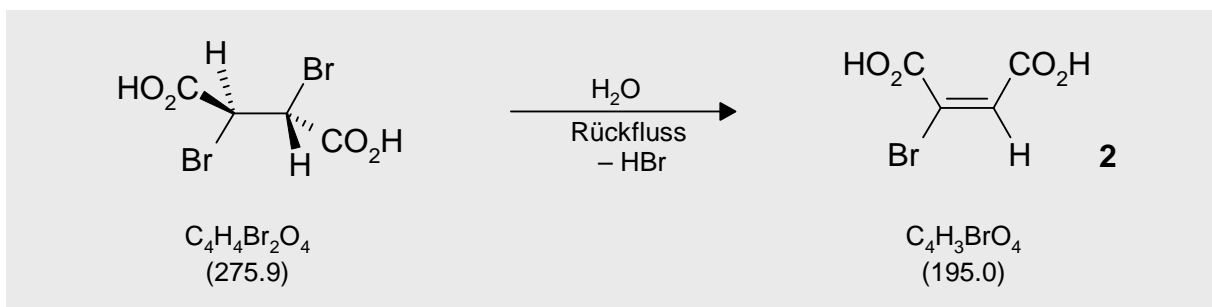


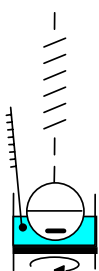
2.2.2 Bromwasserstoff-Eliminierung aus *R,S*-Dibrombernsteinsäure zu Brommaleinsäure (2) durch Erhitzen in wässriger Lösung



Arbeitsmethoden: Kontinuierliche Extraktion, Umkristallisation

Chemikalien

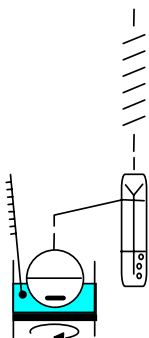
<i>R,S</i> -Dibrombernsteinsäure	Schmp. 255 °C, wird in den Versuchen 3.1.5 und 3.1.6 hergestellt.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.
Essigsäureethylester	Sdp. 77 °C, $d = 0.90$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 9 hPa.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.
Toluol	Sdp. 111 °C, $d = 0.87$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 29 hPa.



Durchführung

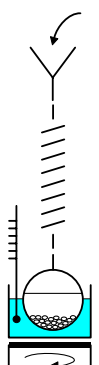
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 50-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 10.0 mmol (2.76 g) *R,S*-Dibrombernsteinsäure in 25 ml Wasser suspendiert und 4 h unter Rückfluss erhitzt.



Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen überführt man die klare Lösung in einen Perforator und extrahiert mindestens 5 h (besser über Nacht) mit *tert*-Butylmethylether.¹ Die erhaltene Etherlösung wird mindestens 1 h über Natriumsulfat getrocknet ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Der Rückstand erstarrt kristallin. Man bestimme die Ausbeute und den Schmelzpunkt des Rohprodukts.



Zur Umkristallisation wird das Rohprodukt in einem 25 ml Erlenmeyerkolben in sehr wenig Essigsäureethylester gelöst (ca. 0.5 ml pro Gramm Rohprodukt). Anschließend werden pro Gramm Rohprodukt 1 Tropfen Toluol und 0.5 ml Cyclohexan hinzugefügt. Der Kolben wird verschlossen über Nacht zur Kristallisation in das Tiefkühlfach gestellt.

Der feinkristalline Niederschlag wird auf einem Hirschtrichter oder einer kleinen Glasfilternutsche abgesaugt und mit wenig eiskaltem Toluol nachgewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_3$). Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinproduktes. Ausbeute an **2**: 60–75%, Schmp. 139–140 °C.

¹ Wie kann man das Ende der Extraktion erkennen?

