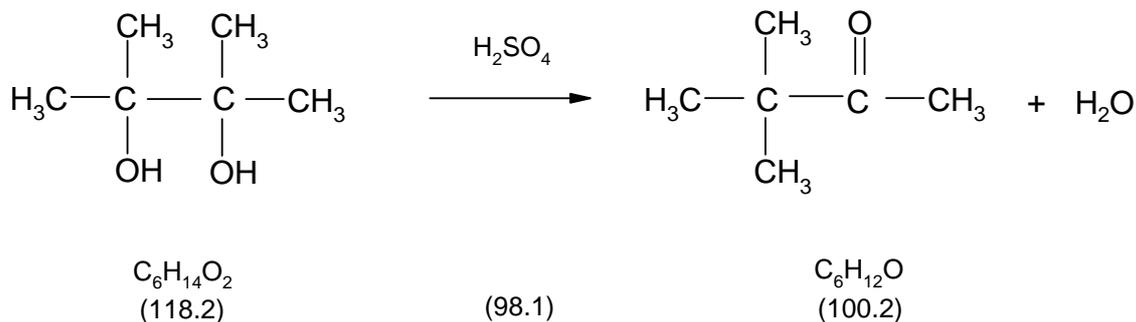


3028 Pinakol-Pinakolon-Umlagerung



Literatur

C. J. Collins, *Quart. Rev.* **1960**, *14*, 357

Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Umlagerung, Pinakol-Umlagerung, Wagner-Meerwein-Umlagerung
Alkohol, Keton

Arbeitsmethoden

Simultane-Destillation-Extraktion (SDE), Destillieren über eine Kolonne, Rühren mit Magnetührer, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

100 mL Rundkolben, 50 mL Rundkolben, Simultane-Destillation-Extraktion (SDE)-Apparatur, zwei heizbare Magnetührer, zwei Magnetührstäbe, Vigreux Kolonne, Destillationsapparatur, zwei Ölbad

Chemikalien

Pinakol (Schmp. 38-42 °C)	11.8 g (100 mmol)
Schwefelsäure (24%)	50 mL
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	40 mL

Durchführung der Reaktion

11.8 g (100 mmol) Pinakol werden mit 50 mL 24%iger Schwefelsäure und 40 mL *tert*-Butylmethylether 45 Minuten an einer SDE-Apparatur erhitzt.

Aufarbeitung

Von der *tert*-Butylmethylether-Lösung wird über eine Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonnen zunächst das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert, anschließend wird das als Rückstand bleibende Rohprodukt über die gleiche Apparatur fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 7.3 g (72.9 mmol, 73%); Sdp. 105 °C, farblose Flüssigkeit

Anmerkungen

Es ist wichtig, keine verdünntere als 24%ige Schwefelsäure zu verwenden, weil sonst die Bildung des Eliminierungsprodukts 2,3-Dimethyl-but-3-en-2-ol begünstigt wird. Dieses Nebenprodukt hat einen Siedepunkt von 115-117 °C und bleibt bei sorgfältigem Destillieren vorwiegend im Destillationsrückstand. (Siehe auch Analytik.)

Abfallbehandlung**Recycling**

Der abdestillierte *tert*-Butylmethylether wird gesammelt und redestilliert.

Die Schwefelsäure kann bis zu fünfmal für diese Reaktion wieder eingesetzt werden.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
saure wässrige Phase	neutralisieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenfrei

Zeitbedarf

2-3 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Destillieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)**Geräte**

50 mL Rundkolben, 25 mL Rundkolben, Simultane-Destillation-Extraktion (SDE)-Apparatur, zwei heizbare Magnetrührer, zwei Magnetrührstäbe, Vigreux Kolonne, kleine Destillationsapparatur, zwei Ölbäder

Chemikalien

Pinakol (Schmp. 38-42 °C)	1.18 g (10.0 mmol)
Schwefelsäure (24%)	12 mL
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	30 mL

Durchführung der Reaktion

1.18 g (10 mmol) Pinakol werden mit 12 mL 24%iger Schwefelsäure und 30 mL *tert*-Butylmethylether 45 Minuten an einer SDE-Apparatur erhitzt.

