Die Zersetzung des Leders durch Kalk bei Mitwirkung von Wasser unter hohem Druck ist wissenschaftlich genommen nicht ohne Interesse, aber ich glaube nicht, daß sich darauf ein practisch vortheilhaftes Verfahren gründen läßt, da selbst die dünneren Arten Leder einen relativ allzuhohen Handelswerth haben.

Ich will zum Schlusse noch bemerken, daß die einzige practisch erprobte Verbesserung im Gerbeprocess, die seit Jahren erzielt wurde, darin besteht, die Häute öfters aus der Lohgrube herauszunehmen und theilweise trocknen zu lassen; auf diese Art werden die erschöpften Portionen Lohbrühe großentheils aus den Häuten entfernt, und bei dem nachherigen Wieder-Eintauchen der Häute in die Lohbrühe geht der Gerbeprocess mit beschleunigter Geschwindigkeit vor sich. Die Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit bei diesen Operationen begünstigt vermuthlich wesentlich das Gaarwerden der dickeren Arten von Leder.

Ueber einige Verbindungen von Brom mit Kohlenwasserstoffen; nach A. Wurtz *).

Wurtz stellt einige Angaben über verschiedene Verbindungen von Brom mit Kohlenwasserstoffen zusammen, die er bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Glycole und das Glycerin bereitet und untersucht hat.

*) Ann. chim. phys. [3] LI, 84.

Bromverbindung des gebromten Aethylens : C_4H_3Br, Br_2 . — Das von Regnault entdeckte gebromte Aethylen oder Bromaldehyden, C_4H_3Br , absorhirt das Brom mit Begierde. Man bringt erstere Substanz in einen langhalsigen Kolben, den man in eine Kältemischung eintaucht, und setzt das Brom in kleinen Portionen hinzu. Das jedesmal zugesetzte Brom verbindet sich mit dem gebromten Aethylen unter Geräusch. Die so erhaltene schwere Flüssigkeit wird mit alkalihaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalciums getrocknet und rectificirt; über 180° geht die Verbindung C_4H_3Br, Br_2 als eine farblose und an das Chloroform erinnernd riechende, bei $186^\circ,5$ siedende Flüssigkeit von 2,620 spec. Gewicht bei 23° über.

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	9,10	C_4	8,98
Wasserstoff	1,15	H_3	1,12
Brom	—	Br_2	90,00.

Brompropylen $C_6H_6Br_2$. — Das von Dusart*) angegebene Verfahren, ein Gemenge äquivalenter Mengen von essigsaurem Kali und oxalsaurem Kalk der Destillation zu unterwerfen und die sich entwickelnden Gase in kühl gehaltenes Brom zu leiten, um sofort Brompropylen darzustellen, giebt zwar manchmal die letztere Verbindung, doch stets in so geringer Menge, daß dieses Verfahren nicht als vortheilhaft zu betrachten ist. Bessere Resultate gab das von Reynolds**) befolgte Verfahren, durch Zersetzung von Amylalkohol in der Hitze Propylen darzustellen und dieses mit Brom zu verbinden. In einen mit einem Sicherheitsrohr versehenen Kolben bringt man den Amylalkohol; den Dampf des letzteren läßt man durch ein in einem Verbrennungsofen bis

*) Diese Annalen XCVII, 127.

**) Dasselbst LXXVII, 114.

zu einer zwischen Dunkel- und Hellrothglühen liegenden Temperatur erhitztes Porcellanrohr streichen; die durch die Zersetzung entwickelten Gase und Dämpfe leitet man zuerst durch eine mit Aetzkali gefüllte Waschflasche, wo sich eine ölartige Flüssigkeit (unzersetzt Amylalkohol und verschiedenen flüssige Kohlenwasserstoffe) absondert, und fängt dann die Gase in grossen Ballons über Wasser auf. In diese mit unreinem Propylengas gefüllten und von Wasser leeren Ballons gießt man Brom; dieses verbindet sich mit dem Propylen sofort und unter Wärmeentwicklung. Nach wenigen Augenblicken ist das Brom, wenn es nicht im Ueberschufs zugesetzt war, entfärbt; war es überschüssig vorhanden, so gießt man die noch gefärbte Flüssigkeit in einen anderen mit unreinem Propylengas gefüllten Ballon. Die Verbindung läßt sich durch Umschwenken des Ballons befördern. So lassen sich in wenigen Stunden an 500 Grm. eines unreinen Brompropylen darstellen, das man durch wiederholte fractionirte Rectificationen reinigt. Das rohe Product beginnt gewöhnlich gegen 125° zu sieden; man fängt das zwischen 125° und 138° Uebergehende besonders auf und erhält aus dieser, Bromäthylen und Brompropylen enthaltenden Portion das letztere etwas reiner als Rückstand bei einer nochmaligen Destillation, die man unterbricht, wenn die Temperatur auf 138° gestiegen ist. Das bei der Destillation des rohen Products zwischen 138° und 150° Uebergehende ist fast reines Brompropylen; bei wiederholten Rectificationen destillirt der grösste Theil desselben bei etwa 140° . Bei weiter fortgesetzter Destillation des rohen Products steigt das Thermometer von 150° bis gegen 200° , wo Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen beginnt; auch durch wiederholte Rectificationen dieser zwischen 150 und 200° übergegangenen Portion läßt sich noch etwas Brompropylen erhalten. Gereinigt ist dieses eine farblose, bei 140 bis 145° siedende Flüssigkeit

