

3.02 g Sbst. addierten bei Zimmertemperatur 0.71 g Ammoniak; ber. für 4 Mol. 0.72 g. In einer Kältemischung trat zuerst stundenlang keine Gewichtszunahme mehr ein. Dann addierte der Körper innerhalb 7 Stunden 0.87 g Ammoniak, im gesamten also etwas mehr als 8 Moleküle. Diese Verbindung zeigte folgenden Druck:

Temp.:	—21	—15	—9	—4	—1°
Druck:	286	407	522	627	705 mm.

Nach zweimaligem Absaugen war der Druck bei 0° auf 210 mm gesunken. In Anbetracht dessen und im Hinblick auf die etwas schräge Lage der ersten Kurve glaube ich Atmosphärendruck für die reine Verbindung bei etwa —5° annehmen zu dürfen.

Bei Zimmertemperatur verliert die Verbindung wieder soviel Ammoniak, daß sie in das Tetrammin übergeht:

1.915 g Sbst. verloren 0.29 g Ammoniak; ber. für 4 Mol. 0.31 g.

Über die Tetrarhodanato-diammino-chromiäke und die Tetranitrito-diammin-kobaltverbindungen, die auch erhebliche Mengen von Ammoniak absorbieren, wird in einer besonderen Mitteilung berichtet werden.

Der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, die mir für diese und für noch im Gange befindliche Untersuchungen eine reichhaltige Sammlung organischer Säuren zur Verfügung stellte, bin ich zu großem Danke verpflichtet.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

## 71. Hans Rathsburg: Über einige Fluor-brom-Verbindungen der Ein- und Zweikohlenstoff-Reihe.

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Danzig.]  
(Eingegangen am 18. Januar 1918.)

Die Darstellung einiger einfacher, bisher nicht beschriebener Fluor-brom-Verbindungen ist studiert worden, um weiterhin ihr Verhalten bei Halogen-Entziehung durch Metalle zu prüfen. Es sollte zunächst nur festgestellt werden, wie weit solche Verbindungen ohne Verwendung von Platingefäßen zugänglich sind.

Ein Versuch der Fluorierung von Bromkohlenstoff mit Antimontrifluorid und Brom<sup>1)</sup> als Katalysator in einem in ein verschraubtes Eisenrohr eingelegetem Glasrohr, der bei 143° 3 Stdn. lang in Gang gehalten

<sup>1)</sup> F. Swarts, Bull. Belg. [3] 34, 307; C. 1897, II 1099; Bull. Belg. [3] 26, 102; B. 26, Ref. 782; C. 1903, I 12; C. 1907, II 1488 (Zusammenfassung).

wurde, zeigte, daß höher fluorierter, bei etwa  $-15^{\circ}$  noch nicht kondensierbare Produkte entstanden sein mußten.

Es wurde deshalb bei niedrigerer Temperatur gearbeitet, und in ungefähr molekularem Verhältnis 50 g Bromkohlenstoff und 20 g Antimonfluorid mit 2.5 g Brom im Kolben am Rückflußkühler 4 Stdn. lang im Ölbad bei  $110-120^{\circ}$  erhitzt. Bei etwa  $100^{\circ}$  begann eine lebhafte Reaktion, und gasförmige Produkte bildeten sich, darunter Kohlenoxybromid, am Geruch erkennbar. Beim Rektifizieren aus einem Kölbchen mit einer Vierkugelkolonne mit Vakuummantel wurden bei  $29-30^{\circ}$  (Badtemperatur  $60-80^{\circ}$ ) und bei konstant  $106^{\circ}$  Fraktionen erhalten; letztere bildeten den Hauptanteil in einer Ausbeute von 19 % der Theorie, berechnet auf Tribromfluorkohlenstoff. Später vorgenommene Versuche mit Silberfluorid bewiesen die vollkommene Identität dieses Produktes mit dem Tribrom-fluor-methan (Fluor- und Bromnachweis, Analyse und Eigenschaften siehe später), ebenso wird die Fraktion von  $29-30^{\circ}$  als Difluor-brom-methan in rohem Zustande angesehen werden können<sup>1)</sup>.

