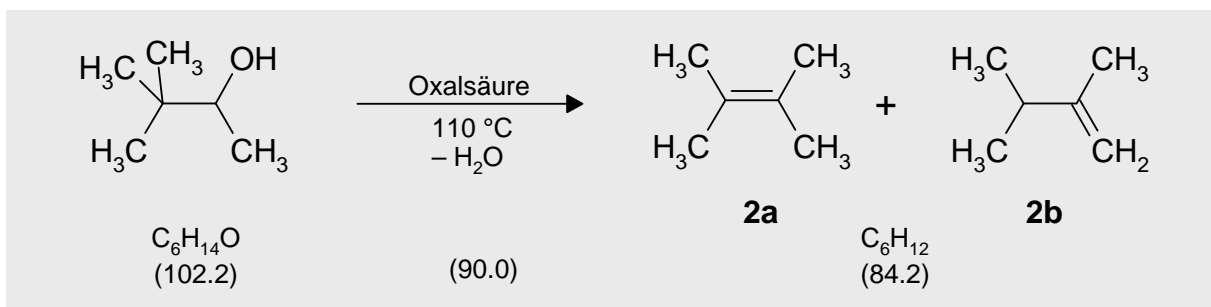


2.1.2 Deydratisierung von 3,3-Dimethyl-2-butanol mit Oxalsäure zu 2,3-Dimethyl-2-buten (2a) und 2,3-Dimethyl-1-buten (2b)

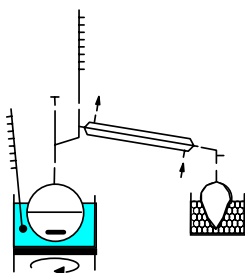


Arbeitsmethoden: Destillation, Gaschromatographie

Chemikalien

3,3-Dimethyl-2-butanol
Oxalsäure

Sdp. 119–121 °C, $d = 0.81$ g/ml. Wird in [Versuch 4.3.1.1](#) hergestellt.
wasserfrei, Schmp. 190 °C (Zers.)



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100-ml-Einhalskolben mit aufgesetzter Destillationsbrücke mit 25-ml-Spitzkolben als Vorlage¹ werden 0.10 mol (10.2 g, 12.6 ml) 2,2-Dimethyl-3-butanol und 0.20 mol (18.0 g) feingepulverte, wasserfreie Oxalsäure vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf 110 °C (Badtemperatur) erhitzt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Produkt mehr überdestilliert, Destillationsrückstand (\rightarrow **E**₁). Die Vorlage muss gut gekühlt werden.

Isolierung und Reinigung

Die untere, wässrige Phase des Destillats wird mit Hilfe einer Pasteurpipette abgezogen (\rightarrow **E**₂), die verbleibende organische Phase über wenig Natriumsulfat getrocknet. Die Menge des Trockenmittels wird so bemessen, dass bei portionsweiser Zugabe mit einem Löffelspatel die letzte zugegebene Menge nach dem Umschwenken pulvrig bleibt. Man lässt anschließend im verschlossenen Gefäß mindestens 30 min über dem Trockenmittel stehen. Nach dem Dekantieren² (\rightarrow **E**₃) bestimmt man die Ausbeute, das Produktgemisch wird gut verschlossen im Kühlschrank aufbewahrt und gaschromatographisch oder ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Ausbeute an **2**: 77% Isomergemisch, **2a**:**2b** ca. 2:1.

Lit.: Sdp. 2,3-Dimethyl-2-buten **2a**: 73 °C, Sdp. 2,3-Dimethyl-1-buten **2b**: 55–57 °C.

¹ Warum wird hier ein Spitzkolben eingesetzt?

² Weshalb sollte man hier besser nicht filtrieren?

Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Destillationsrückstand, Oxalsäure → Entsorgung (Org. Feststoffe).

