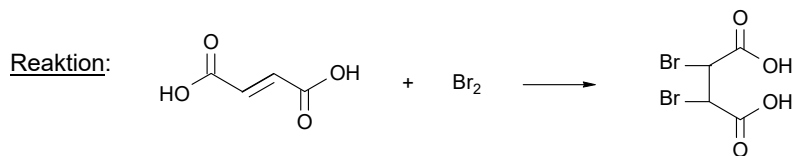


2.1.2. meso-Dibrombernsteinsäure

meso-Dibrombernsteinsäure ist die erste Stufe eines Zweistufenpräparates:

1. Stufe: meso-Dibrombernsteinsäure
2. Stufe: Acetylendicarbonsäure (3.2.)



Ansatz: 9,0 g Fumarsäure;
12,8 g (4,1 ml) Brom
Salzsäure

Vorschrift: Zu einer siedenden Suspension von 9,0 g Fumarsäure in 30 mL Wasser werden 4,1 mL Brom so zutropft, wie es verbraucht wird. D.h. es sollen keine intensiv braunen Bromdämpfe im Rückflußkühler entstehen. Das dauert ungefähr eine Stunde. Zum Schluß sollte ein geringer Bromüberschuß vorhanden sein. In der Regel beginnt die Ausfällung des Produktes schon während der Bromzugabe.

Durch Abkühlen der Reaktionslösung nach beendeter Bromzugabe unter Rühren auf 10 °C wird die Ausfällung des Produktes vervollständigt bzw., falls bis dahin noch nicht geschehen, eingeleitet.

Der Niederschlag wird saugfiltriert und mit kleinen Portionen Eiswasser bromfrei gewaschen. Zur Reinigung soll aus 2 N Salzsäure umkristallisiert werden. Nach der Umkristallisation und Abtrennung des Produktes wird dieses mit wenig Eiswasser chloridfrei gewaschen und nach intensiver Saugfiltration im Exsikkator (am besten im Vakuumexsikkator) über NaOH bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Bemerkungen:

- (1) Günstig ist es, den Tropftrichter auf den mittleren Hals des Kolbens zu setzen.
- (2) Verfolgen Sie die Reaktion mittels DC (Laufmittel Methanol, R_F Produkt 0,71)! Es ist auf die vollständige Umsetzung der Fumarsäure zu achten, denn sie stört beim Folgepräparat (3.2., Acetylendicarbonsäure). Die DCs sind ins Laborjournal einzukleben!
- (3) Im IR-Spektrum der meso-Dibrombernsteinsäure macht sich eine Verunreinigung durch Fumarsäure vor allem durch eine Verschiebung der Carbonylbande zu geringeren Wellenzahlen hin bemerkbar: von 1709 auf < 1700.
- (4) Bei zu langem Erhitzen des Reaktionsgemisches entstehen Brommaleinsäure und Bromfumarsäure. Diese entstehen auch, wenn anstelle 2 N Salzsäure Wasser zur Umkristallisation verwendet wird!
- (5) Bei Weiterverwendung des Produktes im Folgepräparat soll ein eventueller Überschuss bei Frau Leon abgeben werden.

Mechanismus: elektrophile Addition an nichtaktivierte C-C-Doppelbindungen

Produkt: meso-Dibrombernsteinsäure: Schmp.: 256 °C

Literatur:

- [1] nach H.S.Rhinesmith, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, **1943**, S.177;
- [2] Hünig, Märkel, Sauer; *Integriertes organisches Praktikum*, Verlag Chemie, **1979**, CD;
- [3] H.G.O. Becker u.a., *Organikum*, 24. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 302-303;
- [4] Th. Eicher, L.F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Verlag Thieme 1.Auflage, **1993**, S.72.

Gefährdung: Brom ist sehr giftig (T+), jeglichen Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Brom und Salzsäure wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Fumarsäure und Salzsäure wirken reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

Natriumthiosulfatlösung verwenden um Brom (Abfälle, kontaminierte Geräte u.s.w.) zu vernichten

Heizbad entfernen, Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, abkühlen lassen

Abzug schließen, bei Kontakt mit Salzsäure oder Natronlauge mit viel Wasser spülen

Entsorgung: Reaktionslösung und Waschwasser in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Salzsäure in Sammelbehälter für anorganische Säuren.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
meso-Dibrombernsteinsäure	275,90	260		C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Brom	159,82	-7	58,8	T+, C, N	H314, H330, H400	P260, P264, P273, P280, P284, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P320, P391, P403+P233, P405, P501
Salzsäure, >25 %		-70	107	C	H314, H335	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P403+P233, P405, P501
Fumarsäure	116,07	287 (sub.)	290	Xi	H319	P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313

2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen Körper	Anweisungen zur ersten Hilfe Haut	Anweisungen zur ersten Hilfe Augen	Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
meso-Dibrombernsteinsäure	ADL	BK	WK	WA	LA	WA	SchPF Feuerlöscher PG, K
Brom	ATDKL	BHK	WK*	WA	LA	WA	
Salzsäure > 25 %	ADL	BHK	WFK	WA	LA	WA	
Fumarsäure	DL	BK	WK	W	L	WE	WSchP

Kürzel

Allgemeine Schutzmaßnahmen		Körperschutzmaßnahmen		Störverhalten/ Maßnahmen bei kleinen Unfällen	
A	Arbeiten nur unter dem Abzug	A	Atemschutzmaske mit Filter	T	Trockenlöscher verwenden
D	Behälter dicht verschlossen halten	B	Schutzbrille	W	mit Wasser löschen
K	Behälter kühl aufbewahren	G	Gesichtsschutzschirm	F	mit flüssigkeitsbindendem Mittel aufnehmen
L	Aufbewahrung und Verarbeitung an gut belüfteten Ort	H	Schutzhandschuhe	C	CO ₂ -Löscher verwenden
S	Sichern mit Schutzscheibe	K	Schutzkittel oder Schürze	S	Mit Sand löschen
T	Behälter trocken halten			Sch	Schaumlöscher
G	Behälter im Gefrierschrank lagern			P	Pulverlöscher

Anweisungen zur Ersten Hilfe							
bei Hautkontakt		bei Augenkontakt		bei Inhalation		bei Verschlucken	
K	Kontaminierte Kleidung sofort entfernen	T	gesondert aufgeführte Augentropfen benutzen	L	Frischluf zuführen	F	gesondert aufgeführte Flüssigkeit trinken
F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	B	Atmung kontrollieren, künstliche Beatmung	W	Wasser trinken
W	mit Wasser spülen, waschen oder duschen	W	mit Wasser spülen	A	Arzt aufsuchen	A	Arzt aufsuchen
V	Verband als Infektionsschutz erforderlich	V	Augenverband erforderlich	D	Dexamethason-Spray anwenden	E	Erbrechen auslösen
A	Arzt aufsuchen	A	Augenarzt aufsuchen			K	Aktivkohleschlammung trinken