Die geringe Ausbeute, sowie die Schwierigkeit der Entfernung des Broms aus dem leicht flüchtigen und, wie später gezeigt, auch wasserlöslichen Difluor brom-methan führte nun zur Anwendung von Silberfluorid, das nach Moissan<sup>2)</sup> aus Silbercarbonat und 40-prozentiger kieselsäurefreier Flußsäure hergestellt wurde.

### Darstellung von Fluor-tribrom-methan, $\text{CBr}_3\text{F}$ .

Silberfluorid und Tetrabromkohlenstoff werden in molekularem Verhältnis 2:1 in einer Reibschale schnell gemischt und sofort in einen im Ölbad befindlichen Destillationskolben mit absteigendem Kühler und gekühlter Vorlage übergeführt. Bei einer Badtemperatur von  $50-60^{\circ}$  findet eine Reaktion statt, und das rohe Fluorprodukt destilliert bei einer Badtemperatur von  $165-170^{\circ}$  über. Durch Anwendung größerer Mengen Silberfluorid als angegeben erzielt man keine bessere Ausbeute; vermindert man dagegen die Menge Silberfluorid, so ist die Fluorierung unvollständig, und es verflüchtigen sich große Mengen Bromkohlenstoff mit dem Tribrom-fluor-methan.

Die qualitative Analyse ergibt große Mengen Brom, nachgewiesen mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff. Der Fluornachweis wird geführt durch die Natriumschmelze, Neutralisieren mit Essigsäure und Fällung von Calciumfluorid mit Calciumchlorid in schwach essigsaurer Lösung. Die Brombestimmung nach Carius ergab 87.60 % (theor. 88.50), es liegt somit Monofluor-tribromkohlenstoff vor.

<sup>1)</sup> Bei dieser Methode wird es sich empfehlen, in einem Kolben zu arbeiten, dessen verlängerter Hals gleichzeitig als Kühlerrohr dient, um eventuelle Undichtigkeiten am Stopfen des Kolbens zu vermeiden.

<sup>2)</sup> H. Moissan, Bl. [3] 5, 456.

Das Tribromkohlenstofffluorid ist eine farblose, schwere, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von angenehmem, etwas süßlichem Geruch mit einem Siedepunkt von etwa  $107^{\circ}_{760}$ . In Eis-Viehsalz-Mischung beginnt es zu erstarren.

Anwesendes Wasser beeinflusst die Fluorierung bei einer Ausbeute bis zu 70 % nicht.

Auch etwas Difluorprodukt, das sich in gut gekühlter Vorlage kondensieren läßt, wird nach diesem Verfahren erhalten.

### Die Darstellung von Difluor-dibrom-methan, $\text{CBr}_2\text{F}_2$ ,

gelingt in einer Ausbeute von 50—60 % und zwar durch weitere Einwirkung von Silberfluorid in molekularem Verhältnis 2:1 in einem Destillationskolben mit Linnemannschem Aufsatz mit etwa 4 Kugeln und anschließendem absteigendem Kühler, dessen Kühlerrohr in eine mit festem Kohlendioxyd und Alkohol gekühlte Vorlage (Einschmelzrohr) taucht. Wegen des niedrigen Siedepunktes des Difluor-dibromkohlenstoffs ist dies besonders bei verhältnismäßig hoher Außentemperatur zu empfehlen, schließlich genügt aber auch oft erneuerte Eis-Viehsalz-Mischung zur Kühlung.

Schon bei  $70\text{--}75^{\circ}$  Ölbad-Temperatur beginnt die Reaktion, bei  $110\text{--}115^{\circ}$  destilliert der Difluordibromkohlenstoff über; bei  $140\text{--}150^{\circ}$  Badtemperatur geht die Fluorierung jedoch bedeutend schneller vor sich. Wie bei der Darstellung von Monofluortribromkohlenstoff in geringer Menge Difluorprodukt erhalten wird, so werden hier als Vorlauf schwer kondensierbare, gasförmige Körper erhalten, die zweifellos höher fluorierte Produkte darstellen.

