

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Bromide des Isopentans**

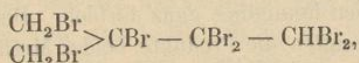
**Frank-Kamenetzky, Albert**

**1899**

Einwirkung von Brom in Gegenwart von Eisen auf Isoamylchlorid

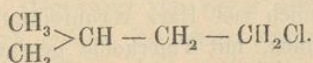
[urn:nbn:de:bsz:31-273872](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-273872)

benachbarten Methylgruppe innerhalb des Moleküls ganz analog ist derjenigen des disubstituirten Kohlenstoffatoms. Anders ist es, wenn man die Formel II acceptirt. Dieselbe hat ja nur eine Methylgruppe, welche vom tertiären Kohlenstoff durch =CBr<sub>2</sub> getrennt ist, während die anderen substituierbaren Kohlenstoffatome direkt mit dem tertiären Atom in Verbindung stehen. Macht man nun die Annahme, dass die letztere Verkettungsart die Bromirung erschwert, so ergibt sich die Bildung des Heptabromids als Endprodukt von selbst. Ich ertheile demnach dem Heptabromid die Konstitution:

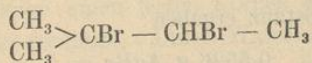


bin aber zugleich beschäftigt, einen direkten Beweis für diese Annahme aufzufinden zu machen.

### Einwirkung von Brom in Gegenwart von Eisen auf Isoamylchlorid.



Ganz überraschend war das Resultat der Bromirung von Isoamylchlorid in Gegenwart von Eisen. Mischt man die äquivalenten Mengen Brom und Isoamylchlorid, so tritt auch in Gegenwart von Eisen keine merkliche Erwärmung ein. Da es aber interessant war, das dem Trimethyläthylenbromid isomere Isopropyläthylenbromid kennen zu lernen, um daraus dasselbe Tribromid darzustellen, wie ich es aus dem Dibrom-2, 3-methyl-2-butan



erhalten habe, so erhitze ich die äquivalenten Mengen von Isoamylchlorid und Brom in Gegenwart von Eisen im Wasser-



bombenofen. Schon nach einer halben Stunde waren die Bromdämpfe in der Röhre verschwunden und beim Oeffnen der erkalteten Röhre entwickelten sich Ströme von Bromwasserstoff. Der Inhalt der Röhre wies eine ziemlich grosse Menge Harz auf. Um der Harzbildung zu entgehen, wurde die Bromirung nicht mehr im Rohre ausgeführt, sondern in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben, welcher sehr gelinde auf einem Wasserbade erwärmt wurde. Die Erwartung, ein harzfreies Oel zu bekommen, hat sich vollkommen bestätigt. Der Kolbeninhalt war ganz schwach gefärbt und nach der üblichen Reinigung ganz farblos. Bei der weiteren Untersuchung zeigten die Produkte beider Methoden dasselbe Verhalten. Das Oel wurde wie bereits mehrfach erwähnt gereinigt und mit Wasserdampf destillirt. Der grösste Theil des gewonnenen Oeles destillirte mit dem Wasserdampf sehr rasch ab, während das im Kolben restirende Produkt sich schwer verflüchtigte. Die Wasserdampfdestillation wurde unterbrochen und die erkalteten Produkte gesondert untersucht. Das leicht flüchtige, getrocknete Oel erwies sich durch die Bestimmung seines Siedepunktes als unverändertes Isoamylchlorid, während der andere Theil höher bromirt war. Letzterer, welcher mit ziemlich viel Harz verunreinigt war, wurde in Aether aufgenommen, mit Thierkohle geschüttelt und nach dem Trocknen mit Chlorealcium und Befreien vom Aether im Vacuum destillirt. Bei 12 mm ging ein schwach gelb gefärbtes Oel zwischen 148—150° über. Im Kolben blieb ein dunkles Harz zurück. Die Produkte, welche einerseits beim Bromiren in der Röhre, andererseits im Kolben entstanden sind, wurden jedes für sich analysirt.

I. Brombestimmung des Bromirungsproductes in der Röhre:

0,2848 g Substanz ergaben:

0,5526 g AgBr =

0,2351 g Br =

82,56 % Br.



II. Brombestimmung des Bromirungsproduktes im Kolben:

0,2324 g Substanz ergaben:

0,4475 g AgBr =

0,1905 g Br =

81,97 % Br.

Berechnet für:



Br = 82,47 %.

Gefunden:

I.

II.

82,56 %; 81,97 %.