Aufarbeitung

Von der *tert*-Butylmethylether-Lösung wird über eine Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonnen zunächst das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert, anschließend wird das als Rückstand bleibende Rohprodukt über die gleiche Apparatur fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 621 mg (6.19 mmol, 62%); Sdp. 105 °C, farblose Flüssigkeit

Anmerkungen

Es ist wichtig, keine verdünntere als 24%ige Schwefelsäure zu verwenden, weil sonst die Bildung des Eliminierungsprodukts 2,3-Dimethyl-but-3-en-2-ol begünstigt wird. Dieses Nebenprodukt hat einen Siedepunkt von 115-117 °C und bleibt bei sorgfältigem Destillieren vorwiegend im Destillationsrückstand. (Siehe auch Analytik.)

Abfallbehandlung**Recycling**

Der abdestillierte *tert*-Butylmethylether wird gesammelt und redestilliert.

Die Schwefelsäure kann bis zu fünfmal für diese Reaktion wieder eingesetzt werden.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
saure wässrige Phase	neutralisieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenfrei

Zeitbedarf

2-3 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Destillieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Analytik

GC

Probenvorbereitung:

Zwei Tropfen der *tert*-Butylmethylether-Phase des Reaktionsgemisches werden mit 2 mL *tert*-Butylmethylether verdünnt. Von dieser Lösung werden 2 µL eingespritzt.

Ein Tropfen des Destillats wird in 2 mL *tert*-Butylmethylether gelöst. Von der Lösung werden 2 µL eingespritzt.

GC-Bedingungen:

Säule: Macherey und Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9, Länge 25 m, ID 0.32 mm, DF 0.25 µm

Aufgabesystem: Gerstel Kaltaufgabesystem KAS mit Steuergerät, Injektortemperatur 250 °C;

Splitverhältnis 1:20, eingespritzte Menge 2 µL

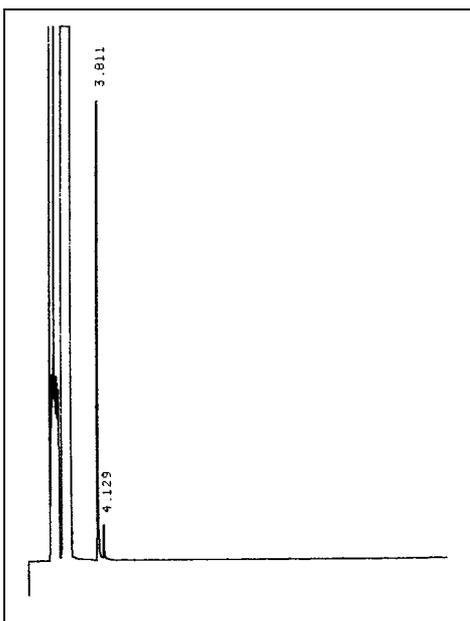
Trägergas: Stickstoff, Säulenvordruck 62 kPa, Flussrate 1.04 mL/min

