phosphin auf Chlorgold erhalten werden; nur sind sie grösser und haben stärkeren Glanz. Ihre Zusammensetzung: $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AuCl}$ entspricht der der analogen Phosverbindung.

Das Triäthylstilbin soll sich gegen obige Metallchloride im Allgemeinen dem Triäthylphosphin und Triäthylarsin ähnlich verhalten.

Ueber vierfach-Bromkohlenstoff;

von

Thomas Bolas u. C. E. Groves.

(Im Auszuge aus Chem. Soc. J. 1870 [2] 8, 161.)

Von den Verbindungen des Kohlenstoffs und Broms sind schon einige bekannt, doch ist der vierfach-Bromkohlenstoff CBr_4 bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Der zweifach-Bromkohlenstoff wurde vor vielen Jahren von Löwig¹⁾ bei Gelegenheit des Studiums der Einwirkung von Brom auf Alkohol und Aether gewonnen. Völekel²⁾ gelang es indessen nicht, ihn auf diesem Wege zu erhalten. Im Jahre 1862 nahm Lennox³⁾ den Gegenstand auf und entdeckte das vierfach gebromte Aethylen C_2Br_4 , welches er durch wechselseitige Einwirkung von Brom und Kalihydrat auf Aethylen erzielte. Das Tribromid C_2Br_6 schliesslich wurde von Reboul⁴⁾ aus dem Aethylen dibromid durch Substitution erhalten.

Es ist uns gelungen, nun auch den vierfach-Bromkohlenstoff darzustellen, und zwar nach verschiedenen Methoden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 3, 292.

²⁾ Ebend. 41, 119.

³⁾ Ebend. 122, 126.

⁴⁾ Ebend. 124, 271.

Bromkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff.

Die Beobachtung Kolbe's, dass Brom auf Schwefelkohlenstoff nicht einwirkt, wenn es damit eine beträchtliche Zeit lang auf $150-180^{\circ}$ erhitzt wird, und dass sich Bromkohlenstoff ebensowenig zu bilden scheint, wenn die Gase gemischt durch eine rothglühende Röhre geleitet werden, können wir vollkommen bestätigen. Gleichwohl kann die Bromirung des Schwefelkohlenstoffs auf zweierlei Weise erzielt werden, indem man ihn nämlich entweder bei Gegenwart von Bromjod oder von dreifach-Bromantimon der Einwirkung von Brom unterwirft. Es verdient bemerkt zu werden, dass alles zu unsern Versuchen angewandte Brom völlig frei von Chlor war. —

Die Darstellungsmethode ist folgende: 2 Theile Schwefelkohlenstoff, 14 Theile trockenes Brom und 3 Theile Jod werden zusammen während ungefähr 48 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt wird darauf in eine Flasche gespült, ein Ueberschuss von Sodalösung hinzugefügt, und das Gemisch so lange destillirt, bis kein Bromkohlenstoff mehr mit dem Wasser übergeht. Dieses wird gesammelt und so gut wie möglich von der anhängenden Feuchtigkeit befreit, dann in einer kleinen Menge heissen Alkohols gelöst, filtrirt und erkalten gelassen, worauf es in grossen glänzenden Blättern krystallisirt.

Es ist nöthig, das Kochen der alkoholischen Lösung zu vermeiden, weil das beträchtlichen Verlust zur Folge haben würde.

Da bei Gegenwart einer geringen Menge unveränderten Schwefelkohlenstoffs das Destillat nach der Trennung vom Wasser leicht flüssig bleibt, so setzt man es, um diesen verdunsten zu lassen, am besten der Luft aus; der vierfach-Bromkohlenstoff bleibt dann im festen Zustande zurück.

Statt des Bromjods kann auch Dreifachbromantimon angewandt werden, und zwar nimmt man auf 4 Theile des letzteren 7 Theile Brom und 1 Theil Schwefelkohlenstoff.

Nach Beendigung der Reaction wird der Inhalt der

Bolas u. Groves: Ueber vierfach-Bromkohlenstoff. 465.

Röhre auf dieselbe Weise behandelt wie bei Anwendung von Bromjod. Die erwähnten Reactionen vollziehen sich, wenn auch langsam, bei 100°.

Bromkohlenstoff aus Brompikrin.

Bei der Einwirkung von bromirenden Agentien auf Brompikrin erhielten wir ebenso wie bei Schwefelkohlenstoff vierfach-Bromkohlenstoff. Da sich indessen das Brompikrin selbst unter dem Einfluss von Hitze spaltet, unter Freiwerden von Brom und Ausgabe von salpetrigsauren Dämpfen, so ist es vorzuziehen, anstatt die Reagentien in zugeschmolzenem Rohre zu erhitzen, die Operation in einer Flasche vorzunehmen, welche mit einem Digestionsrohre versehen ist.

Bei Anwendung von Bromantimon als Reagens wurden folgende Verhältnisse gewählt: auf 12 Theile dreifach-Bromantimon kamen 10 Theile Brompikrin und 8 Theile Brom. Die Reaction ist im Allgemeinen nach Verlauf von ungefähr 36 Stunden beendet. Dieser Zeitpunkt ist leicht festzustellen dadurch, dass man eine kleine Menge des Inhaltes der Flasche neutralisirt. Ist noch eine Spur Brompikrin vorhanden, so giebt sich dieselbe durch den charakteristischen Geruch zu erkennen. Wenn die Reaction beendet ist, wird der Inhalt der Flasche neutralisirt und in ähnlicher Weise, wie oben bei der Darstellung des Bromkohlenstoffs aus Schwefelkohlenstoff angegeben, behandelt. Die Menge, welche man auf diesem Wege erhält, ist indessen im Verhältnisse zur Menge der angewandten Substanz gering. Dies lässt sich kaum anders erwarten, wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit unter dem Einflusse der Wärme sich Brompikrin spaltet. Die Ausbeute an Bromkohlenstoff beträgt gewöhnlich weniger als 40% des angewandten Brompikrins. Auch bei dieser Reaction lässt sich statt des Bromantimons Bromjod anwenden, doch vollzieht sich die Reaction bei weitem weniger rasch.

