

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Bromide des Isopentans

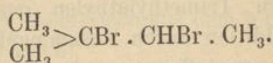
Frank-Kamenetzky, Albert

1899

Einwirkung von einem Molekül Brom auf Trimethyläthylenbromid in
Gegenwart von Eisen

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

Brom resp. -chlorisopentan in Gegenwart von Eisen dasselbe Dibromid, welches man aus Trimethyläthylen durch Bromaddition erhält; es hat demnach die Formel:

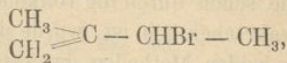


Dieses Resultat ergibt die interessante Thatsache, dass die Methylengruppe leichter durch Brom angegriffen wird, als die ebenfalls in direkter Bindung mit dem tertiären Kohlenstoffatom stehenden Methylgruppen.

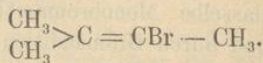
Einwirkung von einem Molekül Brom auf Trimethyläthylenbromid in Gegenwart von Eisen.

Ausser dem Dibromid, welches aus seinen Beziehungen zum Trimethyläthylen näher bekannt ist, ist nur noch das Tribromisoamylen, dank seinen physikalischen Eigenschaften schon vielfach untersucht worden. Zum ersten Mal war es Bauer¹⁾, der dasselbe durch Addition von Brom an Monobromamylen erhalten hat. Das Monobromamylen hat Bauer durch Verkochen von Trimethyläthylenbromid mit alkoholischem Kali dargestellt.

Theoretisch betrachtet könnten aus der Bauer'schen Reaktion drei Monobromisoamylene entstehen, und zwar war es von vornherein wahrscheinlich, dass das leicht reagirbare tertiäre Bromatom in erster Reihe Abspaltung erleiden wird. Dieselbe kann auf zweierlei Weise erfolgen: einerseits unter Bildung des Methyl-2-Brom-3-Buten-1:

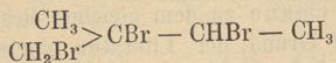


oder aber des Methyl-2-Brom-3-Buten-2:

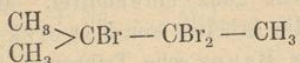


¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 120, 171.

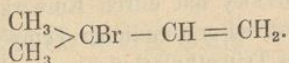
Wird Brom an diese Bromamylene addirt, so müsste das Methyl-2-Brom-3-Buten-1 ein symmetrisches Tribromisopentan von der Formel:



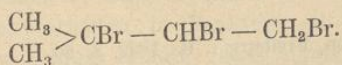
liefern, während das Methyl-2-Brom-3-Buten-2 ein unsymmetrisches Tribromid von der Formel:



ergibt. Nun gelang es Bauer¹⁾ die Bromatome durch Hydroxylgruppen zu ersetzen. Obleich diese Reaktion unter grossen Schwierigkeiten vor sich ging und der erhaltene Alkohol nicht so genau untersucht wurde, dass es berechtigt wäre aus seiner Existenz wichtige theoretische Schlüsse zu ziehen, so kann andererseits die Angabe eines so vorzüglichen Forschers, einen dreierthigen Alkohol aus seinem Tribromid erhalten zu haben, nicht ganz unbeachtet bleiben. Das Ergebniss der Bauer'schen Untersuchung macht also wahrscheinlich, dass sein Tribromisopentan symmetrisch ist. Nun ist aber hier noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass auch das Bromatom des sekundären Kohlenstoffs vom Trimethyläthylenbromid abspaltbar ist. Im letzteren Fall kann nur ein Monobromamylene resultiren, und zwar das Methyl-3-Brom-3-Buten-1:



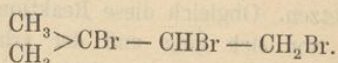
Aus diesem Monobromid soll durch Bromaddition ein symmetrisches Tribromisopentan resultiren, welches dem früher besprochenen symmetrischen Tribromid isomer ist:



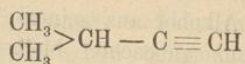
Es bleibt mir noch den Nachweis zu führen, welches von beiden möglichen symmetrischen Konstitutionen dem Bauer-

¹⁾ Jahresberichte 1861, 664.

