

ding gelten, freilich nur in einem speciellen Fall, bei dem zwischen beiden Formeln grosse Aehnlichkeit vorhanden ist. Nichtsdestoweniger ist das Princip damit zugestanden, und auch manche andere theoretische Detailfragen wie z. B. nach der Constitution der Crotonsäure, der Cyanverbindungen etc. finden damit ihre Erledigung.

Ich weiss nicht, ob Kekulé mit solchen Consequenzen einverstanden ist, meiner Ansicht nach lassen sie sich kaum vermeiden. Dann aber gewinnt die Frage nach der Constitution eines Körpers ganz neue Gesichtspunkte: die Ansicht von der Stabilität der gegenseitigen Beziehung der Atome, ein Dogma unserer Anschauung, wird aufgegeben.

## Correspondenzen.

89. A. Henninger, aus Paris den 8. April 1872.

Academie, Sitzung vom 25. März.

Hr. G. Salet reclamirte die Priorität für das von Gernez in der letzten Sitzung beschriebene Absorptionsspectrum des zur Rothgluth erhitzten Schwefeldampfes; er hatte dasselbe schon im Monat August 1871 der Academie vorgelegt. Die dunklen Absorptionsstreifen stimmen vollständig mit den hellen Streifen des Spectrums, welches der Schwefel in der Wasserstoffflamme giebt, überein. Er führt für die hauptsächlichlichen folgende Wellenlängen an:

477, 470, 465, 458, 454.

Hr. G. Bouchardat beschrieb einige molekulare Verbindungen des Dulcits mit Wasserstoffsäuren.

Dulcit löst sich mit geringer Temperaturerniedering in bei 0° gesättigter Salzsäure; überlässt man die gesättigte Lösung während 24 Stunden bei niedriger Temperatur sich selbst, so erhält man grosse farblose Krystalle, eine Verbindung von der Formel  $C_6H_{14}O_6 + HCl + 3H_2O$ . Dieselbe ist sehr unbeständig; schon an der Luft wird sie undurchsichtig und verliert nach einiger Zeit vollständig ihre Salzsäure, so dass reiner Dulcit zurückbleibt. Kaltes Wasser zerlegt die Verbindung augenblicklich in Dulcit und Salzsäure.

Die entsprechende Bromwasserstoffverbindung krystallisirt ebenfalls sehr schön. Sie enthält  $C_6H_{14}O_6 + HBr + 3H_2O$  und ist etwas beständiger als die vorhergehende. Bei 100° ist sie leicht in concentrirter Bromwasserstoffsäure löslich und krystallisirt wieder beim Erkalten. Erhitzt man jedoch längere Zeit, so zersetzt sich die Verbindung und es entstehen Bromhydrine des Dulcits.

Dulcit löst sich in concentrirter Jodwasserstoffsäure und die Lösung setzt schöne Krystalle von der Formel  $C_6H_{14}O_6 + HI + 3H_2O$

ab. Dieselben sind ebenfalls beständiger als die Chlorwasserstoffverbindung und können aus auf  $60^{\circ}$  erwärmter Jodwasserstoffsäure umkrystallisirt werden. Steigert man die Temperatur auf  $100^{\circ}$ , so findet Reduction statt und Jod wird frei. Diese Verbindungen unterscheiden sich von den wahren Aethern des Dulcits. Hr. Bouchardat vergleicht sie mit den Verbindungen der Alkohole mit Metallchloriden, mit der Chlornatriumverbindung der Glucose u. s. w.

Bei Anwendung von Mannit, Glucose und umgewandeltem Milchsucker hat der Verfasser keine krystallisirten Verbindungen erhalten.

Hr. Prinvaux hat durch Einwirkung von Brom auf dreifach Chlorphosphor einige Substanzen erhalten, welche jedenfalls als Doppelverbindungen anzusehen sind.

$\text{PCl}_3$  wirkt sehr heftig auf Brom ein; lässt man umgekehrt Brom zu  $\text{PCl}_3$  fließen, so verläuft die Reaction ruhiger; es bilden sich zuerst zwei Schichten, welche durch weiteren Zusatz von Brom verschwinden. Die Masse hinterlässt nach Destillation des Bromüberschusses im Wasserbad bei  $65^{\circ}$  eine rothbraune ölige Flüssigkeit, die bei  $4-5^{\circ}$  zu braunen Nadeln mit metallischem Glanze erstarrt, und im Wasserbade bei einer  $90^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur destillirt werden kann. Diese Substanz löst sich in Schwefelkohlenstoff und in kleiner Menge in dreifach Chlorphosphor; ihr Dampf ist farblos. Sie enthält  $\text{PCl}_3, \text{Br}_3 = \text{PBr}_3, 3 \text{ClBr}$  und wird durch Wasser in Phosphorsäure, Salzsäure, Bromwasserstoff und freies Brom zersetzt.

Wird diese Verbindung plötzlich über  $90^{\circ}$  erhitzt, so entwickelt sie rothe Dämpfe und es verdichten sich in der Vorlage schöne prismatische Krystalle von der Formel  $\text{PCl}_3, \text{Br}_7 = \text{PBr}_3, 2 \text{ClBr}$ . Dieselben sind sehr unbeständig; trockne Luft, Schwefelkohlenstoff und die Wärme zerlegen sie in Phosphorpentabromid und Chlorbrom, Wasser wirkt in derselben Weise wie auf den vorhergehenden Körper.