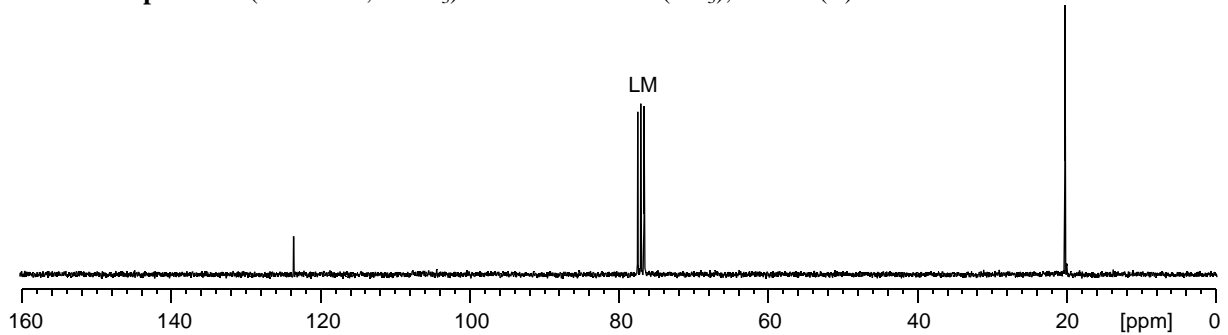
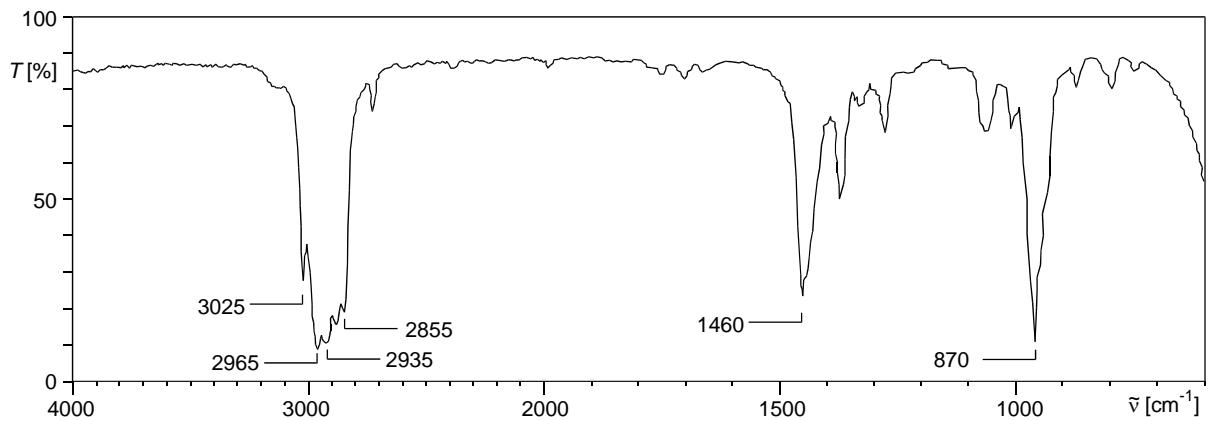
E₂: Wässrige, saure Lösung mit organischen Verunreinigungen: Neutralisation mit verdünnter Natronlauge → Entsorgung (H₂O mit RH).

E₃: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

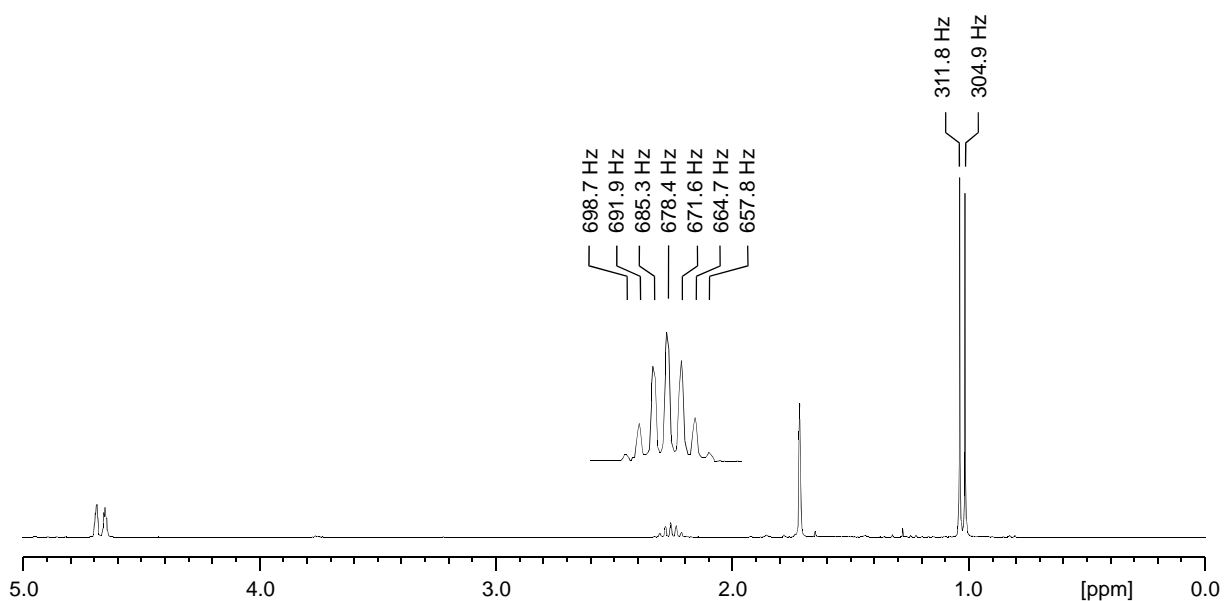
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **2a** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.65 (s).