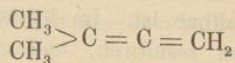
sehen Tribromid zuzuteilen ist. Wildermann¹⁾ hat experimentell versucht, diese Frage zu entscheiden, und zwar vermittelt der Maximalabspaltung von Bromwasserstoff²⁾. Obgleich Wildermann zu dem gleichen Resultate gelangte, welches ich auf Grund der Literatur einerseits und dann durch das Experiment andererseits feststellte, ist doch die maximale Bromwasserstoffabspaltungsmethode, wie ich später zeigen werde, nicht ganz einwandfrei. Meines Erachtens lässt sich durch die Arbeiten von Faworsky³⁾ ganz korrekt darthun, dass das Bauer'sche Tribromid identisch ist mit dem Bromadditionsprodukt des Methyl-3-Brom-3-Buten-1:



Faworsky⁴⁾ machte die Beobachtung, dass das Isopropylacetylen



sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° in Dimethylallylen umwandelt. Für dieses aus Isopropylacetylen dargestellte Dimethylallylen kann man nur die Formel:



annehmen. Faworsky hat durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter Druck bei 150° aus Trimethyläthylenbromid dasselbe Dimethylallylen erhalten, wie er durch Umlagerung von Isopropylacetylen darstellte. Dass die beiden Allylene thatsächlich identisch sind, hat Faworsky dadurch nachgewiesen, dass

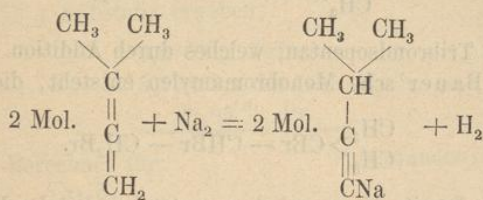
¹⁾ Dissertation, Freiburg i. B., 1892, S. 50.

²⁾ Dissertation, Freiburg i. B., 1892, S. 48—50. Journ. f. pr. Chem. 44, 470.

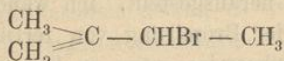
³⁾ Journ. d. russisch. chem. Ges., 1887, S. 414—428; Journ. f. pr. Chem. 37, 382.

⁴⁾ Ibid. 37, 392.

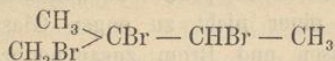
er aus beiden durch Erhitzen mit metallischem Natrium im Rohr auf 100° das Natriumsalz des Isopropylacetylens darstellte. Der Verlauf der Umwandlung entspricht folgendem Schema:



Wie aus diesen Darlegungen hervorgeht, spielt sich die Bromwasserstoffabspaltung vom Trimethyläthylenbromid durch alkoholisches Kali ausschliesslich innerhalb der Aethylgruppe ab, ohne die beiden Methylgruppen in Mitleidenschaft zu ziehen. Dieser Vorgang schliesst eo ipso für das Bauer'sche Tribromid ebenso wie für sein Monobromamylen die Formeln:

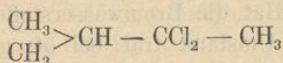


resp.



vollständig aus.

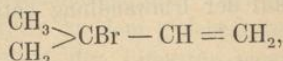
Béhal's¹⁾ Beobachtung, dass Methyl-2-Dichlor-3-Butan



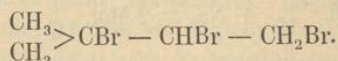
mittels alkoholischem Kali bei 130° nicht das Dimethylallylen liefert, sondern ausschliesslich Isopropylacetylen, beweist auf das Deutlichste, dass in diesem Falle der tertiäre Kohlenstoff am schwierigsten in Reaktion zu bringen ist. Daher ist wohl der Schluss erlaubt, dass alkoholisches Kali aus dem Trimethyläthylenbromid nicht das Bromatom des tertiären, sondern das des sekundären Kohlenstoffs zuerst

¹⁾ Bl. 49, 25.

angreift. Demnach hat das Bauer'sche Monobromamylen bestimmt die Formel:



und das Tribromisopentan, welches durch Addition von Brom an das Bauer'sche Monobromamylen entsteht, die Formel:



Wie bereits hervorgehoben, entstehen bei der Bromirung aliphatischer Alkylbromide in Gegenwart von Eisen ausschliesslich symmetrische Polybromide. Die Bedingungen, unter welchen die Bromirung in diesem Sinne verläuft, beschränken sich bis jetzt nur auf die Gegenwart von Eisen und auf das Einhalten einer nicht zu hohen Temperatur. In der Aethyl-Propyl- und Butylreihe hat sich als günstige Temperatur 80° C. herausgestellt. Ich wandte also dieselben Bedingungen bei der Bromirung von tertiärem Amylchlorid an, um so zum Tribromisopentan zu kommen.

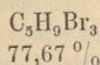
Als ich in einer nicht zu engen Glasröhre tertiäres Amylchlorid, Eisen und Brom zusammenbrachte, erhitzte sich dieses Gemisch und entwickelte sofort massenhaft Bromwasserstoffdämpfe. Die Reaktion trat also hier, schon abweichend von den früheren Erfahrungen, bei gewöhnlicher Temperatur ein. Hat die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört, — dieser Umstand trat bei 50 g tertiäres Amylchlorid nach 5—6 Stunden ein, — so wurde das Produkt in Aether gelöst, mit Wasser, schwefliger Säure und wiederholt mit reinem Wasser gewaschen. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die getrocknete, farblose Lösung von Aether befreit. Bei dieser Manipulation erhielt ich ein schweres, farbloses Oel, in welchem ein fester Körper in kleiner Menge enthalten war. Durch Filtration wurde der feste Körper getrennt, auf Thon getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Versuch den Schmelzpunkt dieser Krystalle zu bestimmen verflüchtigten sich dieselben aus

dem Röhrechen, ohne zu schmelzen. Eine Brombestimmung ergab folgende Werthe, welche den festen Körper als ein Tribrompentan charakterisiren:

0,1475 g Substanz ergaben:

$$\begin{array}{r} 0,2702 \text{ g AgBr} = \\ 0,11498 \text{ g Br} = \\ \hline 77,95 \% \text{ Br.} \end{array}$$

Berechnet für:



Gefunden:

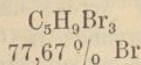
77,95 %.

Im Vergleich zum gesammten Reaktionsprodukt hat sich der feste Körper nur in minimalen Mengen gebildet. Das Hauptprodukt bestand aus einem farblosen, zähen Oele, welches ich durch fraktionirte Destillation im Vacuum rein darzustellen suchte. Trotz mehrerer mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Destillationen gelang es mir doch nicht, eine konstant siedende Fraktion zu isoliren. Während der Quecksilberfaden fortwährend im Steigen war, destillirte der grösste Theil zwischen 90—145°. Trotzdem also das Oel keinen einheitlichen Siedepunkt hatte, so ergab eine Brombestimmung doch, dass es ein Tribrompentan ist.

0,1947 g Substanz ergaben:

$$\begin{array}{r} 0,3569 \text{ g AgBr} = \\ 0,15182 \text{ g Br} = \\ \hline 77,97 \% \text{ Br.} \end{array}$$

Berechnet für:

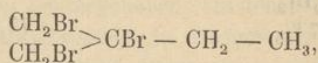


Gefunden:

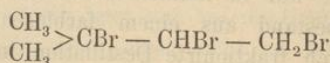
77,97 %.

