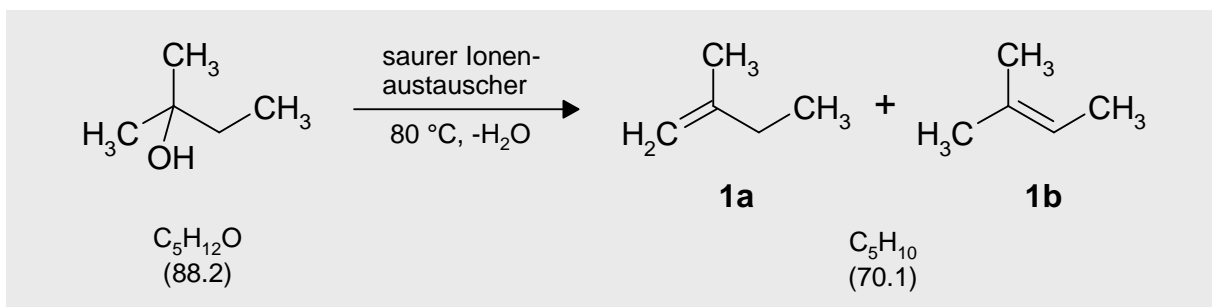


2.1.1 Dehydratisierung von 2-Methyl-2-butanol mit einem sauren Ionenaustauscher zu 2-Methyl-1-buten (1a) und 2-Methyl-2-buten (1b)



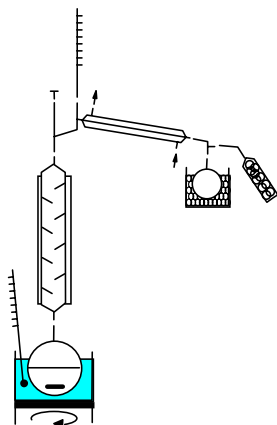
Arbeitsmethoden: Destillation, Gaschromatographie

Chemikalien

2-Methyl-2-butanol
Amberlyst 15[®]

Sdp. 102 °C, $d = 0.81$ g/ml.
Stark saurer Ionenaustauscher.

Durchführung



Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

0.10 mol (8.82 g, 10.9 ml) 2-Methyl-2-butanol und 2.0 g saurer Ionenaustauscher (Amberlyst 15[®]) werden in einer Destillationsapparatur (50 ml Destillationskolben, zwischengeschalteter 20-cm-Vigreuxkolonne, tariertem 25 ml Vorlagekölbchen und Trockenrohr¹) im Ölbad erhitzt. Die Vorlage wird in einem Eis/Kochsalzbad gekühlt. Die Badtemperatur wird langsam bis auf 80 °C gesteigert und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Produkt mehr überdestilliert (Sdp. < 40 °C). Der Destillationsrückstand wird mit Aceton oder Ethanol aus dem Destillationskolben gespült (\rightarrow E₁) und der Ionenaustauscher abfiltriert (\rightarrow E₂). Der Ionenaustauscher kann nach Aktivierung wieder verwendet werden (Behandeln mit halbkonz. Salzsäure, danach Waschen mit Wasser und Trocknen). Man bestimme die Ausbeute.

Isolierung und Reinigung

Eine weitere Isolierung oder Reinigung des Produktgemisches ist nicht notwendig. Die Produkte sind sehr leicht flüchtig (Sdp. 31 °C und 38 °C) und entflammbar. Bei unsachgemäßem Arbeiten drohen Ausbeuteverluste durch Verdunstung! Der Anteil der einzelnen Komponenten im Gemisch wird gaschromatographisch oder ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Ausbeute an **1**: 80–90% Isomerenmisch **1a:1b**, ca. 1:3.

¹ Warum wird ein Trockenrohr verwendet?

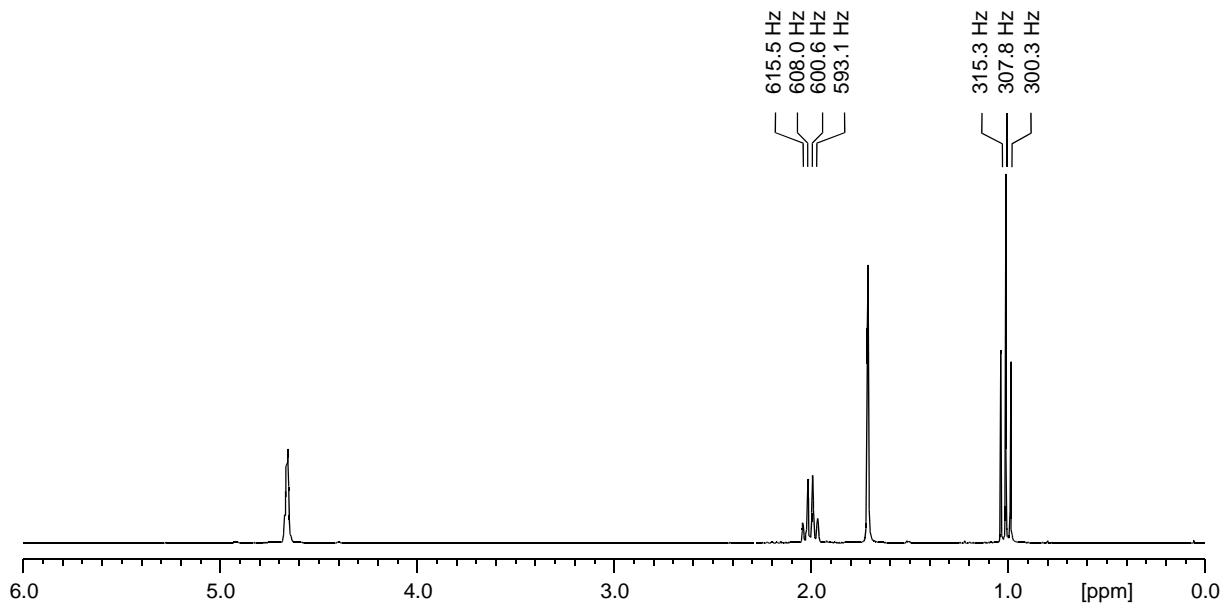
Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Filtrat \rightarrow Entsorgung (RH).

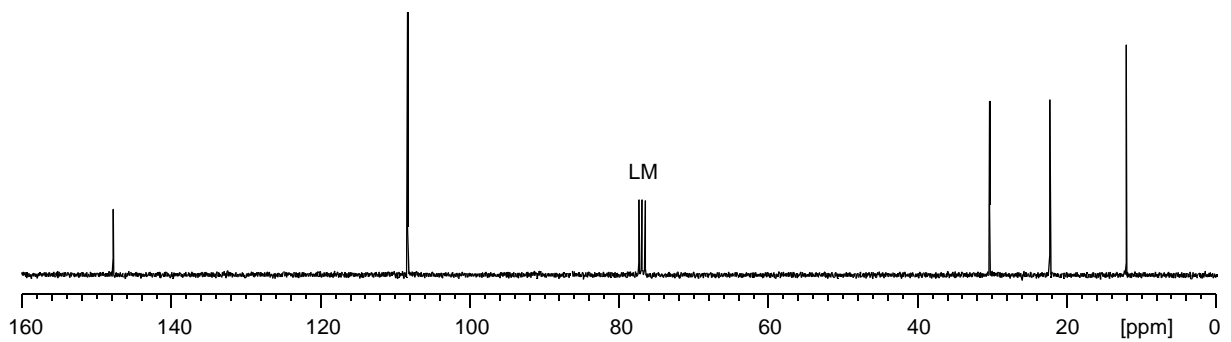
E₂: Verbrauchter Ionenaustauscher \rightarrow nach Aktivierung Sammeln zur Wiederverwertung oder Entsorgung (Org. Feststoffe).

Auswertung des Versuchs

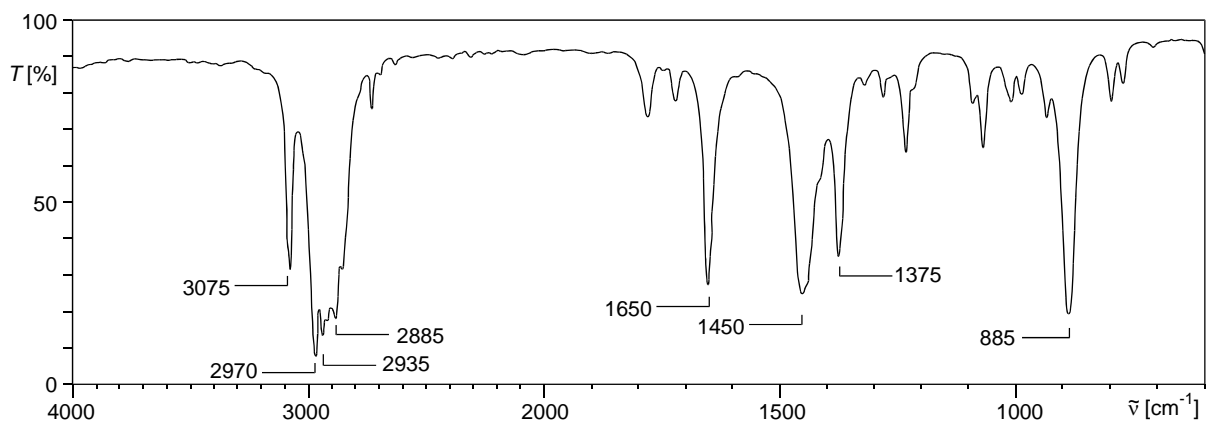
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1a** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.03$ (3 H), 1.72 (3 H), 2.01 (2 H), $4.64\text{--}4.69$ (2 H).



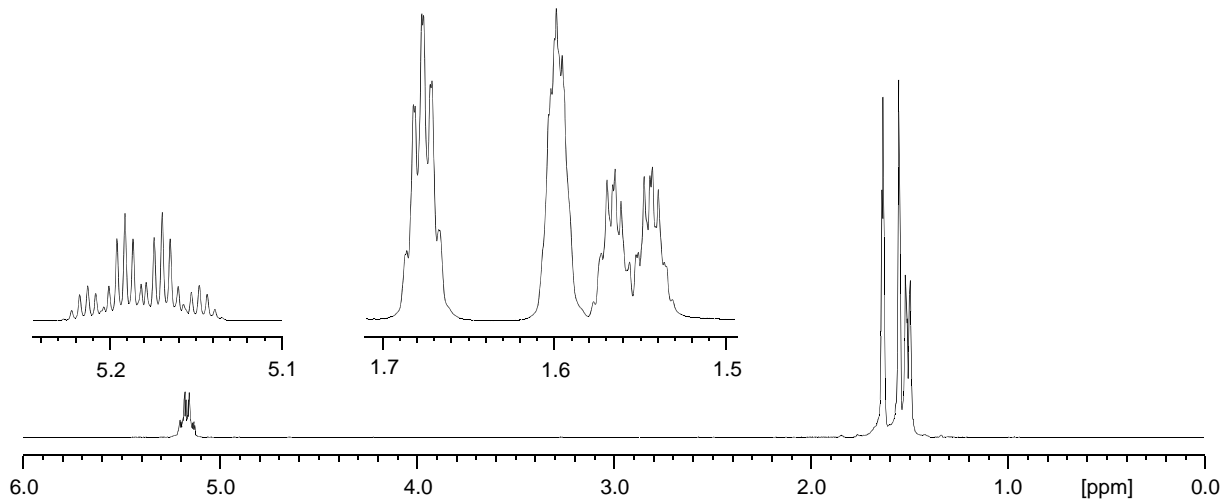
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75.5 MHz, CDCl_3) von **1a**: $\delta = 12.28$ (CH_3), 22.44 (CH_3), 30.52 (CH_2), 108.33 (CH_2), 147.73 (C).



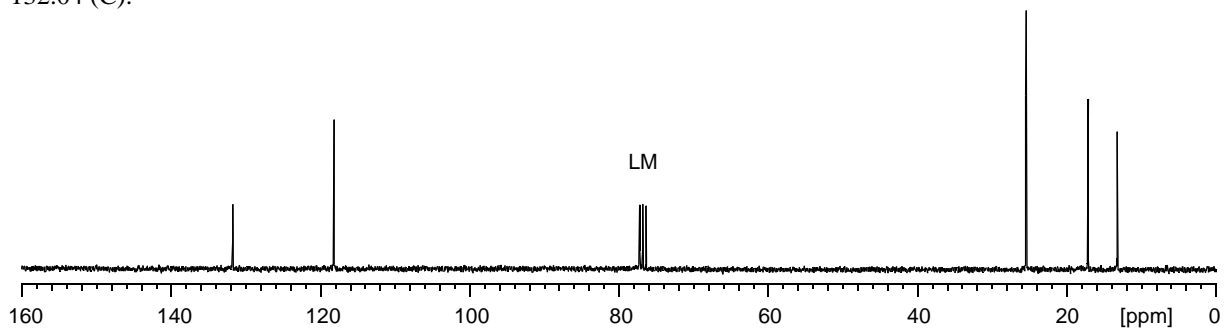
IR-Spektrum von **1a** (Film):



