

3-10 H/D-Austausch über eine lithiumorganische Verbindung

Arbeitstechniken und Methoden:

Standardverfahren, Arbeiten unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss

Chemikalien:

n-Butyllithium (ca. 15 %ige Lösung in *n*-Hexan), Fluoren (2 g), abs. Toluol (30 ml), Methanol-D1 (2 ml), 0,1 m Salzsäure (Titrisol), Argon (Druckgasflasche)

Geräte: Standardgeräte, Bürette, Kunststoffhahn, Luftballon, Spritzen, Septen

Warnhinweise:

n-Butyllithium ist selbstentzündlich! Verschüttetes *n*-Butyllithium wird schon durch Luftfeuchtigkeit so heftig hydrolysiert, dass die Substanz sich bis zur Entzündung aufheizt. Die Substanz ist nur als Lösung handhabbar. Die hier verwendete Lösung ist allerdings so verdünnt, dass mit Selbstentzündungen weder bei Kontakt mit Luft, noch beim Versetzen mit Wasser zu rechnen ist. Bitte behalten Sie jedoch im Gedächtnis, dass sich eine solche Lösung ab einer Konzentration von 25 % mit Sicherheit von selbst entzündet! Die Zündung kann mit einer heimtückischen Verzögerung erfolgen, also z.B. dann, wenn man den Arbeitsplatz ev. gerade verlassen hat. Wasser und Kohlendioxid sind als Löschmittel wirkungslos. (*Warum?*) Im Brandfall muss daher mit Löschsand oder Kochsalz abgedeckt oder mit dem Pulverlöscher gelöscht werden. Eine Entzündung der Lösung kann auch leicht durch elektrostatische Funkenentladung erfolgen.

Die Substanz ist außerdem ätzend. Spritzer auf der Haut geben sich durch ein sofortiges Hitzegefühl zu erkennen. Schnelles Abwaschen ist dann wichtig!

Halten Sie beim Umgang mit der Substanz die Arbeitsflächen sowie die verwendeten Geräte peinlich sauber und tragen Sie Schutzhandschuhe. Vermeiden Sie jeden Luftkontakt der Substanz! Alle nicht benötigten Geräte oder Chemikalien (z.B. *Lösungsmittel!*) sind aus dem Abzug zu entfernen.

Entsorgung von *n*-Butyllithium:

Laborübliche Kleinmengen kann man langsam und vorsichtig durch Einspritzen in Wasser vernichten. Am besten wird dazu ein Erlenmeyerkolben verwendet, der wegspritzende Substanz gut zurückhält, wenn die Reaktion versehentlich zu heftig werden sollte. Ev. ausgefallener anorganischer Niederschlag lässt sich mit etwas Salzsäure leicht wieder in Lösung bringen. Die Mischung trennt sich in eine wässrige Phase und das Hexan. Die wässrige Phase kann in den Ausguss gegeben werden, dass Hexan wird als Lösemittelabfall entsorgt. Größere Mengen dürfen nicht mit Wasser versetzt werden, weil durch die entstehende Hitze große Mengen des leicht entzündlichen Hexans freigesetzt werden. Verschüttete Substanzspritzer werden sofort mit Wasser behandelt!

Allgemeine Hinweise:

Dieser Versuch klappt nur, wenn Sie Luftsauerstoff und Wasser strikt ausschließen können. Alle verwendeten Glasgeräte sollten peinlich sauber und ausgeheizt sein.

- **Verwenden Sie nur Schläuche, die inwendig mit Sicherheit trocken sind. Es macht keinen Sinn, trockenes Inertgas durch einen Schlauch in die Apparatur zu leiten, der zuvor als Kühlwasserschlauch verwendet worden ist!**
- Seien Sie sparsam mit dem Inertgas! Jedes Gas enthält Verunreinigungen. Wenn Sie viel Gas durch die Apparatur blasen, blasen Sie auch viele Verunreinigungen in Ihre Reaktionsmischung!