Dieser Umstand wurde auch durch die Beobachtung bestätigt, dass der ölige Körper bei längerem Stehen in der Kälte immer wieder kleine Mengen des festen Körpers abschied. Das Produkt war also ein Oel, welches einen gleich zusammengesetzten, aber isomeren festen Körper aufgelöst

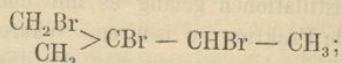
enthielt. Trotz zahlreicher Versuche gelang es mir nicht ein Mittel ausfindig zu machen, um das ölige Tribromisopentan vom festen Tribromid zu befreien. Gestützt auf die Erfahrungen, welche Kronstein, später V. Meyer und seine Schüler mit der Bromirung in Gegenwart von Eisen gemacht haben, war ich gezwungen anzunehmen, dass beide Körper, das flüssige, wie das feste Tribromid, symmetrisch konstituiert sind. Aus dem Trimethyläthylenbromid sind theoretisch drei symmetrische Tribromide möglich: das Bromäthyl-2-Dibrom-1,2-Butan:



das Methyl-2-Tribrom-2,3,4-Butan:



und das Methyl-2-Tribrom-1,2,3-Butan:



letzteres Bromid hat zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und kann mithin in zwei stereoisomeren Formen auftreten. Es war also die Wahl zwischen einer Stellungsisomerie und einer Stereoisomerie. Um zu entscheiden, ob das Produkt ein racemisches Gemisch stereoisomerer Tribromide ist, wurden mehrere Versuche angestellt die eine Form in die andere überzuführen. Obgleich ich mich der bekannten Methoden bedient habe, ergaben die Versuche doch immer negative Resultate. Nun kam mir eine Beobachtung zu statten, die ich noch näher zu besprechen haben werde, nämlich die leichte Bromirbarkeit des festen Tribromids in Gegenwart von Eisen, wobei ausschliesslich ein festes Pentabromisopentan entsteht. Der Versuch hat weiter ergeben, dass diese Eigenschaft dem flüssigen Tribromid abgeht, und dass es nicht gelingt aus demselben das feste Pentabromid zu erhalten. Ein so verschiedenes Verhalten schliesst die Möglichkeit einer Stereoisomerie vollständig aus. Was die

Stellungsisomerie betrifft, so war ich berechtigt zu erwarten, dass es gelingen wird, durch Aenderung der Bedingungen bei der Bromirung ausschliesslich eines der beiden Tribromide zu erhalten. Beim häufigen Wiederholen der Bromirung trat die feste Verbindung immer in kleineren Mengen auf, so dass ich sehr oft nur Spuren von derselben Verbindung isoliren konnte. Obgleich die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wurden, so verlief der grösste Theil der Reaktion doch bei höherer Temperatur, weil die Reaktionswärme eine sehr bedeutende ist. Ich vermuthete daher, dass in dieser Erwärmung vielleicht der Hauptgrund zu suchen ist, dass ich den festen Körper ein Mal in grösserer, das andere Mal in kleinerer Menge erhielt, je nachdem ich das Brom schneller oder langsamer zutropfen liess, wodurch die höhere Temperatur ein Mal rascher, das andere Mal weniger rasch erreicht wurde. Um diesem Uebelstand abzuhelpen, habe ich durch verschiedene Anordnung des Versuches die Bromirung bei 0° ausgeführt. Um die starke Reaktionswärme zu vermeiden, wurde die Bromirung von tertiärem Amylchlorid in zwei Prozessen bewerkstelligt. Das durch 1 Mol. Brom entstandene Dibromid wurde isolirt und dann erst weiter bromirt.

Eine Glasröhre, welche mit Scheidetrichter, Entbindungsrohr und gut schliessendem Propfen versehen war, wurde mit Eisen und dem Dibromid beschickt. Der sich bildende Bromwasserstoff wurde durch ein am Entbindungsrohr befestigtes Chlorcalciumrohr geführt und in eine vorgelegte Flasche vom Wasser absorbirt. Im Inneren der Röhre befand sich auch ein Thermometer zur Feststellung der genauen Temperatur der Reaktionsflüssigkeit. Die Röhre selbst befand sich in Eiswasser. Sobald das innere Thermometer 0° angezeigt hat, wurde mit dem Hinzugeben von Brom begonnen, und der Scheidetrichter, welcher das Brom enthielt, so regulirt, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 5° gestiegen ist. Die Bromirung verlief so langsam, dass 100 g Dibromid 48 Stunden gebraucht haben, um bromirt zu werden. Beim Herausnehmen der Röhre aus dem Eiswasser bestand ihr Inhalt aus einer mit Oel durchtränkten Krystallmasse;

