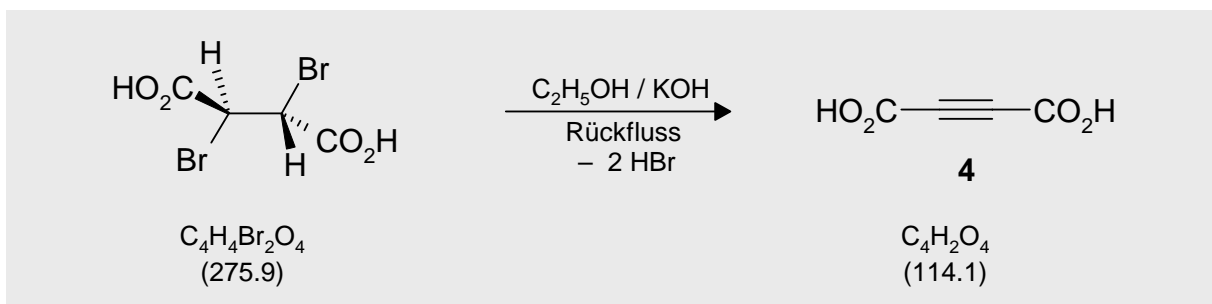


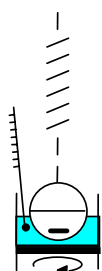
2.2.4 Bromwasserstoff-Eliminierung aus *R,S*-Dibrombernsteinsäure mit Kaliumhydroxid zu Acetylendicarbonsäure (**4**)



Arbeitsmethoden: Destillation.

Chemikalien

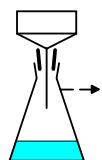
<i>R,S</i> -Dibrombernsteinsäure	Schmp. 255 °C; wird in den Versuchen 3.1.5 und 3.1.6 hergestellt.
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.
Kaliumhydroxid	Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.



Durchführung

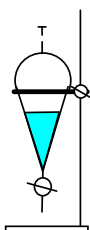
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Rundkolben gibt man zu der Lösung von 0.22 mol (12.3 g) Kaliumhydroxid in 70 ml 95proz. Ethanol 40.0 mmol (11.0 g) *R,S*-Dibrombernsteinsäure und erhitzt 90 min unter Rückfluss.¹



Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abgesaugt, mit insgesamt 20 ml Ethanol in kleinen Portionen nachgewaschen (\rightarrow **E**₁) und im Vakuumexsikkator über Silicagel getrocknet. Man bestimme Schmelzpunkt und Ausbeute des Rohproduktes.



Zur Reinigung wird das Rohprodukt in 27 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.8 ml konz. Schwefelsäure in 3 ml Wasser versetzt.² Nach Stehenlassen über Nacht saugt man erneut ab (\rightarrow **E**₂). Der Niederschlag wird in einer Mischung aus 6 ml konz. Schwefelsäure und 24 ml Wasser gelöst,³ in einen Scheidetrichter überführt und fünfmal mit je 20 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert (\rightarrow **E**₂). Die etherische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels (\rightarrow **E**₃) wird die Lösung am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt (\rightarrow **R**₁) und der Rückstand im Vakuumexsikkator über Silicagel getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts. Ausbeute an **4**: 60–70%, Schmp. 179 °C.

¹ Was ist zu beobachten?

^{2,3} Man prüfe den pH-Wert der Lösung mit Indikator-Papier und erläutere diese Operation.

