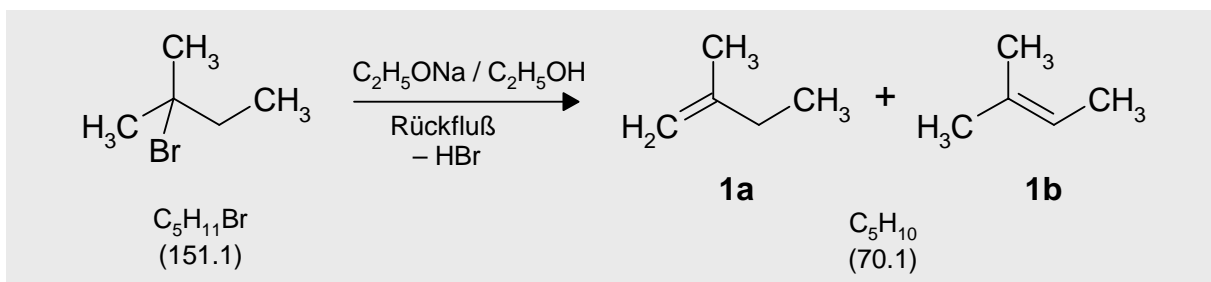


### 2.2.1 Bromwasserstoff-Eliminierung aus 2-Brom-2-methylbutan mit Natriumethanolat zu 2-Methyl-1-buten (1a) und 2-Methyl-2-buten (1b)



**Arbeitsmethoden:** Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation, Gaschromatographie

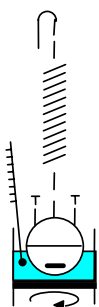
#### Chemikalien

2-Brom-2-methylbutan  
Ethanol (wasserfrei)  
Natrium

Sdp. 108 °C,  $d = 1.22 \text{ g/ml}$ .

Sdp. 78 °C,  $d = 0.79 \text{ g/ml}$ , Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.

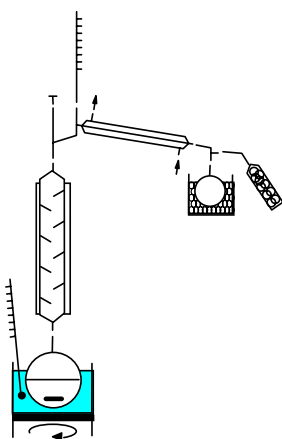
Das Alkalimetall (Schmp. 97.8 °C) reagiert **heftig** mit **Wasser** unter Entwicklung von Wasserstoff. Selbstentzündung ist möglich. Arbeiten unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit.



#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Intensivkühler<sup>1</sup>, Trockenrohr und Magnetrührstab werden 100 ml wasserfreies Ethanol vorgelegt. Durch portionsweise Zugabe von 0.20 mol (4.60 g) Natrium durch eine Schlifföffnung (nach der Zugabe sofort wieder verschließen!) wird eine Alkoholatlösung bereit. Das Natrium wird unter Petroleum mit einem Messer von Krusten befreit ( $\rightarrow \text{E}_1$ ), zum Abwiegen kurz entnommen und mit Filterpapier getrocknet, um anschließend wieder unter Petroleum in kleine Stücke zerteilt zu werden. Die Zugabegeschwindigkeit wird so bemessen, dass die Wasserstoffentwicklung nicht zu heftig wird und das Ethanol nicht zu stark siedet. Zu der so dargestellten Ethanolatlösung werden 50.0 mmol (7.56 g, 6.20 ml) 2-Brom-2-methylbutan zugegeben und 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.<sup>2</sup>



#### Isolierung und Reinigung

Anschließend kühlt man im Eisbad,<sup>3</sup> ersetzt den Intensivkühler durch eine 20-cm-Vigreuxkolonne mit aufgesetzter Destillationsbrücke und Trockenrohr und destilliert bei Normaldruck bis zu einer maximalen Übergangstemperatur von 40 °C (Badtemperatur maximal 75–80 °C) ( $\rightarrow \text{E}_2$ ). Die tarierte Vorlage wird im Eisbad gekühlt. Man bestimmt die Ausbeute an Destillat. Das Produktgemisch ist sehr leicht flüchtig, daher wird es für gaschromatographische oder <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen dicht verschlossen im Kühlschrank aufbewahrt. Ausbeute an **1**: 75–85% Isomerenmischung (**1a:1b** ca. 35:65), Sdp. 31–38 °C.

<sup>1</sup> Weshalb ein Intensivkühler?

<sup>2</sup> Was ist zu beobachten?

<sup>3</sup> Warum benutzt man ein Eisbad?

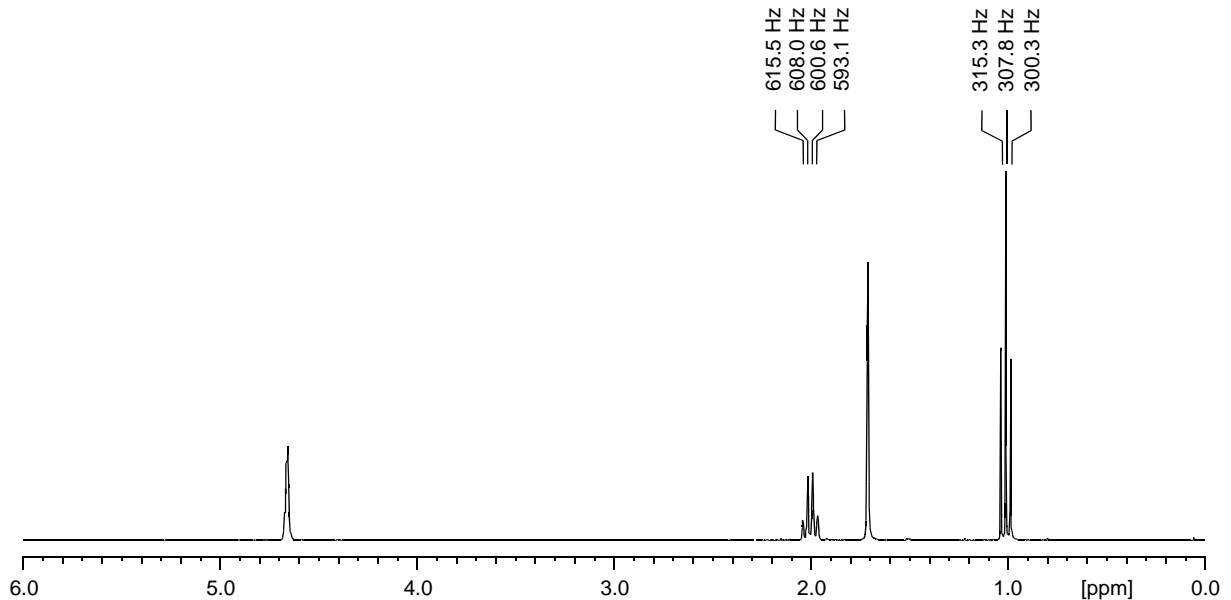
### Hinweise zur Entsorgung (E)

E<sub>1</sub>: Natrium-Reste → Entsorgung: Siehe [Buch Kap. 0.2](#) oder "Arbeitsmethoden".

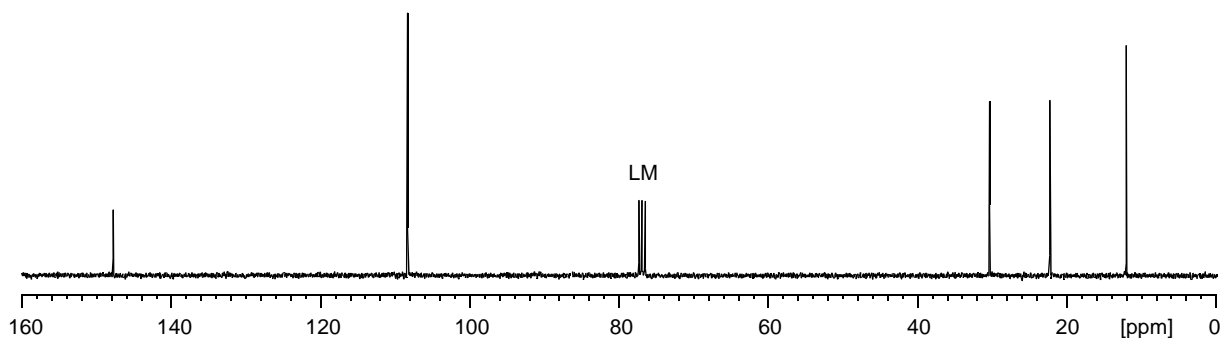
E<sub>2</sub>: Destillationsrückstand, basische Ethanolatlösung mit Spuren anderer organischer Verbindungen und anorganischen Salzen: Neutralisation mit verdünnter Salzsäure → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).