kaum hatte aber die Röhre die Zimmertemperatur angenommen, so verflüssigte sich das Produkt vollständig. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und schwefliger Säure gewaschen. Bei der Destillation mit Wasserdampf bemerkte ich, dass das übergehende Oel in der Kühlerröhre erstarrte. Ich musste daher von Zeit zu Zeit durch Erwärmen das Produkt zum Schmelzen bringen. Trotzdem verflüssigte sich das Produkt in der Vorlage und erst beim Abkühlen auf 0° erstarrte der Körper wieder. Dieses Verhalten sprach also für eine flüssige Verunreinigung. Im Destillationskolben, in welchem die Wasserdampfdestillation ausgeführt wurde, restirte ein fester Körper, der sich als das schon früher erwähnte Pentabrompentan erwies. Da ich nur 1 Mol. Brom angewendet habe, so musste die dem gebildeten Pentabrompentan äquivalente Menge unverändertes Dibromid vorhanden sein. Auf die Gegenwart des letzteren führte ich das ungewöhnlich leichte Flüssigwerden des Produkts zurück. Das mit Wasserdampf überdestillirte Oel wollte ich mittels fraktionirter Destillation im Vacuum reinigen. Obgleich ich es mehrmals destillirt habe, wurde das Produkt immer leicht flüssig. Das Ziel wurde sehr einfach und bequem auf folgendem Wege erreicht. Das Oel wurde durch Abkühlen auf 0° zum Erstarren gebracht und die feste Masse bei niederer Temperatur abgesaugt. Das erhaltene Oel erstarrte aber bald wieder und durch Wiederholen dieser Manipulation restirte nur eine ganz kleine Menge unverändertes Dibromid. Das Hauptprodukt war ein fester, schneeweisser Körper, der, einmal vom Dibromid getrennt, sich nicht mehr verflüssigte. Derselbe löst sich leicht in Aether und in warmem Alkohol, schwerer in Eisessig, während er in Wasser unlöslich ist. Ich habe ihn daher aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt und so ein analysenreines Produkt erhalten. Die Krystalle¹⁾

¹⁾ Die krystallographischen Angaben dieser Abhandlung (s. a S. 33, 35 und 38) verdanke ich den Herren Privatdozent Dr. v. Kraatz-Koschlaue in Karlsruhe und Prof. Dr. C. Schmidt in Basel.

Es sei mir gestattet, diesen Herren nochmals meinen herzlichsten Dank für ihre Bemühungen auszusprechen.

zeigen anscheinend reguläre Wachstumsformen. Sie sind undeutlich ausgebildet und reihen sich meist in aufeinander senkrechten Richtungen aneinander. Zwischen gekreuzten Nicols ist die Substanz vollständig isotrop, gehört also sicher zum regulären System. Beim Versuch den Schmelzpunkt zu bestimmen, sublimirten die Krystalle ohne zu schmelzen. Eine Brombestimmung ergab, wie zu erwarten war, dass der Körper ein reines Tribrompentan ist.

0,2121 g Substanz ergaben:

0,3868 g AgBr =

0,1646 g Br =

77,65 % Br

Berechnet für:



77,67 % Br

Gefunden:

77,65 % Br

Was die sonstigen Eigenschaften dieses Körpers betrifft, so ist hervorzuheben, dass er einen sehr ausgeprägten kampherähnlichen Geruch hat, auf die Haut gebracht verursacht er ein Brenngefühl und reizt die Augen sehr heftig zum Thränen. Die letztere Eigenschaft beruht auf der ungemein raschen und leichten Verdunstung, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur in hohem Maasse vor sich geht. Lässt man den Körper einige Zeit an der Luft liegen, so verschwindet er vollkommen, ohne die geringste Spur zurückzulassen. Dieses Tribromid ist, wie aus diesen Eigenschaften hervorgeht, vollkommen identisch mit dem als Nebenprodukt in kleinen Mengen erhaltenen festen Körper. Die Vermuthung, dass die hohe Temperatur die Entstehung des festen Tribromids hindert, hat sich vollauf bestätigt.