

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Bromide des Isopentans

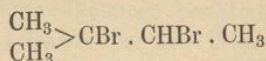
Frank-Kamenetzky, Albert

1899

Darstellung des Trimethyläthylenbromids

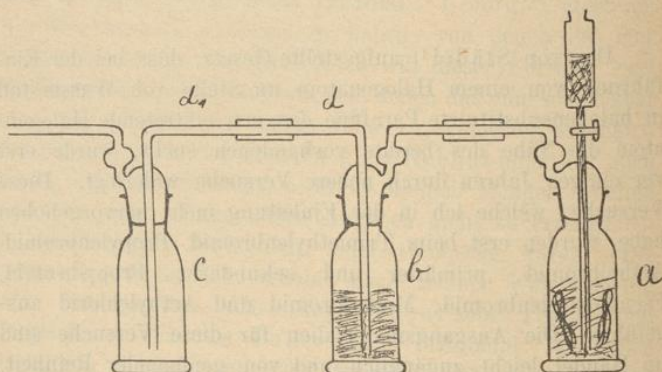
[urn:nbn:de:bsz:31-273872](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-273872)

Darstellung des Trimethyläthylenbromids:



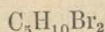
a. aus tertiärem Amylchlorid.

Nach den gemachten Erfahrungen geht Aethylchlorid beim Bromiren in Gegenwart von Eisen in das Aethylbromid über. Diese Beobachtung ermöglicht auch von den Monochloriden auszugehen, um Polybromide darzustellen. Ich wählte daher das verhältnissmässig billige tertiäre Amylchlorid.

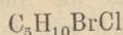


Die Bromirung wurde in einem Kolben, welcher mit gut eingeschliffenem Stöpsel und Scheidetrichter versehen war, ausgeführt. Es hat sich am zweckmässigsten erwiesen, diesen Kolben durch die billigen Waschflaschen zu ersetzen. Obenstehende Zeichnung soll den von mir gebrauchten Apparat veranschaulichen. Die Flasche *a*, welche mit Eisendraht und 100 gr Amylchlorid beschickt war, wurde in ein leeres Wasserbad gestellt und mit den Flaschen *b* und *c* verbunden. Man lässt nun aus dem Scheidetrichter langsam die berechnete Menge Brom zufließen. Anfangs dauert es eine kurze Zeit, bis die Reaktion beginnt; ist dieselbe einmal eingeleitet, so wird die Flasche *a* mit Wasser gekühlt. Die Reaktion ver-

läuft so ruhig und vollständig. Die Flaschen *b* und *c* sind miteinander so verbunden, dass das darin befindliche Wasser in die Flasche *a* nicht zurücksteigen kann. Die Menge Wasser ist so gewählt, dass sie nur eine der beiden Flaschen *b* resp. *c* bis zur Hälfte füllt. Entsteht in der Flasche *a* ein Ueberdruck, so wird das Wasser von *b* durch die Röhren *d* und *d*₁ nach *c* herübergedrückt; bildet sich aber durch die Absorbition des Halogenwasserstoffs durch das Wasser ein Vacuum, so wird das Wasser durch *d*₁ und *d* nach *b* zurückgesaugt. Dieses Spiel wiederholt sich während der Bromirung sehr oft. Das schwach rothgefärbte Produkt wird mit Wasser und schwefliger Säure vollkommen entfärbt. Nachdem die schweflige Säure mit Wasser entfernt wurde und das Produkt mit Chlorcalcium getrocknet, kann das Produkt im Vacuum destillirt werden. Durch letztere Operation gelingt es leicht einen Körper, welcher in einem Grade überdestillirt, zu erhalten. In einem Vacuum von 25 mm liegt der Siedepunkt des erhaltenen Produkts zwischen 69—70°, während bei 15 mm derselbe zwischen 63—64° liegt. Zwei Brombestimmungen bestätigten die Formel



und schlossen die noch mögliche Formel



aus.

1. 0,2508 g Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} & 0,412 \text{ g AgBr} = \\ & = 0,1753 \text{ g Br} = \\ & = \underline{69,89\% \text{ Br}}; \end{aligned}$$

2. 0,28 g Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} & 0,4572 \text{ g AgBr} = \\ & = 0,1945 \text{ g Br} = \\ & = \underline{69,48\% \text{ Br}}. \end{aligned}$$

Berechnet für:

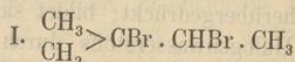
$$\begin{aligned} & \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2; \text{C}_5\text{H}_{10}\text{BrCl}; \\ & 69,56\% \text{ Br}; 43,24\% \text{ Br}; \end{aligned}$$

Gefunden:

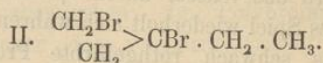
$$\begin{array}{cc} \text{I.} & \text{II.} \\ 69,89\% & 69,48\% \end{array}$$

Der Körper stellt ein schweres, farbloses, nicht unangenehm riechendes, stark lichtbrechendes Oel dar. Er ist mit Wasserdampf flüchtig, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol auf.

Nun sind aber theoretisch aus dem tertiären Amylchlorid zwei Dibromide möglich:



und



Die zugehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe stellen das Fuselölamylen dar und sind sowohl aus demselben¹⁻³⁾ durch Trennen von einander, als auch jedes für sich⁴⁻⁶⁾ dargestellt worden. Um also nachzuweisen, mit welchem dieser Dibromide mein Dibromisopentan übereinstimmt, war es nötig, eines derselben durch Addition darzustellen und mit dem durch direkte Bromirung in Gegenwart von Eisen gewonnenen zu vergleichen. Das Dibromid des unsymmetrischen Methyläthyläthylens habe ich in der Literatur nicht auffinden können, obgleich dieser Kohlenwasserstoff anderen Additionsreaktionen unterworfen wurde. Zum Trimethyläthylen dagegen wurde schon lange die Addition von Brom studirt. Alle Angaben, welche sich mit dem genauen Studium über diesen Gegenstand beschäftigen, heben den nicht normalen Verlauf der Addition von Halogen hervor. So z. B. geben Hell und Wildermann⁷⁾ an, dass bei der Einwirkung von Brom auf Amylen neben dem Amylendibromid noch die höheren Bromide: Tribrompentan, Tetrabrompentan und ausserdem das gesättigte Isoamylbromid entstehen. Dieser anormale

¹⁾ Wischnegradsky, Ann. 190, 366.

²⁾ Wurtz, Bl. (1863) V, 301.

³⁾ Eltekow, Journ. d. Russ. Chem. Ges. XIV, 379.

⁴⁾ Le Bel, Bl. XXV, 546.

⁵⁾ Wagner, Journ. d. Russ. Chem. Ges. XX, 74.

⁶⁾ Kondakow, Journ. d. Russ. Chem. Ges. XVII, 294.

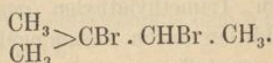
⁷⁾ Ber. XXIV, 220.

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:

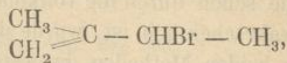


Dieses Resultat ergibt die interessante Thatsache, dass die Methylengruppe leichter durch Brom angegriffen wird, als die ebenfalls in direkter Bindung mit dem tertiären Kohlenstoffatom stehenden Methylgruppen.

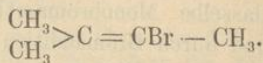
Einwirkung von einem Molekül Brom auf Trimethyläthylenbromid in Gegenwart von Eisen.

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.