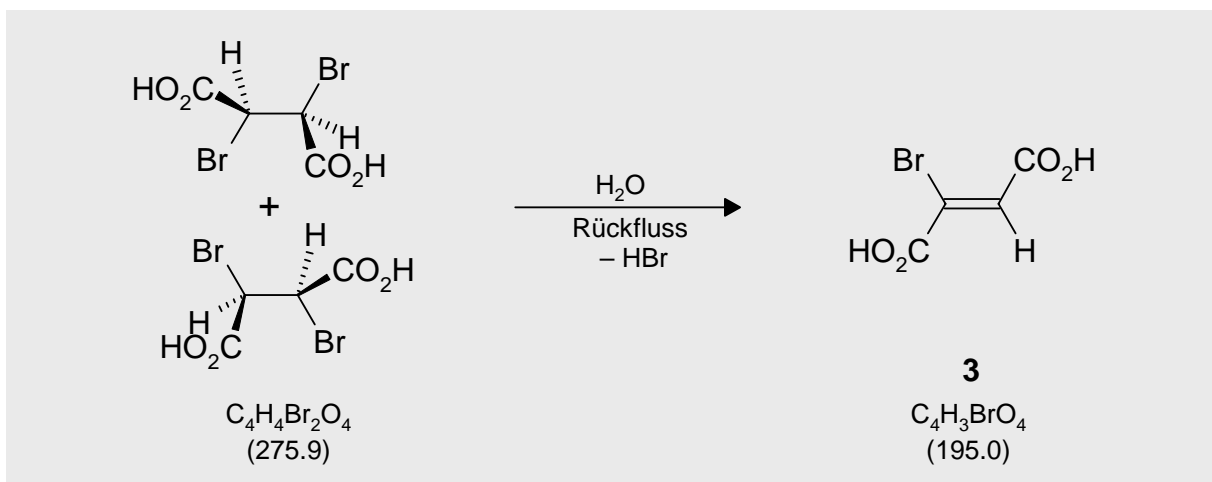


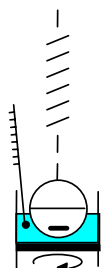
2.2.3 Bromwasserstoff-Eliminierung aus *R,R/S,S*-Dibrombernsteinsäure zu Bromfumarsäure (**3**) durch Erhitzen in wässriger Lösung



Arbeitsmethoden: Kontinuierliche Extraktion, Umkristallisation

Chemikalien

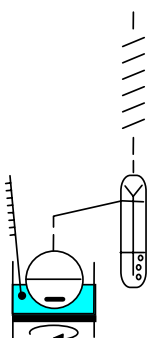
R,R/S,S-Dibrombernsteinsäure Schmp. 255 °C; wird in [Versuch 3.1.4](#) hergestellt.
tert-Butylmethylether Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.
 Eisessig Sdp. 118 °C, $d = 1.05$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 15.4 hPa. Verursacht schwere Verätzungen.



Durchführung

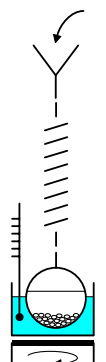
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 50-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 10.0 mmol (2.76 g) *R,R/S,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 (wässrige Phase → **E**₁). Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel (→ **E**₂) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (→ **R**₁). Der Rückstand erstarrt kristallin. Man bestimme die Ausbeute und den Schmelzpunkt des Rohprodukts.



Das erhaltene Rohprodukt wird in einem 25 ml Rundkolben mit aufgesetzem Rückflusskühler aus Eisessig umkristallisiert (→ **E**₃). Die umkristallisierte Substanz wird in der Trockenpistole über Nacht bei 90 °C von anhaftender Essigsäure befreit (festes Kaliumhydroxid als Trockenmittel). Ausbeute und Schmelzpunkt der reinen Bromfumarsäure sind zu bestimmen. Ausbeute an **3**: 75–85%, Schmp. 185–186 °C.

¹ Wie kann man das Ende der Extraktion erkennen?

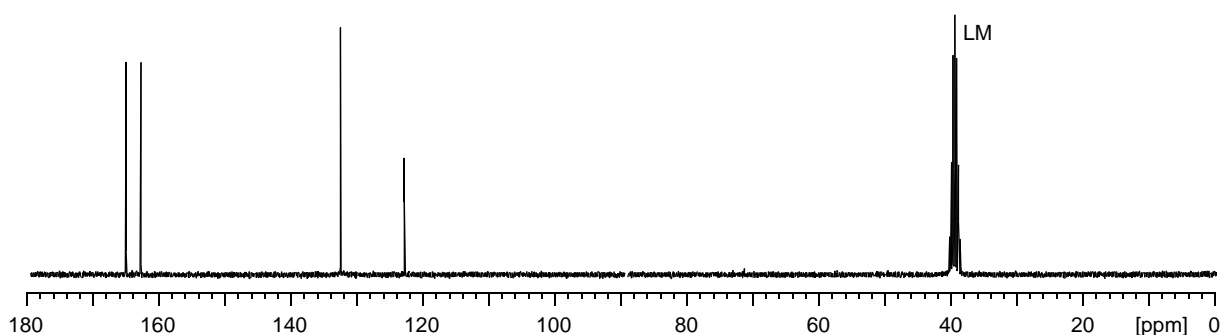
Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

- E**₁: Wässrige Salzlösung → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₃: Mutterlauge der Umkristallisation → Entsorgung (RHal).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

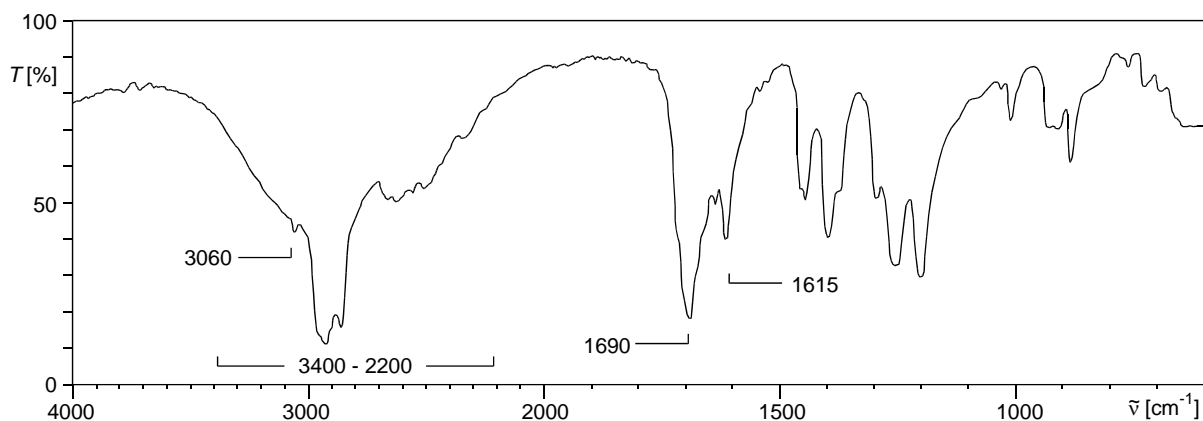
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **3** (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.47 (s).

¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, DMSO-d₆) von **3**: δ = 123.06 (C), 132.86 (CH), 163.13 (C), 165.36 (C).

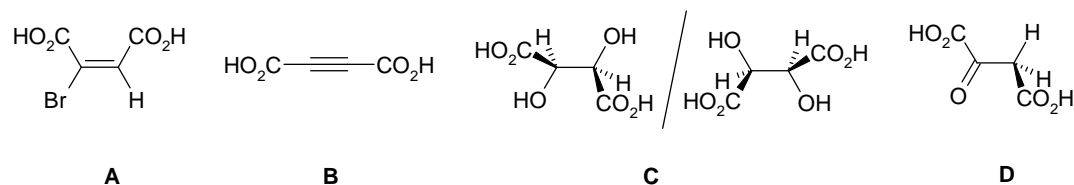


IR-Spektrum von **3** (Nujol):



* Formulieren Sie den zu **3** 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.