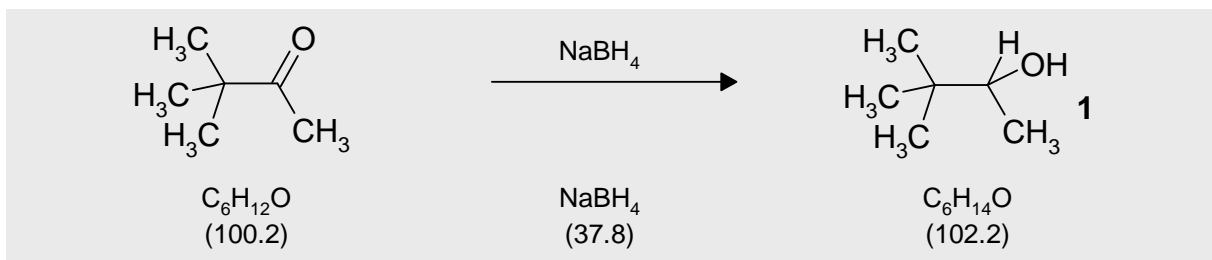


4.3.1.1 Reduktion von 3,3-Dimethyl-2-butanon (Pinacolon) mit Natriumtetrahydroborat (Natriumborhydrid) zu 3,3-Dimethyl-2-butanol

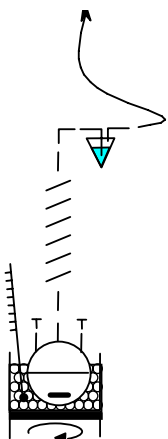


Arbeitsmethoden: Destillation

Edukt für 2.1.2

Chemikalien

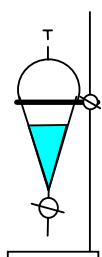
3,3-Dimethyl-2-butanon (Pinacolon)	Sdp. 106 °C, $d = 0.71$ g/ml.
Natriumtetrahydroborat	Farbloses, schwach hygroskopisches Salz. Giftig, reagiert mit Säuren, langsamer mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung.
Natronlauge 1 M	Verursacht Verätzungen , sofort mit viel Wasser abspülen.
Salzsäure 2 M	Verursacht Verätzungen , sofort mit viel Wasser abspülen.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.



Durchführung

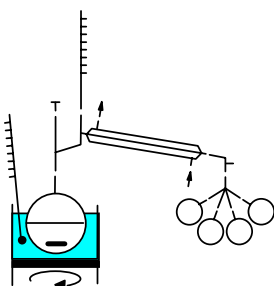
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 500 ml-3-Halskolben mit Magnetrührstab, Rückflusskühler mit aufgesetztem Blasenähler und Ableitung hinter die Abzugsprallwand werden 0.20 mol (20.0 g, 28.2 ml) 3,3-Dimethyl-2-butanon in 100 ml 1 M Natronlauge vorgelegt. Unter Rühren gibt man 0.21 mol (7.94 g) Natriumtetrahydroborat portionsweise (Pulvertrichter) mit einem Spatel innerhalb von 30 min zu.¹ Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 h bei 50 °C gerührt.



Isolierung und Reinigung

Zu der abgekühlten Reaktionsmischung gibt man unter Rühren ca. 50 g zerstoßenes Eis, anschließend werden ca. 75 ml 2 M Salzsäure langsam zutropft, bis die Lösung schwach sauer ist² und weitere 30 min. gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (Blasenähler!). Man überführt in einen Scheidetrichter, sättigt die wässrige Phase mit Natriumchlorid,³ schüttelt nochmals kräftig durch und trennt die organische Phase ab. Die Wasserphase wird noch 4 x mit 30 ml *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt, (Wasserphase → **E**₁).



Die vereinigten organischen Phasen werden über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Absaugen vom Trockenmittel (→ **E**₂) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (→ **R**₁) und der Rückstand (Rohprodukt **1**) in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei Normaldruck fraktionierend destilliert (Destillationsprotokoll!). Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden zusammengegeben (→ **E**₃). Bestimmen Sie die Ausbeute des destillierten Reinprodukts. Das Produkt wird in [Versuch 2.1.2](#) weiter umgesetzt. Ausbeute an **1**: 60–

70%, Sdp. 119–121 °C, $n_D^{20} = 1.4137$.

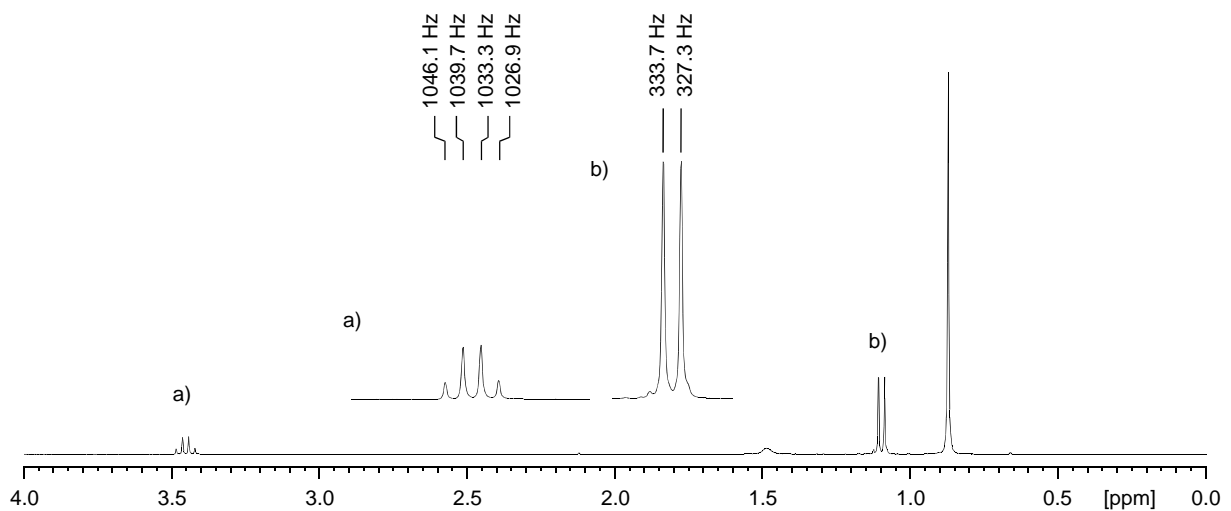
- 1 Was ist zu beobachten?
- 2 Warum soll die Reaktionslösung zuletzt schwach sauer reagieren?
- 3 Was soll damit erreicht werden?

