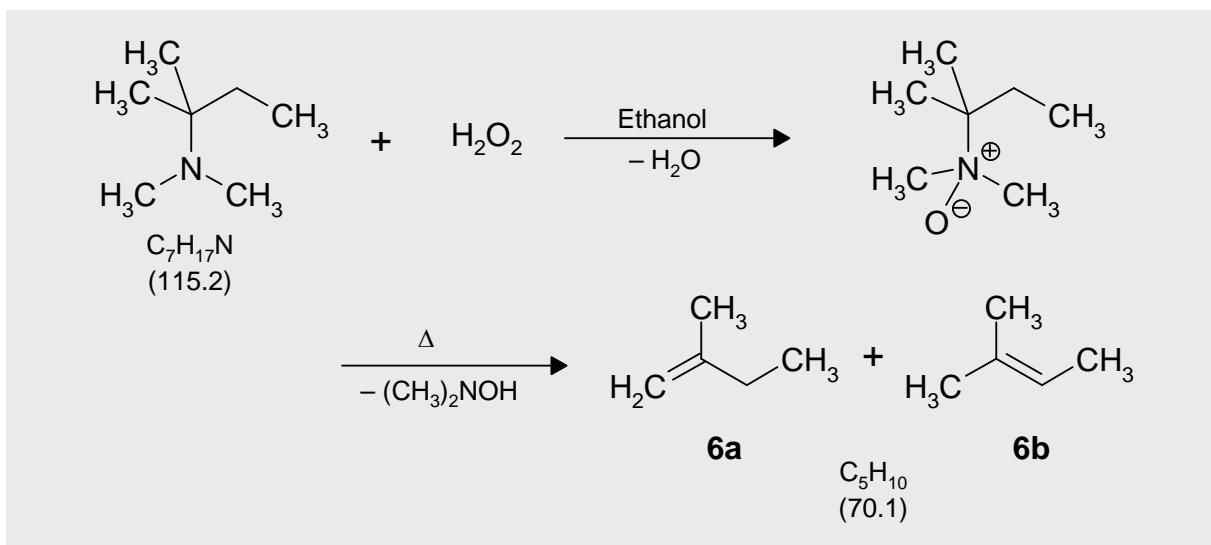


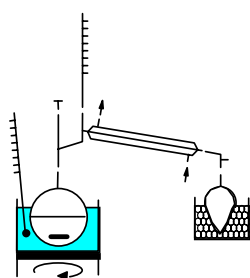
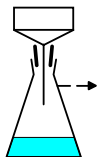
2.2.6 Thermolyse von 2-*N,N*-Dimethylaminoxid-2-methylbutan zu 2-Methyl-1-buten (6a) und 2-Methyl-2-buten (6b)



Arbeitsmethoden: Destillation, Gaschromatographie

Chemikalien

2- <i>N,N</i> -Dimethylamino-2-methylbutan	Sdp. 115 °C, n_D^{20} : 1.4164; wird in Versuch 6.2.3.2 hergestellt.
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.
Wasserstoffperoxid (Perhydrol)	30proz. wässrige Lösung (Perhydrol), $d = 1.11$ g/ml. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen. In Reaktionslösungen muss überschüssiges Wasserstoffperoxid vor der destillativen Aufarbeitung vernichtet werden.
Palladium/Aktivkohle	(Pd/C) 10% Pd auf Aktivkohleträger.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100-ml-Erlenmeyerkolben werden unter magnetischem Rühren 0.10 mol (11.5 g) 2-*N,N*-Dimethyl-amino-2-methylbutan in 20 ml Ethanol gelöst und im Eisbad auf ca. 5 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden langsam 0.12 mol (13.6 g, 12.3 ml) Wasserstoffperoxid als 30proz. Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird der Erlenmeyerkolben mit einem Uhrglas abgedeckt und noch 12 h (oder über Nacht) bei Raumtemperatur gerührt. (Reaktionskontrolle: Die Reaktionslösung darf gegenüber pH-Papier nicht mehr alkalisch reagieren)¹.

