

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Bromide des Isopentans

Frank-Kamenetzky, Albert

1899

Einleitung

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

Einleitung.

Zur Gewinnung polyhalogenirter Kohlenwasserstoffe bedient man sich der Addition, des doppelten Umtausches und der Substitution. Die Fähigkeit ungesättigter Verbindungen, Halogene zu addiren, ist seit langer Zeit ein sehr bequemes Mittel, um aus monohalogen-substituirten Kohlenwasserstoffen zu disubstituirten zu gelangen. Durch alkoholisches Kali wird ein Molekül Bromwasserstoff abgespalten, wenn dem substituirten Kohlenstoffatom mindestens eine CH-Gruppe benachbart ist. Die so gebildete ungesättigte Verbindung geht durch Addition von Brom in ein symmetrisches Dibromid über. Ist bei der Addition die Darstellung der symmetrischen Dibromide ein sehr einfacher Vorgang, so wird er bei der Verwandlung der Di- in Tribromide sehr complicirt. Soweit es bis jetzt ermittelt worden ist, kann die Darstellung symmetrischer tri- und polyhalogensubstituirter Kohlenwasserstoffe aus den Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und Addition von Halogen nicht bewerkstelligt werden. Während Saytzeff über die Wirkung von alkoholischem Kali auf monosubstituirten Halogenalkylen die Vermuthung aussprach, dass mit dem Haloïd stets der Wasserstoff von dem am wenigsten hydrogenisirten benachbarten Kohlenstoffatom austritt, führt Elteko w¹⁾ den Nachweis, dass bei den disubstituirten Halogenalkylen unter diesen Bedingungen das Haloïd des ersten austretenden Halogenwasserstoffmoleküls den Wasserstoff des mit dem andern Haloïdatom in Verbindung stehenden Kohlen-

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 10, 2058.

stoffatoms nach sich zieht. So giebt $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH}_2\text{Br}$ zwei Derivate: $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CHBr}$ und $\text{CH}_3 - \text{CBr} = \text{CH}_2$.

Isobutylenbromür $(\text{CH}_3)_2 = \text{CBr} - \text{CH}_2\text{Br}$ giebt $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} = \text{CHBr}$

und nicht $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} = \text{CH}_2$. Dieselbe Gesetzmässigkeit findet

auch dann statt, wenn das mit dem Haloïd nicht verbundene benachbarte Kohlenstoffatom ärmer an Wasserstoff ist als dasjenige, an welchem das andere Halogenatom fixirt ist. Dafür spricht der Umstand, dass das symmetrische Isopropyl-

äthylenbromid $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} - \text{CHBr} - \text{CH}_2\text{Br}$ durch Abspaltung

beider Bromatome als Bromwasserstoff in Isopropylacetylen $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$ übergeht.

Wie diese Betrachtungen ergeben, können die Dihalogen-substitutionsprodukte durch Abspaltung und Addition von Halogen nur in unsymmetrische Tri- resp. Polyhalogen-substitutionsprodukte übergehen. Um die symmetrischen Glieder dieser Reihe zu gewinnen, bedient man sich des doppelten Umtausches, welcher bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Polyglycole stattfindet. So giebt Glycerin das symmetrische Tribrompropan, das Erithryt das symmetrische Tetrabrombutan u. s. w. Die Umständlichkeit, mit welcher die Gewinnung der Polyalkohole verknüpft ist, beschränkt die Verwendbarkeit dieser Reaktion in hohem Maasse.

Neben dieser einzig synthetisch anwendbaren Methode zur Darstellung der symmetrischen Polybromide schien lange Zeit hindurch in der direkten Einwirkung von Halogen an Halogenalkyle eine allgemeine Reaktion gegeben zu sein. Die Existenz dieser Methode wurde aber durch mehrere ältere Versuche in Frage gestellt, und es gelang auch scheinbar in neuester Zeit, vor ungefähr zwanzig Jahren, Städel, diese Frage dahin zu lösen, dass er die alten Angaben durch neuere, mit grösster Konsequenz ausgeführte Versuche völlig bestätigte, wodurch man die Nichtexistenz dieser Methode bewiesen zu haben glaubte. Durch Versuche, die den Städel'schen An-

gaben widersprachen, entstand ein in vielfacher Hinsicht interessanter Streit, der durch eine gedrängte Uebersicht seiner Literatur hier wiedergegeben werden soll.