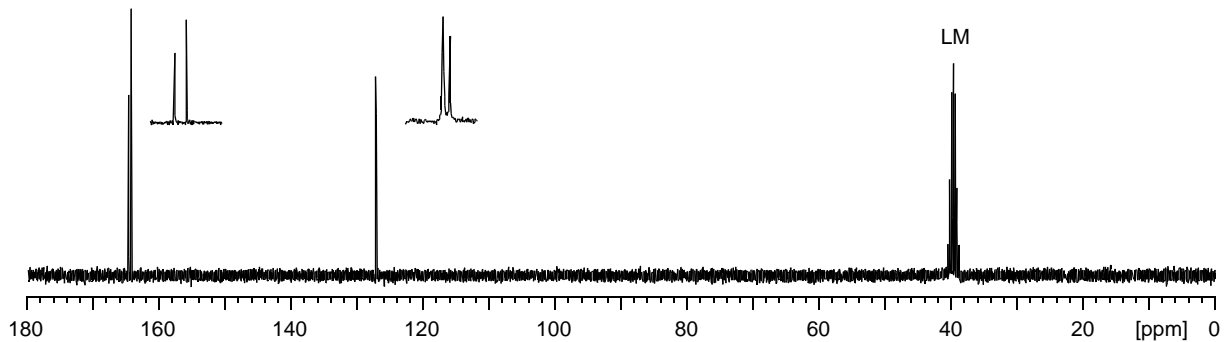
Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

- E₁**: Wässrige Salzlösung → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).
E₃: Mutterlauge der Umkristallisation → Entsorgung (RHal).

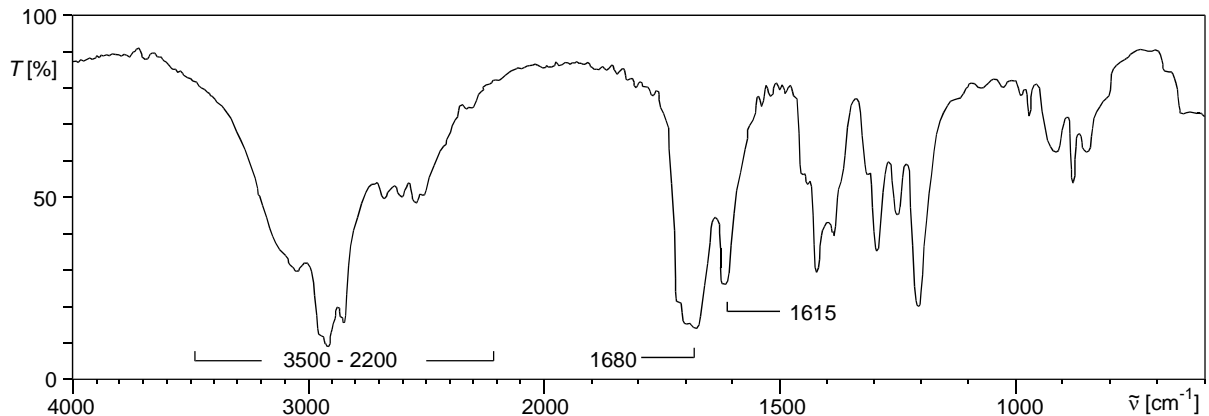
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 6.60 (s).

¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, DMSO-d₆) von **2**: δ = 127.20 (C), 127.30 (CH), 164.43 (C), 164.77 (C).

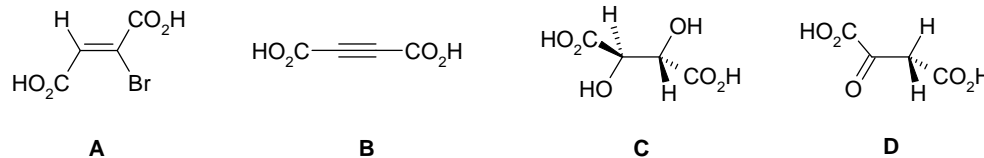


IR-Spektrum von **2** (Nujol):



* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus mit Hilfe von Newman-Projektionsformeln.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A – D** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die spontane Eliminierung von Bromwasserstoff durch Einwirkung von Wasser ist auf Systeme beschränkt, in denen das zu eliminierende Proton durch geeignete funktionelle Gruppen erhöhte Acidität besitzt.