

Das Silbersuperoxyd tritt demnach in Parallele zum Kupferoxyd.



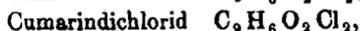
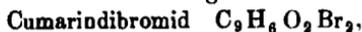
Dass den zahlreichen Cupridsalzen analoge Argentidsalze nicht bekannt sind, kann nicht als Beweis gegen diese Ansicht gelten, da ein ähnliches Verhältniss zwischen dem Eisen und Nickel in der sogenannten Oxydstufe existirt.

Für das Silberoxydul $\begin{array}{c} \text{Ag} \text{---} \text{Ag} \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array}$ fehlt das entsprechende Kupferderivat nicht; es ist das von H. Rose entdeckte Kupferquadrant-
oxyd $\begin{array}{c} \text{Cu} \text{---} \text{Cu} \\ | \quad | \\ \text{Cu} \text{---} \text{Cu} \end{array} \text{O.}$

Die Salze und Haloidderivate des letzteren, welche zu den sogenannten Silberoxydulverbindungen in Analogie treten würden, sind allerdings noch nicht bekannt, ihr Fehlen widerspricht indessen abermals der obigen Ansicht ebenso wenig, als der Mangel von Aluminiumoxydulderivaten oder der Chromoxydulsalze die nahe Verwandtschaft des Aluminiums und Chroms zum Eisen in Frage stellen kann.

20. R. Gerstl, aus London, am 2. Januar.

In der jüngsten Sitzung der Chemischen Gesellschaft las Hr. Perkin einen Aufsatz über die folgenden Cumarin-Abkömmlinge:



α Bromcumarin	$C_9H_5BrO_2$,
β " "	$C_9H_5BrO_2$,
α Chlorcumarin	$C_9H_5ClO_2$,
β " "	$C_9H_5ClO_2$,
α Dibromcumarin	$C_9H_4Br_2O_2$,
β " "	$C_9H_4Br_2O_2$,
Tetrachlorcumarin	$C_9H_2Cl_4O_2$,
Cumarilsäure	$C_9H_6O_3$,
Bromcumarilsäure	$C_9H_5BrO_3$,
Sulfocumarilsäure	$C_9H_6O_2SO_3$,
Disulfocumarilsäure	$C_9H_6O_2 \cdot 2SO_3$.

Ueber das Cumarindibromid, sowie über ein Mono- und ein Dibromcumarin hatte er bei einer früheren Gelegenheit*) schon eine kurze Notiz gegeben. Er hat seither gefunden, dass man eine grössere Menge von Dibromid gewinnt, wenn man die Mischung von Cumarin und Brom in Schwefelkohlenstoff für etwa zwölf Stunden stehen lässt, bevor man das letztgenannte Lösungsmittel abdampft. Ueber Darstellung, Eigenschaften u. s. w. der anderen Cumarinderivate theilte Hr. Perkin Folgendes mit:

α Bromcumarin. Erhitzt man 2 Theile Brom mit 1 Theil Cumarin — beide in Schwefelkohlenstoff gelöst — in einer geschlossenen Röhre auf etwa 200° , so erhält man beinahe ausschliesslich Monobromcumarin. Zweifelsohne wird hier zuerst Dibromcumarin gebildet, und dieses sodann bei der hohen Temperatur durch Bromwasserstoff zerlegt. Eine einfachere Weise Monobromcumarin zu erhalten, besteht in der Zersetzung von Cumarindibromid durch Alkalien, — $C_9H_6O_2Br_2 + KOH = C_9H_5BrO_2 + KBr + H_2O$. Das so gewonnene Monobromcumarin krystallisirt aus Weingeist in einen halben Zoll langen, durchsichtigen Nadeln. Mit Aetzkali erhitzt liefert es Bromkalium und eine neue Säure. Mit alkoholischem Ammoniak vermischt erleidet es Zersetzung unter Bildung von Bromammonium und einer nicht krystallinischen, klebrigen, in Wasser leicht löslichen Masse. Erhitzt in zugeschmolzener Röhre mit Cyankalium in Alkohol färbt es sich braun; Wasser schlägt aus dieser Lösung ein gelbbraunes, amorphes Pulver nieder. Erhitzt mit Alkohol in geschlossener Röhre auf etwa 200° wird es in geringem Masse zersetzt unter Bildung von Bromwasserstoff.

α Dibromcumarin. Die Bereitung dieser Verbindung wurde bei der oben angeführten früheren Gelegenheit beschrieben. Es ist hier nur zu bemerken, dass jene Darstellungsart durch Zusatz von Jod zu dem Brom bedeutend verbessert wird. Man hat dann nicht nöthig, auf 140° zu erhitzen, Erwärmen in einem Salzwasserbade genügt zur

*) Diese Berichte, III. Jahrg. 577.