Dieselbe Substanz entsteht durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf Brom; die Reaction ist, wie oben erwähnt, sehr heftig und die Mischung theilt sich in zwei Schichten. Ueber Nacht bilden sich prachtvolle oft 2—3 Centimeter lange Krystalle der Verbindung  $\text{PCl}_3, \text{Br}_7$ .

In der Kälte löst sich dieselbe unzersetzt in dreifach Chlorphosphor; erhitzt man jedoch zum Sieden, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle ab, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{PCl}_4, \text{Br}$  entspricht.

Aus den beiden letzten Verbindungen hat der Verfasser eine dritte  $\text{PCl}_3, \text{Br}_4$  erhalten, welche in rubinrothen Tafeln krystallisirt, die dem anorthischen System angehören. Wasser zerlegt sie in ähnlicher Weise wie die vorhergehenden. Bei  $60^{\circ}$  zersetzt sich dieselbe in  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PCl}_3, \text{Br}_3$ ; wenn man die Zersetzung in zugeschmolzenem Rohre ausführt, so verbinden sich die beiden Körper wieder

beim Erkalten und erzeugen nach einigen Tagen die ursprünglichen Krystalle.

Academie, Sitzung vom 1. April.

Hr. J. Boussingault hat in den Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*), welche in gewissen Gegenden zur Bereitung von Alkohol oder eines Getränks, das dem Apfelweine gleicht, dienen, einen neuen Zucker von der Formel  $C_6H_{14}O_6$  gefunden, welcher mit Mannit und Dulcit isomer ist. Derselbe, der Sorbit bildet kleine feine Nadeln, welche  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser enthalten und bei  $102^\circ$  schmelzen; in wasserfreiem Zustande schmilzt er bei  $110-111^\circ$ . Der Sorbit ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, löst sich dagegen in Wasser fast in allen Proportionen und bildet eine syrupförmige Lösung, welche nur sehr langsam krystallisirt.

Der Sorbit verhindert die Fällung des Kupferoxyds durch Alkalien, reducirt dasselbe aber nicht. Er ist unwirksam auf polarisirtes Licht und ist nicht gährungsfähig; man findet ihn daher auch in dem aus Vogelbeeren bereiteten Weine. — Mit Schwefelsäure bildet er eine Sulfosäure, auf die der Verfasser zurückkommen wird.

Hr. A. Clermont beschrieb ein trichloressigsaures Salz: Das saure Kaliumsalz  $C_2Cl_3KO_2 + C_2Cl_3HO_2$  bildet schöne durchsichtige Octaeder des quadratischen Systems.

Trichloressigsaures Nickel  $C_4Cl_6NiO_4 + 4H_2O$  bildet zu Gruppen vereinigte prismatische Krystalle.

Das Magnesiumsalz  $C_4Cl_6MgO_4 + 4H_2O$  krystallisirt in zerfliesslichen Krystallen.

Trichloressigsaures Lithium  $C_2Cl_3LiO_2 + 2H_2O$ ; zerfliessliche Prismen.

Hr. E. Reboul hat in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten die Einwirkung von Jodwasserstoff auf gebromtes Propylen studirt. Die Vereinigung geht nur langsam vor sich und das entstehende Jodhydrat siedet bei  $147-148^\circ$ ; mit alkoholischem Kali giebt es nicht gebromtes Propylen, sondern das isomere Bromhydrat des Allylens.

Dasselbe Jodhydrat entsteht jedoch bedeutend leichter und schneller aus Jodwasserstoff und Allylenbromhydrat. — Das bei  $147$  bis  $148^\circ$  siedende Jodhydrat besitzt nach Hrn. Reboul die Formel  $CH_2 - CBrI - CH_2$  und die Entstehung dieses Körpers aus gebromten Propylen  $CH_2 - CH - CHBr$  (nach Reboul) ist einer molekularen Umwandlung des gebromten Propylens zuzuschreiben, während die Bildung aus Allylenbromhydrat  $CH_2 - CBr - CH_2$  im Einklange mit der Theorie ist.

Das früher beschriebene Bromhydrat des gebromten Propylens (Siedepunkt  $121-122^\circ$ ) ist nach den neueren Versuchen von

Hrn. Reboul nur unreines Methylbromacetol (Allylendibromhydrat)  $\text{CH}_2 - \text{CBr}_2 - \text{CH}_2$  (Siedepunkt  $115^\circ$ ) und auch hier nimmt der Verfasser eine molekulare Umsetzung des gebromten Propylens, ehe es sich mit Bromwasserstoff verbindet, an.

Das gebromte Aethylen verbindet sich mit Bromwasserstoff und giebt je nach den Umständen Bromäthylen oder Bromäthyliden; beide Bromide liefern durch Behandeln mit Kali ein und dasselbe gebromte Aethylen.