### Auswertung des Versuchs

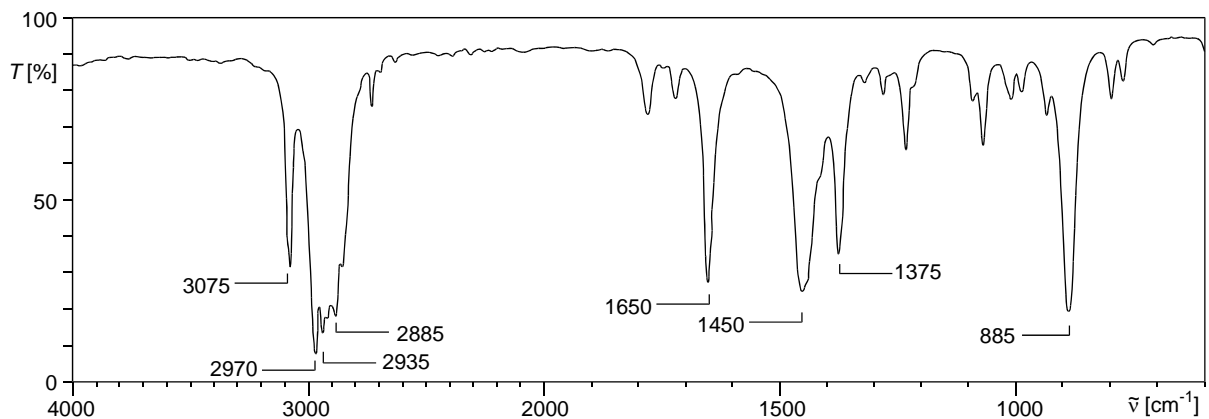
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1a** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.03 (3 H), 1.72 (3 H), 2.01 (2 H), 4.64–4.69 (2 H).



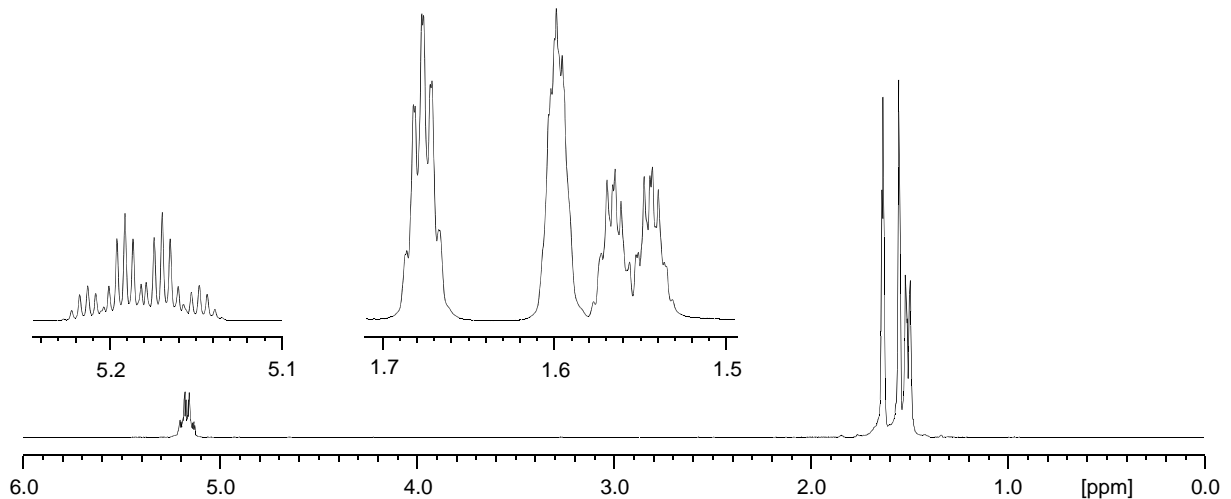
<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von **1a**: δ = 12.28 (CH<sub>3</sub>), 22.44 (CH<sub>3</sub>), 30.52 (CH<sub>2</sub>), 108.33 (CH<sub>2</sub>), 147.73 (C).