Achtung, sehr wichtig: Überschüssiges Wasserstoffperoxid wird durch Zugabe einer Spatelspitze Pd/C (10%) zerstört und die Lösung solange gerührt, bis ein Test mit Kaliumjodid-Stärke-Papier negativ ausfällt.² Nach dem Filtrieren (\rightarrow **E**₁) wird das Ethanol in einer Destillationsapparatur (100 ml Destillationskoben) bei höchstens 40 °C Badtemperatur und 100 hPa abdestilliert³ (\rightarrow **R**₁). Der Rückstand wird in der gleichen Apparatur unter Normaldruck bis auf eine Badtemperatur von 150 °C erhitzt und das Destillat in einer eisgekühlten Vorlage (25 ml Spitzkolben) aufgefangen.⁴

Isolierung und Reinigung

Die wässrige Phase wird mit einer Pasteurpipette abgezogen ($\rightarrow E_2$) und die organische Phase mit 5 ml 10proz. Salzsäure unter Eiskühlung 10 min kräftig gerührt. Anschließend wird die wässrige Phase erneut mit einer Pasteurpipette aufgenommen ($\rightarrow E_2$) und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wird so bemessen, dass bei portionsweiser Zugabe mit einem Löffelspatel die letzte zugegebene Menge nach dem Umschwenken pulvrig bleibt. Man lässt anschließend mindestens 30 min über dem Trockenmittel stehen. Da die Reaktionsprodukte sehr leichtflüchtig sind, werden diese nicht vom Trockenmittel abfiltriert, sondern ebenfalls mit einer Pasteurpipette aufgenommen (Rückstand $\rightarrow E_3$). Man bestimme die Ausbeute an Destillat. Das Produktgemisch ist sehr leicht flüchtig, daher wird es für gaschromatographische oder $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen dicht verschlossen im Kühlschrank aufbewahrt. Ausbeute an **6**: 70–80% Isomerenmischung, **6a:6b** ca. 90:10, Sdp. 31–38 °C.

¹ Warum darf die Reaktionsmischung nicht mehr alkalisch reagieren?

² Wieso muss an dieser Stelle der Test mit Kaliumjodid-Stärke-Papier unbedingt negativ ausfallen?

³ Warum darf nicht höher erhitzt werden?

⁴ Warum wird ein Spitzkolben eingesetzt?

Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

E₁: Filtrerrückstand \rightarrow Entsorgung (Org. Feststoffe).

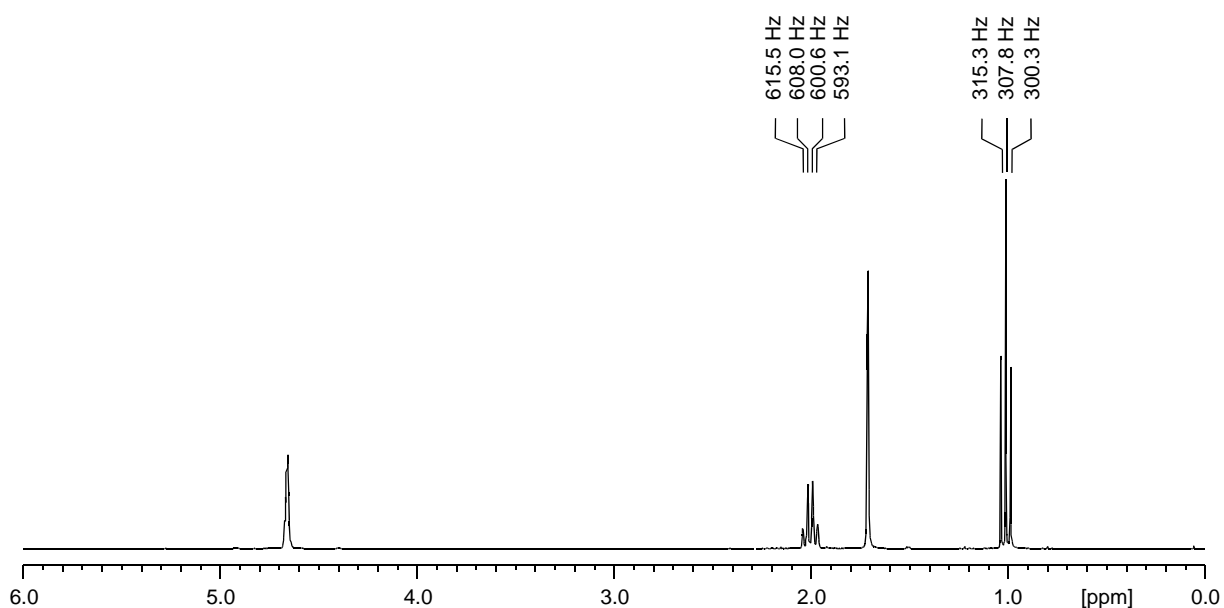
E₂: Wässrige halogenhaltige Lösung mit organischen Verbindungen \rightarrow Entsorgung (H_2O mit RHal/Halogenid).

E₃: Kontaminiertes Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

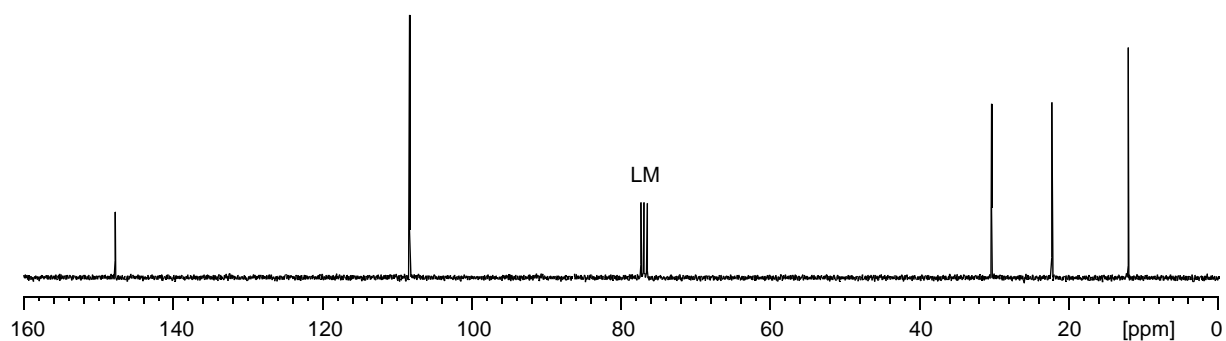
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (Ethanol).

Auswertung des Versuchs

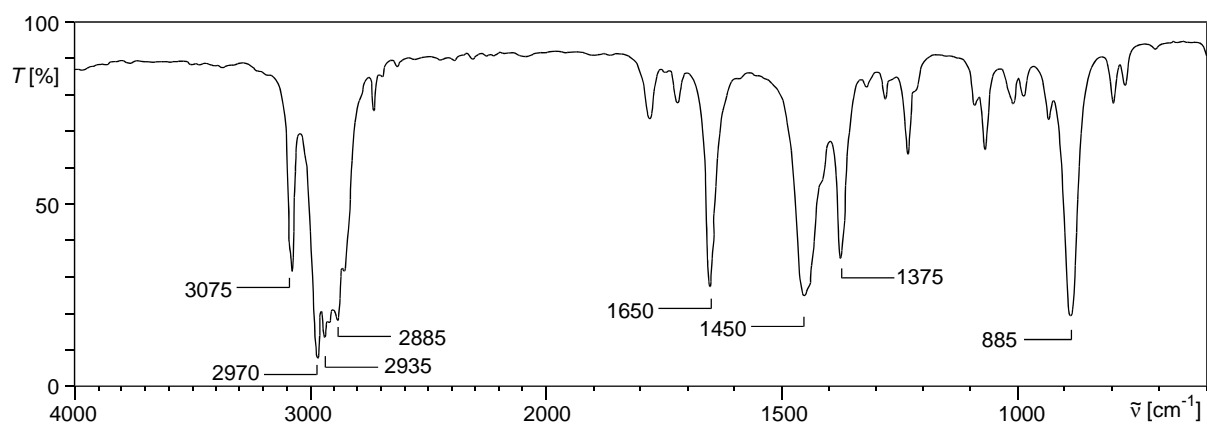
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6a** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.03$ (3 H), 1.72 (3 H), 2.01 (2 H), 4.64–4.69 (2 H).



