscheinungen aber erst in einer späteren Mittheilung beschreiben werden.

Versetzt man eine Lösung der Base mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in gesättigt-wässriger Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraunroth unter deutlicher Erwärmung, und es fällt beim Abkühlen ein hochziegelroth gefärbtes Krystallpulver aus. Wenn man schnell operirt, so gelingt es, die neue Substanz durch Filtration zu gewinnen, bevor der Braunstein zur Abscheidung gelangt.

Es ist indess dieser Process nicht vortheilhaft zur Gewinnung der Verbindung.

Völlig rein und glatt erhält man die Substanz hingegen, wenn man sich des Ferricyankaliums mit Hinzugabe der berechneten Menge Natriumhydrats, als Oxydationsmittel, bedient.

Versetzt man eine Lösung von 10 g der Base in 10 ccm Wasser mit einer Lösung von 17 g Ferricyankalium in 50 ccm Wasser und giebt zu diesem Gemisch, nach dem Abkühlen mit Eis, die Lösung von 2 g Natriumhydrat in möglichst wenig Wasser, so färbt sich die Flüssigkeit momentan dunkelroth, und nach wenigen Augenblicken fällt ein hochziegelrothes Krystallpulver aus, das aus kurzen prismatischen Tafeln besteht, von briefcouvertartigem Aussehen; dasselbe ist nach der Filtration und dem Auswaschen mit soviel eiskaltem Wasser, dass die abfliessende Flüssigkeit hellroth gefärbt ist, völlig rein.

Nach dem sorgfältigen Trocknen auf einem Thonteller an der Luft, kann die Substanz sofort zur Analyse verwendet werden, und ihre Ausbeute beträgt 6.2 g, d. i. ca. 90 pCt. der Theorie.

Wenn man die nicht zu vernachlässigende Löslichkeit der Substanz in Wasser in Betracht zieht, so beweist diese Ausbeute, dass der Oxydationsvorgang so gut wie quantitativ im Sinne der oben gegebenen Gleichung verläuft.

Die Substanz schmilzt bei ca. 157° unter lebhafter Zersetzung.

0.1526 g Sbst.: 0.2369 g CO<sub>2</sub>, 0.0915 g H<sub>2</sub>O. — 0.1580 g Sbst.: 56.1 ccm N (15.5°, 718 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. C 42.50, H 6.38, N 39.70.

Gef. » 42.34, » 6.60, » 39.62.

Versüche, das Molekulargewicht der Substanz zu ermitteln, scheiterten theils an ihrer Schwerlöslichkeit, theils an ihrer Zersetzung in Lösung, theils an ihrer Fähigkeit, mit fast allen Lösungsmitteln zu reagiren; jedoch geht die einfache Molekulargrösse mit grosser Wahrscheinlichkeit aus der Molekulargewichtsbestimmung des salpetersauren Salzes hervor.

Das Product löst sich sehr schwer in kaltem Wasser; ziemlich leicht löst sie sich in heissem Methyl-, sowie Aethyl-Alkohol; doch findet auch in diesem Lösungsmittel, selbst in der Kälte, die mit der Zeit fortschreitende Zersetzung der Substanz statt. In Aether ist die Substanz sehr schwer löslich, in Benzol, Ligroin und ähnlichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich.

Eine alkoholische Lösung der Substanz, welche sich beim Stehen entfärbt hat, riecht deutlich nach Essigester.

Die Substanz reagirt als energisches Oxydationsmittel; die wässrige Lösung des Körpers zersetzt Schwefelwasserstoff momentan unter Ausscheidung von Schwefel, und ebenso wird eine wässrige Suspension des Körpers durch schweflige Säure schnell entfärbt, indem die rothe einer weissen krystallinischen Substanz Platz macht.

Das Product all' dieser Reactionen ist die Base, von der man ausgegangen war, im letzten Falle das Sulfit derselben, welches beim Ansäuern mit Schwefelsäure schweflige Säure entwickelt.

Mit concentrirter Salzsäure reagirt die Substanz wie ein Superoxyd oder wie das Stickstoffdioxyd selbst; schon in der Kälte nämlich wird die Substanz völlig entfärbt, unter gleichzeitiger Entwicklung reichlicher Mengen Chlor.

Aus ang-säuerter Jodkaliumlösung setzt die Substanz momentan Jod in Freiheit, und auch bei diesen Reactionen scheinen ausnahmehlos Salze der Ausgangsbase gebildet zu werden.

Von auffallenden Erscheinungen ist die Eigenschaft des Körpers begleitet, zugleich ausgesprochene Base und ausgesprochene Säure zu sein. Derselbe bildet mit Säuren citronengelbe, mit Basen tief violett gefärbte Salze.

Das salpetersaure Salz erhält man am besten aus der Base  $C_5H_{11}N_4O$ . 5 g derselben werden in einem Porzellanmörser so lange mit kleinen Portionen concentrirter Salpetersäure übergossen und durchgeknetet, bis die anfänglich auftretende ziegelrote Farbe des Oxydationskörpers vollständig in citronengelb umgeschlagen ist. Ein Ueberschuss an Salpetersäure ist zu vermeiden, wegen der bedeutenden Löslichkeit des Salzes in derselben. Der feuchte Brei wird sofort auf Thon gestrichen und getrocknet; aus Wasser umkristallisiert, besteht die Substanz aus dünnen Blättchen von zart citronengelber Farbe.

Die Verbindung krystallisiert wasserfrei und schmilzt bei ca. 127° unter lebhafter Zersetzung; sie löst sich leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser, noch schwerer in siedendem Alkohol; die alkoholische Lösung entfärbt sich beim Kochen fast momentan.

0.1776 g Sbst: 0.1918 g CO<sub>2</sub>, 0.0928 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>OHNO<sub>3</sub>. Ber. C 29.41, H 5.00, N 34.31.

Gef. » 29.40, » 5.80, » 34.6.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab den Werth 203.5, während sich für das einfache Molekül 204 berechnet.

**Natriumsalz.** Die freie Säure löst sich allmählich in überschüssigem Natronhydrat auf, diese Lösung ist ziemlich unbeständig; am besten verfährt man zur Darstellung des Salzes folgendermaassen:

1 g der Säure löst man in 12 ccm Normalnatronlauge unter lebhaftem Schütteln auf, wobei man für Ausschluss der Kohlensäure der Luft durch Verschliessen des Kölbehens Sorge tragen muss. Die möglichst rasch filtrirte Lösung, im Vacuumexsiccatore über Phosphorpentoxyd möglichst rasch zur Trockne eingedampft, hinterlässt einen fast vollkommen zu einer strahlig-kristallinischen Masse von tief violetter Farbe erstarrenden Rückstand. Derselbe wurde auf Thon gestrichen, nach dem Trocknen in wenig Alkohol aufgenommen und durch allmäßige vorsichtige Zugabe von Aether wieder gefällt. Er erscheint unter diesen Umständen in sechsseitigen violetten Blättchen von der Form der Bleijodidkrystalle. Die Substanz wird auf diese Art zwar nicht völlig rein, jedoch zeigt die Analyse in genügender Schärfe die erwartete Zusammensetzung.

0.1345 g Sbst.: 0.1621 g CO<sub>2</sub>, 0.0763 g H<sub>2</sub>O. — 0.1271 g Sbst.: 35.2 ccm N (16° 712.5 mm). — 0.1469 g Sbst: 0.0550 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>ONa + H<sub>2</sub>O. Ber. C 33.10, H 5.5, N 30.1, Na 12.7.

Gef. » 32.87, » 6.2, » 30.2, » 12.4.

Das Salz schmilzt bei ca. 100° unter lebhafter Zersetzung; es löst sich spielend in Wasser und Alkohol mit tief violetter Farbe.

Das Salz wird, an der Luft liegend, selbst im trocknen Zustande rasch verändert, indem die Kohlensäure derselben die Säure in Freiheit setzt.

Ein Versuch, einen Benzoësäureester der Säure durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die in der berechneten Menge Natronhydrat gelöste Säure zu erhalten, missglückte. Es wurde die Säure wieder in Freiheit gesetzt, Chlornatrium und Benzoësäure gebildet.

#### Theoretische Betrachtungen.

Unsere Versuche sind noch nicht soweit abgeschlossen, dass sie schon jetzt einen endgültigen Schluss auf die Natur der im Vorher-

gehenden beschriebenen, neuen und mit so merkwürdigen und ungewöhnlichen Eigenschaften begabten Körper gestatteten.

Insbesondere müsste das Studium der Blausäureanlagerung an Amidine überhaupt, welches bereits im Gange ist und dessen ungehörte Erledigung wir uns vorbehalten möchten, beendet sein, um mit einiger Sicherheit einen Einblick in die Constitution der Base  $C_5H_{10}N_4O$  gewinnen zu können.