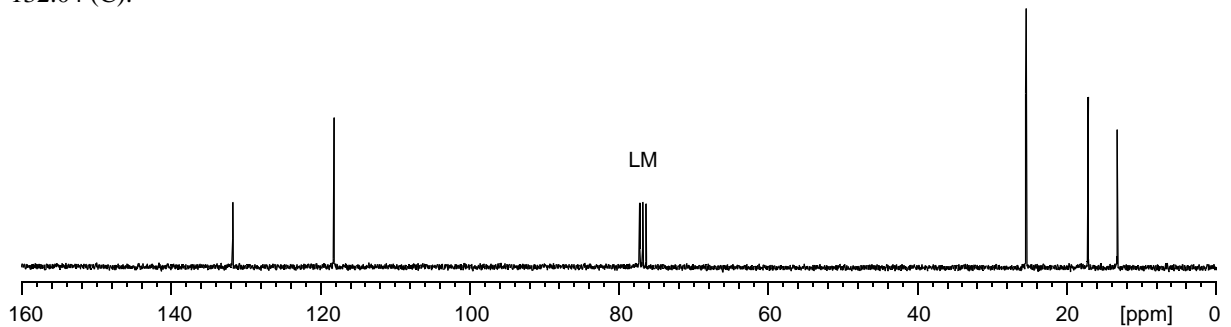
IR-Spektrum von **1a** (Film):



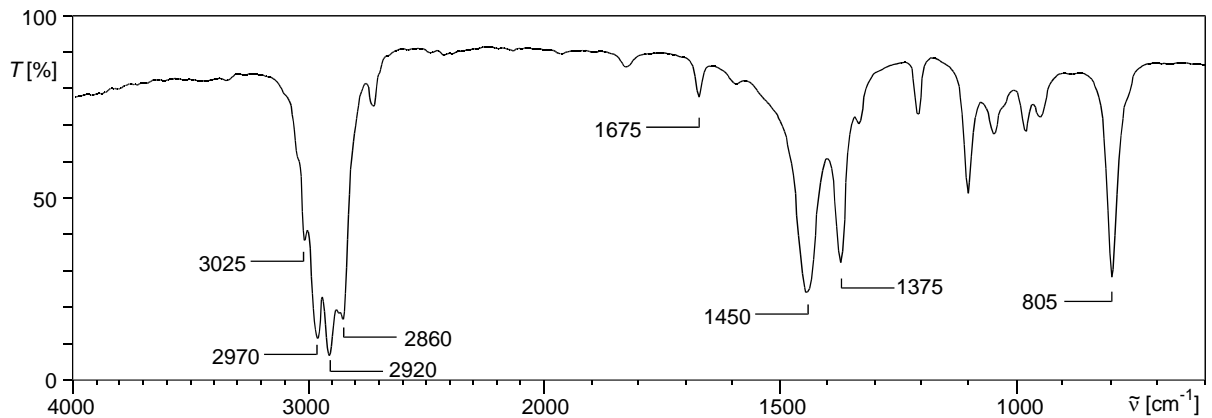
**$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1b**** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.55$  (3 H),  $1.60$  (3 H),  $1.68$  (3 H),  $5.18$  (1 H).



**$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **1b**:  $\delta = 13.36$  ( $\text{CH}_3$ ),  $17.25$  ( $\text{CH}_3$ ),  $25.58$  ( $\text{CH}_3$ ),  $118.44$  ( $\text{CH}$ ),  $132.04$  ( $\text{C}$ ).



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

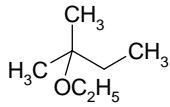
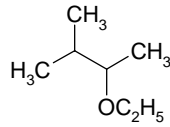


Von der Produktmischung wird ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Aus der Integration ist das Produktverhältnis **1a:1b** zu bestimmen.

### 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 2.1.1 \(1a/1b\)](#) und [Versuch 2.2.6 \(6a/6b\)](#). Diskutieren Sie die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen in Hinblick auf ihre Regioselektivität.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:****A****B**

- \* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A** und **B** ausschließen?
- \* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Die Dehydrohalogenierung von Halogenalkanen mit starken Basen ist vielseitig einsetzbar, bedarf aber sorgfältig ausgewählter Reaktionsbedingungen, um Nebenprodukte zu vermeiden und eine hohe Produktselektivität zu erreichen. Siehe [Einführung zu Kap. 2.2](#).