

lichen Verfahren von Palm als Alstonin ein Gemisch von Chlorogenin und Porphyrin erhalten wird, so folgt daraus, dass das Alstonin in der Liste der chemisch einheitlichen Stoffe zu streichen ist.

In welcher Beziehung ferner zu den genannten Alkaloiden das neue Alkaloid Alstonin steht, welches unlängst F. von Müller und Rummel¹⁾ in der australischen Alstoniarinde entdeckt haben wollen, dürften beide Chemiker leicht ermitteln können, wenn sie die Anleitung benützen wollten, die ich früher zur Trennung und Reindarstellung beider Alkaloide gab. Die von F. von Müller und Rummel mitgetheilten Eigenschaften dieser neuen Substanz berechtigen vorerst zu der Annahme, dass in derselben ein unreines Chlorogenin vorliegt.

Der Gehalt der fraglichen Alstoniarinde an Chlorogenin beträgt nach meiner früheren Untersuchung 2—2.5 pCt., während jener an Porphyrin nur etwa 0.1 pCt. beträgt.

Mit dieser Rinde ist die Ditarinde, die Rinde der auf Luzon wachsenden *Alstonia scholaris*, in eine Parallele zu stellen, welche ebenfalls zwei Alkaloide, Echitamin und Ditamin enthält, wovon das erstere gewissermassen dem Chlorogenin, das letztere dem Porphyrin entspricht.

Bei dieser Gelegenheit mag angeführt werden, dass eine Identität zwischen Echitamin und Ditamin, wie Harnack unlängst²⁾ behauptete, nicht stattfindet, und dass das Chlorhydrat des sogenannten kristallisirten Ditaïns nicht, wie Harnack meint, mit dem Chlorhydrat des Ditamins übereinkommt, sondern (im wesentlichen) mit dem salzsauren Echitamin. Ich bemerke ferner, dass ich mit der ausführlichen Untersuchung von Ditamin und Echitamin noch beschäftigt bin und hoffe, darüber bald eingehender Mittheilung machen zu können.

591. V. Merz u. W. Weith: Die Anfangsglieder der Paraffinreihe bei erschöpfender Bromirung.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium in Zürich.]

(Eingegangen am 19. December.)

Es liegen über das Verhalten der organischen Substanzen bei einer möglichst erschöpfenden Bromirung erst spärliche Angaben vor. Der wichtigsten sei hier, soweit dies für später nothwendig sein wird, kurz gedacht.

Löwig³⁾ erhielt (1829) aus Alkohol und Aether durch Brom das Perbromäthylen, welches, wie Lennox⁴⁾ fand, auch sehr leicht

1) Diese Berichte XI, 2146.

2) Ebendasselbst XI, 2005.

3) Berzelius' Jahresbericht 10, 68.

4) Ann. Chem. Pharm. 122, 122.

bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Pentabromäthan entsteht. Wird der Pentabromkörper mit Brom und Wasser auf 100—180° erhitzt, so bildet sich, wie Reboult ¹⁾ zuerst zeigte, Hexabromäthan, das stärker erhitzt in Perbromäthylen und Brom zerfällt, indessen aus diesen Substanzen bei 100° zurückerhalten werden kann. Bolas und Groves ²⁾ erlangten 1870 durch Einwirkung von jodhaltigem Brom auf Schwefelkohlenstoff, auf Brompikrin und Bromoform den bis dahin noch unbekanntem Vierfach-Bromkohlenstoff, auch Tetra- oder Perbrommethan geheissen. Endlich zeigte Gessner in unserm Laboratorium ³⁾, dass Benzol und andere aromatische Substanzen (letztere unter Verlust der Seitenketten), wenn sie sehr anhaltend und hoch mit jodhaltigem Brom erhitzt werden, Perbrombenzol liefern. Ist Bromaluminium zugegen, so geht, nach Gustavson, die Perbromirung des Benzols leicht und glatt vor sich.

Das Verhalten der höher molekularen Paraffine eventuell der entsprechenden Alkylbromüre einer möglichst erschöpfenden, directen Bromirung gegenüber ist nicht — sogar dasjenige des Methans und Aethans noch nicht ausreichend studirt worden, und wir haben daher eine Reihe von bezüglichen Versuchen vornehmen lassen, welche zwar keineswegs abgeschlossen sind, aber doch einen ablösbaren, ersten Theil bieten.

Diese Versuche sind von einigen unserer Schüler, namentlich aber von Hrn. Wahl, ausgeführt worden.