Bromkohlenstoff aus Bromoform.

Wie aus Schwefelkohlenstoff und aus Brompikrin, so lässt der Bromkohlenstoff sich auch durch Einwirkung der

466 Bolas u. Groves: Ueber vierfach-Bromkohlenstoff.

oben erwähnten bromirenden Mittel auf Bromoform gewinnen.

Um die Substitution des einen noch übrigen Wasserstoffatoms in Bromoform durch Brom zu bewirken, sind folgende Verhältnisse gewählt: 2 Theile Bromoform, 3 Theile Brom und 1 Theil Jod wurden während ungefähr 24 Stunden in zugeschmolzenem Rohre auf $150-160^{\circ}$ erhitzt. Letzteres wurde mehrmals geöffnet, um die während der Reaction gebildete Bromwasserstoffsäure entweichen zu lassen. Sobald kein Gas beim Oeffnen der Röhre auftrat, wurde der Inhalt neutralisirt und destillirt.

Bei Anwendung von Antimonbromid wurde die Reaction so geleitet wie bei der von Bromjod, und zwar 2 Theile Bromoform, 2 Theile Brom und 3 Theile Antimonbromid in Wechselwirkung gesetzt.

Der Bromkohlenstoff ist ein fester weisser Körper; er krystallisirt in glänzenden bei 91° schmelzenden Blättchen. Aus dem Bromptikrin dargestellt zeigte er einen etwas höheren Schmelzpunkt, nämlich 93° , was wahrscheinlich von der Gegenwart einer kleinen Menge dreifach-Bromkohlenstoffs: C_2Br_6 herrührt, welcher durch Zersetzung des Bromptikrins entsteht. Er besitzt einen ätherischen Geruch, etwas an den des vierfach-Chlorkohlenstoffs erinnernd, und hat einen süsslichen Geschmack.

Er ist fast unlöslich in Wasser, an welches er indessen seinen Geruch und Geschmack abgibt, aber ausserordentlich löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Chloroform, Bromoform, Benzol und Petroleum. Auch in heissem Alkohol löst er sich sehr leicht und setzt sich daraus beim Erkalten krystallinisch ab.

Beim Erhitzen erfährt die alkoholische Lösung Zersetzung, unter Bildung von Aldehyd und Bromwasserstoffsäure. Ein Versuch, uns dieser Reactionen zu bedienen, um den Bromgehalt des Bromkohlenstoffs zu bestimmen, führte nicht zum Ziele, da die Zersetzung wie es scheint, selbst nach längerem Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenem Rohre, unvollständig bleibt. — Die alkoholische Lösung brennt mit blassgrüner Flamme.

Bolas u. Groves: Ueber vierfach-Bromkohlenstoff. 467

Während der Bromkohlenstoff von kaltem Alkohol nur langsam angegriffen wird, bewirken alkoholische Kali- und Natronlösung eine rasche Zersetzung im Sinne folgender Gleichung:

Bei gewöhnlicher Temperatur wird er von wässriger Kali- und Natronlauge nicht verändert und nur sehr langsam bei 100°, aber von 150° an aufwärts geht die Reaction mit immer grösserer Schnelligkeit vor sich, nach der Gleichung: $\text{CBr}_4 + 6 \text{KOH} = 4 \text{KBr} + \text{K}_2\text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Schwefelsäure, die in der Kälte nicht einwirkt, bewirkt beim Erhitzen langsame Zersetzung unter Bildung von Phosgen.

Bei gehöriger Vorsicht kann er unverändert sublimirt werden, doch wenn die Dämpfe durch eine rothglühende Röhre geleitet werden, spaltet sich ein grosser Theil in die constituirenden Elemente: der Kohlenstoff wird in der Röhre abgeschieden und das Brom destillirt über; übrigens tritt hierbei auch eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz auf, welche in ihren Reactionen und ihrem hohen Schmelzpunkt mit dem von Rebpoul beschriebenen sogen. dreifach-Bromkohlenstoff übereinstimmt.

Verhalten des vierfach-Bromkohlenstoffs gegen reducirende Mittel.

Eine kalte gesättigte alkoholische Lösung von Bromkohlenstoff mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt, lässt eine beträchtliche Menge der Substanz in fein zertheiltem Zustande niederfallen. Auf Zusatz von Natriumamalgam verschwindet nach und nach dieses Präcipitat, und an seine Stelle tritt ein Oel, welches abgeschieden, getrocknet und der Analyse unterworfen wurde. Nach dem Ergebnisse derselben erwies sich das ölige Product als eine Mischung von Bromoform und Methylendibromid. Durch Behandlung mit Bromjod liess es sich wieder in vierfach-Bromkohlenstoff verwandeln.

Das Verhalten des vierfach-Bromkohlenstoffs gegen Ammoniak und verschiedene Silbersalze soll Gegenstand der weiteren Untersuchung sein.