Ofentemperatur: Starttemperatur 50 °C, isotherm

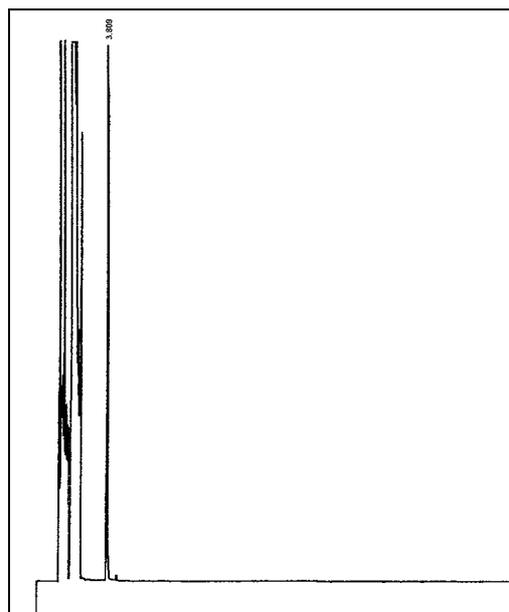
Detektor: FID, 275 °C

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

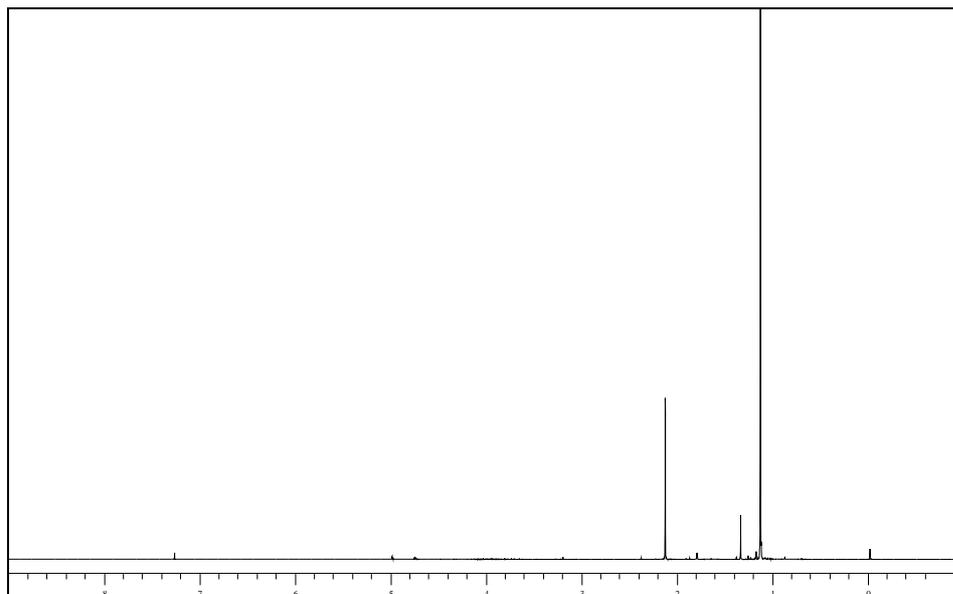
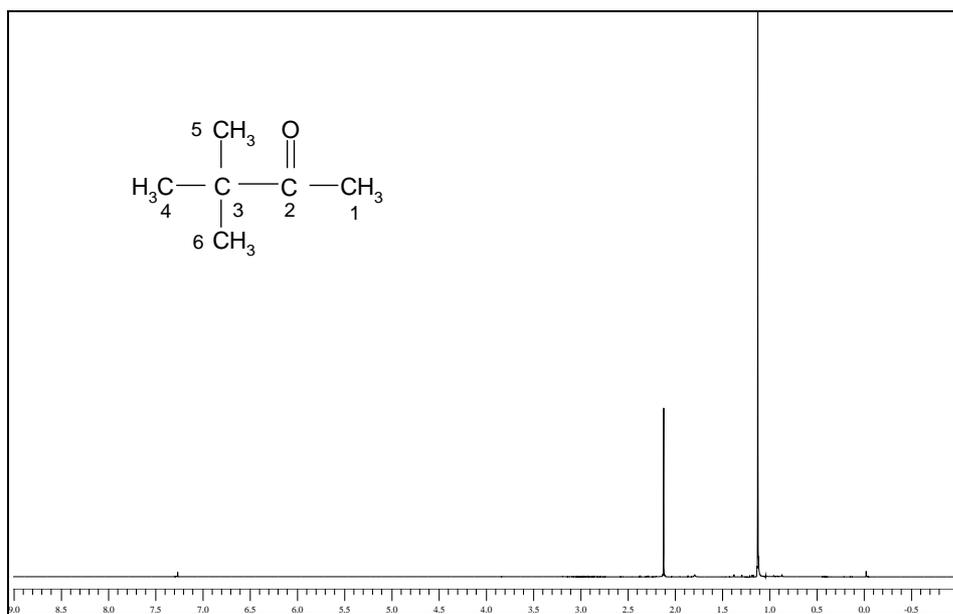
GC vom Rohprodukt



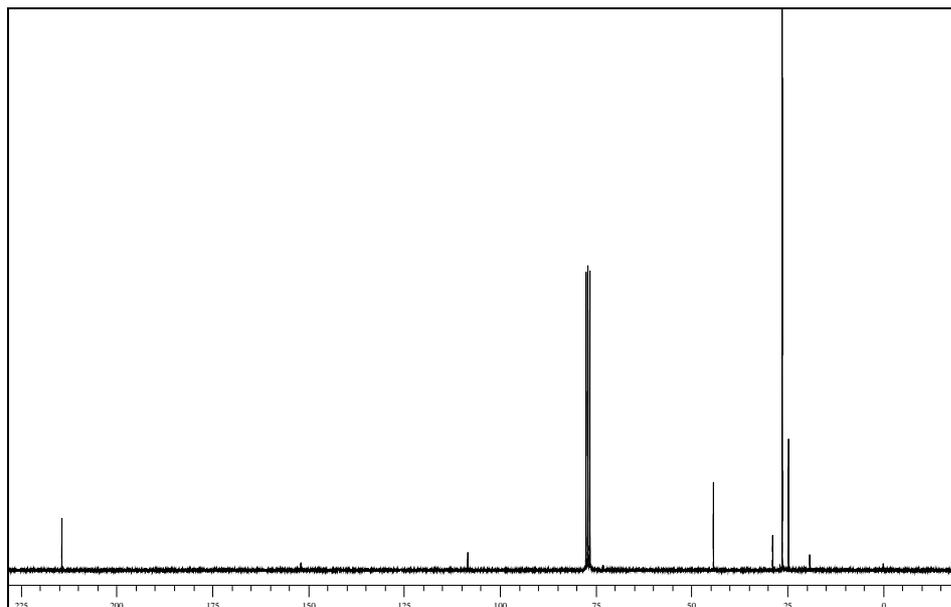
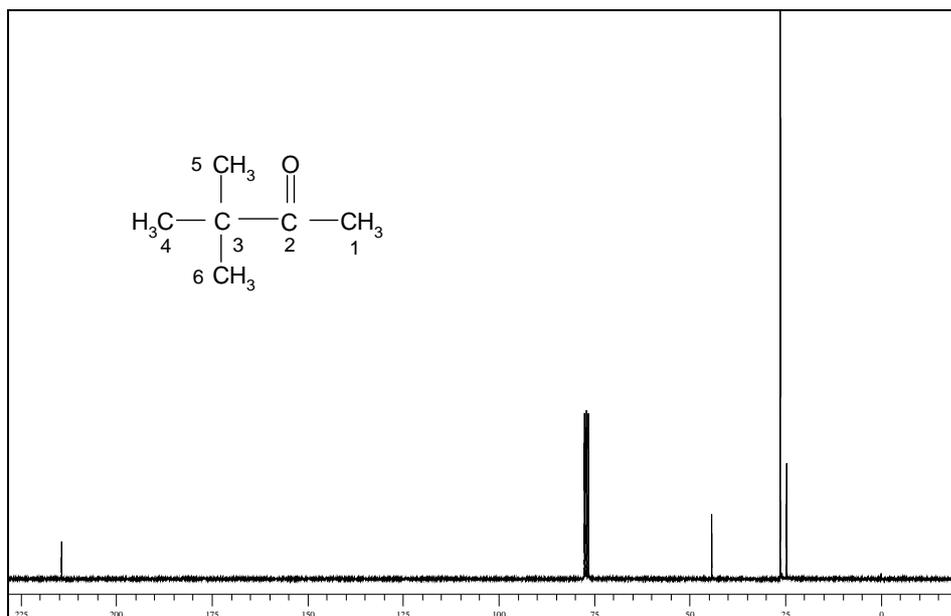
GC vom Reinprodukt



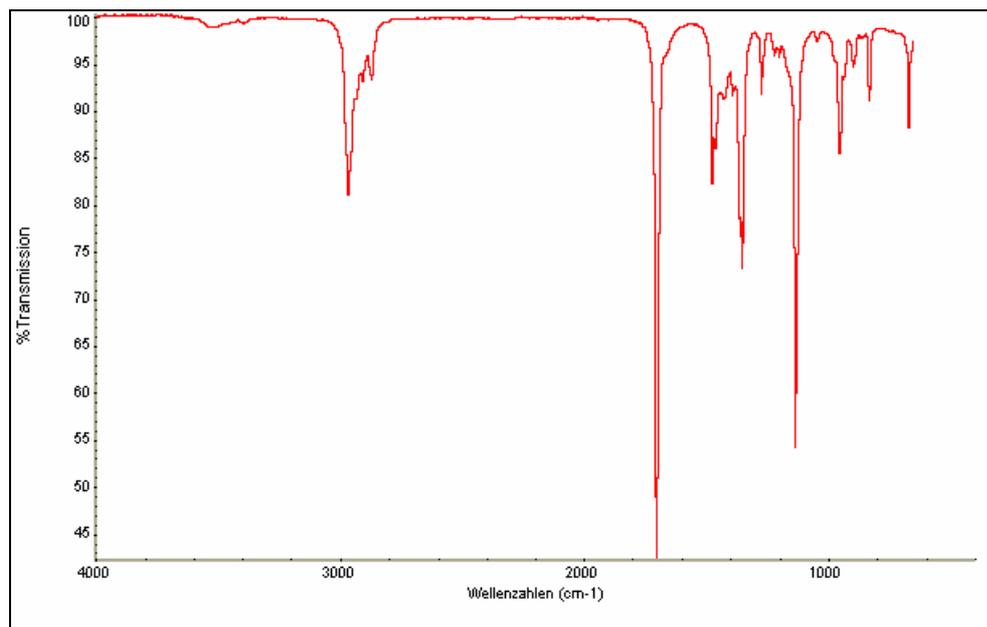
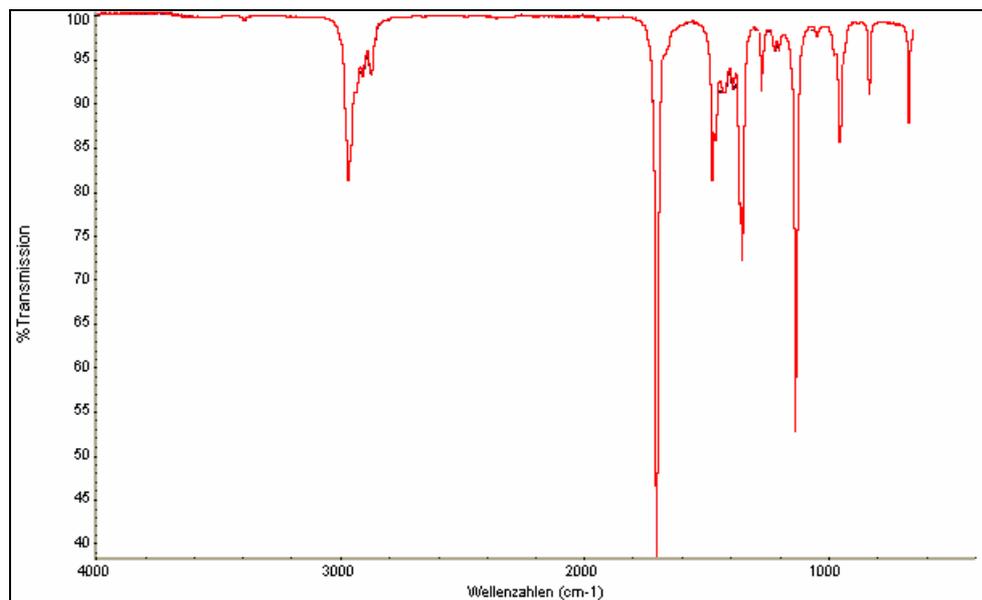
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent	
		Rohprodukt	Reinprodukt
3.8	Produkt (Pinakolon) bestimmt mit GC/MS, m/e: 100, 85, 57	92.5	100
4.1	Nebenprodukt (2,3-Dimethyl-but-3-en-2-ol) bestimmt mit GC/MS, m/e: 100, 85, 67, 59, 57, 53	7.5	

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (250 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (250 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
1.12	s	9	4-H, 5-H, 6-H
2.12	s	3	1-H

^{13}C NMR-Spektrum vom Rohprodukt (62.5 MHz, CDCl_3) **^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (62.5 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Zuordnung
24.6	C-1
26.3	C-6, C-4, C-5
44.3	C-3
214.3	C=O
76.5-77.5	Lsgm.

IR-Spektrum vom Rohprodukt (ATR)**IR-Spektrum vom Reinprodukt (ATR)**

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
2969, 2874	C-H-Valenz, Alkan
1705	C=O-Valenz, Keton
1355, 1365	charakteristische Doppelbande für <i>tert</i> -Butylgruppe