Methan.

Die directe Perbromirung des Methans bez. Methyljodürs hat keine Schwierigkeiten.

Brom und Methyljodür reagiren unter lebhafter Erwärmung, weshalb für ihr langsames Zusammenkommen und für gute Kühlung zu sorgen ist; auch so tritt Bromwasserstoff stromweise auf. Das Reactionsprodukt wird nach beendigter Einwirkung in der Kälte unter Verschluss zunächst auf 80° und hierauf bei jeweiliger Steigerung der Temperatur bis um circa 20° schliesslich auf 180—200° und hier solange erhitzt, bis beim Oeffnen der Röhren gar kein Bromwasserstoff mehr auftritt. Dazu waren im Ganzen etwa 50 Stunden erforderlich. Die erlangte Substanz — eine dunkle Flüssigkeit — gab beim Schütteln mit Natronlauge einen reichlichen, festen Rückstand, welcher mit Wasserdämpfen leicht übergang und dabei als weisse, wachsähnliche Masse erhalten wurde. Sie löste sich leicht in warmem Alkohol, fiel auf Wasserzusatz bis zur beginnenden Trübung in weissen, flimmernden Blättchen heraus, wogegen die langsam abdunstende, nicht vermischte Alkohol-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 124, 271.

²⁾ Ibid. 156, 60; 160, 160.

³⁾ Diese Berichte IX, 1049.

lösung ziemlich grosse, glänzende Tafeln absetzte. Schmpkt. 90° , Sdpkt. 186.5° bei 722 mm Barometerstand.

Es sind dies im Wesentlichen die von Bolas und Groves für das Perbrommethan angegebenen Eigenschaften, und erscheint sein Vorliegen sicher dargethan.

Da nun die Bromirung des Sumpfgases zunächst wohl Methylbromür geben muss, so ist an der Umwandelbarkeit des Kohlenstoffes durch die gewöhnliche, directe Substitution schliesslich in Perbrommethan nicht zu zweifeln.

Das Jod- bez. Brommethan bildet übrigens nicht gerade das beste Material, wenigstens für grössere Mengen von Perbrommethan. Einmal nämlich ist die Reaction schleppend wegen des zu eliminirenden vielen Wasserstoffs, und dann wurde nur etwa die Hälfte des theoretisch möglichen Perbrommethans erhalten, was bei der Flüchtigkeit der verschiedenen Brommethane namentlich in Folge des massenhaft auftretenden Bromwasserstoffs nicht überraschen kann.

Versuche des Hrn. Wahl über die Ausbeute an Perbrommethan aus Schwefelkohlenstoff, wobei das von Bolas und Groves gebrauchte Verhältniss 1 Th. Schwefelkohlenstoff, 7 Brom und 3 Jod benutzt wurde, zeigten, dass bei 60- und sogar 120stündigem Erhitzen auf 180 — 200° doch viel Schwefelkohlenstoff intact bleibt; auch durch Steigerung der Temperatur bis auf 300° wurde die Ausbeute nicht wesentlich besser. Sie betrug etwa $\frac{1}{4}$ der berechneten Menge. Bemerkenswerther Weise wirkt das jodhaltige Brom schon in der Kälte auf den Schwefelkohlenstoff ein und macht sich allmählig der Geruch bemerkbar, welcher dem rohen Perbrommethan aus Schwefelkohlenstoff überhaupt anhängt und von Bolas und Groves einem Sulfobromkohlenstoff, CSBr_2 , zugeschrieben wird. In der That lieferte das vorerwähnte Ingredientengemisch, nachdem es 3 Wochen im Dunkeln gestanden hatte und nun wie üblich verarbeitet wurde, 35 pCt. vom Gewicht des Schwefelkohlenstoffs an Perbrommethan. Eine gewisse Grenze scheint die Reaction auch hier nicht zu überschreiten; so war das Verhältniss von Perbrommethan und noch intactem Schwefelkohlenstoff in einer ruhig stehenden Mischung nach einem halben Jahr nur wenig verschieden von demjenigen nach bloss 10 Wochen.

Es sei hier erwähnt, dass das beste Ausgangsmaterial für grössere Mengen von Perbrommethan wohl zweifellos das von vorneherein sehr bromreiche und relativ leicht zugängliche Bromoform sein dürfte. Dieses geht zudem, nach Habermann¹⁾ durch Brom, wenn man die Mischung mit verdünnter Kalilauge überschüttet und dem Sonnen- oder zerstreuten Licht aussetzt, allmählig schon bei gewöhnlicher Temperatur in Perbrommethan über.

