

$C_5H_9N_4O$, 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 rothe 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 Aehnlichkeit 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 1890¹⁾ 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. Störmer²⁾ 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 Jahre³⁾ 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. Mehrere 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.

¹⁾ Diese Berichte 23, 81 [1890].

²⁾ Ann. d. Chem. 312, 269 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 2258 [1900].

Nach diesen Ergebnissen kann allerdings der Schwefelgehalt nicht mehr auf eine Verunreinigung, etwa mit einer Sulfosäure oder dergleichen, zurückgeführt werden, sondern es ist anzunehmen, dass ein Schwefelsäurerest in die Verbindung eingetreten ist. Wollte man aus obigen Analysenresultaten eine Formel ableiten, so könnte man allenfalls an Cumaronsulfon denken $C_8H_7O \cdot SO_2 \cdot C_8H_7O$, dessen Zusammensetzung C 64.42, H 3.38, S 10.72 sein würde.

Noch weiter auf die Untersuchung dieses Körpers einzugehen, liegt einstweilen unseren Interessen zu fern; bemerkt sei nur, dass alle Versuche, die Moleculargrösse der Verbindung zu bestimmen, scheiterten. Bei dem Versuch, eine Sulfosäure und ihre Salze zu erhalten, trat ziemlich starke Verkohlung und Entwicklung von schwefeliger Säure ein. Die Salze konnten nur als nicht krystallinische Eindampfungsrückstände gewonnen werden. Mit der grösseren Menge, die uns von dem Körper zur Verfügung stand, konnten wir noch eine trockne Destillation ausführen und waren dadurch in den Stand gesetzt, die Producte etwas eingehender als es Hrn. Störmer¹⁾ möglich war, zu untersuchen. Auch wir beobachteten bei der Erhitzung die Entbindung von schwefeliger Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefel neben brennbaren Gasen und erhielten aus 100 g Substanz:

20.3 g öliges Destillat, 12.7 g Wasser, 53 g Rückstand, fast ganz aus Koke bestehend.

Aus dem öligen Destillat nahm Natronlauge 11 g Phenole auf, die zwischen 180° und 190° siedeten.

3 g der um 182° übergehenden Hauptfraction wurden in das Benzoat übergeführt, das bei 68–69° schmolz und folgende Analysenzahlen gab:

C 78.55, H 5.45.

Phenolbenzoat, $C_{13}H_{10}O_2$, erfordert C 78.78 und H 5.05. Es lag demnach Phenol vor. Die höher siedenden Fractionen der Phenole wurden ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht, sie dürften wohl Aethylphenol und vielleicht noch o-Kresol enthalten.

Das nicht in Alkali lösliche Destillat = 15.3 g zeigte folgenden Siedepunkt: 165–180° = 3 g; 185° = 7 g; 200° = 1.3 g.

Der Rückstand über 200° bildet ein zähflüssiges Oel, wie es auch bei der Destillation des löslichen Cumaronharzes erhalten wird. Aus der Fraction 165–180° liessen sich durch das Pikrat vom Schmp. 102° 1.5 g Cumaron isoliren, das von 167–170° übergang und folgende Zahlen gab:

C_8H_6O . Ber. C 81.36, H 5.09.
Gef. » 81.26, » 4.84.

¹⁾ Ann. d. Chem. 312, 269.

Dass in den niedriger siedenden Antheilen des öligen Destillates Aethylbenzol vorliegt, ist anzunehmen, der geringen Menge wegen wurde dies aber nicht weiter nachzuweisen versucht. Es ergibt sich somit, dass trotz des Schwefelgehaltes das sogenannte unlösliche Cumaronharz bei seiner Destillation qualitativ etwa dieselben Zersetzungsproducte giebt, wie das lösliche Harz.

Eine ganz ähnliche Verbindung, wie die vorstehend besprochene, erhält man auch bei der Behandlung von Indenlösungen mit concentrirter Schwefelsäure. Wir berichteten darüber¹⁾ mit dem Bemerkten, dass der stets beobachtete hohe Schwefelgehalt kaum allein auf eine Verunreinigung zurückgeführt werden könne. In analysirbarer Form war der Körper damals nicht erhältlich. Spätere Untersuchungen, an denen, wie auch an dieser, Hr. Dr. Boes theiligt ist und über die noch ausführlicher berichtet werden soll, haben dargethan, dass das zu jenen Versuchen benutzte Inden einen nicht unerheblichen Gehalt an Cumaron und besonders Methyleumaron besass, und dass ein von diesen Verunreinigungen freies Inden den unlöslichen Körper nicht giebt. Hieraus folgt, dass dieser seine Entstehung dem Cumaron und seinen Homologen allein verdankt und daher auch als identisch mit der oben besprochenen, unlöslichen, schwefelhaltigen Verbindung des Cumarons und dessen Homologen aufzufassen ist.

Erkner, im Juni 1901.

292. Martin Heidrich: Ueber das *N*-Methyl- α -vinylpiperidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Das *N*-Methyl- α -vinylpiperidin wurde bereits von Ladenburg²⁾ aus dem *N*-Methyl- α -pipercolylalkin durch mehrstündiges Erhitzen mit Eisessig und Schwefelsäure, beziehungsweise mit Salzsäure auf 180° erhalten. Da indessen seiner Zeit nur geringe Mengen Substanz zur Verfügung standen, ausserdem bei der in den »Annalen« erwähnten Darstellung die Bildung einer leicht flüchtigen, von dem entstandenen Hauptproducte nicht zu trennenden Base beobachtet wurde, so wurde von mir auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg die Darstellung dieser interessanten Base mit grösseren Mengen wiederholt. Infolge einer von mir angewandten Modification der früheren Methode konnte ich zu einer im Vacuum glatt siedenden Base ge-

¹⁾ Diese Berichte 33, 8278 [1900].

²⁾ Diese Berichte 26, 1061 [1893]; Ann. d. Chem. 301, 136.