Es ist hier also der merkwürdige Fall eingetreten, dass bei Anwendung von nur 1 Mol. Brom der vierte Theil der angewandten Substanz zum Tetrabromid bromirt wurde, während die restirenden  $\frac{3}{4}$  des Isoamylchlorids unverändert blieben. Daraus folgt also, dass das Isoamylchlorid eine grosse Tendenz hat, das bei 150° siedende flüssige Tetrabromid zu bilden. Es war daher sicher anzunehmen, dass bei Gegenwart von drei Molekülen Brom sehr leicht und quantitativ das Tetrabromid entstehen wird. Beim Ausführen dieses Versuches wurde bemerkt, dass beim Zusammenmischen des Isoamylchlorids mit der für das Tetrabromid berechneten Menge Brom in Gegenwart von Eisen sofort Reaktion eintritt, welche nach einiger Zeit sehr stürmisch wird, wobei sich das Reaktionsgemisch stark erwärmt. Gestützt auf die Erfahrungen, welche ich bei der Bromirung vom tertiären Amylchlorid gemacht habe, benutzte ich das Eintreten dieser Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur und sorgte durch äussere Abkühlung dafür, dass die Reaktionstemperatur nicht zu hoch steigen soll. Meine Erwartung, dass ich hier ein anderes Produkt bekommen werde, wie bei der Bromirung zwischen 40—80° hat sich bestätigt. Hat die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört, so wurde das Produkt, welches in ziemlicher Menge einen festen Körper enthielt, nach der üblichen Methode gereinigt. Durch Wasserdampf konnte der ölige vom festen Körper getrennt werden. Das überdestillirte Oel war wiederum unverändertes Isoamylchlorid, während die zurückgebliebene feste Substanz, aus Alkohol umkrystallisirt,

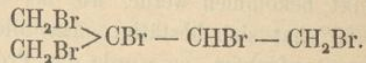


den Siedepunkt 115° ergab. Wie der Schmelzpunkt zeigt, ist dieses Produkt identisch mit dem symmetrischen Pentabromisopentan, welches aus dem tertiären Amylchlorid durch Bromirung in der Kälte dargestellt wurde. Das Isoamylchlorid verhält sich demnach ganz analog dem tertiären Chlorpentan.

Um nun auch die Konstitution des flüssigen Tetrabromids, welches bei einer Temperatur zwischen 40—80° entsteht, zu ermitteln, schlug ich denselben Weg ein, den ich beim flüssigen Tribromisopentan verfolgt habe. Hält man nun an der Erfahrung fest, welche Kronstein<sup>1)</sup>, V. Mayer und Müller<sup>2)</sup> gemacht haben, dass die Bromirung in Gegenwart von Eisen stufenweise, von einem Kohlenstoff zum zweiten benachbarten, von diesem zum dritten, zum vierten u. s. w. fortschreitet, so sind theoretisch für das Tetrabromid nur vier Möglichkeiten vorhanden:

- I.  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array} > \text{CBr} - \text{CHBr} - \text{CH}_2\text{Br}$
- II.  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CBr} - \text{CBr}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$
- III.  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} - \text{CBr}_2 - \text{CHBr}_2$
- IV.  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} - \text{CHBr} - \text{CBr}_3$

Diese vier Fälle müssen bei weiterer Bromirung sich verschieden verhalten, und zwar sollte ein Körper, der die Formel I hat, mit einem Molekül Brom das von mir dargestellte bei 115° schmelzende Pentabromid geben:



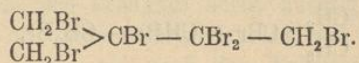
Nach der zweiten Möglichkeit müsste ein Molekül Brom ein isomeres Pentabromid hervorbringen, welches durch weitere

<sup>1)</sup> Dissertation, Heidelberg, 1892 S. 40—44.

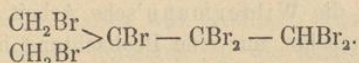
<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Chem, 46, 161.



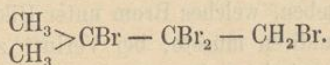
Bromirung sich in das von mir dargestellte Hexabromid vom Siedepunkt 90° verwandeln sollte:



Was nun die Formel III anbetrifft, so lässt dieselbe sowohl ein mit dem bei 115° schmelzenden isomeres Pentabromid, als auch ein mit dem bei 90° schmelzenden isomeres Hexabromid erwarten und erst durch weitere Zuführung von einem Molekül Brom müsste das von mir dargestellte bei 174° schmelzende Heptabromid resultieren:



Nach der vierten und letzten noch möglichen Konstitution des flüssigen Tetrabromids ist durch weitere Bromirung kein Bromid möglich, welches mit einem von mir dargestellten Bromid identisch sein soll. Aus dieser Betrachtung geht also hervor, dass es durch weitere Substitution von Brom leicht möglich sein wird, die Konstitution meines flüssigen Tetrabromids festzustellen. Der Versuch hat gezeigt, dass das Tetrabromid bei weiterer Bromirung das Hexapromid giebt; eo ipso kommt dem flüssigen Tetrabromid die Konstitution zu:



Dass das hierbei gewonnene Hexabromid mit dem aus dem symmetrischen Pentabromid dargestellten vollständig übereinstimmt, haben sowohl die identischen Schmelzpunkte, als auch die Fähigkeit, Heptabromisopentan zu liefern, gezeigt.