1) Ann. Chem. Pharm. 167, 174.

Auffallend ist die Flüchtigkeit des festen Perbromkörpers. 0.2 g davon, in Pulverform auf ein frei stehendes Uhrglas ausgebreitet, waren nach 24 Stunden vollständig verschwunden. Das Perbrommethan liefert, wenn es mit Anilin und weingeistigem Kali erwärmt wird, ganz so wie das Perchlormethan die betäubende Isocyanurreaction. Sie zeigt sich schon bei Spuren des Perbromkörpers.

Aethan.

Wie auf Methyljodür wirkt Brom auch auf Aethyljodür sehr heftig ein, weshalb Hr. Wahl ähnlich wie bei der Darstellung des Tetrabrommethans operirte, jedoch die Mischung, um rascher fertig zu werden, schliesslich bis auf 250° erhitzte. Nach im Ganzen etwa 50stündigem Erhitzen entwich kein Bromwasserstoff mehr. Der Röhreninhalt bestand aus einer breiigen, schwarzen Masse, welche mit überschüssiger Natronlauge gewaschen und dann mit Wasserdampf destillirt wurde, wobei ein weisser, aromatisch riechender, leicht schmelzbarer Körper überging, während eine feste, schwarze Masse zurückblieb.

Die weisse Substanz krystallisirte aus ihrer warm gesättigten, alkoholischen Lösung beim langsamen Erkalten in grossen, nach einer Seite spitz auslaufenden und oft kammartig an einander gereihten Blättchen, sie schmolz bei 53° und hatte überhaupt die dem Tetrabromäthylen zugeschriebenen Eigenschaften.

Vom dunkeln Destillationsrückstande ging, bis auf einen spurweisen, kohligen Rest, Alles in Schwefelkohlenstoff auf; dieser setzte beim freiwilligen Verdunsten wasserhelle, gut ausgebildete Prismen ab. Sie zerfielen gegen 200° in Brom und Perbromäthylen, Schmpkt. 53°, welches letztere, anhaltend mit Brom auf 100° erhitzt, in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt wurde. Diese ist somit als Hexabromäthan anzusprechen.

Die gleichen Produkte wie das Aethyljodür lieferte auch die von Hrn. Etzweiler in analoger Weise (Jod zugegen) durchgeführte, erschöpfende Bromirung des Aethylendibromürs.

Hier ist zu erwähnen, dass die Perbromirungen in der Regel überwiegend viel Tetrabromäthylen ergaben, obschon dieses durch überschüssiges Brom um etwa 100° in Hexabromäthan übergeht; offenbar erheischt die complete Metamorphose eine erheblich längere Dauer des wirksamen Temperaturintervalls, als das ungehinderte Erkalten des Reactionsrohrs mit sich bringt.

Der Schmelzpunkt des Tetrabromäthylens wird von Lennox bei 50°, von Löwig bei ungefähr 50° angegeben; verschiedene im hiesigen Laboratorium dargestellte Präparate schmolzen zunächst zwischen 51—54°, sorgfältig gereinigt aber bei 52.5—53°, und scheint dies der eigentlich normale Schmelzpunkt zu sein.

Das nicht ganz reine und aus Lösungen durch Verdunsten abgeschiedene Perbromäthylen kann sehr lange flüssig bleiben. Es wird

dann behufs Erlangung des festen Zustandes zweckmässig in Alkokol gelöst und durch vorsichtigen Wasserezusatz — nunmehr fest — ausgefällt.

Geringe Verunreinigungen mögen wohl die Ursache sein, dass Völkel¹⁾, als er nach Löwig's Verfahren Tetrabromäthylen darstellen wollte, nicht festes sondern ein flüssiges Produkt erhielt. Das Gleiche gilt wohl auch von Poselgers²⁾ flüssigem und wie Tetrabromäthylen zusammengesetztem Bromkohlenstoff.

Mit Anilin und alkoholischem Kali erhitzt, liefert das Hexabromäthan, was nach dem Verhalten des entsprechenden Chlorkohlenstoffs zu erwarten war, keine oder eine doch kaum bemerkbare Isocyanürreaction.

Der Zerfall des Hexabromkohlenstoffs in freies Brom und Tetrabromäthylen beginnt gegen 180⁰, scheint jedoch erst um 220⁰ complet zu werden. Im Gegensatz zum Tetrabromäthylen ist die Hexabromsubstanz mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, und sie können deshalb bei gleichzeitigem Auftreten leicht aus einander gezogen werden.