Ferner sind Anhaltspunkte vorhanden dafür, dass die Mitwirkung von Cyankalium oder Blausäure, nicht ein unbedingtes Erforderniss für die Entstehung solcher Körper ist, welche, wie die Base  $C_5H_{10}N_4O$ , der Ausgangspunkt für jene merkwürdigen Oxydationserscheinungen sind. Der in der vorhergehenden Mittheilung auf Seite 1869 beschriebene Körper vom Schmp. 245°, ist beispielsweise ohne Mitwirkung von Cyankalium entstanden aus dem Hydroxylaminoisobutyramidin und liefert Oxydationsprodukte von ähnlichen Eigenschaften, wie sie die aus der Base  $C_5H_{10}N_4O$  erhaltenen Substanzen besitzen. Auch das Studium dieses Punktes ist bisher noch nicht zum Abschluss geführt.

Ausserdem zeigen Beobachtungen, über welche in nächster Zeit berichtet werden soll, dass die Oxydation der Base  $C_5H_{10}N_4O$  unter bestimmten Bedingungen, bei der Bildung jener hoch ziegelrothen Säure nicht stehen bleibt, sondern noch höher oxydierte Produkte erhalten werden können.

Kurz, es sind noch zu viele Fragen unbeantwortet, um ein definitives Urtheil über die Constitution dieser neuen Körperklasse abgeben zu können.

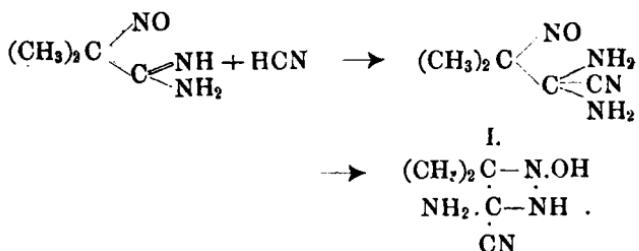
Trotzdem halten wir es für nützlich, das Bild zu beschreiben, welches wir uns bisher von diesen Substanzen gemacht haben, erstens um die Lectüre dieser Mittheilung zu erleichtern, und dann um selbst eine Grundlage zu besitzen für die spätere Besprechung der Constitution dieser Substanzen, vorausgesetzt, dass unsere Experimente eine genügende Basis für eine solche Discussion abgeben werden.

Ueber die Art der Anlagerung von Blausäure an das Nitrosoamidin, haben wir uns bis jetzt eine bestimmte Meinung überhaupt nicht bilden können.

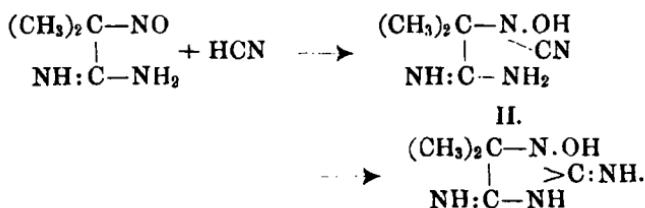
Es ist dieser Punkt für die heutige Mittheilung auch nur von secundärer Bedeutung. Wir glauben allerdings, dass 2 Arten von Blausäure-Anlagerung einen Anspruch auf besondere Wahrscheinlichkeit haben.

Erstens kann sich Blausäure an die Imidgruppe des Nitrosoamidins anlagern und eine der beiden entstandenen Amidogruppen mit der

benachbarten Nitrosogruppe unter aldolartiger Condensation reagiren, sodass ein Körper von der Formel I entstehen würde.



Oder es könnte sich an die Nitrosogruppe Blausäure anlagern, und die Amidogruppe mit der CN-Gruppe sich condensiren zu einem ebenfalls ringförmigen Gebilde, sodass eine Substanz von der Formel II entstünde.



Diese beiden Möglichkeiten möchten wir heute nicht discutiren.

Der wesentliche Punkt ist der, dass beide Formeln zum Ausdruck bringen, dass die Base  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$  die Gruppe :N.OH enthält, welche bei der Oxydation, wie wir glauben, in den Complex :NO verwandelt wird, dass jenes hochziegelroth gefärbte Oxydationsproduct der Base  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$  somit ein vierwertiges Stickstoffatom enthält und ein Derivat des Stickstoffdioxyds  $\text{NO}_2$  ist.

Zu dem Glauben an diese eigenthümliche Atomgruppierung werden wir veranlasst durch die intensive Färbung der fraglichen Säure selbst, welche der Färbung des monomolekularen Stickstoffdioxydes entspräche, sowie durch die Veränderung der ziegelrothen Farbe in eine violette Nüance bei der Salzbildung mit Basen. Weiter unten wird auf diese Eigenthümlichkeit von Derivaten des Stickstoffdioxyds zurückzukommen sein.

