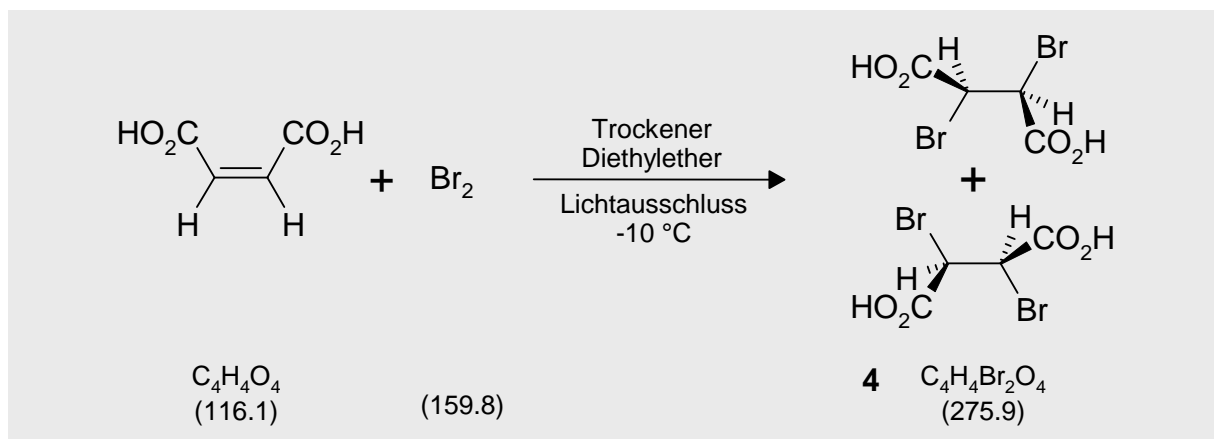


3.1.4 Addition von Brom an Maleinsäure in Diethylether zu (R,R)- und (S,S)-Dibrombernsteinsäure (4)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Edukt für 2.2.3

Chemikalien

Maleinsäure	Schmp. 130 °C.
Brom	Sdp. 58 °C, $d = 3.12$ g/ml, Dampfdruck bei 21 °C: 233 hPa. Verursacht schwere Verätzungen an Haut, Augen und Atmungsorganen . Nicht abwägen, sondern mit einem kleinen Messzylinder, Messpipette oder Spritze abmessen.
Diethylether	Sdp. 34 °C, $d = 0.71$ g/ml, Dampfdruck bei 21 °C: 587 hPa. Hochentzündlich, kann explosionsfähige Peroxide bilden. Reinigung und Trocknung: Siehe "Arbeitsmethoden".
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.
Essigsäureethylester	Sdp. 77 °C, $d = 0.90$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa.
Toluol	Sdp. 78 °C, $d = 0.87$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 29 hPa.

Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

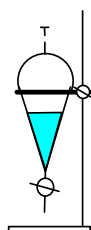
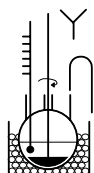
Achtung: Um eindeutige Ergebnisse zu erzielen, muss die Reaktion unter Lichtausschluss durchgeführt werden. Die Apparatur wird deshalb von außen dicht mit Aluminiumfolie oder einem dunklen Tuch abgeschirmt.¹

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Trockenrohr werden 60 ml trockener Diethylether im Eis/Kochsalz-Bad auf etwa $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Man gibt dann unter kräftigem Rühren unmittelbar nacheinander jeweils auf einmal 55 mmol (8.79 g, 2.8 ml) Brom ($\rightarrow \text{E}_1$) und danach sofort 50 mmol (9.75 g) Maleinsäure zu (Zugabe durch kurzzeitige Wegnahme des Trockenrohrs, für die Maleinsäure Pulvertrichter verwenden!). Hierauf entfernt man das Kältebad (Lichtausschluss!) und lässt unter Rühren die Innentemperatur - ständige Beobachtung des Thermometers - auf Raumtemperatur ansteigen.

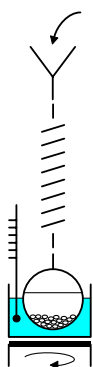
Isolierung und Reinigung

Nach beendeter Reaktion² (ungefähr 30 min) wird die etherische Lösung in den Scheidetrichter überführt, mit ca. 10 ml 5%iger Natriumsulfit-Lösung³ und noch zweimal mit je ca. 10 ml Wasser gewaschen ($\rightarrow \text{E}_2$).

