

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Bromide des Isopentans

Frank-Kamenetzky, Albert

1899

b. Darstellung des Trimethyläthylenbromids durch Addition

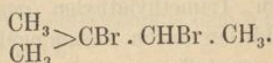
[urn:nbn:de:bsz:31-273872](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-273872)

Verlauf ist nach Wildermann sogar unter Kühlung mit Eis vor sich gegangen. Alle Autoren, welche die Addition von Brom an Trimethyläthylen beschreiben, haben erstens mit keinem reinen Trimethyläthylen gearbeitet, zweitens führten sie die Addition durch Zusammenbringen von Brom mit dem Kohlenwasserstoff aus, wodurch eine Erhöhung der Temperatur unmöglich vermieden werden konnte. Um diese Missstände zu beseitigen und so ein reines Dibromtrimethyläthylen darzustellen, wurde die Addition folgendermassen bewerkstelligt.

b. Darstellung des Trimethyläthylenbromids durch Addition.

Von Kahlbaum bezogenes, vollkommen reines Trimethyläthylen wurde in Aether oder besser in Eisessig gelöst und hierzu wurde eine Auflösung der berechneten Menge Brom in Eisessig langsam unter fortwährendem Rühren und Kühlen zugesetzt. Entfärbt sich das Produkt nicht, so kann man durch Hinzufügen von einem Tropfen Trimethyläthylen das überschüssige Brom zum Verschwinden bringen. Mit Wasser wird der neue Körper ausgefällt, vermittelt eines Scheidetrichters von der Essigsäure getrennt und mehrmals mit schwach alkalischem und dann mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum destillirt. Man erhält so ca. 97 % des Trimethyläthylenbromids. Das so erhaltene Bromid ist vollkommen identisch mit dem aus tertiärem Amylchlorid durch direkte Bromirung in Gegenwart von Eisen erhaltenen Dibromisopentan. Diese Uebereinstimmung, welche schon durch die vollkommen identischen Siedepunkte sehr wahrscheinlich ist, wurde durch das gleiche Verhalten des nach beiden Methoden dargestellten Dibromids alkoholischem Kali gegenüber ausser Zweifel gesetzt. Beide Produkte liefern dasselbe Monobromamylen, welches bei 118—120° siedet und durch Bromaddition in dasselbe feste Tribromid übergeführt wird. Wie es sich daraus mit voller Sicherheit ergibt, entsteht bei der Bromirung von tertiärem

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

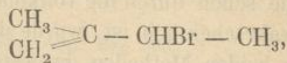


Dieses Resultat ergibt die interessante Thatsache, dass die Methylengruppe leichter durch Brom angegriffen wird, als die ebenfalls in direkter Bindung mit dem tertiären Kohlenstoffatom stehenden Methylgruppen.

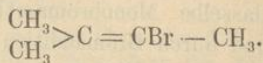
Einwirkung von einem Molekül Brom auf Trimethyläthylenbromid in Gegenwart von Eisen.

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.