Die ältesten Versuche in dieser Richtung stammen von Regnault¹⁾ her, der bei Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl eine ganze Reihe Chloräthyle erhalten hat, unter denen sich nur ein einziges Dichloräthan vorfand, welches bei 60° C. siedete und so als Aethylidenchlorid erkannt wurde. Zu denselben Resultaten kam Hoffmann²⁾, später Caventou³⁾, als sie Brom auf Bromäthyl bei 170° C. einwirken liessen und dabei nur ein einfach gebromtes Bromäthyl erhielten, welches bei 110—112° siedete, also Aethylenbromid war.

Vier Jahre später erhielt Linnemann⁴⁾, entgegen den eben citirten Arbeiten, durch Einwirkung von Brom auf Isopropylbromid neben unsymmetrischem Dibrompropan auch das Propylenbromid und Tribromhydrin; aus Letzterem will er sogar Glycerin dargestellt haben. Als eine Bestätigung dieser Angabe können die Resultate Krämer's⁵⁾ angesehen werden. Dieser Forscher fand in den Nebenprodukten der Chloralfabrikation neben dem Aethylidenchlorid das symmetrische Aethylenchlorid; bei dieser Gelegenheit bemerkt Krämer ausdrücklich: „Da bei dem Chloralbildungsprocesse das Entstehen von freiem Aethylen nicht angenommen werden kann, so muss das gefundene Aethylenchlorid lediglich durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid entstanden sein. Dieses widerspricht der vielfach gemachten Erfahrung, dass das Chlor bei seiner Einwirkung auf einen schon gechlorten Kohlenwasserstoff zunächst immer in die gechlorte Gruppe eintritt.“ Krämer sucht die Widersprüche seiner Resultate mit denen Regnault's dadurch zu erklären, dass er annimmt, Letzterer habe nur desshalb das Aethylenchlorid übersehen, weil Regnault im Vergleich zu ihm mit zu kleinen Quan-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 33, 310.

2) Jahresberichte 1860, 346.

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 130, 322.

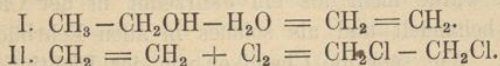
4) Ann. d. Chem. u. Pharm. 136, 63.

5) Ber. d. D. Chem. Ges. 3, 259.

titäten gearbeitet habe. Tawildarow¹⁾ theilt einige Jahre nach der Krämer'schen Veröffentlichung mit, dass er beim Bromiren von Aethylbromid während 15—20 Stunden bei einer Temperatur von 180—200° C. neben dem Aethylidenbromid auch noch das von Hoffmann und Caventou nicht erwähnte Aethylenbromid erhalten habe, und so gelang es ihm, den Irrthum von der Existenz dreier isomerer Verbindungen $C_2H_4Br_2$, Aethylenbromid, gebromtes Bromäthyl und Aldehydbromid, zu welchem die Hoffmann'schen und Caventou'schen Versuche geführt haben, in ganz einfacher Weise aufzuklären, indem er nachwies, dass das Hoffmann'sche gebromte Bromäthyl nichts anderes als ein Gemisch von Aethylen- und Aethylidenbromid war. Im Jahre 1871 wollte Geuther durch Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl ein bei 102° C. siedendes Tetrachloräthan von der Formel $CH_2Cl - CCl_3$ erhalten haben. Als aber seine im Kleinen ausgeführten Versuche diesen Körper nicht ergaben, veranlasste er Dr. Stapff, dieselben mit grösseren Mengen zu wiederholen. Auch Stapff's Versuche führten zu dem Resultate, dass bei Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl ein mit dem zweifach gechlorten Aethylenchlorid metamerer Körper nicht entsteht, sondern dass das dabei angeblich gebildete $C_2H_2Cl_4$ mit dem Methylenchlorid identisch ist. Besonders merkwürdig erschien diesen Forschern das Entstehen von einfach gechlortem Aethylidenchlorid mit dem Siedepunkt 115° C. Um sich über die Bildung dieses Körpers eine Vorstellung machen zu können, unterwarfen sie die Fraktion 75—100° C., welche etwa vorhandenes Aethylenchlorid enthalten musste, einer sorgfältigen Destillation, und so gelang es ihnen zu ihrer nicht geringen Ueberraschung thatsächlich, einen bei 81° C. siedenden Körper, der nichts anderes als Aethylenchlorid war, abzuscheiden. Da aber das Entstehen dieses Körpers mit den Angaben der kurz zuvor erschienenen Städel'schen Habilitationsschrift im Widerspruch stand, so sah sich Geuther genöthigt, nicht wie Krämer die Bildung

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 176, 14.