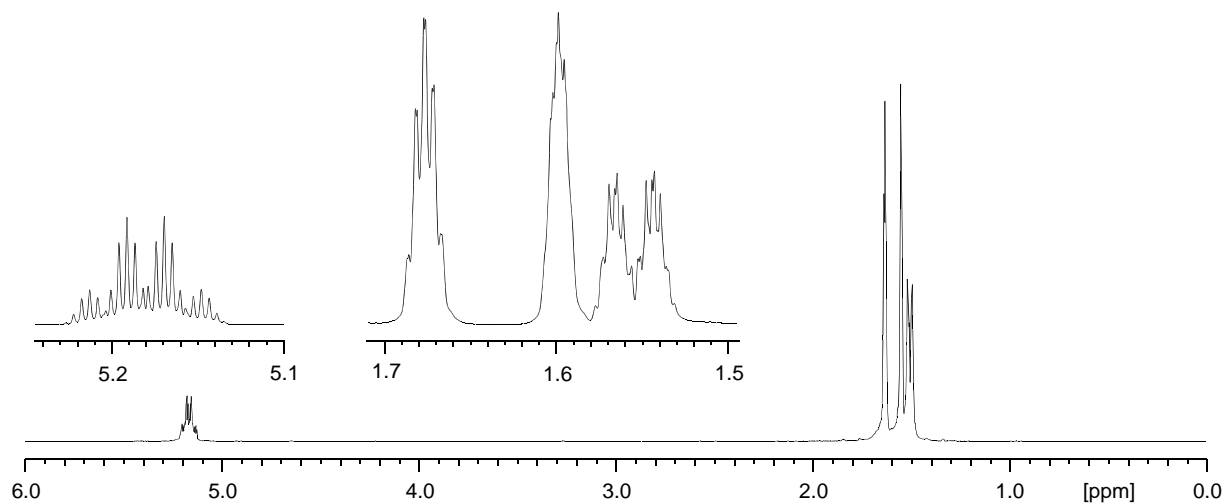
^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl_3) von **6a**: $\delta = 12.28$ (CH_3), 22.44 (CH_3), 30.52 (CH_2), 108.33 (CH_2), 147.73 (C).



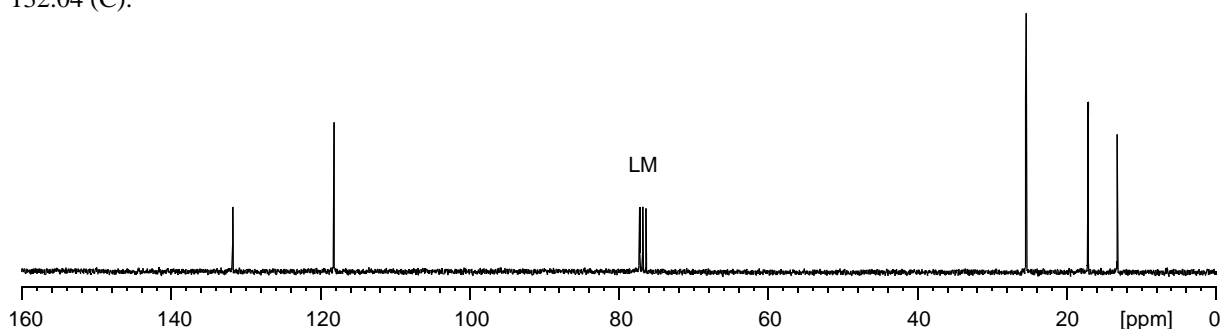
IR-Spektrum von **6a** (Film):



