

## Bromierung von Fumarsäure

Reaktionstyp: Teil 1: Addition an C-C-Mehrfachbindungen

Teil 2: Eliminierungsreaktion

### Arbeitstechniken und Methoden:

Standardmethoden

### Geräte:

Standardgeräte, Intensivkühler

### Ansatz:

**Gegebenenfalls Ansatz verdoppeln. Rücksprache mit Praktikumsorganisator halten. Produkt wird für V 06-12 benötigt:**

Teil 1:

- Fumarsäure (11.6 g)
- Brom (6.4 mL)

Teil 2:

- KOH (110 mmol)
- 95% wässriges Methanol (35 mL)
- *meso*-Dibrombernsteinsäure (18 mmol)
- Aceton
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.)
- Ether
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Warnhinweise:

Teil 1:

Brom ist ein starkes Ätz- und Atemgift. Das Arbeiten mit *Schutzhandschuhen* in einem gut ziehenden Abzug ist unbedingte Voraussetzung! Wiegen Sie die benötigte Menge möglichst direkt am Arbeitsplatz ein und tragen Sie keine offenen, mit Brom gefüllten Behältnisse umher! Brom ist wegen seines Gewichts *nicht pipettierbar*. Falls Sie einen Messzylinder zum Abwiegen verwenden wollen: Sichern Sie diesen durch Einspannen mit einer Stativklammer gegen Umfallen! Halten Sie niemals ein Gefäß mit der Hand fest, in das Sie Brom einfüllen wollen! Verwenden Sie Trichter zum Einfüllen in enghalsige Gefäße! Ziehen Sie Ihren Assistenten zu Rate, wenn Ihnen der Abfüllvorgang zu heikel erscheint!

Überschüssiges Brom wird mit Disulfitlösung vernichtet. Laborübliche Kleinmengen werden nach der völligen Entfärbung in den Lösungsmittelmüll gegeben. Bromdämpfe in den verwendeten Gefäßen werden entfernt, indem die Gefäße vor den Abzugsschacht so hingelegt werden, dass die schweren Dämpfe auslaufen können.

Teil 2:

meso-Dibrombernsteinsäure reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut, Methanol ist leichtentzündlich. Es ist sehr giftig und kann irreversiblen Schaden verursachen beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut. Alle anderen Chemikalien sollten hinreichend bekannt sein.

### Teil 1:

Hinweis: Für das Gelingen der Reaktion ist gutes und effektives Rühren wichtig!

### Ausführung:

In einen 250-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler mit aufgesetzten Calciumchlorid-Trockenrohr mit einfach durchbohrten Stopfen mit Glasrohr, an dem über einen Schlauch zwei Gaswaschflaschen verbunden sind, bei dem die zweite Gaswaschflasche ca. zur Hälfte mit 10%iger Natriumhydroxid-Lösung gefüllt ist, dessen Schlauch in den Abzug führt, mit Magnetrührer und großem Rührkern, Tropftrichter (mit Druckausgleich) und Intensivkühler werden Fumarsäure (11.6 g) und Wasser (80 mL) gegeben.

Ca. 20 g (6.4 mL) Brom werden im Tropftrichter vorgelegt. Das Brom wird zu der siedenden Reaktionsmischung unter kräftigem Rühren innerhalb einer Stunde zugetropft, sodass keine Bromdämpfe durch den Kühler entweichen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein kristalliner Niederschlag ab. Die Bromzugabe wird abgebrochen, sobald ein Bromüberschuss das Reaktionsende anzeigt. (Wegen der zum Reaktionsende stark verlangsamten Reaktionsgeschwindigkeit kann nur dann von einem Ende der Reaktion ausgegangen werden, wenn die Färbung durch überschüssiges Brom mindestens 15 min unverändert bestehen bleibt).

### Aufarbeitung:

Unter Rühren wird auf 10 °C abgekühlt (Eis/Wasser-Bad), abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen (vorbereiten!) und im Exsikkator über Kalziumchlorid getrocknet.

Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt! Das erhaltene Produkt ist im Allgemeinen bereits rein genug. Falls nötig, kann aus 2 N Salzsäure umkristallisiert werden (*Warum nicht aus Wasser?*).

Die Substanz sublimiert. Seien Sie daher bei der Bestimmung des Schmelzpunktes vorsichtig und verwenden Sie für das Kapillarröhrchen nur geringe Mengen an Substanz!

	Literatur	Versuch
Ausbeute (%)		
Schmelzpunkt (°C)		

## Teil 2:

### Ausführung:

#### Ansatzgröße je nach Ausbeute aus Teil 1 berechnen (Alles einsetzen!).

Zu einer Lösung von 110 mmol KOH in 35 mL 95%igen wässrigem Methanol, wird 18.0 mmol *meso*-Dibrombernsteinsäure gegeben und erhitzt 75 min unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und wäscht die Salze mit ca. 10 mL Aceton (in kleinen Portionen). Der Feststoff wird auf einem Bogen Filterpapier ausgebreitet und unter häufigem Umwenden an der Luft getrocknet.

### Fragen vor der Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus an! Verwenden Sie stereochemische Projektionsformeln (*Sägebock*- oder *Newman*-Projektion) zur Verdeutlichung des stereochemischen Ablaufs! Berücksichtigen Sie alle mechanistisch möglichen Reaktionswege, und geben Sie an, ob Sie ein einheitliches Produkt erwarten! Bezeichnen Sie die entstandene Verbindung korrekt!
2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit des Produktes und zu dessen Struktursicherung! Machen Sie Vorschläge, wie auch ohne Vergleich der physikalischen Daten der Produkte mit den Literaturwerten eine absolute Zuordnung der Konfigurationsisomere möglich wäre!
3. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktion im Detail an.
4. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und deren Struktursicherung.
5. Berechnen Sie die zu benötigte Menge an einer 2 M Natriumthiosulfat-Lösung, die zur Vernichtung von 6.4 mL Brom benötigt werden.

### Aufgaben nach der Durchführung des Versuchs:

6. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 2!
7. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 5!

**Produkt wird für V 06-12 benötigt. Entsprechend aufheben!**

### Literatur:

*Org. Synth. Coll. Voll. II*, (1943), 10;  
*Org. Synth. Coll. Voll. II*, 177.