Bewerkstelligung der Reaction. Das erhaltene Produkt wird von Schwefelkohlenstoff durch Verdampfen, von Jod durch Jodkalium gereinigt, und schliesslich aus Weingeist zwei oder dreimal umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist 183° und nicht 174° , wie dies früher angegeben worden. α Dibromcumarin wird leicht zersetzt durch kochende alkoholische oder wässrige Lösung von Aetzkali unter Bildung von Bromkalium und dem Kalisalze einer neuen Säure. Es löst sich in kaltem alkoholischen Ammoniak mit gelber Farbe und unter Bildung von Bromammonium und von einem weissen, krystallinischen, flüchtigen Körper.

β Bromcumarin. Behandelt man das Natriumderivat des Salicylhydrürs mit Essigsäure (anhydr.), so erhält man Cumarin. Es erschien nun von Interesse zu erfahren, ob die Natriumverbindung des bromirten Salicylhydrürs Bromcumarin liefern würde. Zu diesem Zwecke wurde dies letztere Natronsalz mit Essigsäure gekocht, die Mischung dann in Wasser gegossen, wobei ein Theil als schweres Oel auf der Oberfläche verblieb, während das essigsäure Natron aufgelöst wird. Das ölige Produkt wurde der Destillation unterworfen, wobei zuerst Essigsäure und Essigsäurehydrat, dann aber ein öartiger Körper, der rasch erstarrte, übergingen. Der letztere Körper, aus Weingeist zwei bis dreimal umkrystallisirt, gab farblose, flache rhombische Prismen, die sich als Monobromcumarin erwiesen. Es ist ziemlich löslich in Alkohol und besitzt, wenn geschmolzen, einen dem Cumarin ähnlichen Geruch. Es ist von dem vorher beschriebenen Bromcumarin sehr verschieden. Sein Schmelzpunkt ist 160° , das ist, 50° höher als der des α Bromcumarins; wenn gekocht mit alkoholischem oder wässrigem Aetzkali, löst es sich ohne alle Zersetzung. Hr. Perkin bezeichnet es daher β Bromcumarin.

β Dibromcumarin Wird das Natriumsalz des Dibromsalicylhydrürs mit Essigsäure der obigen Weise ähnlich behandelt, so erhält man ein Dibromcumarin, das sich von dem bereits beschriebenen α Dibromcumarin wesentlich unterscheidet. Es ist kaum löslich in Alkohol, krystallisirt in kurzen, harten Nadeln, schmilzt bei 176° und wird bei Kochen mit Aetzkali nicht zersetzt.

Cumarindichlorid. Man erhält diese Verbindung als klebrige, honigartige Masse, wenn man eine Lösung von Cumarin in Chloroform mit Chlorgas behandelt. Aus seinen Zersetzungsprodukten ergab sich seine Formel als $C_9H_6O_2Cl_2$. Der Destillation unterworfen verwandelt es sich in Chlorcumarin. Mit Aetzkali zersetzt es sich in derselben Weise wie das Dibromid.

α Chlorcumarin. Destillirt man 1 Theil Cumarin mit 3 Theilen Phosphorchlorid aus einer Retorte, so erhält man, wenn die Mischung bis nahezu 200° erhitzt worden war, als Rückstand eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Wasser in eine teigige Masse

von Krystallen verwandelt wird. Diese Krystalle, durch wiederholtes Lösen in und Krystallisiren aus Alkohol gereinigt, gaben in der Analyse Zahlen, welche zur Formel $C_9H_3ClO_2$ führen. Erhitzt man den Inhalt der Retorte höher als 200° , so verkohlt die ganze Masse. Aeusserst sonderbar ist, dass, wenn man nur die Hälfte der oben angegebenen Menge Phosphorchlorides in Anwendung bringt, die erwähnte Verkohlung schon bei 150° eintritt. Eine andere Art zur Bereitung des α Chlorcumarins ist die dem Dibromide analoge Zersetzung des Cumarindichlorides durch Aetzkali. In beiden Fällen erhält man das Chlorcumarin in flachen Nadeln, die in Alkohol ziemlich, in kochendem Wasser ein wenig löslich sind. Der Schmelzpunkt der Substanz ist 122 zu 123° . Mit kochendem Aetzkali zersetzt sie sich unter Bildung von Chlorkalium und demselben Körper, der von α Bromcumarin erhalten wird, wenn man es in gleicher Weise behandelt. Aus dieser Beschreibung ist ersichtlich, dass α Chlorcumarin verschieden ist von der durch Dr. Bäsecke aus Chlorsalicylhydrür erhaltenen Substanz, welche in Wirklichkeit das dem β Bromcumarin entsprechende β Chlorcumarin ist.