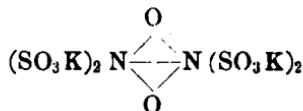
Ausserdem scheint uns die Eigenschaft jener Säure, als lebhaftes Oxydationsmittel fungiren zu können gegenüber der Salzsäure, aus welcher sie Chlor in Freiheit setzt, der Jodwasserstoffsaure, welche sie zu Jod oxydirt, dem Schwefelwasserstoff, aus welchem sie Schwefel zur Abscheidung bringt etc., den Vergleich mit dem Stickstoffdioxyd nahezulegen.

Wir möchten ausdrücklich betonen, dass wir nicht glauben, dass in der Base  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$  eine Azoverbindung mit der Stickstoffgrup-

pirung .N:N. vorliege, und dass die Oxydation jener Base auf dem Uebergang derselben in eine Azoxyverbindung beruhe. Denn erstens konnten wir mit aller Schärfe nachweisen, dass die Verbindung  $C_5H_{10}N_4O$  bei dieser Oxydation ein Wasserstoffatom verliert, und zweitens, dass jene rothe Säure  $C_5H_9N_4O$  ihre Entstehung der Einwirkung von  $\frac{1}{2}$  Atom Sauerstoff auf das Molekül der Base  $C_5H_{10}N_4O$  verdankt, ohne dass dieselbe sauerstoffreicher wird, während der Uebergang einer Azo- in eine Azoxy-Verbindung mit der Aufnahme eines ganzen Sauerstoffatoms pro Molekül verbunden sein und ohne Verlust von Wasserstoff vor sich gehen müsste.

Eine Stütze für die Ansicht, dass das Molekül jener rothen Säure ein mit Sauerstoff beladenes vierwerthiges Stickstoffatom enthält, glauben wir auch in Folgendem erblicken zu dürfen.

Bekanntlich hat Fremy durch Einwirkung von Kaliumbisulfit auf Kaliumnitrit das Kaliumsalz einer Säure gewonnen, welcher Raschig<sup>1)</sup> die Constitutionsformel  $(SO_3K)_2N \cdot OH$  und den Namen Hydroxylamindisulfosäure gegeben hat. Das Salz geht bei der Oxydation, wie jene Forscher gefunden haben, in das sogenannte oxysulfazotinsaure Kalium von der empirischen Formel  $(SO_3K)_2NO$  über, welchem nach Raschig die durch die Formel



ausgedrückte Structur zukommt. Das Salz ist im festen Zustande gewöhnlich hell orangegelb, im gelösten Zustande dagegen tief violet gefärbt.

Hantzsch und Semple<sup>2)</sup> ist es gelungen, eine blaugefärbte feste Lösung des oxysulfazotinsauren Salzes in hydroxylamindisulfosärem Salz zu erhalten und dadurch nachzuweisen, dass das Erstere auch in festem Zustande, ausser in einer gelben, auch in einer violetten Modification existire. Die Existenz dieser beiden Modificationen erklären Hantzsch und Semple mit grosser Wahrscheinlichkeit dadurch, dass das gelbe Salz die bimolekulare, die blaue oder violette Verbindung, die monomolekulare Form eines Salzes von der Structur  $(SO_3K)_2NO$  sei. Das Salz wäre demnach ein Derivat des Stickstoffdioxyds, das sich genau wie das Stickstoffdioxyd selbst verhält, indem es im monomolekularen Zustande eine tiefere Farbe als im bimolekularen Zustande besitzt.

<sup>1)</sup> Raschig, Ann. d. Chem. 241, 223; dort finden sich auch alle früheren Litteraturangaben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2744 [1895].

Da die violette Farbe des Salzes in diesem Falle mit grosser Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein des Complexes :NO zurückzuführen ist, und die violette Farbe des Natriumsalzes unserer Säure sich fast genau mit der Farbennuance des Raschig'schen Salzes deckt, so glauben wir in dieser analogen Farbenerscheinung eine starke Stütze für unsere Ansicht, dass wir es auch hier mit einem Derivat des Stickstoffdioxyds zu thun haben, erblicken zu dürfen.

Wir möchten diese Bemerkungen nicht schliessen, ohne auf die auffallende Analogie in den Farbenerscheinungen aufmerksam gemacht zu haben, welche zwischen unserer Säure und ihrem Natriumsalz einerseits und gewissen, von Curtius entdeckten Derivaten der Diazoessigsäure andererseits vorliegt.

Die von Curtius und Lang<sup>1)</sup> als Triazoxyessigsäure, von Hantzsch<sup>2)</sup>, der diese Verbindungen neuerdings einer Untersuchung unterwarf, als Bis diazoxyessigsäure aufgefasste Verbindung, ist ebenfalls tief roth gefärbt und bildet mit Basen violette Salze.