- Verwenden Sie nur scharfe Kanülen! Kanülen mit abgeknickten Spitzen reißen große Löcher in die Septen, so dass Apparatur oder Vorratsflasche undicht werden. Septen halten länger, wenn die Kanülen vor dem Einstechen mit ganz wenig Schliff fett versehen werden und immer wieder die gleiche Einstichstelle benutzt wird anstatt das Septum wie ein Sieb zu durchlöchern.
- Zur Herstellung des abs. Toluols steht im Assistentenraum eine Destillationsanlage zur Verfügung! Das von dort frisch abdestillierte Toluol können Sie ohne weitere Prüfung einsetzen. Wenn Sie stattdessen bereits abgefülltes Toluol verwenden wollen, so prüfen Sie zuvor auf Wasserfreiheit, indem Sie eine Probe mit einem frisch angeschnittenen kleinen Stückchen Natrium versetzen.
- Methanol-D1 ist an der OH-Gruppe deuteriertes Methanol. Deuterierte Lösemittel sind sehr teuer. Die Größenordnung ist ungefähr 1 €/ml. Gehen Sie deshalb sehr sorgfältig damit um. Deuteriertes Methanol ist genauso giftig wie nicht deuteriertes Methanol.

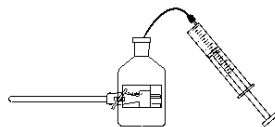
Abmessen von *n*-Butyllithium

Idealerweise sollte sich das *n*-Butyllithium in einer Flasche mit einem Septum befinden. Sie können den Inhalt also nur mit einer Spritze entnehmen. Hierzu die folgende Anleitung. Abbildungen dazu finden Sie unter <http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~tlehmann/gp/laborpraxis/spritzen.html>

- Verwenden Sie eine Spritze passender Größe. Aus einer 50-ml-Spritze lassen sich 2 ml nicht genau genug abmessen. Vergewissern Sie sich, dass Sie mit der Kanüle die Flüssigkeit erreichen können, wenn Sie diese später in das Septum stechen.
- Spannen Sie die Flasche mit dem *n*-Butyllithium mit einer Stativklemme ein. Sie haben dadurch die Hände frei und müssen die Flasche nicht dauernd festhalten. Insbesondere kann Ihnen die Flasche dann nicht umkippen.
- Füllen Sie die Spritze mit Argon! (*Halten Sie die Kanüle dazu in einen Schlauch, durch den langsam Argon strömt.*)
- Fetten Sie die Kanüle mit ganz wenig Schliff fett ein. Die Kanüle gleitet dadurch besser durch das Septum und verletzt es weniger.
- Stechen Sie die mit Argon gefüllte Spritze durch das Septum und drücken Sie das Gas in die Flasche. Dadurch soll ein Überdruck in der Flasche entstehen, der Ihnen die Flüssigkeit im nächsten Schritt in die Spritze zu drücken hilft. Würden Sie nur einfach in die Flasche stechen und das *n*-Butyllithium ansaugen, würden Sie dabei einen Unterdruck in der Flasche erzeugen, der zunächst verhindert, dass Sie die Spritze luftblasenfrei füllen können. Darüber hinaus würde in die Flasche allmählich Luft einströmen, die ja aber gerade ausgeschlossen werden soll.
- Ziehen Sie jetzt den Kolben **langsam** hoch. Eine kleine Gasblase in der Spritze ist normal, denn diese ist auf das „Totvolumen“ der Spritze zurückzuführen. Die Blase darf beim Aufziehen aber nicht größer werden¹.

¹ Tut Sie dies dennoch, ist die Kanüle verstopft, die Spritze defekt oder es herrscht Unterdruck in der Flasche. Verstopfte Kanülen oder defekte Spritzen müssen Sie austauschen. Den Flaschendruck können Sie mit einer zweiten - auch größeren Spritze regulieren, indem Sie diese Spritze ebenfalls mit trockenem Stickstoff füllen und zusätzlich neben die schon vorhandene Spritze in das Septum stechen.

- Kippen Sie die Spritze bei weiterhin eingesteckter Kanüle nach unten. (**Keine Angst! Die Kanüle ist biegsam!**) Drücken Sie die Gasblase aus der Spritze heraus. Richten Sie danach die Spritze wieder auf und ziehen Sie die gewünschte Menge auf die Spritze auf.



- Ziehen Sie die Spritze aus der Flasche heraus! Fassen Sie dabei auch an der Kanüle an, denn diese ist auf die Spritze nur aufgesteckt!

Wenn Sie die Spritzen unmittelbar nach Gebrauch mit etwas Ethanol und danach mit Wasser spülen, sind sie später ohne weiteres erneut verwendbar.

Titration der *n*-Butyllithiumlösung

n-Butyllithium ist käuflich als ca. 15 %ige Lösung in *n*-Hexan erhältlich. Dies entspricht einem Gehalt von ungefähr 1,6 Mol/l. Insbesondere durch falschen Umgang mit der Substanz kann es bei Gebrauch jedoch sehr rasch zu einer deutlichen Erniedrigung des Gehaltes kommen. Damit ist vor allem dann zu rechnen, wenn die Vorratslösung bereits einen Niederschlag enthält. (*Worum handelt es sich dabei? Darf dieser Niederschlag mit verwendet werden? Welche Reaktion läuft bei der Umsetzung mit Wasser ab?*)

Es ist daher erforderlich, die Lösung vor jedem Gebrauch frisch zu titrieren. Allenfalls dann, wenn der Versuch am gleichen Arbeitstag von verschiedenen Praktikanten gleichzeitig durchgeführt wird, kann gemeinsam auf ein zu diesem Tag ermitteltes Titrationsergebnis zurückgegriffen werden.

2 ml der *n*-Butyllithiumlösung werden wie oben beschrieben aus der Vorratsflasche entnommen und in einem kleinen Erlenmeyerkolben unter kräftigem Rühren zu 10 ml dest. Wasser gegeben. Die erhaltene Mischung wird mit 0,1 m Salzsäure oder Schwefelsäure aus einer 50-ml-Bürette gegen Methylrot oder einem anderen Indikator² (*wenig Indikator in Ethanol auflösen, von der erhaltenen Lösung wenige Tropfen in den Erlenmeyerkolben geben!*) titriert. (*Wenn Sie die Säure frisch herstellen müssen, verwenden Sie dazu eine "Titrisol"-Ampulle!*³) Die Titration wird **mit einer frischen Spritze** wiederholt und aus den erhaltenen gemittelten Messwerten der Gehalt der *n*-Butyllithiumlösung bestimmt. Notieren Sie im Laborjournal beide Messwerte, bestimmen Sie den Mittelwert und daraus die Molarität.

Ausführung

Hinweise:

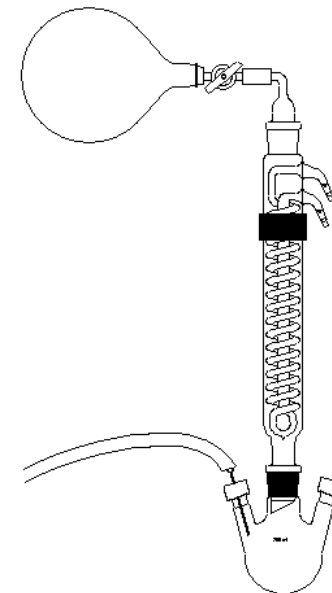
Die nachfolgende Umsetzung kann nicht unterbrochen werden! Beginnen Sie den Versuch daher früh am Morgen und bereiten Sie alles notwendige am vorherigen Arbeitstag vor! Heizen Sie insbesondere alle benötigten Apparaturbestandteile bereits einen Tag vor dem Versuch mindestens 2 Stunden bei 120 °C im Trockenschrank aus und bauen Sie die Apparatur noch möglichst heiß zusammen! Gummi- und Plastikteile nicht ausheizen!! Es ist geschickt, vor dem Zusammenbau gleich auch das Fluoren schon einzufüllen, da Sie dann die Apparatur nicht mehr öffnen müssen.

