

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Bromide des Isopentans

Frank-Kamenetzky, Albert

1899

Einwirkung von Brom in Gegenwart von Eisen auf das feste symmetrische
Tribromisopentan

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

der weiteren Bromirung dieses Tribromids in Gegenwart von Eisen gemacht habe, in Einklang bringen lässt. Auf diesen Punkt werde ich bei der späteren Besprechung des Hexabromisopentans zurückzukommen haben.

Der Vollständigkeit halber möchte ich noch einige Beobachtungen erwähnen, die ich gelegentlich der Darstellung des flüssigen Tribromids gemacht habe. Es ist bereits hervorgehoben worden, dass bei der Bromirung zwischen $0-5^{\circ}$ nur festes symmetrisches Tribromisopentan entsteht, welches ungemein leicht in festes Pentabromid übergeht. Erhöht man aber die Temperatur auf $50-60^{\circ}$, so erhält man neben dem flüssigen Tribromid auch eine geringe Menge von demselben Pentabromid, welches aus dem festen symmetrischen Tribromid leicht entsteht. Dieser Körper bleibt bei der Wasserdampfdestillation zurück. Die Anwesenheit desselben lässt darauf schliessen, dass bei $50-60^{\circ}$ sich auch eine kleine Menge des festen Tribromids gebildet hat, während, wie schon erwähnt, bei der Bromirung von 80° keine Spur dieses Körpers nachzuweisen war. Diese Temperatur ist thatsächlich für die Bildung des flüssigen Tribromids die günstigste. Bei einer weiteren Erhöhung derselben treten Komplikationen ein, wie die Verharzung des Produktes auf's Deutlichste zeigt.

Einwirkung von Brom in Gegenwart von Eisen auf das feste symmetrische Tribromisopentan.

Um die gefundene Analogie der Isoreihe zur normalen Reihe weiter zu verfolgen, liess ich Brom auf das symmetrische feste Tribromisopentan in Gegenwart von Eisen einwirken. Wie die vorigen Versuche lehrten, liegt die günstigste Temperatur für die Bromirung unter diesen Verhältnissen zwischen 0 und $+5^{\circ}$ C. Das symmetrische Tribromisopentan, welches zwei bromfreie Kohlenstoffatome enthält, müsste sich zwischen 0 und $+5^{\circ}$ zu einem Tetra- resp. Pentabromid bromiren lassen, ganz analog der Ueberführung von Monobrompropan in Dibrompropan und Tribrom-

propan bei 80°; mit anderen Worten, für die Isoreihe, welche sich leichter bromirt als die Normalreihe, ist die günstigste Temperatur nicht 80°, sondern + 5° C.

Um das symmetrische Tetrabrompentan zu erhalten, wurden äquivalente Mengen Brom direkt zum festen Tribromid, welches sich in einer Glasröhre um eine Eisendrahtspirale befand, zugegeben. Damit Selbsterwärmung vermieden werde, befand sich die Röhre in kaltem Wasser. Unter Entwicklung von Bromwasserstoff fängt die Bromirung nach einer kurzen Zeit an, indem sich der Inhalt der Röhre verflüssigt. War das Brom zum grössten Theil verschwunden, so fing der Inhalt wieder zu erstarren an und bei Anwendung von 20 g Tribromid wurde dieser Punkt nach 4—5 Stunden erreicht. Die feste Masse wurde, um sie von überschüssigem Brom zu befreien, in üblicher Weise mit schwefliger Säure geschüttelt, mit Wasser gewaschen, abgesaugt und auf einem Thonteller getrocknet. Das erhaltene Produkt stellt einen festen, farblosen Körper dar, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigte, so oft auch das Umkrystallisiren wiederholt wurde. Eine Brombestimmung ergab Werthe, die nur annähernd für die theoretisch berechnete Brommenge auf $C_5H_8Br_4$ stimmt.

0,2142 g Substanz ergaben:
0,4103 g AgBr =
0,1746 g Br =
81,51 % Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_5H_8Br_4$	
82,47 % Br;	81,51 % Br.

