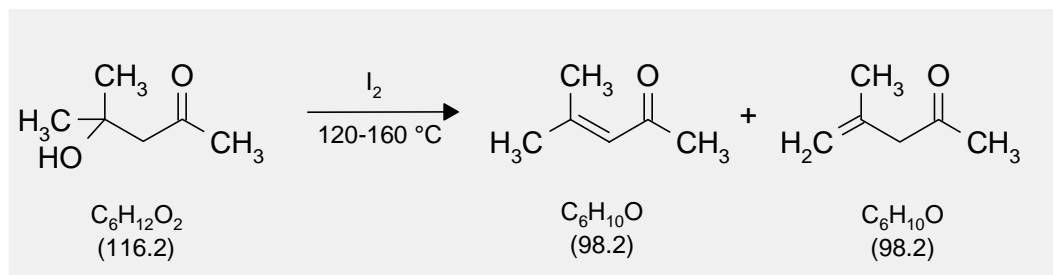


2.3 Säurekatalysierte Eliminierung von Wasser aus 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon (Diacetonalkohol) zu 4-Methyl-3-penten-2-on (Mesityloxid) und 4-Methyl-4-penten-2-on



Arbeitsmethoden: Destillation bei Normaldruck, Phasentrennung

Chemikalien

4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon: R 36; S 24/25; Sdp. 166 °C, d = 0.94; Dampfdruck bei 20 °C: 1 hPa; Flammpunkt 58 °C; Explosionsgrenze 1.8-6.9 Vol%.

Iod: R 20/21-50; S 23-25-61; Schmp. 114 °C. Iod sublimiert bei Raumtemperatur. Gefäße, in denen sich Iod befindet, müssen sofort wieder verschlossen werden. Iod kann Allergien auslösen.

Durchführung

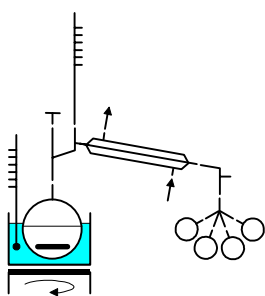
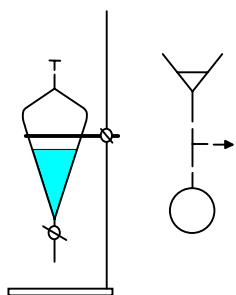
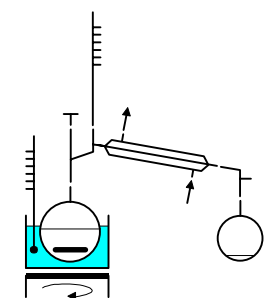
Betriebsanweisung beachten!

In einer einfachen NS 14.5-Destillationsapparatur mit 100 ml-Destillationskolben werden 31 ml (29.1 g, 0.25 mol) 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon im Destillationskolben vorgelegt, und 40 mg Iod darin gelöst. Das Gemisch wird in einer Destillationsapparatur zunächst auf etwa 120 °C erhitzt, dann steigert man langsam auf 150–160 °C. Hierbei geht das durch Wasserabspaltung entstehende Produkt zusammen mit Wasser über. Die Ölbadtemperatur wird solange auf 150–160 °C gehalten, bis kein Destillat mehr übergeht (Destillationsrückstand → **E₃**).

Isolierung und Reinigung

Man überführt das Destillat in einen 100 ml-Scheidetrichter und trennt die organische Phase ab (→ **E₁**). Die organische Phase wird in einem 50-ml Erlenmeyerkolben über 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 mindestens 30 min über dem Trockenmittel stehen, bevor mit Hilfe des Witt'schen Topfs über einen Hirschtrichter oder eines Alihn'sches Rohr abgesaugt wird (→ **E₂**). Als Auffanggefäß wird ein 50 ml-Rundkolben verwendet, der in der nachfolgenden Destillation als Destillationskolben verwendet wird.

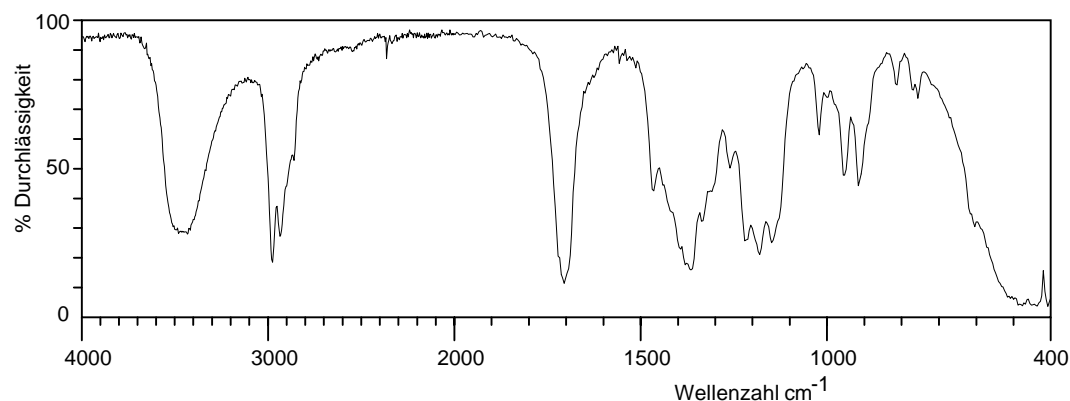
Das Rohprodukt wird bei Normaldruck fraktionierend destilliert (→ **E₃**). Das Produktgemisch (etwa 90% 4-Methyl-3-penten-2-on, 10% 4-Methyl-4-penten-2-on) geht bei 130 °C als schwach gelbliche Flüssigkeit über, Ausb. 17-20 g (69-82%), $n_D^{20} = 1.4420-1.4450$.



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

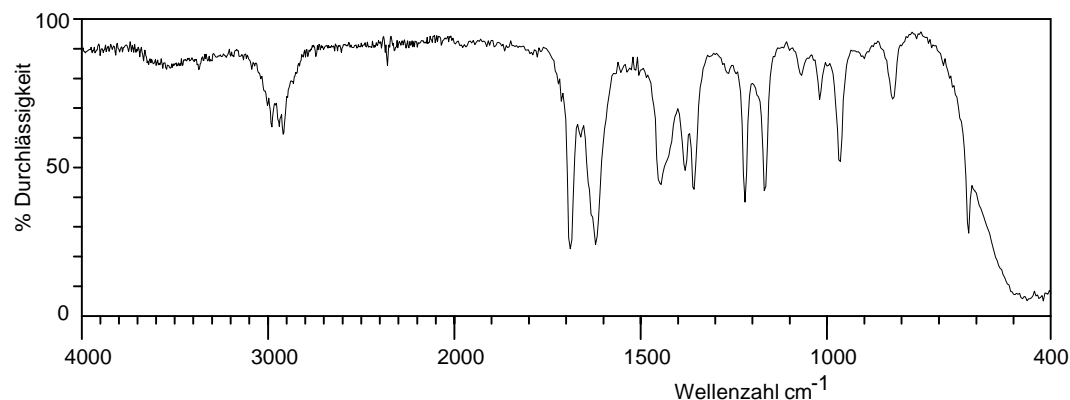
- E₁** : Die wässrige iodhaltige Phase wird in den halogenhaltigen wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.
- E₂**: Trockenmittel und Filterpapier in den organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂** geben.
- E₃**: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen und in den halogenhaltigen organischen Sonderabfall **A₁** geben.

IR-Spektrum von Diacetonalkohol (Film)



Valenzschwingungen: O-H (verbrückt): 3450; C-H: 2980, 2940 cm^{-1} .

IR-Spektrum von Mesityloxid (Film)



Valenzschwingungen: =C-H: 3000; C-H: 2955, 2935; C=O: 1695; C=C: 1625 cm^{-1} .

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Während 4-Methyl-4-hydroxy-2-pentanone bei der Einwirkung von 85-proz. Phosphorsäure oder konz. Schwefelsäure polymerisiert, gelingt die Dehydratisierung unter der milden Wirkung katalytischer Mengen Iod als saurem Katalysator glatt. Das Iod wirkt hier zum Teil als Lewis-Säure, zum Teil durch Reaktion mit dem abgespaltenem Wasser durch Bildung von Iodwasserstoffsäure.
- Das Hauptprodukt ist das Eliminierungsprodukt nach Saytzeff (Bildung des thermodynamisch stabilsten Alkens!); analytische Untersuchungen (z.B. durch Gaschromatographie) zeigen, dass das sog. Hofmann Produkt (= 4-Methyl-4-penten-2-on, Isomesityloxid) zu max. 10% im Destillat enthalten sind:

