

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Bromide des Isopentans

Frank-Kamenetzky, Albert

1899

Bromierung von Trimethyläthylenbromid in der Wärme

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

verbindungen dasselbe nur bis ungefähr 10° thun. Es ist mir gelungen, beim Bromiren von Trimethyläthylenbromid bei 80° ausschliesslich ein anderes Tribromisopentan zu erhalten.

Bromirung von Trimethyläthylenbromid in der Wärme.

Meine Versuche sollen ja hauptsächlich dazu dienen, die Bromirung in Gegenwart von Eisen näher kennen zu lernen. Wie es schon aus früheren Versuchen sich ergeben hat, übt Eisen nur seine Wirkung bei nicht allzu hoher Temperatur, welche je nach dem Körper, der bromirt werden soll, variirt. Ob die Wirkung des Eisens bei höherer Temperatur irgend welchen Einfluss auf die Reaktion auszuüben vermag, oder aber durch die ihr entgegenwirkende Hitze paralisirt wird, ist mit Sicherheit nicht festgestellt. Wie bereits hervorgehoben wurde, entstand bei der Bromirung von tertiärem Amylchlorid bei einer Temperatur von $20-80^\circ$ ein flüssiger Körper, welcher auch eine variirende Menge des festen Tribromids enthielt. Bei 0° trat das Oel gar nicht mehr auf; es lag daher sehr nahe zu versuchen, ob beim Bromiren bei 80° ausschliesslich die ölige Substanz sich bilden wird. Der Versuch wurde ganz ähnlich ausgeführt, wie bei der Bromirung bei 0° beschrieben wurde, mit dem Unterschiede, dass das Dibromid vor dem Hinzufügen von Brom auf 80° erwärmt wurde. Wie durch ein eingetauchtes Thermometer leicht zu kontrolliren war, fand die Bromirung unter diesen Umständen nicht unter 70° statt. Bei 75 g Dibromid war die Bromirung schon nach einer halben Stunde vollendet. Das erhaltene Produkt wurde mit schwefliger Säure entfärbt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Man erhält so ein vollkommen farbloses Oel, und, obgleich es sich unter Wasser befindet, ist es doch ganz klar. Durch Trennung mittels Scheidetrichter und Filtrirung durch ein trockenes Filter erhält man es sofort im trockenen Zustande. Bei gewöhnlicher Temperatur destillirt, zersetzt es sich unter Bromwasserstoffentwicklung, während man dasselbe im Va-

cuum beliebig oft destilliren kann. Bei einem Vacuum von 17—18 mm destillirt bei 65° das unveränderte Dibromid, worauf das Thermometer rasch auf 115° steigt, wobei das Hauptprodukt überdestillirt. Wird diese Operation wiederholt, so destillirt die ganze Menge zwischen 118—120° über. Eine Brombestimmung ergab dieselbe Menge Brom, wie beim festen Tribromid gefunden wurde.

0,2869 g Substanz ergaben:

0,518 g AgBr ==

0,2216 g Br ==

77,24 % Br.

Berechnet für:

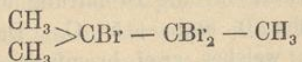


77,67 % Br;

Gefunden:

77,24 % Br.

Der Siedepunkt des so erhaltenen flüssigen Tribromids macht wahrscheinlich, dass dasselbe identisch ist mit dem von Wildermann¹⁾ durch die Behandlung von Amylen mit Brom ohne Gegenwart von Eisen erhaltenen. Dieses Oel hat genau denselben Siedepunkt und auch alle anderen Eigenschaften, vermittelt deren dieser Forscher sein Tribromid charakterisirt hat. Aus diesem Umstande ist zu ersehen, dass die Wirkung des Eisens bei einer höheren Temperatur, als zur Bildung der symmetrischen Polybromide nöthig ist, vollkommen verschwindet. Die Resultate, welche man unter solchen Bedingungen erhält, sind also für die Frage, worin die Wirkung des Eisens bei der Bromirung besteht, nicht massgebend. Ich habe mich daher vorerst nicht mit der Konstitution des flüssigen Tribromids beschäftigt. Die Bestimmung derselben dürfte schon schwer fallen, da man vorerst noch gar keinen Anhaltspunkt hat. Hell und Wildermann²⁾ nehmen mit einiger Wahrscheinlichkeit die Formel:



an, welche sich auch mit meinen Beobachtungen, die ich bei

¹⁾ Dissertation, Freiburg i. B. 1892, S. 28.

²⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 23, 3214.

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-