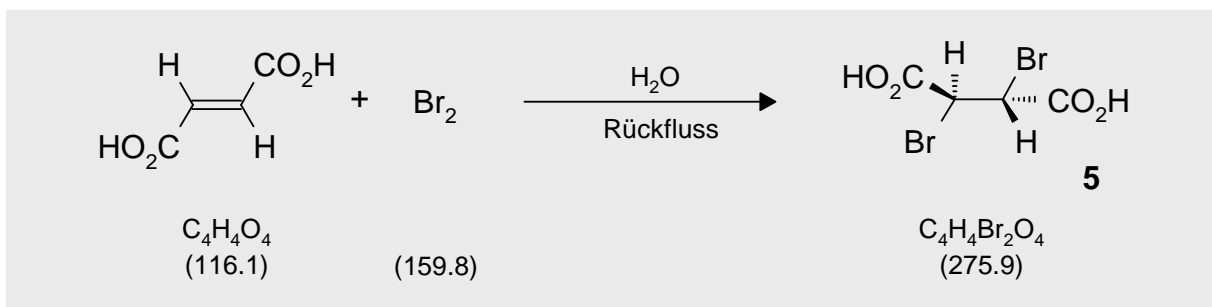


### 3.1.5 Addition von Brom an Fumarsäure in Wasser zu (*R,S*)-Dibrombernsteinsäure (5)

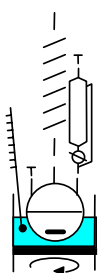


**Arbeitsmethoden:** Umkristallisation

**Edukt für 2.2.2 und 2.2.4**

#### Chemikalien

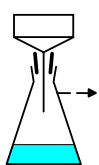
Fumarsäure                      Schmp. 287 °C.  
 Brom                              Sdp. 58 °C,  $d = 3.12 \text{ g/ml}$ , Dampfdruck bei 21 °C: 233 hPa. Verursacht **schwere Verätzungen an Haut, Augen und Atmungsorganen**. Nicht abwägen, sondern mit einem kleinen Messzylinder, Messpipette oder Spritze abmessen.



#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100-ml-3-Halskolben mit Magnetrührstab, Rückflusskühler und Tropftrichter mit Druckausgleich wird die Suspension von 50 mmol (5.80 g) Fumarsäure in 20 ml Wasser im Ölbad zum Sieden erhitzt. In den Tropftrichter legt man 55 mmol Brom (8.79 g, 2.8 ml) vor und tropft in der Siedehitze das Brom in dem Maße zu, wie es verbraucht wird (ungefähre Dauer 1 h), zum Schluss soll ein geringer Bromüberschuss vorhanden sein ( $\rightarrow \text{E}_1$ ). Noch während der Bromzugabe beginnt die Abscheidung eines kristallinen Niederschlags.



#### Isolierung und Reinigung

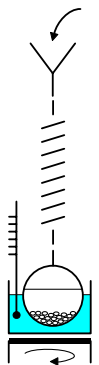
Durch Abkühlen unter Rühren auf +10 °C (Eisbad) wird die Abscheidung des Reaktionsproduktes vervollständigt. Man saugt ab, wäscht mehrmals mit wenig Eiswasser (ca. 10 ml-Portionen) farblos ( $\rightarrow \text{E}_2$ ) und trocknet im Exsikkator<sup>1</sup>. Ausbeute (10 g, 70 %), Schmelzpunkt des Rohproduktes **5**?

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere das Ergebnis:

Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78.5) ( $\rightarrow \text{E}_3$ )

Toluol (Sdp. 111 °C, DK 2.4) ( $\rightarrow \text{E}_4$ )

Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) ( $\rightarrow \text{E}_4$ )



Nach der Umkristallisation aus 2 M HCl ( $\rightarrow \text{E}_3$ ) muss im Vakuumexsikkator über festem KOH besonders gründlich getrocknet werden.<sup>1</sup> Ausbeute und Schmelzpunkt der reinen Verbindung **5** werden mit den Werten des Rohproduktes verglichen. Ausbeute an **5**: 60–65%, Schmp. 255 °C (Subl.).