Acetylen fixirt zwei Moleküle Bromwasserstoff und wird wahrscheinlich in Bromäthyliden umgewandelt. Die Verbindung geht sehr langsam vor sich und der Verfasser hat bis jetzt nur mit kleinen Mengen gearbeitet, so dass er sich nicht sehr bestimmt ausspricht.

#### Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. April.

Hr. A. Wurtz beschrieb ein neues Condensationsprodukt des Aldehyds, welches einer besonderen Körperklasse angehört, dasselbe ist zugleich Aldehyd und Alkohol, oder mit anderen Worten, es ist der erste Aldehyd eines Glycols.

Ueberlässt man eine Mischung von Aldehyd, Wasser und Salzsäure während 14 Tagen sich selbst, übersättigt dann mit kohlen-saurem Natrium und schüttelt mit Aether, so nimmt letzterer die neue Substanz auf. Dieselbe bildet eine farblose Flüssigkeit, welche im luftverdünnten Raume zwischen  $95$  und  $105^\circ$  siedet; sie ist so dickflüssig, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass sie ausfließt; in der Wärme jedoch wird sie dünnflüssig. Die Analysen führten zu der Formel  $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_3 = \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{COH}$ , welche in vollem Einklange mit den Reactionen des Körpers steht. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels. Versucht man denselben bei gewöhnlichem Luftdruck zu destilliren, so spaltet er sich fast gerade auf in Wasser und Crotonaldehyd  $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}$ . Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, liefert er ein Acetat, welches in luftverdünntem Raume zwischen  $90$  und  $95^\circ$  siedet; demselben scheint die Formel  $\text{C}_4 \text{H}_7 \text{O}_3 (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O})$  zuzukommen.

Nascirender Wasserstoff verwandelt die Substanz wahrscheinlich in ein Butylglycol  $\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{O}_2$ .

Ihr Correspondent theilte die Endresultate einer mit Hrn. G. Vogt gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung über die Synthese des Orcins mit.

Chlortolnol liefert, mit Schwefelsäure erhitzt, wie schon früher mitgetheilt, zwei isomere Sulfosäuren, welche durch Krystallisation ihrer Baryumsalze getrennt wurden. Das wenigst lösliche Salz wurde in das Kaliumsalz verwandelt und dieses mit dem doppelten Ge-

wichte Kalihydrat während einiger Zeit auf 270—300° erhitzt. Die Schmelze enthält Orcin, Kresol und Salicylsäure.

Die Identität des synthetischen Orcins mit dem Orcin der Flechten wurde durch die Analyse, die Bestimmung der Krystallform, des Krystallwassers, des Schmelzpunktes, durch die Ueberführung in Orcein und durch alle Farbenreactionen dargethan.

Kresol und Salicylsäure bilden sich in Folge einer secundären Reaction, durch Substitution des Chlors des chlorkresylsulfosauren Kalium durch Wasserstoff und Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf das entstandene kresylsulfosaure Kalium.

Hr. G. Daremberg hat von Neuem die Mengenverhältnisse der Produkte des Stoffwechsels in Krankheiten studirt, bei welchen durch Hemmung des Athmungsprocesses der Austausch der Gase in der Lunge verringert ist. Er hat den Harn bei gewissen Herzkrankheiten, wo zeitweise Blutstillstand in den Lungen eintritt, analysirt und in 31 Fällen immer eine beträchtliche Zunahme der Harnsäure und der unvollständigen Verbrennungsprodukte, dagegen eine Abnahme des Harnstoffs beobachtet. In einem Falle hat der Kranke in 24 Stunden 8,82 Gr. Harnsäure, dagegen nur 2,47 Grm. Harnstoff ausgeschieden.

Aehnliche Erscheinungen wurden von Hrn. Daremberg in der abnehmenden Periode gewisser acuter Fieberkrankheiten beobachtet.

Hr. Bourgoin kam auf die Electrolyse der Säuren zurück, Untersuchungen, welche er schon vor einigen Jahren veröffentlicht hat.

Hr. Prudhomme hat beobachtet, dass Kupferoxyd bei Gegenwart von Chromoxyd in Kali löslich ist, und dass umgekehrt letzteres Oxyd sich bei Gegenwart von Kupferoxyd in Ammoniak auflöst.

Nach Hrn. Fausto-Sestini löst sich 1 Th. Schwefelkohlenstoff in 1000 Th. Wasser.

Erhitzt man Schwefelkohlenstoff mit Kalkmilch auf 50°, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, welche orangerothe Krystalle absetzt von der Formel



Dieselben sind in Wasser und Alkohol löslich. Kochendes Wasser zersetzt sie in Kalkhydrat und sulfokohlensaures Calcium, welches seinerseits durch weitere Einwirkung von Wasser sich zu kohlen-saurem Calcium und Schwefelwasserstoff umsetzt.

Die entsprechende Baryumverbindung bildet kurze gelbe Prismen, während die Strontium- und Magnesiumverbindung nicht krystallisiren.

Hr. Ch. Friedel hat das Jodsilicium  $\text{Si I}_4$  durch Aether bei 100° in Kieselsäureäther umgewandelt:



während durch Alkohol diese Reaction bekanntlich nicht gelingt.