Wenn schon die schlecht stimmende Brombestimmung, sowie der variirende Schmelzpunkt auf ein uneinheitliches Produkt schliessen lassen, so wurde jeder Zweifel durch das Mikroskop entfernt; das umkrystallisirte Produkt stellte ein Gemisch verschiedener Krystallformen dar. Diese Thatsache liess die Möglichkeit vermuthen, dass das erwartete Tetrabromisopentan viel rascher in das Pentabromid übergehen

könne, als das unveränderte Tribromid in das Tetrabromid. Mit dieser Voraussetzung war auch das Ergebniss der Brombestimmung in Einklang. Um Aufschluss darüber zu erhalten, wurde das eben beschriebene Gemisch mit einer weiteren Menge Brom in Gegenwart von Eisen bromirt. Man erhält so einen festen, farblosen Körper, der aus Alkohol sehr schön krystallisirt. Er schmilzt konstant bei 115° und stellt unter dem Mikroskop einen vollkommen einheitlichen Körper dar. Dasselbe Produkt entsteht, wenn das symmetrische feste Tribromid direkt mit zwei Molekülen Brom in Gegenwart von Eisen bromirt wird. Es ist auch identisch mit dem Pentabromid, welches in kleinen Mengen bei der Bromirung von tertiärem Amylchlorid bei einer Temperatur von $15-60^{\circ}$ beobachtet wurde. Wie folgende Elementaranalyse und Brombestimmungen beweisen, ist der neue Körper ein Pentabromisopentan.

1. 0,4587 g Substanz ergaben:

$$0,2140 \text{ g CO}_2 =$$

$$0,0584 \text{ g C} =$$

$$\underline{12,72 \% \text{ C.}}$$

0,4587 g Substanz ergaben:

$$0,0678 \text{ g H}_2\text{O} =$$

$$0,00753 \text{ g H}_2 =$$

$$\underline{1,64 \% \text{ H.}}$$

2 a. 0,1744 g Substanz ergaben:

$$0,3502 \text{ g AgBr} =$$

$$0,1490 \text{ g Br} =$$

$$\underline{85,44 \% \text{ Br.}}$$

b. 0,1195 g Substanz ergaben:

$$0,2400 \text{ g AgBr} =$$

$$0,10213 \text{ g Br} =$$

$$\underline{85,46 \% \text{ Br.}}$$

Berechnet für:



$$\text{C} = 12,85 \%$$

$$\text{H} = 1,5 \%$$

$$\text{Br} = 85,65 \%$$

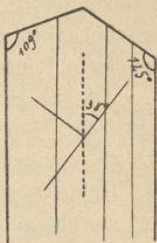
Gefunden:

$$12,72 \%$$

$$1,64 \%$$

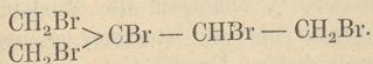
$$\text{a. } 85,44 \% ; \quad \text{b. } 85,46 \%$$

Das Pentabromisopentan ist in Wasser unlöslich, in Aether, Benzol, Ligroin und heissem Alkohol leicht löslich. Daher wandte ich immer Alkohol zur Reinigung des Produktes an. Trotz dem hohen Molekulargewichte scheint es doch ziemlich leicht zu verdunsten, was daraus hervorgeht, dass der weisse gereinigte Körper die Augen ziemlich heftig angreift. Der Körper krystallisirt in prismatischen Formen, welche nach einer Fläche tafelig sind. Die terminalen Endigungen bestehen aus zwei Flächen, die mit der Längsrichtung Winkel von 109° bzw. 125° bilden. Deutliche Spaltrisse parallel der Längsrichtung sind wahrnehmbar. Die Auslöschung auf der Fläche, nach welcher die Krystalle tafelig sind, ist schief und beträgt 38° .



Es ist möglich, dass monokline nach $\infty P \infty$ (010) tafelig entwickelte Krystalle vorliegen.

Zur Bestimmung der Konstitution des Pentabromids bediente ich mich des Umstandes, dass das feste symmetrische Tribromisopentan bei gewöhnlicher Temperatur sich mit äusserster Leichtigkeit zum Pentabromid bromirt. Dieses Verhalten stimmt mit der Regelmässigkeit, welche die Bromirungsmethode in Gegenwart von Eisen auszeichnet, überein. Das feste Tribromid hat nur zwei bromfreie Kohlenstoffatome, welche unter diesen Umständen sich sehr leicht bromiren sollen. Bestätigt wurde dieser Schluss durch die Thatsache, dass das gebildete Pentabromisopentan sich bei einer so niedrigen Temperatur nicht weiter bromiren lässt. Dieses Verhalten stimmt vollkommen mit der Theorie, denn das Pentabrompentan, als symmetrisches Produkt, enthält keine bromfreien Kohlenstoffe mehr:



Bei der Bromirung des Isopentans bildet das Pentabromid thatsächlich die Grenze der leichten Bromirbarkeit; — eine Erfahrung, die die folgenden Versuche bestätigen.

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.