

## Eine einfache Darstellungsmethode für Bromtrichlormethan

VON GERHARD LEHMANN UND BERNHARD LÜCKE

### Inhaltsübersicht

Eine einfache Laboratoriumsmethode zur Gewinnung von Bromtrichlormethan aus Aluminiumbromid und Tetrachlormethan wird beschrieben.

---

Zur Darstellung von Bromtrichlormethan sind in der neueren Literatur verschiedene Verfahren der Dampfphasenbromierung von Chloroform beschrieben<sup>1)2)3)</sup>. Zur Erzielung guter Ausbeuten wird in speziellen Umlaufapparaturen zwischen 250<sup>o</sup><sup>1)</sup> und 450<sup>o</sup><sup>2)</sup> gearbeitet. Zur gelegentlichen Darstellung kleinerer Mengen sind diese Verfahren wegen der notwendigen Spezialapparaturen relativ aufwendig. Uns interessierte ein Verfahren, das es gestattet, Laboratoriumsmengen schnell und ohne größeren apparativen Aufwand darzustellen. Geeignet erschien uns die Umsetzung von Tetrachlormethan mit wasserfreiem Aluminiumbromid. Nach diesem bereits von W. NODDACK<sup>4)</sup> erwähnten Prinzip haben H. G. VESPER und G. K. ROLLEFSON<sup>5)</sup> durch 3tägiges Stehenlassen von 260 g Aluminiumbromid mit 350 cm<sup>3</sup> Tetrachlormethan (Molverhältnis 1 : 2) bei Raumtemperatur 45 cm<sup>3</sup> Bromtrichlormethan erhalten.

Wir haben die Komponenten in wechselndem Molverhältnis (etwa 1 : 2 bis 1 : 10) bei Rückflußtemperatur umgesetzt. Tab. 1 gibt die Ausbeuten an Bromtrichlormethan und Dibromdichlormethan einiger typischer Ansätze in Abhängigkeit von Reaktionszeit und Molverhältnis  $\text{AlBr}_3 : \text{CCl}_4$ . Die

---

<sup>1)</sup> F. R. ATHERTON u. A. R. TODD, J. chem. Soc. (London) **1947**, 674.

<sup>2)</sup> L. I. SACHARKIN in: Synthesen organischer Verbindungen, Band II, VEB Verlag Technik u. Porta-Verlag München, 1956, S. 21.

<sup>3)</sup> E. MÜLLER u. W. KIEDAISCH, Liebigs Ann. Chem. **632**, 28 (1960).

<sup>4)</sup> W. NODDACK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **27**, 350 (1921).

<sup>5)</sup> H. G. VESPER u. G. K. ROLLEFSON, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1455 (1934).

Tabelle 1  
Umsetzung von  $\text{AlBr}_3$  mit  $\text{CCl}_4$

Nr.	$\text{AlBr}_3$	$\text{CCl}_4$	Mol- verhältnis $\text{AlBr}_3 : \text{CCl}_4$	Reaktions- zeit (Rückfluß)	Reaktionsprodukt <sup>8)</sup>		Dest.- Rückst.
					$\text{CBrCl}_3$	$\text{CBr}_2\text{Cl}_2$	
1	155 g	170,5 g	1 : 1,92	45 Min.	17 g ( 4,9%)	24 g (19,3%)	15,8 g
2	89,5 g	99 g	1 : 1,92	300 Min.	7 g ( 3,5%)	< 1 g	24,2 g
3	168,5 g	940 g	1 : 9,7	45 Min.	193 g (51,4%)	8 g ( 5,9%)	19 g
4	56,5 g	316 g	1 : 9,7	300 Min.	45 g (35,8%)	< 1 g	12,2 g

besten Ausbeuten an Bromtrichlormethan wurden bei relativ kurzen Reaktionszeiten und einem großen Überschuß an Tetrachlormethan erhalten, während bei einem geringen Überschuß die Bildung von Dibromdichlormethan überwog. Die Ansatzgröße hatte keinen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsablauf.

### Beschreibung der Versuche

Bromtrichlormethan: 168,5 g wasserfreies  $\text{AlBr}_3$  und 940 g getrocknetes  $\text{CCl}_4$  wurden 45 Minuten zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde von festen Bestandteilen abfiltriert und die Lösung mit 170 cm 5proz. Kaliumcarbonatlösung und zweimal mit je 170 cm Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  wurde zunächst über eine 70 cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Nach einem Vorlauf von 480 g  $\text{CCl}_4$  gingen bei 102 bis 106° 193 g (51,4% Ausbeute<sup>8)</sup>) reines  $\text{CBrCl}_3$  über;  $n_D^{20}$  1,5063 (Lit.<sup>6)</sup>;  $n_D^{20}$  1,5061).

Fraktionierung des Destillationsrückstandes an einer 100-cm-Drehband-Kolonnen lieferte 8 g (5,9% Ausbeute<sup>8)</sup>)  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ , Sdp. 132–133°,  $n_D^{20}$  1,5510 (Lit.<sup>7)</sup>;  $n_D^{21}$  1,5509; Destillationsrückstand 19 g. Definierte höhersiedende Produkte konnten durch Destillation bei Normaldruck nicht isoliert werden; unter Bromabspaltung trat Zersetzung ein.

Analogue wurden die übrigen Versuche (s. Tab. 1) durchgeführt.

<sup>6)</sup> J. I. G. CADOGAN u. E. G. DUELL, J. chem. Soc. (London) **1962**, 4154.

<sup>7)</sup> M. S. KIKARASCH, B. M. KUDERNA u. W. URRY, J. org. Chemistry **13**, 895 (1948).

<sup>8)</sup> Da die Stöchiometrie der Reaktion unbekannt ist, wurden alle Ausbeuten auf einen vollständigen Austausch des Broms im  $\text{AlBr}_3$  bezogen.

Berlin-Adlershof, Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1963.