

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Bromide des Isopentans

Frank-Kamenetzky, Albert

1899

Einwirkung von Brom auf Pentabromisopentan in Gegenwart von Eisen

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

Wird das tertiäre Amylchlorid bzw. -bromid mit einem beliebigen Ueberschuss von Brom in Gegenwart von Eisen bei einer Temperatur zwischen 0 und $+5^{\circ}$ C. sich selbst überlassen, so ist das Endprodukt ausschliesslich das feste Pentabromid. Bei meinen Bromirungen habe ich, um ein Weitergehen der Substitution zu vermeiden, stets weniger Brom angewendet, als theoretisch erforderlich war. Ich war daher im Besitz von Gemischen, die aus unverändertem Ausgangsmaterial und gebildetem Produkt bestanden. Diese Gemische gaben mit einer beliebigen Menge Brom ausschliesslich das feste Pentabromid.

Dieses Ergebniss beseitigt jeden Zweifel an die symmetrische Konstitution dieses Derivats vollkommen und bestätigt zugleich die bereits hervorgehobene Erfahrung, dass der Temperatur von 80° — der günstigen bei der Bromirung der normalen Verbindungen — die Temperatur von 0 bis $+5^{\circ}$ C. bei den Isoverbindungen entspricht.

Es sei noch an dieser Stelle folgendes bemerkt. Bei den zahlreichen Versuchen Isopentan zu bromiren, hat man immer Gemische flüssiger Bromide erhalten, welche die Isolirung einheitlicher Körper vollständig unmöglich machten und so jeden Schluss über den Gang der Substitution verhinderten. Die Gegenwart von Eisen hat es mir ermöglicht, sofort einheitliche, feste Produkte zu erhalten, die durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren analysenrein waren. Am leichtesten zugänglich und in beliebiger Menge darstellbar ist das neue Pentabromid.

Einwirkung von Brom auf Pentabromisopentan in Gegenwart von Eisen.

Als Kronstein¹⁾ seinerzeit die Wirkung des Eisens bei einer Temperatur über 80° studirte, gelang es ihm nicht das unter gewöhnlichen Umständen so leicht bromirbare Methylbromid in Gegenwart von Eisen in das Dibrommethan

¹⁾ Dissertation, Leipzig 1892, S. 41.

CH_2Br_2 überzuführen. Bei 130° trat keine Bromirung ein. Wurde die Temperatur auf 150° erhöht, so verkohlte und verharzte das sonst sehr beständige Methylbromid. Verhindert dieses Verhalten bei den höheren Homologen zu verfolgen, nahm er damals an, dass Verbindungen, welche keine bromfreien Kohlenstoffe mehr enthalten, unter diesen Umständen sich nicht weiter bromiren lassen. Ob es bei den normalen Bromiden thatsächlich der Fall ist, muss noch durch Versuche festgestellt werden. Die Isoreihe dagegen hat sich, wie ich bereits erwähnt habe, als viel leichter bromirbar erwiesen, als die entsprechenden normalen Halogenalkyle. Ich habe daher die Bromirung der Isokörper in Gegenwart von Eisen bei 80° vorgenommen. In diesem Falle sollte die Temperatur von 80° einer bei der Bromirung der normalen Reihe über 100° liegenden Temperatur entsprechen. Wie der Versuch gezeigt hat, findet unter diesen Umständen thatsächlich die Bromirung statt.

Werden 20 g Pentabromid mit Eisen und der berechneten Menge Brom in der Wasserdampfbombe erhitzt, so verschwinden die Bromdämpfe in der Röhre schon nach 15–20 Minuten vollständig. Beim Oeffnen der erkalteten Röhre entweichen Massen Bromwasserstoffdämpfe. Das Produkt wurde in Aether aufgenommen, mit Wasser und schwefeliger Säure gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abgedunstet. So wird das Produkt als klares, schwach gelbgefärbtes Oel erhalten, welches beim Reiben mit einem Glasstabe oder durch das Hinzufügen eines Kryställchens derselben Substanz zum Erstarren gebracht wird. Beim erstmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol verflüssigt sich die Substanz und bildet eine schwere Oelschicht, welche sich allmählig in dem Alkohol löst. Beim Erkalten krystallisirt das Produkt in schönen Krystallen. Der neue Körper ist in Alkohol schwerer, in Aether, Benzol und Amylalkohol leicht löslich. Obgleich die Krystallisation mehrfach wiederholt wurde, konnte dieses Bromid nicht ganz farblos erhalten werden; die Krystalle zeigen einen Stich in's Gelbe. Der so gereinigte Körper schmilzt bei 90° . Die Krystalle sind tafelig

und besitzen Rhombenform. Der eine spitze Winkel des Rhombus erscheint meist durch die Kombinationskante mit dieser Querfläche abgestumpft. Die Auslöschung liegt parallel den Diagonalen des Rhombus. Die Krystallform dürfte monoklin sein. Brombestimmungen und Elementaranalyse charakterisiren diesen Körper als ein Hexabromisopentan.

1 a. 0,222 g Substanz ergaben:

$$\begin{array}{r} 0,4596 \text{ g AgBr} = \\ 0,1956 \text{ g Br} = \\ \hline 88,11 \% \text{ Br.} \end{array}$$

b. 0,1568 g Substanz ergaben:

$$\begin{array}{r} 0,3255 \text{ g AgBr} = \\ 0,1385 \text{ g Br} = \\ \hline 88,33 \% \text{ Br.} \end{array}$$

2. 0,2938 g Substanz ergaben:

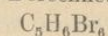
$$\begin{array}{r} 0,1195 \text{ g CO}_2 = \\ 0,0326 \text{ g C} = \\ \hline 11,09 \% \text{ C.} \end{array}$$

0,2938 g Substanz ergaben:

$$\begin{array}{r} 0,027 \text{ g H}_2\text{O} = \\ 0,003 \text{ g H}_2 = \\ \hline 1,02 \% \text{ H.} \end{array}$$

Berechnet für:

Gefunden:



C = 10,99 %

11,09 %

H = 1,1 %

1,02 %

Br = 87,91 %;

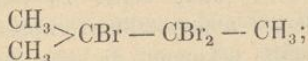
a. 88,11 %; b. 88,33 %.

Wie der Versuch zeigt, differirt das Verhalten der Isohalogenalkyle von der normalen Reihe darin, dass sie sich in Gegenwart von Eisen auch dann noch bromiren lassen, wenn alle Kohlenstoffatome schon mit Brom besetzt sind. Trotzdem scheint die Weiterbromirung auch in einer ganz bestimmten Richtung zu verlaufen und keine Gemische zu bilden. Zur Feststellung der Konstitution des neuen Körpers mögen folgende Betrachtungen und Erfahrungen dienen. Wie bereits erwähnt, liefert das Trimethyläthylenbromid bei höherer

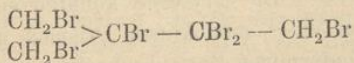
Temperatur ein flüssiges Tribromid. Theoretisch sind drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Dieselben entsprechen folgenden Formeln:

- I. $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CBr} - \text{CHBr} - \text{CH}_2\text{Br}$
- II. $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{matrix} > \text{CBr} - \text{CHBr} - \text{CH}_3$
- III. $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CBr} - \text{CBr}_2 - \text{CH}_3$

Die Formel I kommt, wie ich bereits erwiesen habe, dem festen Tribromid zu, welches bei der Bromirung bei niederer Temperatur entsteht. Um zu entscheiden, welcher von beiden Formeln II und III der Konstitution meines Tribromids entspricht, habe ich das flüssige Tribromid nach und nach in Gegenwart von Eisen bromirt, um den Punkt festzustellen, bei welchem dasselbe den Körper liefert, welcher aus seinem isomeren festen Tribromid bei der weiteren Bromirung entsteht. Ein Körper, der analog der Formel II konstituiert ist, müsste leicht in das bei 115° schmelzende Pentabromid übergehen. Bei der dritten Möglichkeit ist die Bildung des Pentabromids ganz ausgeschlossen. Die Versuche haben thatsächlich gezeigt, dass das in Rede stehende Tribromid bei Einführung von drei Molekülen Brom ein festes Produkt entstehen lässt, welches vollkommen identisch ist mit dem aus dem symmetrischen Pentabromid dargestellten. Dieser Versuch bestätigt erstens die gemachte Annahme, dass das flüssige Tribromid kein Methyl-2-tribrom-1, 2, 3-butan ist, sondern ein Methyl-2-tribrom-2, 3-butan ist:



dann lässt er keinen Zweifel, dass das Hexabromid die Formel



hat.