von Aethylenchlorid auf die Einwirkung von Chlor auf Chlor-äthyl zurückzuführen, sondern die sehr umständliche und wenig wahrscheinliche Annahme zu machen, dass sein Chlor-äthylgas Alkohol enthalten habe, der mit Chlor unter Austritt von Wasser Aethylenchlorid gebildet habe. Folgende Gleichungen sollen den Verlauf des Processes veranschaulichen:



Obwohl diese Resultate nicht im Stande sind klarzulegen, ob die bei der Einwirkung von Halogen auf Halogenalkyl entstehenden Körper nur Aethyliden- oder auch Aethylenstruktur haben, so scheinen doch die Krämer-, Tawildarow- und Geuther'schen Versuche mit grosser Sicherheit für das Entstehen beider Isomeren zu sprechen. Dieses Verhalten würde, abgesehen von elektro-chemischen Betrachtungen, den theoretischen Erwägungen in keiner Weise widersprechen, denn es ist nicht einzusehen, warum gerade die Aethylidenmodifikation gegenüber der isomeren die bevorzugte sein soll. Von ähnlichen Betrachtungen geleitet, unternahm Städel¹⁾ folgende sehr wichtige Versuche.

In erster Linie wiederholte er in grösserem Massstabe Regnault's Versuche, um den Krämer'schen Einwand möglichst zu beseitigen, was auch scheinbar in überaus glänzender Weise gelang, indem Städel selbst in 5 kg Reaktionsprodukt nur 3—4 g einer zwischen 80—90° C. siedenden Flüssigkeit erhalten konnte, woraus der Schluss auf die völlige Abwesenheit von Aethylidenchlorid berechtigt erscheint. Julius Denzel²⁾, der auf Städel's Veranlassung in gleicher Richtung weiter arbeitete, erhielt folgende interessante Resultate: Aethylchlorid lieferte beim Chloriren zunächst nur Aethylidenchlorid $\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$, dieses ging bei noch weiterer Chlorirung sowohl in Methylchloroform $\text{CH}_3 - \text{CCl}_3$, als auch in das isomere Trichloräthan $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl}_2$ über, und beim

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 195, 180.

²⁾ Ibid. 195, 205.

Bromiren lieferte das Aethylidenchlorid das α -Dichlorbromäthan $\text{CH}_3 - \text{CCl}_2\text{Br}$.

Diese Resultate verallgemeinernd, kam Städel zur Ansicht, dass in jedem Falle ein neu eintretendes Halogenatom zunächst immer an das schon mit Halogen beladene Kohlenstoffatom trete. Diese Städel'sche Ansicht wurde mehr als ein Jahrzehnt in der Chemie als Gesetz behandelt und als solches in allen Lehrbüchern angeführt. Wie sehr die Chemiker von der Richtigkeit dieses Satzes überzeugt waren, geht schon daraus hervor, dass trotzdem Linnemann¹⁾ die Mittheilung machte, durch direkte Substitution das Tribromhydrin erhalten zu haben, diese möglichst einfachste Synthese des Glycerins als solche nicht anerkannt wurde.

Um die angezweifelte Richtigkeit der Linnemann'schen Angaben zu bestätigen, oder um ihre Unrichtigkeit zu beweisen, unternahm Kronstein²⁾ die Lösung der Frage, ob durch Substitution das Tribromhydrin darstellbar ist oder nicht. Bei dieser Gelegenheit erwies sich die ganz unerwartete Thatsache, dass in Gegenwart von Eisen Brom Trimethylenbromid glatt in Tribromhydrin verwandelt. In derselben Weise gehen die anderen symmetrischen Brompropane in Tribromhydrin über. Auf Grund dieser Versuche veranlasste V. Meyer seine Schüler Müller³⁾ und Petrenko-Krytschenko⁴⁾, diese Regelmässigkeit der Substitution bei anderen Halogenalkylen zu untersuchen. Die Resultate dieser Arbeit bestätigen vollkommen die Ergebnisse der Bromirung in der Propanreihe. So erhielt Müller aus Bromäthyl anstatt des nach der Städel'schen Regel zu erwarteten Aethylidenbromids quantitativ das Aethylenbromid. Dasselbe Aethylenbromid entsteht nach der Angabe von Petrenko-Krytschenko beim Behandeln von Chloräthyl mit Brom in Gegenwart von

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 136, 63.

²⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 24, 4245.

³⁾ Journ. f. pr. Chem. 46, 162.

⁴⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 25, 3304.

