

## 4-1 Bromierung von Fumarsäure

Arbeitstechniken und Methoden: Standardmethoden

Geräte: Standardgeräte

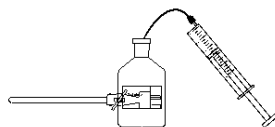
Chemikalien:

Fumarsäure (11,6 g), Brom (6,4 ml)

Warnhinweise:

Brom ist ein starkes Ätz- und Atemgift. Das Arbeiten mit Schutzhandschuhen in einem gut ziehenden Abzug ist unbedingte Voraussetzung! Wiegen Sie die benötigte Menge direkt am Arbeitsplatz ein! Brom ist wegen seines Gewichts nicht pipettierbar. Zum Abmessen haben Sie 2 Möglichkeiten:

- Abmessen mit dem Messzylinder  
Einen Messzylinder passender Größe müssen Sie in der Materialverwaltung ausleihen. Der Messzylinder Ihrer Grundausstattung ist für derart kleine Volumina nicht geeignet. Sichern Sie den Messzylinder 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!
- Abmessen mit der Spritze  
Kleine Volumina Brom lassen sich auch mit einer Einwegspritze abmessen. Gehen Sie wie folgt vor:
  - Bromflasche einspannen, damit sie nicht umkippen kann,
  - Kanüle so fest wie möglich auf die Spritze stecken,
  - Brom auf die Spritze aufziehen (etwas mehr als notwendig),
  - Spritze gemäß Abbildung nach unten drehen, dabei Kanüle in der Flasche lassen<sup>1</sup>,
  - Luft aus der Spritze herausdrücken,
  - überschüssiges Brom so weit herausdrücken, bis sich die gewünschte Menge in der Spritze befindet,
  - Spritze langsam in den Tropftrichter entleeren. Dabei nicht zu stark auf den Kolben drücken, weil sonst die nur aufgesteckte Kanüle wegspringt und das Brom verspritzt.



Wenn Sie danach die Spritze zunächst mit 1 bis 2 ml Ethanol, dann mit Wasser spülen, können Sie diese weiter verwenden.

Ziehen Sie Ihren Assistenten zu Rate, wenn Ihnen der Abfüllvorgang zu heikel erscheint!

Überschüssiges Brom wird mit Disulfidlösung vernichtet. Laborübliche Kleinmengen können nach der völligen Entfärbung ins Abwasser gegeben werden. Bromdämpfe in den verwendeten Gefäßen werden entfernt, indem man die Gefäße vor den Abzugschacht so hinlegt, dass die schweren Dämpfe auslaufen können.

<sup>1</sup> Keine Angst: Die Kanüle ist biegsam! Beachten Sie dass der Anschlussstutzen für die Kanüle nicht mittig sondern seitlich versetzt ist. Wenn Sie die Spritze richtig drehen, sitzt der Stutzen oben und beim Herausdrücken wird tatsächlich als erstes die Luft aus der Spritze gedrückt.

Hinweise:

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

Ausführung:

In einen 250-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer und großem Rührkern, Tropftrichter (mit Druckausgleich) und Rückflusskühler werden Fumarsäure (11,6 g) und Wasser (80 ml) gegeben. Im Tropftrichter werden ca. 20g (6,4 ml) Brom vorgelegt. In der Siedehitze wird das Brom unter kräftigem Rühren in dem Maße zugetropft, wie es von der Reaktionsmischung verbraucht wird. (Woran erkennen Sie das?)

Hinweis:

Brom hat einen Siedepunkt von 59 °C, ist also nur schwer in das siedende Wasser „hineinzubekommen“. Sie werden deshalb einen starken Bromrücklauf im Kühler beobachten. Unabhängig von der Dosierungsgeschwindigkeit wird der Kühler sich alsbald komplett mit etwas Bromdampf füllen. So lange der Farbton sehr hellbraun bleibt, ist dies ohne Belang. Leiten Sie die entweichenden Dämpfe über einen Schlauch direkt in den Abzugschacht. Dafür nehmen Sie bitte PVC-Schlauch, weil Gummi von Brom zersetzt wird. Ansonsten brauchen Sie etwas Mut! Haben Sie keine Angst vor dem in der Apparatur herumwabern den „Zeug“. Achten Sie konsequent auf im Kühler **kondensiertes** Brom, welches in die Reaktionsmischung **zurücktropft**. Es kann ruhig einen ständigen **schwachen** Bromrückfluss geben. Wenn Sie sich stattdessen die hellbraunen Dämpfe angucken und darauf hoffen, dass die von allein verschwinden, werden Sie ziemlich lange an dem Versuch sitzen und im übrigen der Meinung sein, dass Sie dafür viel zu wenig Punkte bekommen.

Das nahe Reaktionsende erkennen Sie daran, dass das Brom immer langsamer verbraucht wird. Bleibt ein schwacher Bromüberschuss über 15 Minuten bestehen, ist die Reaktion beendet.

Unter Rühren wird nun auf 10 °C abgekühlt (Eis/Wasser-Bad), der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen (vorbereiten!) und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet. (Das Filtrat gehört ins Abwasser und nicht in die Abfallkanne für Lösungsmittel. Enthaltene Brom wird zuvor mit etwas Disulfid reduziert.)

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

Die Substanz sublimiert. Schmelzen Sie daher bei der Bestimmung des Schmelzpunktes das Kapillarröhrchen oben zu!

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus an! Verwenden Sie stereochemische Projektionsformeln (Sägebock- oder Newmanprojektion) 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 Produkts 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!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

3. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 2!

Lit.: Org.Synth.Coll.Vol. II,177