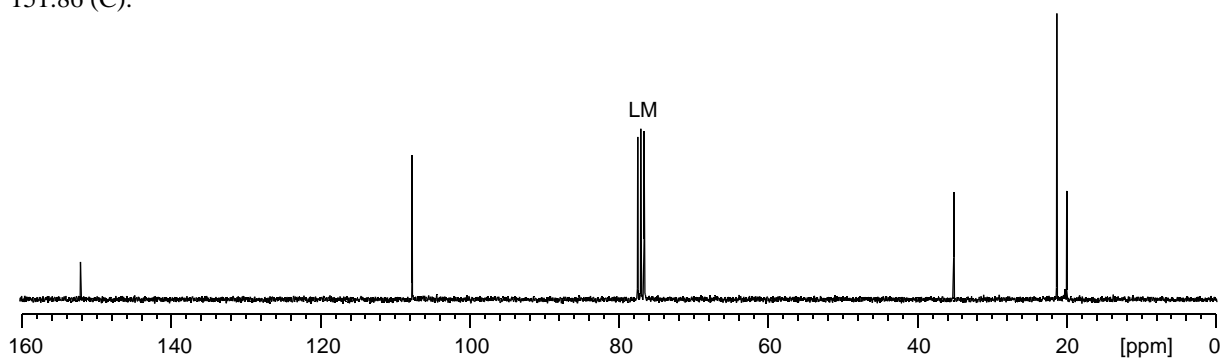
¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl₃) von **2a**: δ = 20.33 (CH₃), 123.40 (C).

**IR-Spektrum** von **2a** (Film):

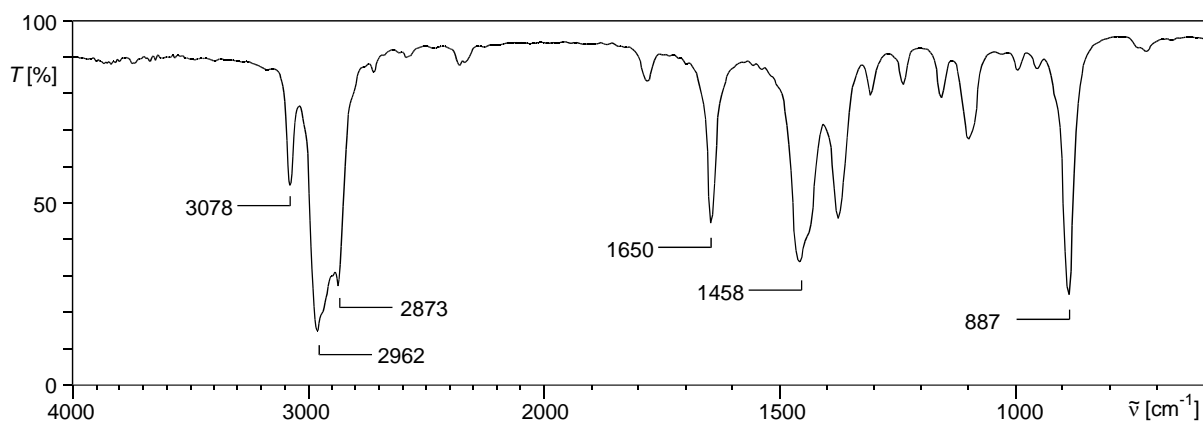
¹H-NMR-Spektrum von **2b** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (6 H), 1.71 (3 H), 2.26 (1 H), 4.63–4.70 (2 H).



^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl_3) von **2b**: $\delta = 20.10$ (CH_3), 21.43 (CH_3), 35.18 (CH), 107.55 (CH_2), 151.86 (C).



IR-Spektrum von **2b** (Film):



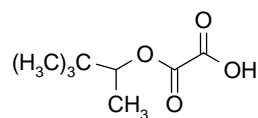
Von der Produktmischung wird ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Aus der Integration ist das Produktverhältnis **2a:2b** zu bestimmen.

Gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches

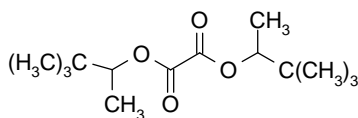
Gaschromatographische Bedingungen: Säule 30 m x 0.25 mm DBWAX, Filmdicke 0.5 μm , Trägergas: Helium, 170 hPa. Säulentemperatur: 30 $^\circ\text{C}$, Injektortemperatur 200 $^\circ\text{C}$, Detektortemperatur 200 $^\circ\text{C}$. Retentionszeiten: **2a**: 1.67 min, **2b**: 1.3 min. Man ermittelt aus dem Gaschromatogramm das Verhältnis der Olefine (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 **2a** und **2b** führenden Reaktionsmechanismus.

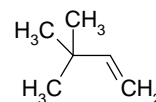
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



A



B



C

* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–C** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

- [1] O. L. Chapman, G. W. Borden, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4193–419.
 [2] *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Band V/1b.