Tetrachlorcumarin. Leitet man Chlorgas in eine Lösung von Cumarin und Jod in Tetrachlorkohlenstoff, so wird ein öliges Körper erhalten, der nach geeignetem Reinigen, Umkrystallisiren, u. s. w. kleine weisse Nadeln liefert, deren Analyse die Formel $C_9H_2Cl_4O_2$ ergab. Diese Substanz schmilzt bei 144 — 145° , ist schwer löslich in Weingeist und wird durch alkoholisches Aetzkali in Chlorkalium und das Kaliumsalz einer neuen, noch nicht untersuchten Säure zerlegt.

Cumarilsäure. Kocht man α Bromcumarin mit Aetzkalilauge, so erhält man Bromkalium und das Salz einer neuen Säure, welche Säure durch Salzsäure abgeschieden werden kann. Sie erscheint als schneeweisses krystallinisches Pulver, das man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser ganz rein in schönen langen Nadeln erhalten kann. Die Analyse weist ihr die Formel $C_9H_6O_3$ zu, und Hr. Perkin benennt sie Cumarilsäure. Sie schmilzt bei 192 — 193° , destillirt ohne Hinterlassung eines Rückstandes, aber mit theilweiser Zersetzung. Bei gelindem Erwärmen übrigens sublimirt sie. Ihre Dämpfe sind erstickend. Sie ist leicht löslich in Alkohol, mässig in kochendem Wasser, sehr wenig in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die wässrige Lösung hat einen bitteren Geschmack. Mit Aetzkali erhitzt bis auf 180° erleidet sie keinerlei Zersetzung. Sie kann ebensowohl aus α Chlorcumarin dargestellt werden. Sie formt wohlausgebildete Salze mit den Alkalien, den alkalischen Erden, Silber, Blei, Quecksilber und Eisen.

Bromcumarilsäure. Wird der obigen Säure analog dargestellt aus α Dibromcumarin. Sie besitzt die Constitution $C_9H_3BrO_3$, schmilzt bei 250° , ist ungemein leicht löslich in Alkohol, aber sehr wenig in Wasser. Mit Aetzkali auf 180° erhitzt, erleidet sie Zersetzung. Sie

ist, der vorigen gleich, eine einbasische Säure und bildet Salze mit den Alkalien u. s. w.

Sulfocumarilsäure. Digerirt man 1 Theil Cumarin und 5 Theile rauchender Schwefelsäure im Wasserbade für etwa zwei Stunden, so erhält man ein Produkt, das sich leicht in Wasser löst. Setzt man zu dieser Lösung kohlen-sauren Baryt, so geht der schwefelsaure Baryt nieder, und in der Lösung bleibt das Barytsalz einer Säure. Dieses Salz wird durch Eindampfen in Bündeln schöner Prismen abgeschieden. Durch genaue Neutralisation mittelst Schwefelsäure wird aus diesem Salze eine Säure in Freiheit gesetzt, die in der Analyse ihrer Salze sich als eine Sulfosäure von der Zusammensetzung $C_9H_6O_3SO_3$ erwies. Sie ist eine einbasische Säure und verbindet sich mit den Alkalien und alkalischen Erden zu wohldefinierten Salzen.

Disulfocumarilsäure. Mischt man 1 Theil Cumarin mit 8 Theilen rauchender Schwefelsäure, erhitzt bis auf 160^0 und verfährt dann wie oben, so werden die Barytsalze zweier Sulfosäuren erhalten, nämlich der Sulfocumarilsäure und der Disulfocumarilsäure. Sie können durch kochendes Wasser getrennt werden, in welchem das Salz der letzteren Säure unlöslich ist. Die Analyse gab für das Barytsalz $C_9H_4O_2Ba2SO_3$.

Aus den hier beschriebenen Thatsachen zieht nun Hr. Perkin die folgenden Betrachtungen: Das Brom und das Chlor in den Cumarin-Abkömmlingen der β Reihe muss als mit der C_6 -Gruppe verbunden gedacht werden, da die Körper jener Reihe aus Bromsalicylhydrür dargestellt werden können. Das Brom dieser Verbindungen wird von Aetzkalilauge nicht angegriffen. Das Brom in der α Reihe ist zu verketten mit dem Kohlenstoffe jener Gruppe, die man vielleicht füglich als Essigsäure-Rest bezeichnen könnte. In α Dibromcumarin vertheilt sich das Brom zwischen beiden Kohlenstoffgruppen.