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

E₁: Alkoholische, alkalische Lösung: Neutralisation → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

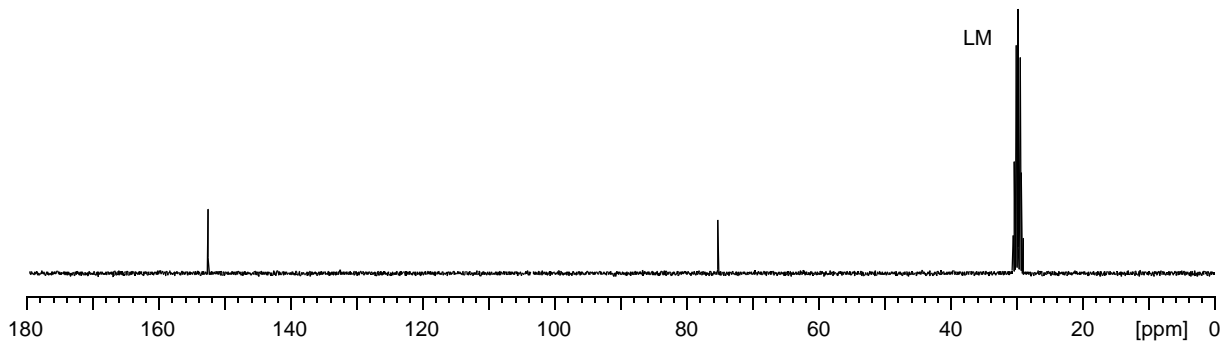
E₂: Schwefelsaure Lösung mit Spuren von organischen Verbindungen: Neutralisation → Entsorgung (H₂O mit RH).

E₃: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

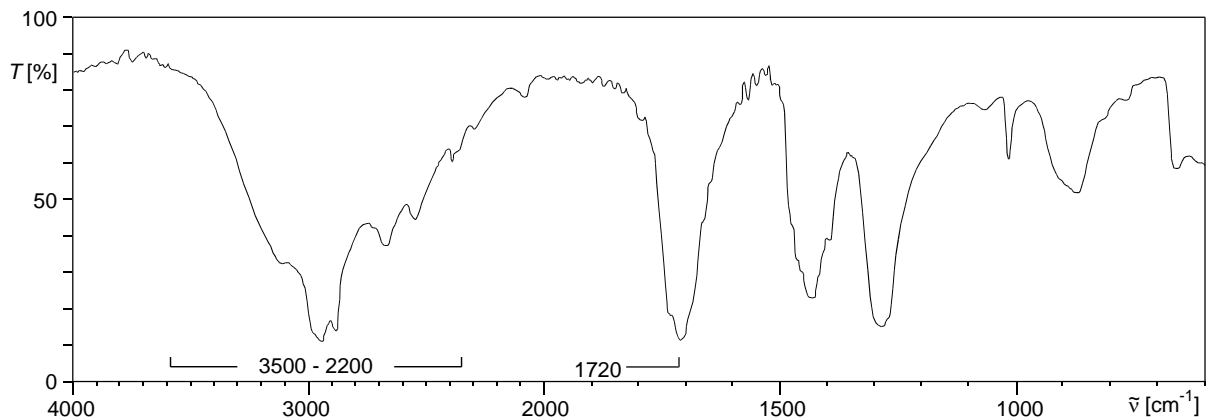
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

Auswertung des Versuchs

¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, Aceton-d₆) von **4**: δ = 75.46 (C), 152.68 (C).



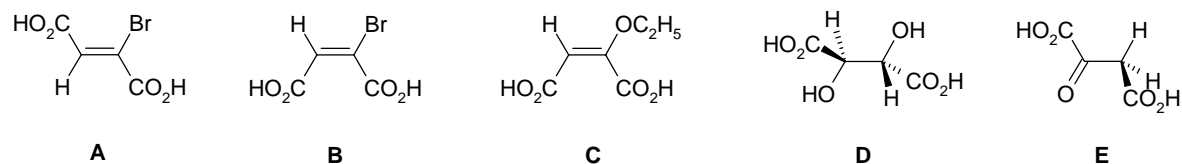
IR-Spektrum von **4** (Nujol):



* Formulieren Sie den zu **4** führenden Reaktionsmechanismus.

* Vergleichen sie die Spektren mit denen der Produkte aus Versuch 2.2.2 und 2.2.3.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die doppelte Eliminierung von Bromwasserstoff stellt eine klassische Methode der Erzeugung von Dreifachbindungen dar.

[1] F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 335–360.