Verhalten des Tetrabrommethans bei höherer Temperatur.

Darauf bezügliche, allerdings spärliche Angaben rühren von Bolas und Groves³⁾ her. Sie erwähnen, dass der Vierfach-Bromkohlenstoff bei 200⁰ unter Abscheidung von etwas Brom partiell zersetzt werde; streicht sein Dampf durch eine glühende Röhre, so zerfällt ein grosser Theil in die Elemente, doch entsteht in kleiner Menge eine krystallinische Substanz, deren Reactionen und hoher Schmelzpunkt zu den Angaben Reboult's über den Dreifach-Bromkohlenstoff (Hexabromätban) stimmen.

Hr. Wahl hat nun auch die Spaltungsverhältnisse des Tetrabrommethans durch höhere Temperatur untersucht.

Eine Vorprobe mit etwas Perbrommethan in Probirrhöhrchen, wobei die überstehende Glaswandung miterhitzt wurde, ergab das Auftreten von Brom und Kohle bez., dass die Tetrabromverbindung noch unterhalb der Glühhitze rasch zersetzt wird.

Es wurde nun eine grössere Menge Perbrommethan bei starkem Feuer und wiederholt aus einem Fractionirkölbchen destillirt; die letzten Theile zersetzen sich stets unter Bildung kohliger Produkte, auch entstand soviel Brom, dass schon das zweite Destillat flüssig blieb. Um die Metamorphose vollständig zu machen, hat Hr. Wahl bei den folgenden Destillationen auch das Abzugsrohr des Fractionirkölbchens,

1) Ann. Chem. Pharm. 41, 117.

2) Ibid. 64, 237.

3) Ann. Chem. Pharm. 156, 65 und 160, 171.

indessen nicht bis zum Glühen erhitzt. Derart herbeigeführtes Produkt wurde schliesslich mit verdünnter Natronlauge behandelt und dann mit Wasser destillirt, wobei ein helles Oel überging, welches in der Vorlage allmählig erstarrte. Diese Substanz enthielt noch etwas Perbrommethan (Pseudocyanürreaction); sie wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Liegenlassen im zerriebenen Zustande an der Luft (siehe Flüchtigkeit des Perbrommethans) und abermaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Die Krystalle gaben schliesslich die Isocyanürreaction nicht mehr, hatten übrigens durchaus die Beschaffenheit des Tetrabromäthylens, schmolzen bei 53° und lieferten, mit Brom auf 100° erhitzt, das leicht zu erkennende Hexabromäthan.

Demgemäss war das Tetrabrommethan beim Erhitzen unter Abspaltung von Brom in Tetrabromäthylen übergegangen. Doch geht die Condensation noch weiter. Wurde nämlich der kohlige Rückstand im Fractionirkölbchen stark erhitzt, so entstanden schwere Dämpfe, welche an der obern Wandung zu eisblumenartigen Gebilden anflagen. Die durch Auskochen des Kölbchens mit Benzol erlangte Lösung hinterliess feine, sehr schwer schmelzbare, indessen relativ leicht sublimirende Nadeln.

Der hier erwähnte Körper entstand reichlicher, als man Perbrommethan aus einer kleinen, tubulirten, schwer schmelzbaren Retorte, deren Hals auf die Längs von etwa 3 cm schwach rothglühte, in eine zweite gleiche Retorte abdestillirte und dieses Verfahren bei je-weilen gewechselten Retorten mehrfach wiederholte. Dabei lagerte sich an den erhitzten Stellen des Retortenbalses etwas Kohle ab, dicht daneben und ebenso in den höhern, bezüglich kältern Theilen der Retortenbauchung erschienen feine, federbartartig gruppirte Nadeln sowie feste, krystallinische Krusten — schliesslich in ansehnlicher Menge. Das eigentliche Destillat wurde wie gewöhnlich vorverarbeitet und dann mit Alkohol behandelt, welcher Perbromäthylen aufnahm, das gehörig gereinigt bei 53° schmolz. Was zurückgeblieben war, und ebenso die Nadeln und krystallinischen Partien lösten sich in siedendem Benzol auf, aus dem wiederum Nadeln anschossen, welche zuletzt durch Sublimation gereinigt und dabei federbartartig gestellt erhalten wurden. Sie schmolzen noch nicht bei 300° . Ihre Analyse sowie die genaue Uebereinstimmung mit dem Körper, welchen Hr. Gessner bei der Perbromirung des Benzols erlangt hatte, bewiesen das Vorliegen von Perbrombenzol.