² Warum ist es hier ziemlich egal, welchen Indikator Sie nehmen?

³ Zum Umgang mit einer Titrisolampulle siehe: <http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~tlehmann/gp/laborpraxis/titrisol.html>

Es kann sein, dass der Trockenschrank zum Ausheizen der Apparatur und die Argon-Druckgasflasche weit voneinander entfernt stehen. Bauen Sie die Apparatur dann in der Nähe des Trockenschanks an einem transportablen Stativ auf und transportieren Sie dann den fertigen Aufbau zur Argon-Quelle.

In einen 100-ml-Dreihalskolben werden 2 g Fluoren und ein Magnetrührkern gegeben und dieser sodann mit einem Rückflusskühler und an den beiden Seitenhälsen mit Septen (Materialverwaltung) bestückt. Es wird an den in der Abbildung schwarz markierten Stellen geklammert. Auf den Kühler wird ein Gasableitungsrohr gesetzt und mit einer Schliffverbindungsklemme gesichert. (Die schwarz markierte Schliffverbindung erhält **keine** Schliffverbindungsklemme!) An das Gasableitungsrohr wird über einen Kunststoffhahn (ausleihen bei den Assistenten) ein Luftballon angeschlossen. Den Luftballon müssen Sie gasdicht anschließen, was Sie am besten bewerkstelligen, wenn Sie den Ballon auf ein kurzes Stückchen Vakuumschlauch aufziehen und den Schlauch dann an den Hahn stecken. An die Argondruckgasflasche wird ein neuer und trockener Schlauch angeschlossen, der genau den richtigen Durchmesser haben muss, damit sich das Anschlussstück einer gewöhnlichen Kanüle gasdicht in den Schlauch schieben lässt. Die Kanüle wird durch eines der Septen gestochen.



Geben Sie mit einer Spritze durch den noch nicht benutzten Seitenhals 30 ml abs. Toluol und rühren Sie, bis sich das Fluoren gelöst hat. Öffnen Sie den Hahn am Ballon und schalten Sie die Argon-Gasversorgung ein, wobei sie auf einen möglichst geringen Druck am Reduzierventil achten. beobachten Sie den Ballon und gewinnen Sie ein Gefühl dafür

- wie schnell das Argon in die Apparatur einströmt und
- ob die Apparatur gasdicht ist

Entfernen Sie den Ballon rechtzeitig, bevor er platzt und dichten Sie alle Leckstellen ab! Spülen Sie unter fortwährendem Rühren mit Argon, bis - geschätzt - etwa das doppelte des Apparaturvolumens durch die Apparatur geströmt ist und setzen Sie den Ballon wieder auf. Drücken Sie noch so viel weiteres Argon in die Apparatur, bis der Ballon zur Hälfte gefüllt ist und ziehen Sie die Kanüle der Gasversorgung aus der Apparatur heraus.

- *Theoretisch - d.h. wenn Ihre Apparatur ideal dicht ist, brauchen Sie ab jetzt kein weiteres Argon. Es ist deshalb möglich, mehrere Apparaturen mit einer einzigen Gasversorgung zu betreiben, wenn der Beginn nur zeitlich ein klein wenig versetzt erfolgt. Sie sollten nur sicher sein, dass die Argonversorgung erreichbar bleibt, um notfalls verlorengangenes Argon ergänzen zu können. Sofern kein weiterer Bedarf besteht, stellen Sie die Argonversorgung ab und sichern Sie die Kanüle, damit sich an der Spitze niemand verletzt. (Schutzhülse wieder aufstecken.)*

Die hergestellte Lösung wird unter Rühren mit einem 1,1-fachen Molequivalent der *n*-Butyllithiumlösung versetzt. (Protokollieren Sie die eingesetzte Menge im Laborjournal!)

*1,1-faches Molequivalent bedeutet einen 10 %igen Überschuss. Sie haben die n-Butyllithiumlösung titriert, damit Sie diesen Überschuss **exakt** berechnen können. Wenn Sie zu wenig, vor allem aber auch, wenn Sie zu viel, also zum Beispiel „der Einfachheit halber“ einen ordentlichen Überschuss verwenden, werden Sie kein erfolgreiches Versuchsergebnis erreichen. Geben Sie dafür eine Erklärung! Die berechnete Menge sollte in der Größenordnung von 10 ml liegen, wobei dieser Wert natürlich stark von der noch vorhandenen Aktivität der Lösung abhängig ist. Haben Sie erheblich abweichende Werte berechnet, liegt möglicherweise ein Rechenfehler vor!*

Zum Einfüllen verwenden Sie eine Spritze, die Sie in eines der Septen stechen. Anschließend wird 20 Min zum Sieden erhitzt. Die Mischung sollte sich dabei allmählich orange färben. Bleibt die Färbung aus, ist der Versuch misslungen! In der Regel entsteht auch ein ebenso gefärbter Niederschlag. (*Worum handelt es sich dabei?*) Nach dem Abkühlen wird unter Rühren mit 2 ml Methanol-D1 – nicht mehr! – versetzt. (*Auch das Methanol wird mittels Spritze durch eines der Septen zugegeben.*) Die Mischung sollte sich danach binnen einiger Minuten wieder vollständig entfärben.

Wenn eine gelbe Färbung zurückbleibt, so ist der Sauerstoffausschluss nicht - oder nicht ausreichend gelungen. (Welche Verbindung ist dabei entstanden?) Wenn ein orange Färbung zurückbleibt, haben Sie einen Fehler beim Ansatz gemacht. Wenn Sie unsicher sind, entnehmen Sie mit der Spritze eine Probe, schütteln Sie diese in einem kleinen Reagenzglaschen mit Wasser aus und fertigen Sie ein Dünnschichtchromatogramm an.

Nach ca. 15 Min Rühren und erfolgter Entfärbung kann der Inertgasschutz aufgehoben werden. Anschließend wird neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren das Lösungsmittel abgezogen.

Notieren Sie die Rohausbeute im Laborjournal und kristallisieren Sie aus Ethanol um! Bestimmen Sie Reinausbeute und Schmelzpunkt.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Formulieren und klassifizieren Sie die ablaufenden Reaktionen! Welche Gefahr besteht bei Sauerstoffeinbruch während des H/D-Austausches (*Informieren Sie sich hierzu über das Verhalten von Fluoren in basischen Lösungen!*)? Welche Gefahr besteht bei einem zu hohen Überschuss des n-Butyllithiums?
2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit des Produkts und zu dessen Struktursicherung! Suchen Sie insbesondere nach Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Deuteriumgehaltes!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

3. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 2! Ermitteln Sie den erhaltenen Deuterierungsgrad!

Aufnahme eines NMR-Spektrums:

Wenn Sie den Deuterierungsgrad durch ein NMR-Spektrum bestimmen sollen, beachten Sie bitte strikt die Anleitung zur Präparation der Messlösung:

<http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~tlehmann/gp/laborpraxis/nmr.html>

Verwenden Sie deuteriertes Chloroform als Lösemittel.

Vermerken Sie auf dem Auftragszettel, dass Sie exakte Integrale benötigen, weil diese bei Routinemessungen mit einem zu großen Fehler behaftet sind. Wenn Sie das nicht machen erhalten Sie einen zu kleinen Deuterierungsgrad und es sähe dann so aus, als hätte der Versuch nicht geklappt!