Eisen. Primäres und sekundäres Propylbromid verwandeln sich unter diesen Umständen in Propylenbromid. Diese Regelmässigkeit wiederholt sich auch in der Butanreihe, wo noch die besonders interessante Beobachtung gemacht wurde, dass das durch Substitution in Gegenwart von Eisen erhaltene normale Tetrabrombutan in zwei Formen auftritt¹⁾, von denen die eine mit dem Ciamician'schen Tetrabrombutan, während das andere mit dem von Henningens aus dem Erythrit gewonnenen $C_4H_6Br_4$ identisch ist.

Diese zahlreichen Erfahrungen haben die Unrichtigkeit des Städel'schen Satzes erwiesen und im Gegensatz zu diesem zur Aufstellung der Regel veranlasst, dass das neu eintretende Halogenatom bei normalem Reaktionsverlauf niemals an dasjenige Kohlenstoffatom tritt, an welchem sich bereits Halogen befindet²⁾.

Wie aus dieser theoretischen Uebersicht hervorgeht, kann von allen Methoden zur Darstellung symmetrischer Polybromide nur die in Gegenwart von Eisen verlaufende Substitution angewendet werden. Diese Reaktion ist die einzige, welche bei niedrigerer Temperatur verläuft und ausser den symmetrisch substituirten Halogenalkylen keine Nebenprodukte entstehen lässt. Es lag daher nahe, mit dieser äusserst werthvollen Reaktion die Kenntniss der Bromide höherer Grenzkohlenwasserstoffe, welche bis jetzt noch auf einer sehr niedrigen Stufe stehen, zu erweitern. Der experimentelle Theil meiner Arbeit enthält die Gewinnung mehrerer neuer Bromide sowie die nähere Charakterisirung schon bekannt gewesener.

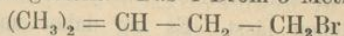
Für die Allgemeinheit der Substitutionsmethode in Gegenwart von Eisen handelte es sich um die sehr wichtige, bis jetzt noch nie aufgeworfene Frage, wie die Monohalogenalkyle der Isoreihe unter diesen Bedingungen sich verhalten mögen. Von vornherein lässt es sich nicht entscheiden, ob die Halogen-

¹⁾ Kronstein: Dissertation, Leipzig, S. 29—39; V. Meyer u. Jacobson: „Lehrbuch d. organ. Chem.“, Bd. I, S. 604.

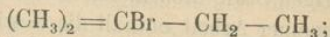
²⁾ V. Mayer u. Müller: Journ. f. pr. Chem. 46, 165.

alkyle dieser Reihe ganz analog denen der Normalreihe sich verhalten werden. Die Lösung dieser Frage bildet eine meiner Hauptaufgaben. Es wäre natürlich das niedrigste Glied der Isoreihe der Bromirung zu unterwerfen gewesen, da aber das Isobutan nur zwei Arten Kohlenstoff enthält, nämlich ein tertiäres und drei primäre, so wählte ich lieber das höhere Homologe, das Isopentan, welches alle drei Kategorien des Kohlenstoffatoms, nämlich die primäre, sekundäre und tertiäre enthält. Sollte sich bei diesen Versuchen ergeben, dass das Isopentan sich analog der normalen Reihe verhält, so würde der Beweis geliefert sein, dass die Halogensubstitution in Gegenwart von Eisen von der Struktur und von der Natur der Kohlenstoffatome unabhängig ist. Die Versuche mit dem Isopentan beanspruchen noch ausserdem ein gewisses Interesse, weil, trotzdem schon eine grosse Zahl bromirter Isopentane bekannt ist, wir mit Sicherheit die Konstitution nur weniger derselben kennen. Es dürfte daher hier am Platze sein, alles, was über die Isopentylbromide in der Literatur sich vorfindet, kurz zusammenzustellen.

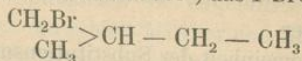
Mit Sicherheit ist die Konstitution der vier möglichen Monobromide festgestellt. Das 1-Brom-3-Methylbutan



hat Cahours¹⁾ aus dem Amylalkohol dargestellt. Mit Hilfe derselben Methode gewann Wyschnegradsky²⁾ das 3-Brom-3-Methylbutan



ebenso stellten Lieben und Zeisel³⁾ das 4-Brom-3-Methylbutan



dar. Durch Addition von Bromwasserstoff an das Isopropyläthylen resultirte ein Monobromisopentan, welches sich im Siedepunkte von allen früher erwähnten Monobromiden unterscheidet, woraus die Richtigkeit der Wyschnegradsky'schen

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 30, 298.

²⁾ Ibid. 190, 337.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 7, 62.

