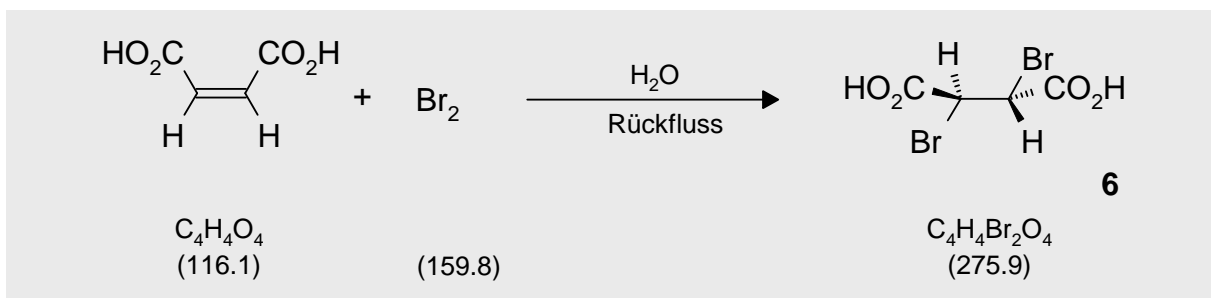


### 3.1.6 Addition von Brom an Maleinsäure in Wasser zu (*R,S*)-Dibrombernsteinsäure (6)



**Arbeitsmethoden:** Umkristallisation

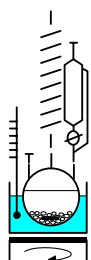
**Edukt für 2.2.2 und 2.2.4**

#### Chemikalien

Maleinsäure  
Brom

Schmp. 130 °C.

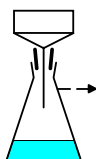
Sdp. 58 °C,  $d = 3.12 \text{ g/ml}$ , Dampfdruck bei 21 °C: 233 hPa. **Verursacht schwere Verätzungen an Haut, Augen und Atmungsorganen.** Nicht abwägen, sondern mit einem kleinen Messzylinder, Messpipette oder Spritze abmessen.



#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100-ml-3-Halsrundkolben mit Magnetrührstab und Rückflusskühler wird die Suspension von 50 mmol (5.80 g) Maleinsäure in 20 ml Wasser im Ölbad zum Sieden erhitzt. Man legt in einem Tropftrichter 55 mmol Brom (8.79 g, 2.81 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 ( $\rightarrow \mathbf{E}_1$ ). Noch während der Bromzugabe beginnt die Abscheidung eines kristallinen Niederschlags.



#### Isolierung und Reinigung

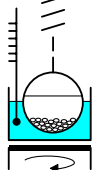
Durch Abkühlen unter Rühren auf +10 °C (Eisbad) wird die Abscheidung des Reaktionsproduktes vervollständigt. Man saugt ab, wäscht mehrmals mit wenig Eiswasser (ca. 10 ml-Portionen) farblos ( $\rightarrow \mathbf{E}_2$ ) und trocknet im Vakuumexsikkator über Silicagel.<sup>1</sup> Ausbeute (50 %) und Schmelzpunkt des Rohproduktes **6**?

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere das Ergebnis:

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

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

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



Nach der Umkristallisation aus 2 M HCl ( $\rightarrow \mathbf{E}_3$ ) muss im Vakuumexsikkator über festem KOH besonders gründlich getrocknet werden.<sup>1</sup> Ausbeute und Schmelzpunkt der reinen Verbindung **6** werden mit den Werten des Rohproduktes verglichen. Ausbeute an **6**: 40–45 %, 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).

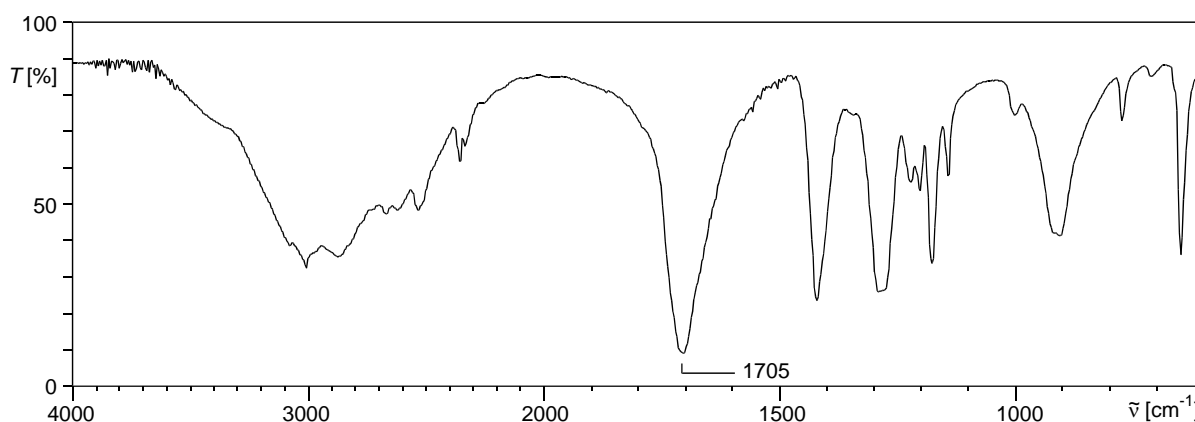
### Auswertung des Versuchs

Man weise in **6** das Halogen mit der Beilsteinprobe nach (Abzug!).

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

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

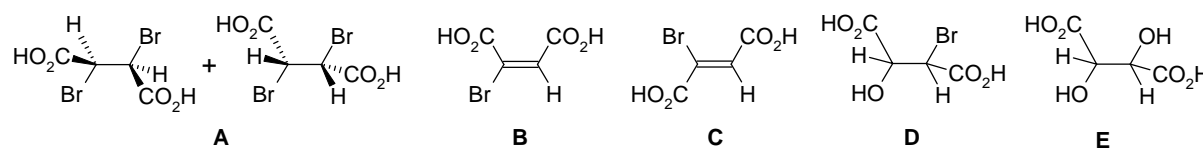
**IR-Spektrum** von **6** (KBr):



\* Wie ist zu verstehen, dass unter den experimentellen Bedingungen in 3.1.5 und 3.1.6 sowohl aus Fumarsäure als auch aus Maleinsäure (*R,S*)-Dibrombernsteinsäure gebildet wird?

\* Formulieren Sie den zu **6** führenden Reaktionsmechanismus.

### Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

Brommaleinsäure  
Schmp. 136 °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

Bei Bromierungen in stark polaren Solventien und bei höherer Reaktionstemperatur können Isomerisierungen zu den thermodynamisch stabilsten Addukten stattfinden.<sup>[1]</sup> Zum Einfluss steigender Polarität (DK) des Solvens auf die Stereoselektivität der Bromaddition siehe Lit. [2].

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

[2] J.H. Rolston, K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1477–1483.