<sup>1</sup> Wie lässt sich prüfen ob das Produkt trocken ist?

**Hinweise zur Entsorgung (E)**

- E<sub>1</sub>:** Alle mit Brom verunreinigten Geräte werden mit einer wässr. Natriumsulfit- oder Natriumthiosulfat-Lösung zur Vernichtung des Broms gespült → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).  
**E<sub>2</sub>:** Das im Filtrat enthaltene Brom wird durch Zugabe einer wässr. Natriumsulfit- oder Natriumthiosulfat-Lösung vernichtet → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).  
**E<sub>3</sub>:** Wässrige, salzsaure Mutterlauge neutralisieren → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).  
**E<sub>4</sub>:** Wasserfreie Mutterlaugen → Entsorgung (RHal).

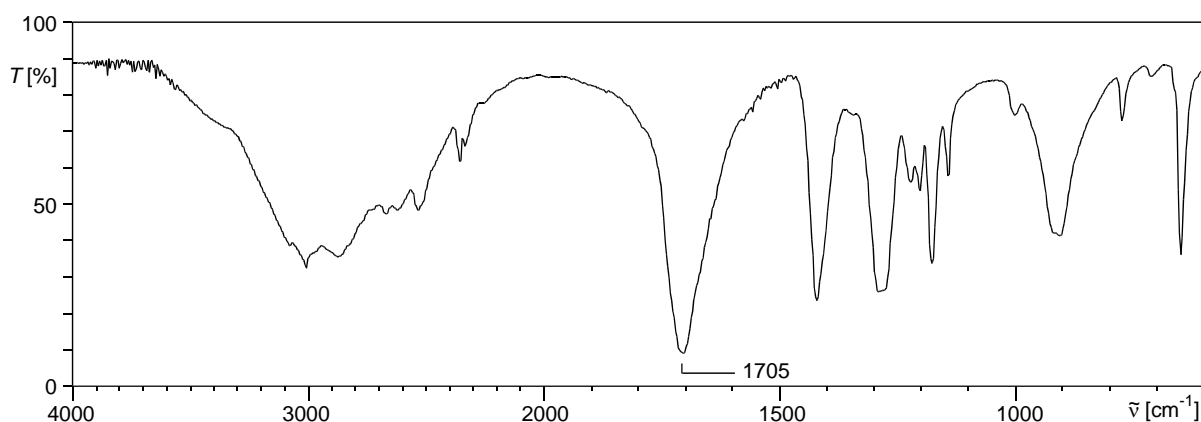
**Auswertung des Versuchs**

Man weise in **5** das Halogen mit der Beilsteinprobe nach (Abzug!).

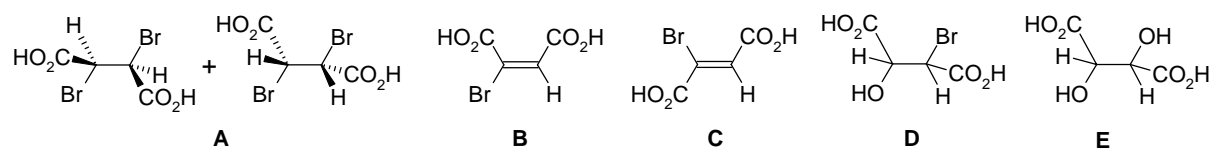
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **5** (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 4.52 (s), ca. 13.0 (sehr breites Signal).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** von **5** (62.8 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 43.3 (CH); 167.6 (C).

**IR-Spektrum** von **5** (KBr):



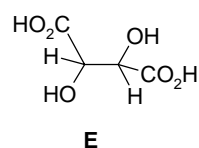
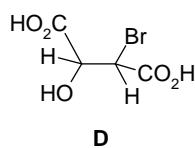
\* Formulieren Sie den zu **5** führenden Reaktionsmechanismus.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**

**A**  
*rac*-(*R,R*),(*S,S*)-Dibrombersteinsäure  
 Schmp. 169 °C

**B**  
 Brommaleinsäure  
 Schmp. 136 °C

**C**  
 Bromfumarsäure  
 Schmp. 185 °C



Weinsäure

\* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–E** ausschließen?

\* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

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