Die Condensation des Perbrommethans zu Perbrombenzol ist, trotzdem sie leicht erfolgt, doch von nicht unerheblicher Verkohlung begleitet, lässt sich indessen durch ein etwas abgeändertes Verfahren um Vieles glatter gestalten. Das Perbrommethan kann nämlich auch im Einschmelzrohr zersetzt werden; derart war nach 12 Stunden bei

etwa 350° soviel freies Brom entstanden, dass der Inhalt des Rohrs flüssig blieb. Noch längeres Erhitzen liess an dessen Wandungen die charakteristischen Perbrombenzoldadeln erscheinen, später schied die Bromlösung compacte Substanz aus. Das Erhitzen wurde etwa 100 Stunden lang unterhalten, hierauf das freie Brom durch Lauge entfernt; nun erschien eine zähe, harzartige und von Perbrombenzoldadeln durchsetzte Masse, welche durch ätherhaltigen Alkohol beim Reiben in ein braunes Pulver zerfiel. Der Alkohol secernirte auf Zugabe von Wasser geringe Mengen einer weissen, leicht schmelzbaren Substanz — wahrscheinlich niedriger molekulare Bromkohlenstoffe. Was rückständig war, das braune Pulver, löste sich bis auf einen geringen, kohligen Rückstand in Chloroform auf, aus der heiss filtrirten Lösung schoss in feinen, weissen Nadeln reichlich Perbrombenzol an. Die Mutterlauge lieferten weitere Mengen dieses Körpers — indessen verunreinigt durch etwas harzige Substanz; sie liess sich durch kaltes Chloroform leicht wegwaschen. Das Perbrombenzol wurde in der früher beschriebenen Weise durch Umkrystallisiren und Sublimation ganz rein erhalten.

Erhitzt man Tetrabrommethan höher wie auf 350° und etwa 150 Stunden lang, so tritt theilweise Verkohlung ein, dagegen fehlt die sonst vorhandene, harzige Substanz, und kann das Perbrombenzol sofort sublimirt werden.

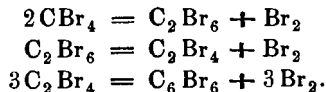
Es seien noch die Resultate angeführt, welche die Verbrennung des a) im offenen Gefäss, b) unter Verschluss dargestellten Perbrombenzols geliefert hat.

	Gefunden		Berechnet
	a	b	
Kohlenstoff	13.20	13.29 12.98	13.04.

Wie bekannt, geht das Perchlormethan beim Erhitzen successiv in Perchloräthan, Perchloräthylen und bei beginnender Weissgluth endlich in Perchlorbenzol über.

Die hier geschilderten Versuche zeigen, dass das Perbrommethan sich analog verhält, indessen es erfährt die correspondirenden Condensationen leichter bez. bei weit niedrigerer Temperatur, und entsteht sogar das Perbrombenzol noch unter der Glühhitze.

Der Condensationsgang erfolgt übrigens offenbar im Sinne der Gleichungen:



Propan.

Die höchst gebromten Derivate des Propans, welche man bis jetzt kennt, sind, wie es scheint, Pentabromverbindungen — nämlich das

Propargylpentabromür von Henry¹⁾ und eine isomere Substanz, welche Oppenheim²⁾ durch Addition von Brom zum Tribrompropylen aus Allylentetrabromür erhalten hat. Während der erste Körper eine dichte, zähe, nicht krystallisirbare Flüssigkeit bildet, ist der zweite fest und krystallisirt leicht.

Die Wahrscheinlichkeit, durch directe Bromirung Perbrompropan darstellen zu können, war übrigens nicht gross, da schon das Perchlorpropan leicht weiter bezüglich in Tetrachlormethan und Hexachloräthan zersetzt wird.

Als Ausgangsmaterial diente constant siedendes, reines Allylbromür, und wurde die Bromirung unter Hinzunahme von Jod sonst ganz nach Art derjenigen des Methyl- und Aethyljodürs ausgeführt. Sie erwies wie übrigens auch diejenige der letzteren Substanzen, dass die Bromwasserstoffentwicklung bei bestimmten Temperaturen abnimmt, schliesslich vollständig oder doch nahezu ganz aufhört, jedoch bei höherer Temperatur wieder eintritt, was natürlich auf das Hervorgehen bestimmter Verbindungen bei bestimmten Temperaturen zu deuten ist.

Bemerkenswerth war die Constanz des um 210° entstandenen Produkts, welches daher näher untersucht worden ist. Es bildete nach Wegnahme des Jods und überschüssigen Broms ein braunes, mit Wasserdämpfen langsam übergehendes Oel, welches indessen für sich erhitzt noch unter 180°, indem Kohle, Brom und Bromwasserstoff entstanden, vollständig sich zersetzte.

Behufs der Reinigung wurde das Oel zweimal mit Wasserdämpfen destillirt. Es zeigte hierbei einen eigentümlichen, ozonartigen Geruch und bildete eine klare, zunächst grünliche, später gelblich werdende Flüssigkeit.

Die Analyse des schwefelsäuretrocknen Produkts stimmte am besten zur Formel eines Pentabrompropylens: C_3HBr_5 .

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	8.35	8.39	—	8.24
Wasserstoff	0.50	0.37	—	0.23
Brom . .	—	—	91.61	91.53.

Andere Bromprodukte liessen sich, abgesehen von etwas Harz, welches bei der Destillation mit Wasserdampf zurückblieb, nicht nachweisen.

Das Pentabrompropylen wird durch jodhaltiges Brom gegen 250° weiter und zwar erschöpfend angegriffen, so dass, wenn nach einmal vollendeter Reaction auch Stunden lang höher bez. auf 280—300° erhitzt wird, doch kein Bromwasserstoff mehr auftritt. Starke Verkohlung war bei dieser Bromirung nicht zu vermeiden.

¹⁾ Diese Berichte VII, 761.

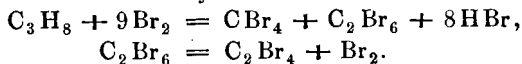
²⁾ Jahresber. 1865, 492.

Das wie üblich vorverarbeitete und dann mit Wasserdämpfen destillierte Produkt der Reaction lieferte eine allmählig erhärtende Substanz, welche gegen 72° schmolz und, mit Anilin und alkoholischem Kali erwärmt, den fürchterlichen Isocyanürgeruch entwickelte. Offenbar war Perbrommethan und daher sehr wahrscheinlich auch Perbromäthylen entstanden. Letzteres liess sich in der That durch anhaltendes Kochen mit Weingeist (Perbrommethan wird dabei allmählig zersetzt), Auskrystallisiren, Liegen an der Luft und erneutes Krystallisiren isoliren und ganz rein erhalten. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt bei 53°, die charakteristische Krystallbeschaffenheit, und war eine Isocyanürreaction nicht mehr herbeizuführen.

Der kohlige Rückstand bei der Destillation mit Wasser gab an siedenden Schwefelkohlenstoff Hexabromäthan ab, zudem erschienen zwar bloss einmal und in geringer Menge auch weisse, feine Nadelchen. Diese Substanz liess sich sublimiren, ohne vorher zu schmelzen; sie lieferte dabei wiederum lose an einander hängende, schneeweisse Nadelchen, welche indessen anders gruppirt waren als beim Perbrombenzol und beim Zerreiben sehr stark elektrisch wurden, so dass das Pulver durch einen eingetauchten Glasstab auseinanderfuhr; auch fehlte beim Erhitzen der charakteristische Geruch, welchen verdampfendes Perbrombenzol zeigt.

Lag im erwähnten Körper ein Perbrompropan bez. -propylen vor, so musste er wohl etwas unterhalb 250° in reichlicherer Menge entstehen. Hr. Wahl erhielt indessen bei 235—240° nur Spuren davon, dagegen trotz langen Erhitzens noch unverändertes Pentabrompropylen, ferner perbromirtes Aethylen und Aethan, auch hatte sogar unter diesen Verhältnissen eine erhebliche Kohlebildung stattgefunden. Ob der feinnadlige Körper ein Bromkohlenstoff sei, liess sich aus Mangel an Material nicht entscheiden. Auffallend jedoch ist seine grosse Beständigkeit, so wurde er durch rauchende Salpetersäure bei 250° nur sehr langsam zerstört, während die Bromkohlenstoffe der Fettreihe sonst leicht oxydirt werden.

Es ergibt sich übrigens, dass das Propan durch energische Bromirung in Perbrommethan und Perbromäthan zerfällt; letzteres wird partiell weiter in Perbromäthylen und freies Brom zersetzt.



Demgemäss stimmt das Endergebniss der erschöpfenden Bromirung des Propans mit demjenigen seiner Chlorirung überein, indessen geht die letztere doch weit glatter und ohne irgend welche Verkohlung vor sich.