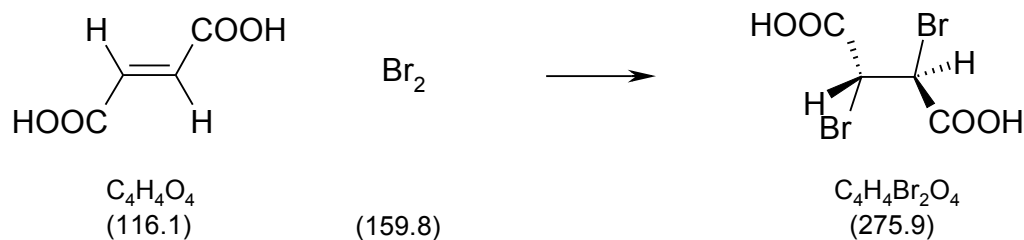


3002 Addition von Brom an Fumarsäure zu *meso*-Dibrombernsteinsäure



Literatur

A. M. McKenzie, *J. Chem. Soc.*, **1912**, 101, 1196
 M. Eissen, D. Lenoir, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9830-9841

Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Addition an Alkene, Stereoselektive Addition, Bromierung
 Alken, Carbonsäure, Bromalkan

Arbeitsmethoden

Erhitzen unter Rückfluss, Rühren mit Magnetrührer, Zutropfen mit Tropftrichter, Abfiltrieren, Abrotieren, Umkristallisieren, Kühlen mit Eisbad, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

100 mL Zweihalskolben, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Tropftrichter mit Druckausgleich, Rückflusskühler, Messpipette, Absaugflasche, Büchnertrichter, Exsikkator, Eisbad, Ölbad

Chemikalien

Fumarsäure (Schmp. 287 °C)	11.6 g (100 mmol)
Brom (Sdp. 59 °C)	18 g (5.7 mL, 110 mmol)
2 N Salzsäure zum Umkristallisieren	

Durchführung der Reaktion

Die Reaktion muss im Abzug durchgeführt werden.

In einem 100 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Magnetrührstab werden 11.6 g (100 mmol) Fumarsäure in 40 mL Wasser unter Rühren zum Sieden erhitzt. In der Siedehitze werden 5.7 mL (18 g, 110 mmol) Brom so zugetropft, dass vor jedem neuen Tropfen Brom das Reaktionsgemisch entfärbt ist. Nach dem Ende der Zugabe soll ein leichter Bromüberschuss vorhanden sein.

Aufarbeitung

Man lässt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen; durch anschließendes Kühlen im Eisbad auf 10 °C wird die Kristallisation vervollständigt. Das ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt, mehrmals mit je 20 mL Eiswasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator getrocknet. Rohausbeute: 23.7 g

Vom Filtrat wird das Wasser abrotiert, es bleibt ein kristalliner Rückstand, der sich als ein Gemisch der Nebenprodukte Brommaleinsäure und Bromfumarsäure erweist.

Das Rohprodukt wird aus 2 N Salzsäure umkristallisiert. (Beim Umkristallisieren aus Wasser würde beim Erhitzen HBr abgespalten!)

Ausbeute: 17.4 g (63.1 mmol, 63%); Schmp. 255 °C; farblose Kristalle; *meso*-Dibrombernsteinsäure

Anmerkungen

Das Produkt wird in Versuch 3033 als Edukt eingesetzt.

Vorsicht beim Umgang mit Brom; es sollte am besten volumetrisch abgemessen werden.

Zu langes Erhitzen der Reaktionsmischung erhöht den Anteil der Nebenprodukte Brommaleinsäure und Bromfumarsäure.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
Mutterlauge vom Umkristallisieren	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
abrotiertes Wasser	falls noch gelb, mit wässriger Natriumdisulfit-Lösung entfärben, dann: wässriger Abfall, alkalisch
Bromrückstände	aufnehmen mit wässriger Natriumdisulfit-Lösung, dann: wässriger Abfall, alkalisch
Nebenprodukte Brommaleinsäure, Bromfumarsäure	in Wasser lösen, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig

Zeitbedarf

2 bis 3 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

10 mL Zweihalskolben, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Tropftrichter mit Druckausgleich, Rückflusskühler, Messpipette, Absaugflasche, Büchnertrichter, Exsikkator, Eisbad, Ölbad

Chemikalien

Fumarsäure (Schmp. 287 °C)	1.16 g (10.0 mmol)
Brom (Sdp. 59 °C)	1.8 g (0.6 mL, 11 mmol)
2 N Salzsäure zum Umkristallisieren	

Durchführung der Reaktion

Die Reaktion muss im Abzug durchgeführt werden.