Der qualitative Nachweis von Brom und Fluor geschieht wie beim Monofluorbromkohlenstoff. Bei der Analyse der Fraktion von  $24.5^{\circ}$  wurde ein Bromgehalt von 76.90 % gefunden (theor. 76.19 %), es liegt also das gesuchte Difluor-brom-methan vor. Es stellt eine farblose, leicht flüchtige, bewegliche und in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit dar vom Sdp.  $24.5^{\circ}_{760}$ . Ihr Erstarungspunkt liegt noch unterhalb  $-80^{\circ}$  (Messung mit Pentan-Thermometer), da sie in Kohlendioxyd-Alkohol-Mischung flüssig bleibt und erst bei Kühlung mit flüssiger Luft erstarrt.

Beim Erhitzen in dampfförmigem Zustand scheidet sich Brom ab, das durch Destillation allein nicht zu entfernen ist. Von Salpetersäure wird Difluorbrommethan schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, ebenso von Wasser bei Siedehitze, kenntlich an der Fällbarkeit der erhaltenen Lösung mit Silbernitrat.

Mit metallischem Magnesium reagiert der Difluordibromkohlenstoff sofort unter Gasentwicklung.

In absolut-ätherischer, konzentrierter Lösung reagiert es mit blankem Magnesium nach Zugabe von etwas Jod, und es macht sich ein charakteristischer Geruch bemerkbar.

Mit gepulvertem Zink findet bei Zimmertemperatur keine merkbare Einwirkung statt.

Weitere Fluorierungsversuche zielten auf die Gewinnung der Difluor-brom-essigsäure ab, deren Existenz nach Swarts<sup>1)</sup> noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist. Es erwies sich dabei als notwendig, das Wasserstoffatom der Carbonylgruppe festzulegen, und zwar geschah dies durch Anwendung des Äthylesters der Tribrom-essigsäure.

### **Darstellung des Monofluor-brom-essigsäure-äthylesters.**

Beim Erhitzen von Tribrom-essigsäure-äthylester mit Silberfluorid in molekularem Verhältnis 1 : 4, und zwar in einem Destillationskolben mit anschließendem Kühler im Ölbad bei 190—200°, wird ein bei 160—175° übergehendes, farbloses Destillat erhalten, das beim Rektifizieren einen konstanten Siedepunkt von 171—173°<sub>760</sub> zeigt<sup>2)</sup>.

Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren bis zu 80 % der Theorie.

Die Brombestimmung nach Carius ergab in der Fraktion von 169.5° 67.00 % Brom (theor. 66.66 %). Der qualitative Nachweis von Fluor und Brom wird in der üblichen Weise erbracht.

Der Ester erweist sich als unlöslich in Wasser, leicht verseifbar mit Kalilauge und schwer angreifbar durch konzentrierte Salpetersäure.

Bei der Rektifikation der Endprodukte der Einwirkung weiteren Silberfluorids auf den Monofluorester, ebenso beim sofortigen Abdestillieren eines Gemisches von Tribrom-essigsäure-ester und Silberfluorid werden wenige Tropfen einer farblosen, bei 74—83° siedenden Flüssigkeit von angenehmem, etwas süßlichem Geruch erhalten, die möglicherweise den gewünschten Difluor-brom-essigsäure-äthylester darstellt. Fluor und Brom können darin qualitativ einwandfrei nachgewiesen werden. Das fragliche Produkt ist löslich in Wasser und reagiert mit metallischem Natrium bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentbindung und Wärmeentwicklung.

<sup>1)</sup> F. Swarts, C. 1903, II 710; 1906, I 1237.

<sup>2)</sup> F. Swarts, C. 1903, I 12.