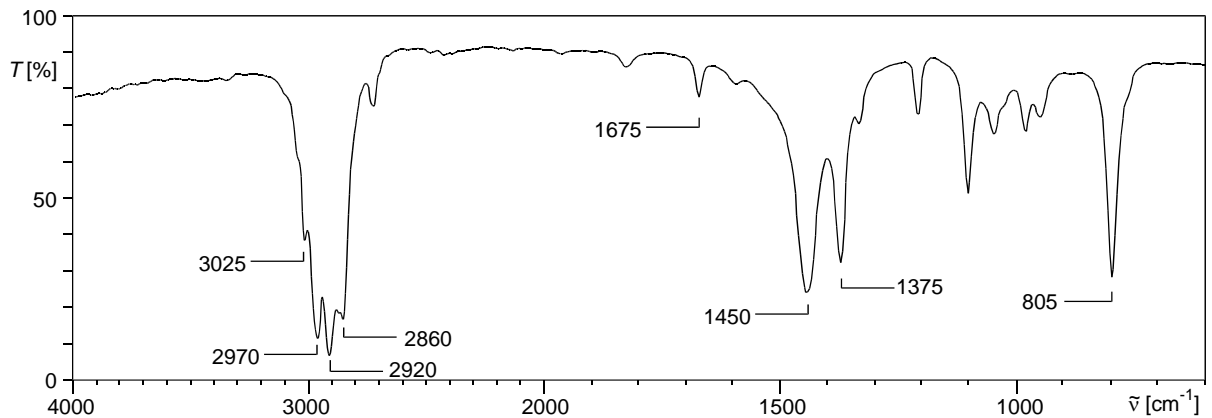
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1b** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.55$ (3 H), 1.60 (3 H), 1.68 (3 H), 5.18 (1 H).



$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75.5 MHz, CDCl_3) von **1b**: $\delta = 13.36$ (CH_3), 17.25 (CH_3), 25.58 (CH_3), 118.44 (CH), 132.04 (C).



IR-Spektrum von **1b** (Film):



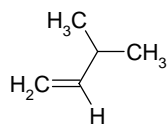
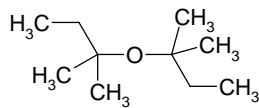
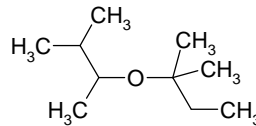
Von der Produktmischung wird ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Aus der Integration ist das Produktverhältnis **1a:1b** zu bestimmen.

Gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches

Gaschromatographische Bedingungen: Säule 2 m, 10 % SE 30 auf Chromosorb 60/80 mesh, Säulentemperatur: $30\text{ }^\circ\text{C}$, Injektortemperatur: $70\text{ }^\circ\text{C}$. Man identifiziere die GC-Peaks mit Hilfe von Referenzsubstanzen (Assistent!). Aus dem Gaschromatogramm wird das Verhältnis der Olefine ermittelt (der Flächenfaktor wird vereinfacht mit 1 angenommen). Genauigkeit und Fehlerquellen sind zu bestimmen. Das Ergebnis ist mit dem NMR-spektroskopisch bestimmten Produktverhältnis zu vergleichen.

- * Formulieren Sie den zu **1a** und **1b** führenden Reaktionsmechanismus.
- * Man vergleiche das Produktverhältnis **1a/1b** mit dem Produktverhältnis von [Versuch 2.2.1 \(1a/1b\)](#) und [Versuch 2.2.6 \(6a/6b\)](#). Diskutieren Sie die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen in Hinblick auf ihre Regioselektivität.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

**A****B****C**

- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Saure Ionenaustauscher können in zahlreichen säurekatalysierten Reaktionen Mineralsäuren wie Schwefel- oder Phosphorsäure ersetzen. So ist die Eliminierung von Wasser mit Hilfe von stark sauren Ionenaustauschern bei vielen *sek*- und *tert*-Alkoholen möglich (siehe auch [Versuch 2.1.5](#)).

- [1] M.P.Doyle, B.F.Plummer *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, 493–495.
 [2] L.F. Fieser, M. Fieser „*Fieser and Fieser's Reagents for Organic Synthesis, Band 15*, Wiley Interscience, New York, **1990**, S. 178.