

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Bromide des Isopentans

Frank-Kamenetzky, Albert

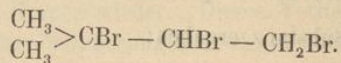
1899

Konstitutionsbestimmung des festen Tribromisopentans

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

Konstitutionsbestimmung des festen Tribromisopentans.

Wie bereits hervorgehoben, lehrte Bauer¹⁾ ein festes Tribromisopentan kennen. Im vorigen Kapitel habe ich die Gründe dargelegt, durch welche man veranlasst wurde anzunehmen, dass das Bauer'sche Tribrompentan ein Methyl-2-Tribrom-2,3,4-Butan ist:

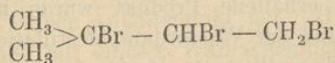


Um die Konstitution meines Tribromids festzustellen, war es nöthig nachzuweisen, ob es identisch ist mit dem Bauer'schen Tribromid, oder nicht. Beide Fälle waren möglich, weil ich berechtigt war, mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass mein Tribromid ebenfalls eine symmetrische Konstitution haben muss. Der Vergleich hat thatsächlich die Erwartung bestätigt. Zur Darstellung des Bauer'schen Tribromids wurden äquivalente Mengen des Trimethyläthylenbromids und alkoholischer Kalilauge verkocht. Letztere wurde dargestellt durch Auflösen der berechneten Menge Aetzkali in wenig Wasser und Verdünnen mit Alkohol. Sofort war eine Ausscheidung von Bromkalium zu sehen und bei 100 g Dibromid war die Reaktion nach einer halben Stunde beendet. Der Kolben wurde nun mit einem Kühler verbunden und durch Erwärmen auf dem Wasserbade der Alkohol sammt dem gebildeten Monobromamylen abdestillirt. Im Kolben blieb nur festes Bromkali und das überschüssige Aetzkali zurück. Der herüberdestillirte Alkohol wurde nun mit viel Wasser versetzt, wobei sich die Flüssigkeit stark trübt unter Ausscheidung eines Oeles. Nach zweistündigem Stehen lässt sich das Oel vermittels eines Scheidetrichters von dem darüberstehenden Sprit leicht trennen. Das gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Oel geht bei der Destillation zwischen 118—120° über.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 120, 171.

Die Addition von Brom an Monobromamylen wurde nicht nach Bauer¹⁾ durch direktes Zusammenbringen von Brom mit dem ungesättigten Körper ausgeführt, weil da erstens zu befürchten war, dass sich höher bromirte Amylene durch Substitution bilden werden, zweitens erstarrt die ganze Masse zu einem harten Kuchen, an den eine kleine Menge eines Oeles anhaftet, welches die Augen heftig angreift und die Reinigung sehr erschwert. Diese Uebelstände wurden dadurch beseitigt, dass das Brom tropfenweise in eine ätherische Lösung von Bromamylen eingetragen wurde. Die Temperatur konnte bei dieser Operation nicht höher als auf 37° steigen. Die Addition verlief sehr glatt und ruhig. Ist das Brom eingetragen, so lässt man den Aether im Exsiccator verdunsten, wobei sich das Tribromid in schönen Krystallen ausscheidet. Die Addition in ätherischer Lösung ergibt eine bessere Ausbeute um ca. 12 0/0. Das so erhaltene Tribromid erwies sich in allen Eigenschaften als vollkommen identisch mit dem meinigen; beide waren leicht löslich in Aether und warmem Alkohol, bei beiden konnte ich keinen Schmelzpunkt bestimmen, weil beide vor dem Schmelzen schon sublimirten. Dieses Verhalten ist sehr charakteristisch für das Tribromid; alle anderen festen Isopentanbromide, die ich bald näher beschreiben werde, zeigen diese Eigenschaft nicht.

Es ist also unzweifelhaft erwiesen, dass beim Bromiren von Trimethyläthylenbromid in Gegenwart von Eisen bei 0—5° C. ausschliesslich ein symmetrisches Tribromisopentan entsteht. Durch die Identificirung mit dem Bauer'schen Bromadditionsprodukt des Monobromamylens ist der gebildete Körper ein Methyl-2-Tribrom-2, 3, 4-Butan:



Meine Versuche haben gezeigt, dass die Isobromalkyle sich viel leichter bromiren, als die von normaler Konstitution. In der normalen Reihe liefert die Bromirung in Gegenwart von Eisen bis zu 80° nur ein Produkt, während die Iso-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 120, 171.

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 paralysirt 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-