Das Brom- und Chlorcumarin der α Reihe scheinen, wenn man ihre Zersetzung durch Aetzkali und die Bildung der Cumarilsäure in Betracht nimmt, das Bromid und Chlorid eines Säureradicales zu sein. Wenn dies der Fall ist, so sollten sie mit Ammoniak Amide liefern, die bei Behandlung mit Alkalien Cumarilsäure bilden würden; allein dies tritt nicht ein. Dies führt auf die Vermuthung, dass entweder Cumarilsäure keine echte Säure sei, die Gruppe COHO enthaltend, sondern ein Cumarin, in welchem ein Wasserstoff durch ein Hydroxyl ersetzt ist, — oder dass die Säure während ihrer Formation wesentlich eine Umwandlung in der molekularen Structur erleidet. In Verbindung mit dieser letzteren Ansicht dürfte es bemerkenswerth sein zu erwähnen, dass Cumarin und seine Brom-, Chlor- und Schwefelsäure-Abkömmlinge mit kaustischen Alkalien gelbe Lösungen geben, während jene der Cumarilsäuren farblos sind.

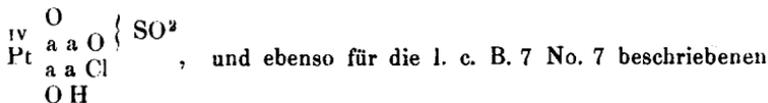
In derselben Sitzung entwickelte Dr. Dabus seine Ansichten

über die Constitution der Glyoxylsäure. (Kekulé's Glyoxalsäure.) Er zeigte, dass ihre Formel $C_2H_2O_3$ und nicht $C_2H_4O_4$ geschrieben werden müsse. Sie ist in der That das Aldehyd der Oxalsäure. Unter den vielen Gründen hierfür führte Dr. Dabus das Verhalten der Glyoxylsäure gegen die sauren schwefligsauren Salze als kräftigen Belag an. Dr. Odling war derselben Ansicht. Er sieht den aldehydischen Charakter der Glyoxylsäure vorzugsweise in ihrer Neigung, Verbindungen mit einem Molekül Wasser, oder Ammoniak, oder Aethyl einzugehen. Hr. Perkin vertheidigte die Formel $C_2H_4O_4$. Das Verhalten der Glyoxylsäure gegen Phosphorbromid, wobei sie drei Atome Brom aufnimmt, zwingt zur Annahme der letztern Formel. Hätte die Säure die Constitution $C_2H_2O_3$, so würde sie bei Behandlung mit Pentabromid in Wasser und Kohlenoxyd aufbrechen.

21. C. W. Blomstrand, aus Lund am 9. Januar.

In zwei während der letzten Zeit der schwedischen Akademie der Wissenschaften vorgetragene Abhandlungen hat P. F. Cleve in Stockholm die Ergebnisse seiner fortgesetzten Untersuchungen über die Platinbasen mitgetheilt. Obgleich sie noch nicht im Druck erschienen sind, bin ich doch durch briefliche Mittheilung des Verfassers in den Stand gesetzt, über den hauptsächlichen Inhalt derselben kurz zu berichten.

In der ersten dieser Abhandlungen liefert der Verfasser zunächst eine Uebersicht seiner früher gemachten Untersuchungen und giebt auch, mit Annahme der von mir vorgeschlagenen Auffassungs- und Bezeichnungsweise, für die wichtigeren Verbindungen, dieser entsprechend, neue atomistische Formeln, wie für die in „Wet. Ak. Handlingar“ (Band 7 No. 6) beschriebenen schwefelsäurehaltigen oder Sulfato-Verbindungen, worin die Schwefelsäure zum Radicale geführt werden kann, z. B. statt $Pt^2 4NH^3 O^2 2SO^3 ClOHO$ nach meinem Vorschlage:



Diplatinverbindungen, worüber ich hier in kurzem Auszuge folgendes erwähnen möchte.

Diese interessanten Verbindungen entstehen zunächst bei Behandlung des Jodides, des Jodonitrates oder des Bromnitrates, der Gros'schen Base mit Ammoniak, nämlich $Pt^2 a^8 J^4 O$, $Pt^2 a^8 J^2 O^3 2NO^2$ und $Pt^2 a^6 . 2NH^2 . O^3 . 2NO^2$ oder rationell geschrieben: