

Benzol-d₁

Dieser Versuch demonstriert eine häufig verwendete Möglichkeit zur gezielten Deuterierung von Molekülen, wie sie z.B. für die Mikrowellenspektroskopie angewandt wird.

Geräte:

Zweihalsrundkolben 500 mL, Intensivkühler, Trockenrohr, Tropftrichter, Septum, Spritzen, Bechergläser, Trichter, Magnetrührer, ggfs. Rotationsverdampfer, Destillationsapparatur

Chemikalien:

Brombenzol (N, Xi)
Magnesiumspäne (F)
Diethylether, absolutiert (F+, Xn)
Deuteriumoxid
Ammoniumchloridlösung (Xn)
Natriumchloridlösung, gesättigt
Natriumsulfat, wasserfrei

Benzol-d₁ (F, T)

Hinweis:

Es ist strikt auf den Ausschluss von Protiumoxid zu achten. Benzol ist krebserregend.

Bei der Zugabe der Ammoniumchloridlösung siedet das Reaktionsgemisch trotz zugesetztem Überschuss an Deuteriumoxid noch kurz auf. Dies könnte auf nicht umgesetztes Phenylmagnesiumbromid zurückzuführen sein, womit das Benzol-d₁ noch mit Benzol verunreinigt wäre. Es sollte deshalb noch mehr Deuteriumoxid verwendet werden als angegeben.

Durchführung:

Magnesiumspäne (4,64 g, 191 mmol, 1,00 eq.) werden in absolutiertem Diethylether (200 mL) suspendiert. Dann wird unter kräftigem Rühren Brombenzol (5,0 mL, 48 mmol) in Diethylether (15 mL) zugegeben. Wenn die Reaktion nicht startet (Trübung!) wird ein Tropfen Brom zugegeben und ggfs. leicht erhitzt. Sobald die Reaktion einsetzt wird weiteres Brombenzol (15,0 mL, 143 mmol) in Diethylether (45 mL) zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion wird noch 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt und dann tropfenweise mit Deuteriumoxid (5,5 mL, 304 mmol, 1,59 eq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird noch eine Stunde zum Sieden erhitzt und dann mit verdünnter Ammoniumchloridlösung versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich gelöst hat. Man trennt die organische Phase ab, wäscht mit gesättigter Natriumchloridlösung und trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat. Der Diethylether wird bei 40 °C abrotiert und das zurückbleibende Rohprodukt destilliert (bp 80 °C). Ausbeute 4,24 g (28,1% d.Th.) Benzol-d₁. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7,42 (br. s, 5 H, CH).

Entsorgung:

Brombenzol wird zu den halogenhaltigen organischen Lösemittelabfällen gegeben. Benzol-d

₁ und Diethylether werden zu den halogenfreien organischen Lösemittelabfällen gegeben. Magnesium wird zu den anorganischen Feststoffabfällen gegeben (auf Kompatibilität achten! Keine Oxidationsmittel!). Deuteriumoxid sollte weiterverwendet werden, ansonsten kann es wie auch Ammoniumchlorid- und Natriumchloridlösung sowie Natriumsulfat über den Abfluss entsorgt werden.

Erklärung:

Aus Brombenzol und Magnesium bildet sich zunächst das Grignard-Reagenz Phenylmagnesiumbromid, welches mit Deuteriumoxid Benzol-d₁ ergibt.