Wie wir oben schon ausgesprochen haben, kann unsere Säure eine Azoxyverbindung nach dem bisherigen Stand unserer Kenntniss nicht sein. Es liegt also für uns die Vermuthung nahe, dass die Auffassung als Azoxyverbindungen, auch bei den Curtius'schen Körpern, der richtige Ausdruck für die Thatsachen nicht sei, zumal ein weiterer Beweis als ibn die analytischen Zahlen geben, für diese Auffassung nicht erbracht ist und die Erfahrungen in der aromatischen Reihe lehren, dass die Färbe kraft der Azogruppe grösser ist als diejenige der Azoxygruppe, dass mit anderen Worten in diesen intensiven Färbungen kein Grund für die Annahme einer Azoxygruppe erblickt werden kann.

Eine Vertiefung der experimentellen Erfahrungen allein kann darüber entscheiden, ob in den letztgenannten Verbindungen eine constitutionelle Analogie oder nur ein zufälliges Zusammentreffen, allerdings sehr auffallender Erscheinungen, vorliegt. Der Zweck dieser letzten Bemerkungen ist keineswegs, eine bestimmte Meinung über die Curtius'schen Körper auszusprechen, wir wollten vielmehr nur darauf hinweisen, dass in den analogen Farbenerscheinungen kein Grund gegen unsere Meinung von dem Vorhandensein eines vierwerthigen Stickstoffatoms in der Säure  $C_5H_9N_4O$  zu erblicken sei.

#### Nomenclatur.

Es erscheint uns zweckmässig den beiden im Vorhergehenden beschriebenen Körpern — der Base  $C_5H_{10}N_4O$  und der rothen Säure

<sup>1)</sup> Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 531.

<sup>2)</sup> Hantzsch und Silberrad, diese Berichte 33, 58 [1900] und Hantzsch und Lehmann, ebenda 33, 3668 [1900].

$C_5H_9N_4O$ , welche die Stammsubstanzen sind einer Reihe von merkwürdigen neuen Verbindungen, schon jetzt einen Namen zu geben. Und zwar schlagen wir für die Base  $C_5H_{10}N_4O$  den Namen »Porphyr-exin« und für die »othe Säure den Namen »Porphyrexid« vor.

Der Stamm »Porphyr« soll zum Ausdruck bringen die Beziehung zu einer Reihe purpurfarbiger Verbindungen und die Endungen »exin« und namentlich »exid« sollen andeuten, dass die Eigenschaften der fraglichen Verbindungen eine grosse Aehnlichkeit haben mit denjenigen des Murexids.

Fällt diese Aebnlichkeit schon beim Natriumsalz des Porphyrexids in die Augen, so ist dies in noch viel höherem Grade bei Derivaten desselben der Fall, welche wir in der nächsten Zeit beschreiben werden. Bei Gelegenheit dieser Beschreibung wird es am Platze sein, auf die Analogien zwischen den neuen Körpern einerseits und dem Murexid, sowie auch der Isopurpursäure und ihren Salzen andererseits näher einzugehen.

291. G. Kraemer und A. Spilker: Unlösliches Cumaron- und Inden-Harz.

(Eingegangen am 12. Juni 1901.)

Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Cumaron wurde schon im Jahre 1890<sup>1)</sup> die Bildung eines in allen Lösungsmitteln unlöslichen und unschmelzbaren Körpers beobachtet, der als ein polymeres Cumaron betrachtet wurde, ohne dass es gelang, ihn schwefelfrei und in analysirbarer Form zu erhalten. Später sprach Hr. Störmer<sup>2)</sup> die Ansicht aus, dass der Schwefelgehalt nicht als die Folge einer Verunreinigung anzusehen sei, sondern dass man den Körper als eine complicirte Schwefelverbindung des Cumarons betrachten müsse. Im gleichen Jahre<sup>3)</sup> wurde von uns eine Analyse mitgetheilt, die das Vorliegen eines normal zusammengesetzten, polymeren Cumarons zu beweisen schien. Leider lag hier eine Verwechslung vor. Die Analyse war von einem löslichen Cumaronharz erhalten worden. Mebrere neue Darstellungen des unlöslichen Körpers, bei denen grosse Sorgfalt auf das Auswaschen mit den verschiedenen Lösungsmitteln — Wasser, Alkohol, Aether, Benzol — gelegt wurde, ergaben Präparate, die folgende Analysenzahlen lieferten:

C 64.64, 63.51, H 4.91, 5.24, S 8.6, 8.5, 8.6, 9.92, 9.94.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 81 [1890].      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 312, 269 [1900].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 2258 [1900].