In einem 10 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Magnetrührstab werden 1.16 g (10.0 mmol) Fumarsäure in 5 mL Wasser unter Rühren zum Sieden erhitzt. In der Siedehitze werden 0.6 mL (1.8 g, 11 mmol) Brom so zugetropft, dass vor jedem neuen Tropfen Brom das Reaktionsgemisch entfärbt ist. Nach dem Ende der Zugabe soll ein leichter Bromüberschuss vorhanden sein.

Aufarbeitung

Man lässt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen; durch anschließendes Kühlen im Eisbad auf 10 °C wird die Kristallisation vervollständigt. Das ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt, mehrmals mit je 20 mL Eiswasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator getrocknet. Rohausbeute: 2.20 g

Vom Filtrat wird das Wasser abrotiert, es bleibt ein kristalliner Rückstand, der sich als ein Gemisch der Nebenprodukte Brommaleinsäure und Bromfumarsäure erweist.

Das Rohprodukt wird aus 2 N Salzsäure umkristallisiert. (Beim Umkristallisieren aus Wasser würde beim Erhitzen HBr abgespalten!)

Ausbeute: 1.77 g (6.42 mmol, 64%); Schmp. 255 °C; farblose Kristalle; *meso*-Dibrombernsteinsäure

Anmerkungen

Das Produkt wird in Versuch 3033 als Edukt eingesetzt.

Vorsicht beim Umgang mit Brom; es sollte am besten volumetrisch abgemessen werden.

Zu langes Erhitzen der Reaktionsmischung erhöht den Anteil der Nebenprodukte Brommaleinsäure und Bromfumarsäure.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
Mutterlauge vom Umkristallisieren	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
abrotiertes Wasser	falls noch gelb, mit wässriger Natriumdisulfit-Lösung entfärben, dann: wässriger Abfall, alkalisch
Bromrückstände	aufnehmen mit wässriger Natriumdisulfit-Lösung, dann: wässriger Abfall, alkalisch
Nebenprodukte Brommaleinsäure, Bromfumarsäure	in Wasser lösen, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig

Zeitbedarf

2 bis 3 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Umkristallisieren.

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Analytik**DC**

DC-Bedingungen:

Trägermaterial:

DC-Aluminiumfolie Merck Kieselgel 60 F₂₅₄, 5 x 10 cm

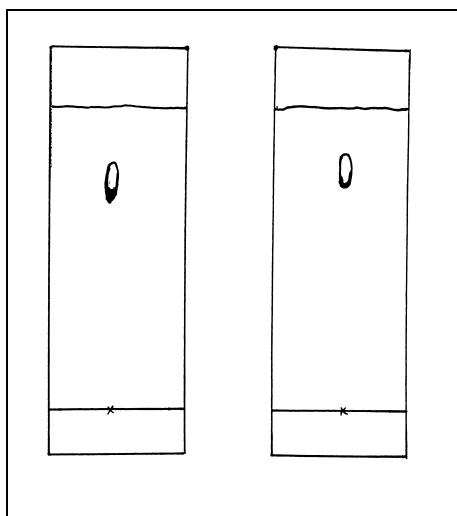
Laufmittel:

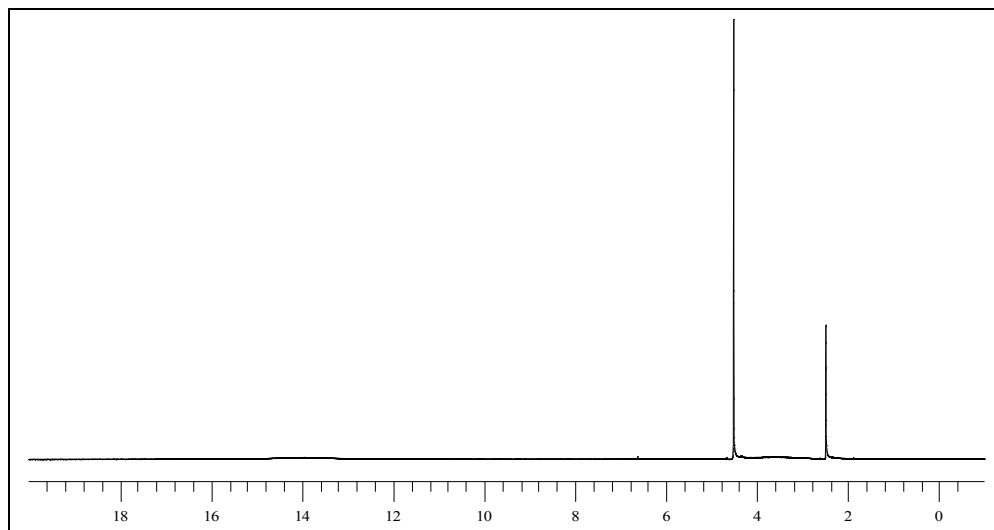
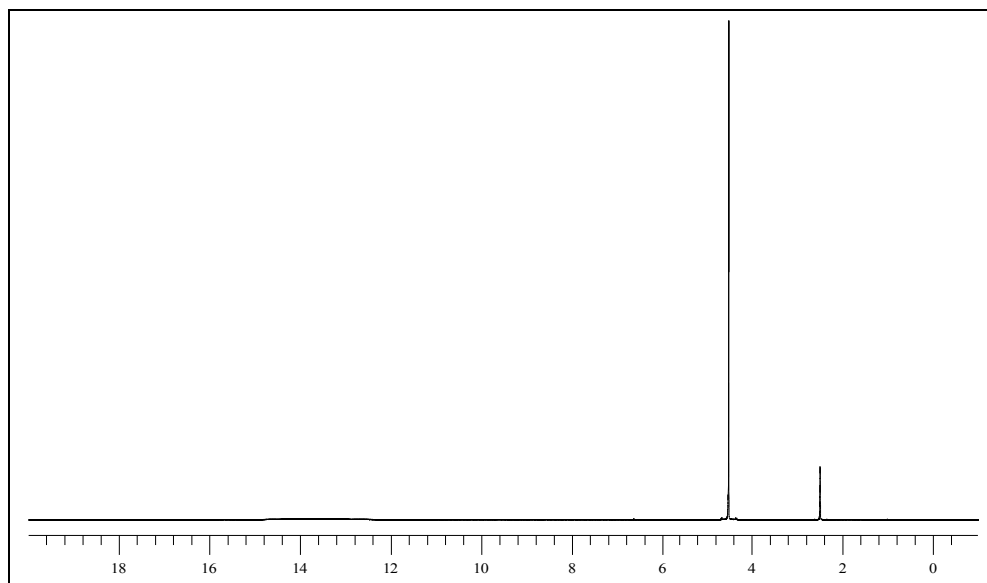
Methanol

R_f (*meso*-Dibrombernsteinsäure) 0.71

Rohprodukt

Reinprodukt

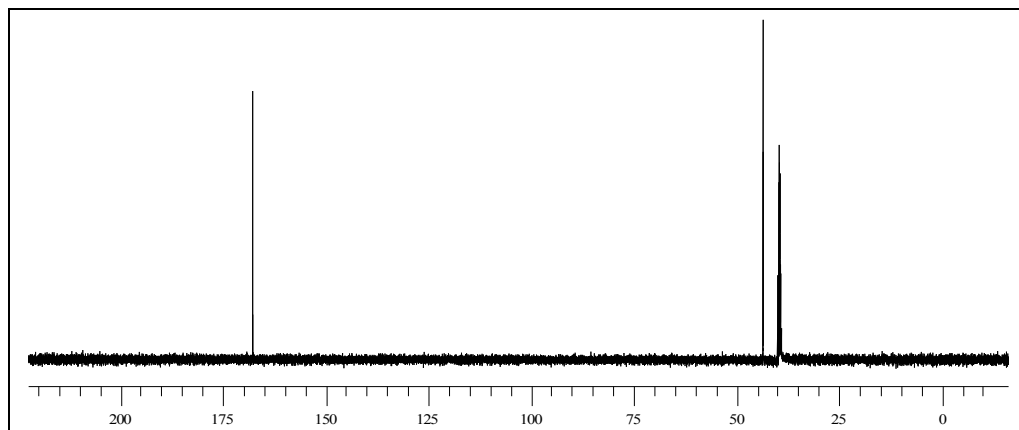
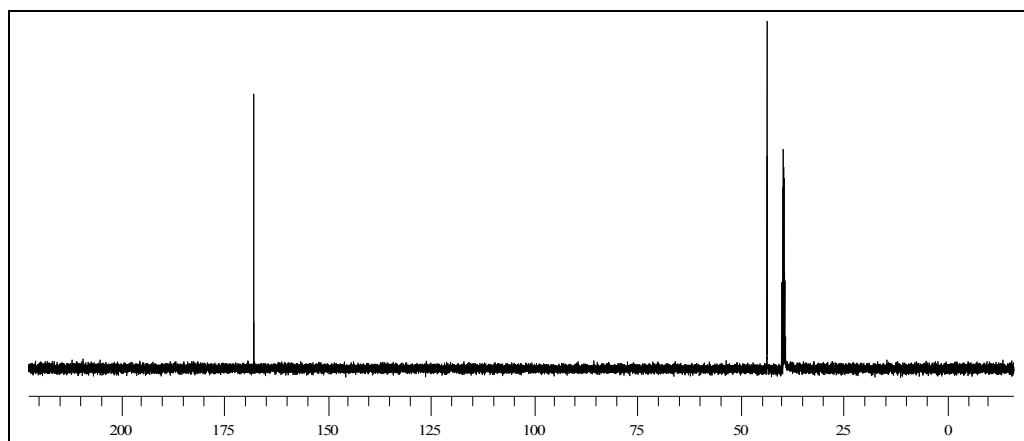