von einem dem des Chloräthylens ähnlichen Geruch. Es ergab I eine zwischen 137 und 140°, II eine zwischen 140 und 144° überdestillirte Portion :

	gefunden			berechnet
	I.	II.		
Kohlenstoff	16,66	18,15	C ₆	17,82
Wasserstoff	2,87	3,04	H ₆	2,98
Brom	—	—	Br ₂	69,20.

Dafs sich bei der Zersetzung des Amylalkohols durch Hitze aufser Propylen auch Aethylen bildet, wurde noch bestimmter in der Weise dargethan, dafs das in den Ballons aufgefangene unreine Propylengas mit Jod behandelt wurde. Dieses bildet mit Propylen eine flüssige, mit Aethylen eine an den Wandungen des Ballons sich absetzende krystallinische Verbindung. Letztere gab — durch Abwaschen mit Wasser, Auspressen zwischen Fließpapier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, wodurch sie in farblosen Prismen erhalten wurde — die Zusammensetzung des *Jodäthylens* C₄H₄J₂ :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	8,86	C ₄	8,57
Wasserstoff	1,44	H ₄	1,42
Jod	—	J ₂	90,01.

Unter den Producten der Zersetzung des Amylalkohols durch Hitze liefs sich auch Butylen C₈H₈ nachweisen; die Untersuchung der von ihm gebildeten Bromverbindung, welche aus den bei der Rectification des rohen Brompropylens zuletzt übergehenden Portionen erhalten wurde, vgl. S. 249.

Wurtz nimmt an, dafs der Amylalkohol bei Einwirkung der Hitze sich zunächst zu Wasser und Amylen zersetze, und letzteres sich dabei zu anderen Kohlenwasserstoffen, namentlich Propylen und Aethylen, spalte.

Bromverbindung des gebromten Propylens : C₆H₅Br, Br₂. — Brom wirkt auf Brompropylen nur äufserst schwierig ein;

man muß, um die Bildung eines Substitutionsproducts einzuleiten, beide Substanzen in Dampfform auf einander einwirken lassen. Ein Kolben *A*, in welchem Brompropylen zum Kochen erhitzt wird, ist einerseits durch eine Röhre mit einem Kolben *B*, welcher ihm die Dämpfe von siedendem Brom zusendet, andererseits mittelst einer schief aufwärts geneigten und zu mehreren Kugeln erweiterten Röhre mit einer kalt gehaltenen Vorlage *C* verbunden; sind die beiden Kolben bis zum Sieden ihres Inhalts erhitzt, so verdichten sich die Dämpfe des Brompropylens und des entstehenden Substitutionsproducts in der schief aufsteigenden Röhre und diese Substanzen fließen in den Kolben *A* zurück, während das frei bleibende Brom sich in der Vorlage *C* verdichtet und der entstehende Bromwasserstoff entweicht. Ist alles Brom aus dem Kolben *B* verdampft, so füllt man das in der Vorlage *C* angesammelte Brom wieder in den Kolben *B* und wiederholt die Operation, bis das Brompropylen nahezu die von der Theorie geforderte Menge Brom (5 Th. Brompropylen 4 Th. Brom) absorbiert hat. Den Inhalt des Kolbens *A* unterwirft man nun der fractionirten Destillation. Das zwischen 180 und 200° Uebergehende enthält die Bromverbindung des gebromten Propylens, welche durch nochmalige Rectification und Aufsammlen des zwischen 190 und 197° Uebergehenden reiner erhalten wird. Sie ist eine farblose, bei etwa 195° siedende Flüssigkeit von 2,392 spec. Gew. bei 23° und einem heftig reizenden und hartnäckig anhaftenden Geruch, welche auf Silbersalze ziemlich leicht einwirkt. Eine bei 195° übergegangene Portion ergab :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	12,68	C ₆	12,81
Wasserstoff	1,62	H ₅	1,78
Brom	—	Br ₃	85,41.

Bromverbindung des gebromten Propylens nach Cahours; **Bromallyl-Bromür.** — Eine mit der vorhergehenden Verbindung isomere, wenn nicht identische Substanz erhält man durch Behandlung des gebromten Propylens oder Bromallyls C_6H_5Br mit Brom. Das Bromallyl erhält man bekanntlich leicht durch Behandlung des Brompropylens mit weingeistiger Kalilösung; Cahours hatte beobachtet, daß dieses Bromallyl Brom mit Begierde absorbiert.

