

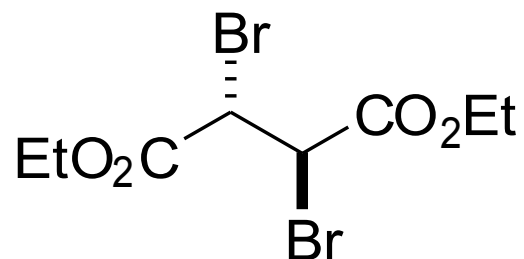
ORGANISCH-CHEMISCHES GRUNDPRAKTIKUM

PRAKTIKUMSPROTOKOLL

SoSe 2016

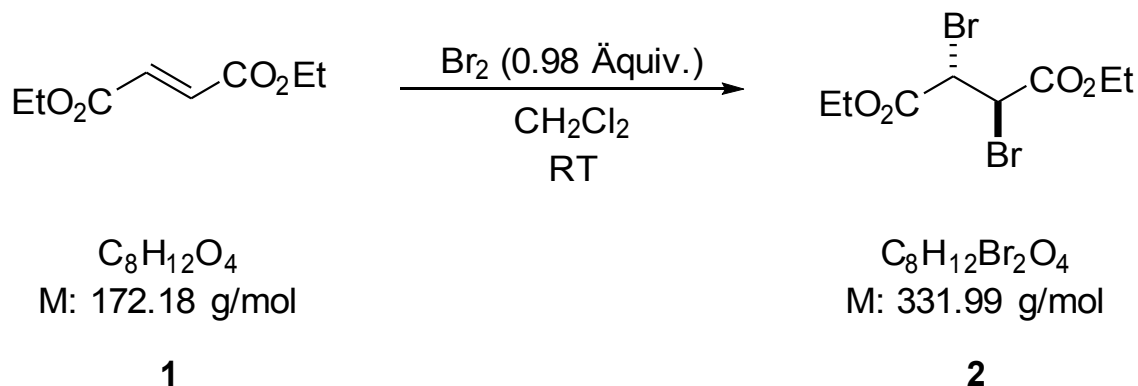
Versuch 4.4

rel-(2*R*,3*S*)-2,3-Dibrombernsteinsäurediethylester



Guido Petri		Name des Assistenten: Stefan Grätz			
Saal C160	Platz 16	Datum der Abgabe: 2. August 2016			
		Abgabe Nr.: 2			
Bewertung		++	+	0	-
		☐	☐	☐	☐
Testat					

1. Reaktionsgleichung



Gleichung 1: Darstellung von *rel*-(2R,3S)-2,3-Dibrombernsteinsäurediethylester **2**.

Die Bildung des Produktes *rel*-(2R,3S)-2,3-Dibrombernsteinsäurediethylester (**2**) wird mittels Fumarsäurediethylester (**1**) und elementarem Brom in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt.

2. Durchführung

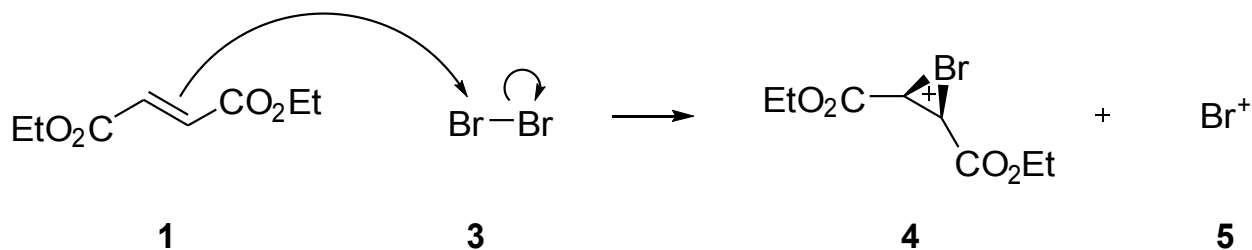
Zu Fumarsäurediethylester (10.0 mL, 10.5 g, 61.0 mmol, 1.00 Äquiv.) gelöst in getrocknetem Dichlormethan (40 mL) wurde bei Raumtemperatur und unter Rühren Brom (3.1 mL, 9.6 g, 60 mmol, 0.98 Äquiv.) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 44 h gerührt. Eine wässrige Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (5%ig, 25 mL) wurde zugegeben, um Bromreste zu entfernen. Die organische Phase des Gemisches wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand aus Ethanol, H_2O und etwas Isopropanol umkristallisiert. Der Niederschlag wurde filtriert und mit Cyclohexan gewaschen. Man erhält *rel*-(2R,3S)-2,3-Dibrombernsteinsäurediethylester (11.8 g, 35.5 mmol, 60% (Lit.: 70-80%)^[1]) als farblosen Feststoff.

3. Analytik

Smp.: 53 °C (Cyclohexan); Lit.: 54-57 °C (Ethanol/ H_2O)^[1]

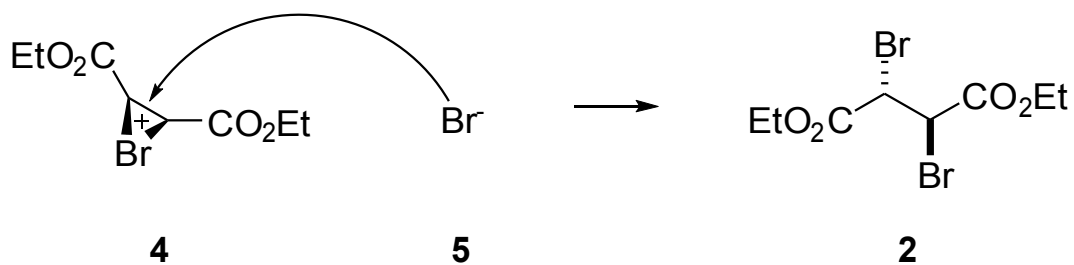
4. Mechanismus

Die Reaktion verläuft über einem cyclischen positiv geladenen Übergangszustand. In Gegenwart des Alkens **1** wird das Brommolekül polarisiert, sodass dieses sich unter elektrophiler Addition des positiv polarisierten Bromatoms an die Doppelbindung heterolytisch spaltet.



Gleichung 3: Addition eines Bromatoms zum Alken **1**.

Es entsteht ein Bromoniumion **4**.



Gleichung 4: Reaktion des Bromoniumions zum Produkt *rel*-(2*R*,3*S*)-2,3-Dibrombernsteinsäurediethylester **2**.

Dieses wird dann von einem Bromidanion **4** rückseitig angegriffen und es entsteht das *trans*-Produkt **2**.

5. Literatur

1. Fachgruppe Organische Chemie, *Skript zum Organisch-Chemischen Grundpraktikum (BSc) SoSe 2016*, Technische Universität Berlin, **2016**, S. 93f.