Nach dem Trocknen der etherischen Lösung über Natriumsulfat saugt man die Lösung über einen kleinen Büchnertrichter unter leichtem Unterdruck vom Trockenmittel ab und wäscht noch dreimal mit ca. je 10 ml Diethyl-



ether nach. Dann wird der Ether unter Normaldruck am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow R_1$). Gegen Ende der Destillation werden Lösungsmittelreste durch Anlegen von Vakuum entfernt (Auffangkolben vorher ausleeren!⁴). Der ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit dem Glasstab. Das Rohprodukt wird in wenig Cyclohexan suspendiert, möglichst quantitativ abgesaugt ($\rightarrow E_3$) und im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohproduktes **4** (ca. 75 %) werden bestimmt.



Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere das Ergebnis:

Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78.5) ($\rightarrow E_2$)

Toluol (Sdp. 111 °C, DK 2.4) ($\rightarrow E_3$)

Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) ($\rightarrow E_3$)

Das Rohprodukt wird in möglichst wenig heißem Essigsäureethylester gelöst und vorsichtig mit Toluol versetzt. Das auskristallisierte Reinprodukt **4** wird abgesaugt ($\rightarrow E_3$) und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Ausbeute und der Schmelzpunkt der reinen Verbindung werden mit den Daten des Rohprodukts verglichen. Ausbeute an **4**: 60–66%, Schmp. 169 °C.

- ¹ Welche Wirkung könnte Licht haben?
- ² Wie ist das Ende der Reaktion erkennbar?
- ³ Warum wird mit Natriumsulfit gewaschen, was ist zu beobachten? Stöchiometrische Gleichung!
- ⁴ Warum muss der Auffangkolben geleert werden?

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

E₁: Alle mit Brom verunreinigten Geräte werden mit einer wässr. Natriumsulfit- oder Natriumthiosulfat-Lösung zur Vernichtung des Broms gespült \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

E₂: Wässrige Phasen \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RH/RHal).

E₃: Mutterlauge \rightarrow Entsorgung (RHal).

R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (Diethylether).

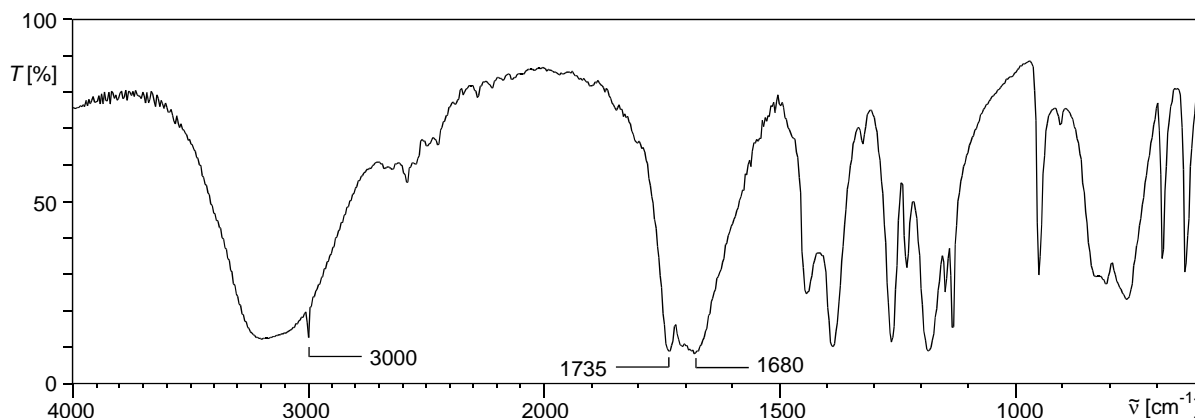
Auswertung des Versuchs

Man weise in **4** das Halogen mit der Beilsteinprobe nach (Abzug!).

¹H-NMR-Spektrum von **4** (250 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 4.52$ (s), ca. 13.0 (sehr breites Signal).

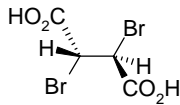
¹³C-NMR Spektrum von **4** (62.8 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 43.3$ (CH), 167.6 (C).

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



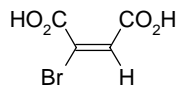
- * Formulieren Sie den zu **4** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



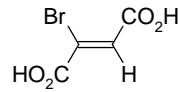
A

(*R,S*)-Dibrombersteinsäure
Schmp. 255 °C



B

Brommaleinsäure
Schmp. 136 °C



C

Bromfumarsäure
Schmp. 185 °C

- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?
* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Wenn man bei Bromierungen mit Isomerisierungen rechnen muss, sind niedrige Temperaturen, ein wenig polares Solvens und zum Ausschluss radikalischer Reaktionen Lichtausschluss erforderlich.

[1] A. McKenzie, *J. Chem. Soc. Trans.* **1912**, 101, 1196–1205.