Wurtz kühlt das Bromallyl mittelst einer Kältemischung ab und setzt das Brom (4 Th. auf 3 Th. Bromallyl) in kleinen Portionen hinzu. Die anfangs sehr heftige Einwirkung wird in dem Maße, als schon Brom zugesetzt ist, schwächer, und man erhält zuletzt eine Flüssigkeit, die durch Waschen mit alkalihaltigem und dann mit reinem Wasser, Trocknen mittelst Chlorcalciums und Rectificiren rein erhalten wird; sie geht vollständig zwischen 190° und 200° über, der größte Theil bei 195° . Die so erhaltene Verbindung ergab die Zusammensetzung :

	gefunden			berechnet
Kohlenstoff	12,56	12,61	C_6	12,81
Wasserstoff	1,76	1,89	H_5	1,78
Brom	—	—	Br_3	85,41.

Diese Substanz ist eine farblose Flüssigkeit, die nicht den reizenden Geruch der vorhergehenden Verbindung hat, sondern eher an das Chloroform erinnernd riecht; ihr spec. Gewicht ist = 2,392 bei 23° ; in einer Kältemischung bleibt sie flüssig; sie siedet bei ungefähr 195° und destillirt ohne Zersetzung über. Auf Silbersalze wirkt sie langsamer ein, als die vorhergehende Verbindung.

Dreifach-Bromallyl $C_6H_5Br_3$. — Diese Verbindung ist mit den beiden vorhergehenden isomer; man erhält sie durch Behandlung des Jodallyls mit seinem $1\frac{1}{3}$ fachen Gewicht Brom. In einem in eine Kältemischung eingetauchten

Kolben mit langem Halse setzt man dem Jodallyl das Brom in kleinen Portionen zu, und läßt die Flüssigkeit bis zum anderen Tage stehen. Man trennt die Flüssigkeit dann von dem auskrystallisirten Jod mittelst eines mit Amianth lose verschlossenen Trichters, wascht sie mit alkalihaltigem und mit reinem Wasser, entwässert sie und destillirt sie. Bei der Destillation färbt sie sich schwarzbraun und entwickelt sie reichlich Joddämpfe. Das Destillat wird wiederum mit Kalilösung und mit Wasser gewaschen und nochmals destillirt; jetzt steigt das Thermometer rasch auf 180° , und der größte Theil der Flüssigkeit geht zwischen 210 und 220° über. Die zwischen 200 und 220° übergehende purpurrothe Flüssigkeit erstarrt bei längerem Erkalten auf 0° zu einer Krystallmasse, die man von der sie rosenroth färbenden Mutterlauge befreit, schmilzt und abermals destillirt, wobei man die zuerst übergehenden, noch röthlich gefärbten Tropfen beseitigt. Man erhält so eine farblose neutrale, nicht unangenehm riechende, bei 217 bis 218° siedende und unter 10° erstarrende Flüssigkeit (bei langsamem Erkalten bilden sich in ihr glänzende Prismen, die bei 16° schmelzen) von 2,436 spec. Gewicht bei 23° und der Zusammensetzung $C_6H_5Br_3$:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	13,11	13,05	C_6	12,81
Wasserstoff	1,86	1,65	H_5	1,78
Brom	84,34		Br_3	85,41.

Durch alkoholische Kalilösung wird diese Verbindung zu einer ätherartigen, bei etwa 135° siedenden Substanz. Zur Erklärung der Verschiedenheit in den Eigenschaften, welche diese Verbindung im Vergleich zu der vorhergehenden zeigt, bezieht Wurtz die eine, mit einem zweiatomigen Radical, auf den Typus $\begin{smallmatrix} H_2 \\ H_2 \end{smallmatrix}$, die andere, mit einem dreiatomigen Radical, auf den Typus $\begin{smallmatrix} H_3 \\ H_3 \end{smallmatrix}$:

Typus	Brompropylen	Bromallyl-Bromür
H ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ Br
H ₂	Br ₂	Br ₂
Typus	Dreifach-Bromallyl	
H ₃	C ₆ H ₅	
H ₃	Br ₃ .	

Brombutylen C₈H₈Br₂. — Diese Verbindung findet sich in kleiner Menge in der Flüssigkeit, die bei der Einwirkung von Brom auf die bei Zersetzung des Amylalkohols durch Hitze gebildeten Gase entsteht (vgl. S. 245). Werden die über 150° überdestillirenden Portionen oft wiederholten fractionirten Destillationen unterworfen, so erhält man zuletzt eine gewisse Menge einer farblosen, bei etwa 158° siedenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung C₈H₈Br₂ :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	21,73	C ₈	22,22
Wasserstoff	3,56	H ₈	3,70
Brom	—	Br ₂	74,08.

Die Anwesenheit von Bromamylen in den am wenigsten flüchtigen Portionen jener Flüssigkeit liefs sich nicht mit Sicherheit nachweisen. Diese Portionen zersetzen sich bei der Destillation unter Schwärzung und steter Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen.

Ueber einige Verbindungen aus der Nitroessigsäure-Reihe;

von *L. Schischkoff* und *A. Rosing* *).

Die zu dieser Reihe gehörigen Verbindungen lassen sich bekanntlich nicht durch directe Substitution der Untersalpeter-

*) Compt. rend. XLV, 273.