¹H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (500 MHz, DMSO-D₆)**¹H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (500 MHz, DMSO-D₆)**

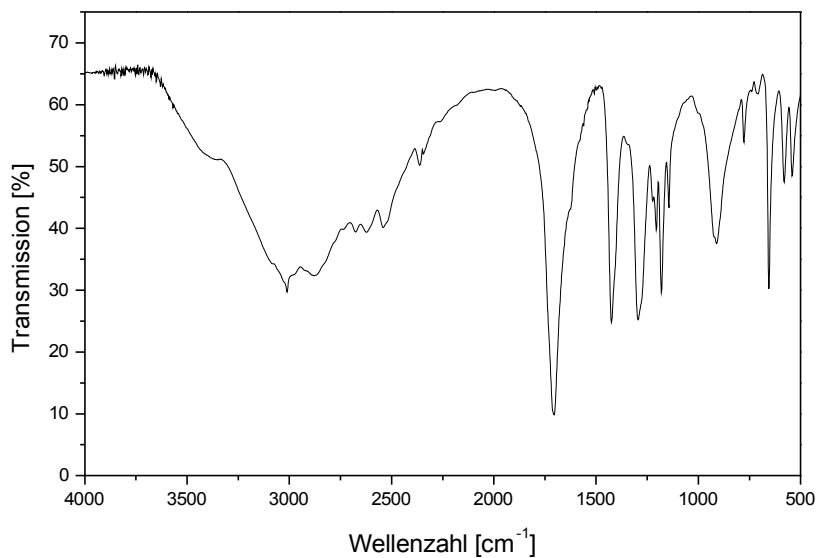
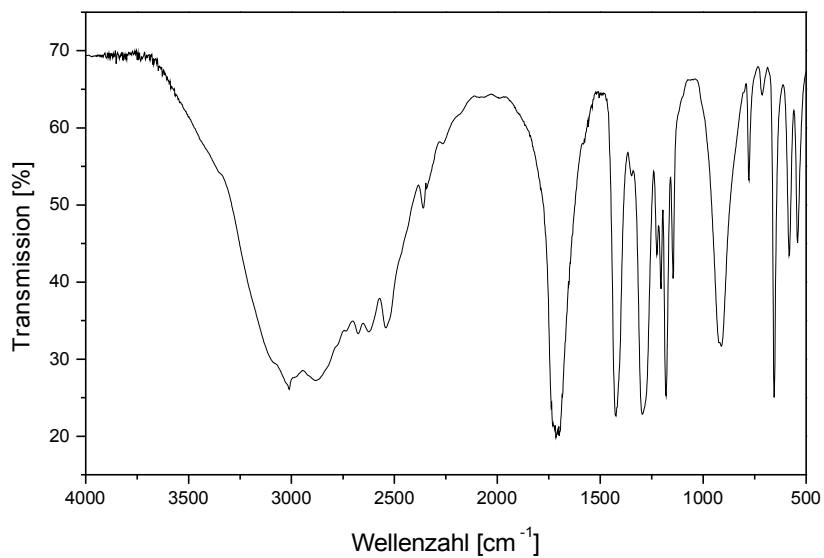
δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
4.52	s	2	CHBr
~13.75 ¹	bs	2	COOH
2.45			Lsgm.

¹Sehr breites Signal bei 13.75 ppm, das erst bei größerer Verstärkung zu erkennen ist.

Für die beiden Nebenprodukte Bromfumarsäure und Brommaleinsäure ist für das Proton an der Doppelbindung je ein Singulett bei etwa 7.5 ppm zu erwarten. Offensichtlich enthält weder Rohprodukt noch Reinprodukt eines der Nebenprodukte im Bereich der NMR-Nachweisgrenze.

^{13}C NMR-Spektrum vom Rohprodukt (125 MHz, DMSO- D_6) **^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (125 MHz, DMSO- D_6)**

δ (ppm)	Zuordnung
43.5	CHBr
167.7	COOH
39.5	Lsgm.

IR-Spektrum vom Rohprodukt (KBr)**IR-Spektrum vom Reinprodukt (KBr)**

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3500 – 2200	O-H-Valenz (COOH), überlagert von C-H-Valenz
1722	C=O-Valenz
655	C-Br-Valenz