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

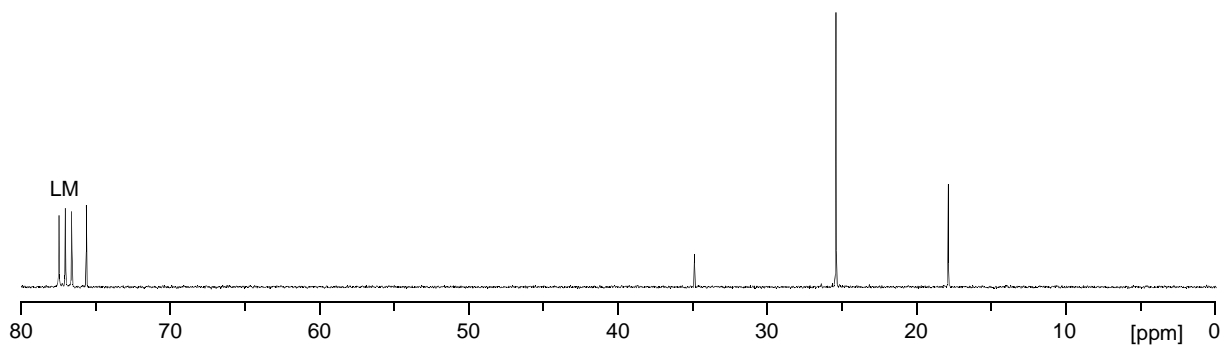
- E₁:** Wässrige Phase: Neutralisation → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₃: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen → Entsorgung (RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

Auswertung des Versuchs

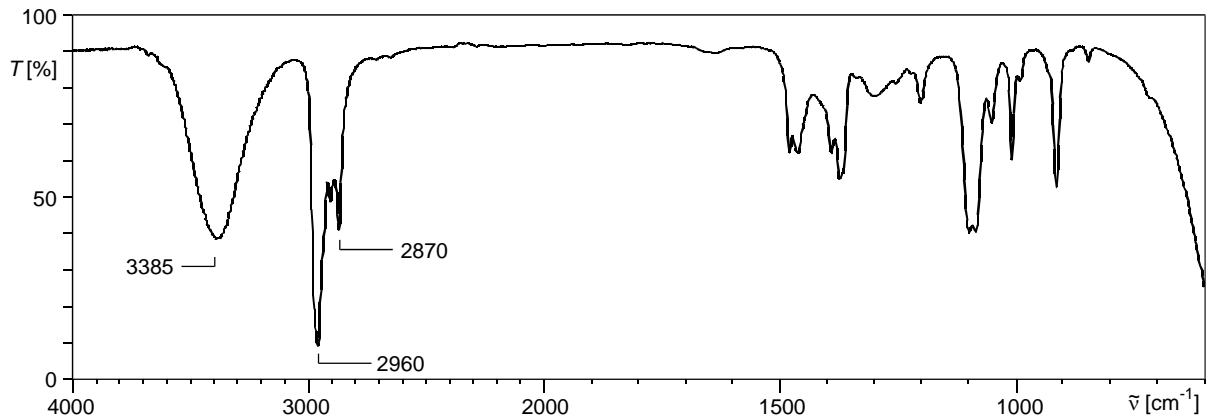
¹H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (9 H), 1.11 (3 H), 1.49 (1 H), 3.46 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 17.88$ (CH₃), 25.41 (CH₃), 34.89 (C), 75.63 (CH).

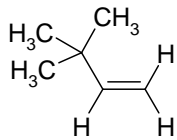


IR-Spektrum von 1 (Film):

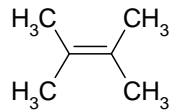


* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.

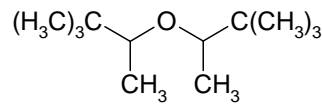
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

Wenn die Reduktionskraft ausreicht, ist NaBH₄ wegen seiner leichteren Handhabbarkeit (nicht empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, nicht pyrophor!) das Reagens der Wahl. Durch Metallsalze (AlCl₃, CdCl₂, TiCl₄) oder Iod kann die Reaktivität von NaBH₄ so modifiziert werden, dass sie in speziellen Fällen der des LiAlH₄ äquivalent ist (siehe z.B. [Einführung zu 4.3.1](#)).

[1] Fieser & Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley and Sons, Inc. Vol. 1, 581–590.