Vermuthung¹⁾, dass dieses Bromid mit dem theoretisch möglichen 2-Brom-3-Methylbutan $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH} - \text{CHBr} - \text{CH}_3$ identisch ist, hervorgeht.

Von den zehn Dibromisopentanen sind bis jetzt nur drei bekannt, trotzdem manche Forscher die ungesättigten Verbindungen, welche durch Addition von Brom unbekannte Dibromisopentane ergeben hätten, dargestellt haben. Die in der Literatur angeführten Dibromide sind in reinem Zustande isolirt und ihre Konstitution sicher festgestellt. Der Isovaleraldehyd²⁾ $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{H} \end{array}$, mit Phosphor-trichlorbromid behandelt, tauscht den Sauerstoff in normaler Weise gegen zwei Bromatome aus. Schon Würtz³⁾ und später Bauer⁴⁾ führten die Addition von Brom an Trimethyläthylen aus. Das hierbei erhaltene Produkt war, der Hauptmenge nach, ein Dibromid, welches durch Fraktioniren von den gebildeten höheren Bromiden getrennt wurde. In neuester Zeit geben Hell und Wildermann⁵⁾ an, dass bei der Addition von Brom an Trimethyläthylen stets auch Substitution stattfindet. Diesen Uebelstand habe ich dadurch beseitigt, dass ich die Addition in ätherischer, bezw. essigsauerer Lösung ausgeführt habe.

Abgesehen vom festen Tribromisopentan, welches Bauer⁶⁾ aus Monobromamylen durch Addition gewonnen hat, finden sich in der Literatur noch zwei flüssige Bromide, von denen das eine Hell und Wildermann⁷⁾, das andere Niemilowicz⁸⁾ dargestellt haben. Die Angaben dieser Forscher lassen nicht ersehen, ob ihre Produkte vollkommen einheitliche Körper

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 190, 357.

2) Bruylants: Ber. d. D. Chem. Ges. 8, 406.

3) Ann. de chimie et physique (3) 55, 458.

4) Bl. de la société chim. de Paris, 1860, 149.

5) Ber. d. D. Chem. Ges. 24, 220.

6) Ann. d. Chem. u. Pharm. 120, 171.

7) Ber. d. D. Chem. Ges. 24, 221.

8) Monatsh. f. Chem. X (1889), 827.

waren. Die von Bauer vermuthete Konstitution des festen Tribromids habe ich vollkommen bestätigen können.

War es schon schwer bei den Tribromiden die Konstitution zu ermitteln, so sind bei den höheren Bromiden des Isopentans die Verhältnisse so complicirt, dass nicht einmal eine Vermuthung in Bezug auf die gegenseitige Lage der Atome im Molekül aufzustellen möglich ist. Nur die Konstitution des durch Addition von Brom an Isopropylacetylen dargestellten Tetrabromids¹⁾ ist genau ermittelt worden. Hell und Wildermann²⁾ haben bei der Einwirkung von Brom auf Trimethyläthylenbromid bei 120—125° etwa 25% eines flüssigen Tetrabromids erhalten. Reboul³⁾ giebt an, zwei Tetrabromide erhalten zu haben, von denen das eine flüssig, das andere fest ist. Auch will dieser Forscher zwei Pentabromide⁴⁾ erhalten haben, von denen das eine schmelzbar sein soll, während das andere ohne zu schmelzen sublimirt. Den Schmelzpunkt des ersteren giebt Reboul nicht an; auch scheint er diese Substanzen in so kleinen Mengen erhalten zu haben, dass es aus seinen Angaben nicht zu ersehen ist, ob diese Körper einheitlich, oder Gemische waren. Die Sublimationseigenschaft scheint nach meiner Untersuchung dafür zu sprechen, dass das Reboul'sche Pentabromid identisch ist mit dem Bauer'schen Tribromid. Bei allen Bromiden, die ich unter den Händen hatte, zeichnete sich nur das feste Tribromid durch die Eigenschaft zu sublimiren, ohne zu schmelzen, aus.

Aus dieser kurzen Uebersicht lässt sich die Unsicherheit, welche in Bezug auf die Kenntnisse der Polybromide des Isopentans in der Literatur herrscht, ersehen. Der Hauptzweck vorliegender Arbeit ist nun, diese Verwirrung nach Möglichkeit aufzuklären und dieses Gebiet durch neue, bis jetzt noch nicht bekannte Bromide zu bereichern.

¹⁾ Bruylants: Ber. d. D. Chem. Ges. 8, 407.

²⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 24, 222.

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 132, 120; 131, 240.

⁴⁾ Ibid. 132, 121.