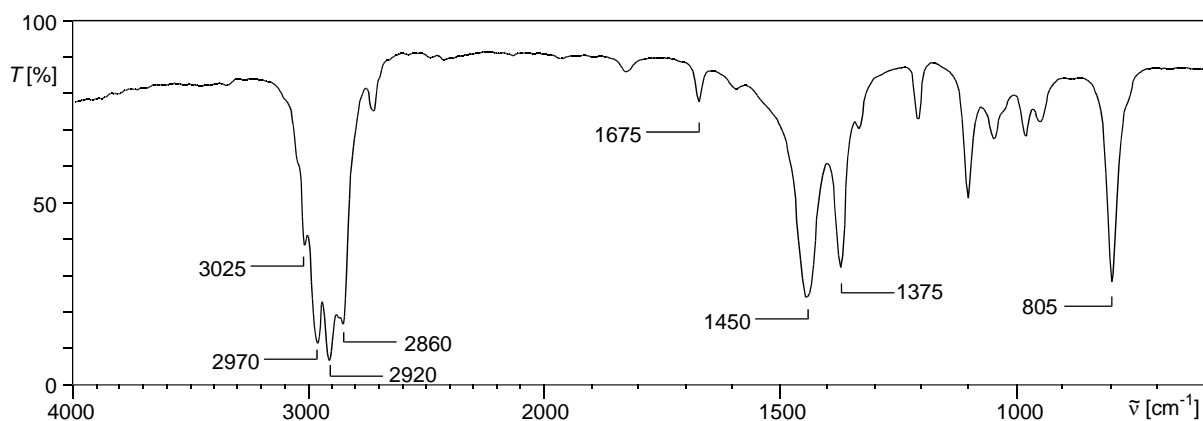
^1H -NMR-Spektrum von **6b** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.55$ (3 H), 1.60 (3 H), 1.68 (3 H), 5.18 (1 H).



^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl_3) von **6b**: $\delta = 13.36$ (CH_3), 17.25 (CH_3), 25.58 (CH_3), 118.44 (CH), 132.04 (C).



IR-Spektrum von **6b** (Film):



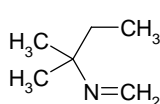
Von der Produktmischung wird ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Aus der Integration ist das Produktverhältnis **6a:6b** zu bestimmen.

Gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches

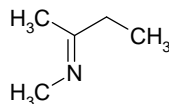
Gaschromatographische Bedingungen: Säule 2 m, 10 % SE 30 auf Chromosorb 60/80 mesh, Säulentemperatur: 30 °C, Injektortemperatur: 70 °C. Man identifiziere die GC-Peaks mit Hilfe von Referenzsubstanzen (Assistent!). Aus dem Gaschromatogramm wird das Verhältnis der Olefine ermittelt (der Flächenfaktor wird 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 **6a** und **6b** führenden Reaktionsmechanismus.
- * Man vergleiche das Produktverhältnis **6a/6b** mit dem Produktverhältnis von [Versuch 2.1.1 \(1a/1b\)](#) und [Versuch 2.2.1 \(1a/1b\)](#). Diskutieren Sie die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen in Hinblick auf ihre Regioselektivität.

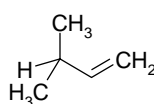
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



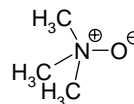
A



B



C



D

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

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

A.C. Cope, C.L. Bumgardner, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2812–2815; A.C. Cope, C.L. Bumgardner, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 960–964; A.C. Cope, C.L. Bumgardner, E.E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4729–4733; A.C. Cope, E. Ciganek, N.A. LeBel, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2799–2804.