

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Bromide des Isopentans

Frank-Kamenetzky, Albert

1899

Bromierung des Hexabromisopentans in Gegenwart von Eisen

[urn:nbn:de:bsz:31-273872](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-273872)

Bromirung des Hexabromisopentans in Gegenwart von Eisen.

Das interessante Resultat, welches der vorige Versuch ergeben hat, nämlich die Möglichkeit der Bromirung des symmetrischen Pentrabromisopentans bei Gegenwart von Eisen, legte die Frage nahe, ob es möglich sein wird, die Bromirung bis zum Perbromid zu treiben oder nicht. Ich habe es daher unternommen, das Hexabromid mit 1 Mol. Brom und Eisen bei 80° zu bromiren.

Aequivalente Mengen des Hexabromids und Brom wurden in der Wasserdampfbombe erwärmt, wobei die Bromdämpfe sehr langsam verschwinden. Erst nach 24 Stunden ist die Reaktion beendet. Um die Bedingungen ausfindig zu machen, habe ich mehrere Versuche ausgeführt, wobei es sich herausgestellt hat, dass bei der Ueberführung von Hexa- in Heptabromisopentan nicht weniger als 24 Stunden mit dem Erhitzen fortgesetzt werden muss. Andernfalls findet sich immer unverändertes Produkt vor. Bei beliebiger Ueberschreitung dieser Zeit konnte keine nachtheilige Wirkung konstatiert werden. Die Ausbeute und das Produkt waren normal. Der Röhreninhalt stellte ein festes, dunkelgefärbtes Produkt dar. Nach dem Ablassen der gebildeten Bromwasserstoffsäure wurde das Produkt am besten durch Zerschlagen der Röhre herausgenommen und sammt dem Glas, an welchem viel von diesem Körper haftete, in Nitrobenzol gegeben und letzteres aufgekocht. Die entstehende klare Lösung wurde vom Glase durch Filtration befreit. Beim Erkalten des Nitrobenzols krystallisirte ein schwach gelbgefärbter Körper, der bei 174° schmolz. Um das Produkt weiter zu reinigen, wurde es wiederholt aus Benzol umkrystallisirt, wobei man sehr schön ausgebildete Krystalle bekommt, die aber doch ganz schwach gelbgefärbt sind. Der Schmelzpunkt bleibt nach wie vor konstant bei 174°. Die Krystalle konnten gedeutet werden als Kombination eines monoklinen Prismas mit der Basis. Auf der rhombenförmigen Basis beobachtet man Auslöschung parallel den Diagonalen des Rhombus. Es ist möglich, dass

die Krystallformen des Hexa- und Heptabromisopentans identisch sind.¹⁾ Brombestimmungen und Elementaranalyse bestätigen die Erwartung, dass die Substanz ein Heptabromisopentan ist.

1 a. 0,1971 g Substanz ergaben:

$$\begin{array}{r} 0,4124 \text{ g AgBr} = \\ 0,1755 \text{ g Br} = \\ \hline 89,04 \% \text{ Br.} \end{array}$$

b. 0,1736 g Substanz ergaben:

$$\begin{array}{r} 0,3660 \text{ g AgBr} = \\ 0,1557 \text{ g Br} = \\ \hline 89,71 \% \text{ Br.} \end{array}$$

2. 0,2335 g Substanz ergaben:

$$\begin{array}{r} 0,0800 \text{ g CO}_2 = \\ 0,0218 \text{ g C} = \\ \hline 9,34 \% \text{ C.} \end{array}$$

0,2335 g Substanz ergaben:

$$\begin{array}{r} 0,0146 \text{ g H}_2\text{O} = \\ 0,00162 \text{ g H}_2 = \\ \hline 0,69 \% \text{ H.} \end{array}$$

Berechnet für:

Gefunden:

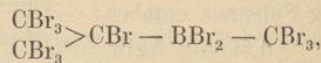
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_7$	
Br = 89,60 %	a. 89,04 %; b. 89,71 %
C = 9,6 %	9,34 %
H = 0,8 %	0,69 %.

Was die Löslichkeitsverhältnisse anbetrifft, so ist der neue Körper in Alkohol schwer löslich; Benzol, Ligroïn, Nitrobenzol, Amylalkohol nehmen ihn schon bei gelindem

¹⁾ Diese aus der krystallographischen Untersuchung sich ergebende Vermuthung steht im Einklang mit der chemischen Struktur dieser Verbindungen. Nach letzterer sind Hexa- und Heptabromisopentan unsymmetrisch konstituirt im Gegensatz zu den symmetrischen Tri- und Pentabromisopentan.

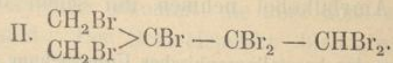
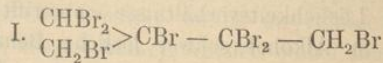
Erwärmen auf. Beim Erwärmen mit Brom und Eisen in der Wasserdampfbombe bleibt das Heptabromid ganz unverändert. Es scheint demnach, dass dieses Produkt das bromreichste ist, welches unter diesen Bedingungen entstehen kann. Um diese Vermuthung festzustellen, wurden folgende Versuche ausgeführt.

Das symmetrische Pentabromid verwandelte sich nach 40 stündigem Erhitzen in der Wasserdampfbombe mit sieben Molekülen Brom nicht in das zu erwartende Perbromid:



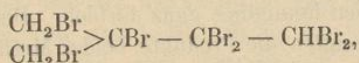
sondern ergab lediglich das Heptobromisopentan vom Siedepunkt 174°. Dasselbe Resultat ergaben die Versuche, welche darin bestanden, dass festes, sowie flüssiges Tribromid (aus Isoamylchlorid dargestellt) mit einem grossen Ueberschuss von Brom beliebig lange Zeit in der Wasserdampfbombe erhitzt wurden. Bei allen diesen Versuchen konnte auch keine Spur eines höher bromirten Produktes nachgewiesen werden. Mit hin ist es festgestellt, dass das Heptabromisopentan das Endprodukt der Bromirung in Gegenwart von Eisen bei 80° ist.

Dieser Umstand giebt einen wichtigen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Konstitution des neuen Körpers. Das Hexabromid hat nur noch drei Kohlenstoffatome, welche noch Wasserstoffe enthalten. Bei einer weiteren Substitution kann demnach das neu hinzutretende Bromatom nur an einen dieser Kohlenstoffatome treten. Theoretisch kommen also folgende zwei Formeln in Betracht:



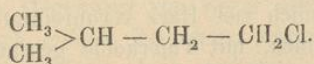
Vermittels der Formel I ist man nicht im Stande die Thatsache zu erklären, warum bei weiterer Bromirung keine Spur eines Oktabromids entsteht, da doch die Stellung der

benachbarten Methylgruppe innerhalb des Moleküls ganz analog ist derjenigen des disubstituirten Kohlenstoffatoms. Anders ist es, wenn man die Formel II acceptirt. Dieselbe hat ja nur eine Methylgruppe, welche vom tertiären Kohlenstoff durch =CBr₂ getrennt ist, während die anderen substituierbaren Kohlenstoffatome direkt mit dem tertiären Atom in Verbindung stehen. Macht man nun die Annahme, dass die letztere Verkettungsart die Bromirung erschwert, so ergibt sich die Bildung des Heptabromids als Endprodukt von selbst. Ich ertheile demnach dem Heptabromid die Konstitution:

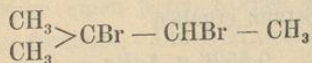


bin aber zugleich beschäftigt, einen direkten Beweis für diese Annahme aufzufinden zu machen.

Einwirkung von Brom in Gegenwart von Eisen auf Isoamylchlorid.



Ganz überraschend war das Resultat der Bromirung von Isoamylchlorid in Gegenwart von Eisen. Mischt man die äquivalenten Mengen Brom und Isoamylchlorid, so tritt auch in Gegenwart von Eisen keine merkliche Erwärmung ein. Da es aber interessant war, das dem Trimethyläthylenbromid isomere Isopropyläthylenbromid kennen zu lernen, um daraus dasselbe Tribromid darzustellen, wie ich es aus dem Dibrom-2, 3-methyl-2-butan



erhalten habe, so erhitze ich die äquivalenten Mengen von Isoamylchlorid und Brom in Gegenwart von Eisen im Wasser-