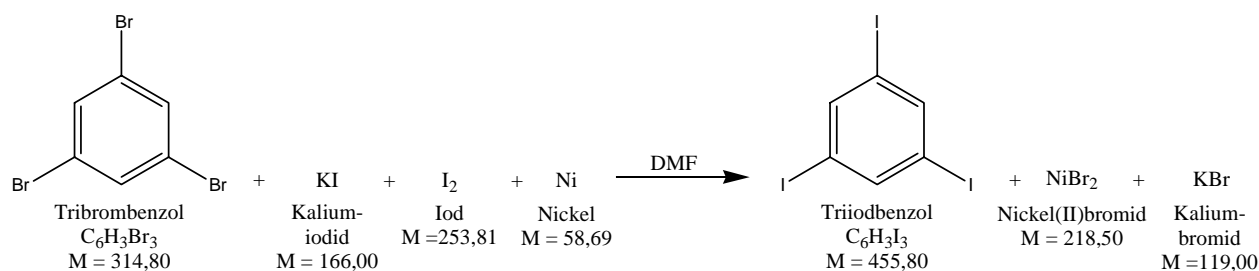


Darstellung von 1,3,5-Triiodbenzol



1. Mechanismus [1;2]:

Es handelt sich bei dieser Reaktion um einen Halogenaustausch am Aromaten.

2. Durchführung:

Aufgrund der Empfindlichkeit der Zwischenprodukte wurden alle Arbeitsgänge bis zum Abbruch der Reaktion unter Schlenk-Technik mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

2.1 Trocknung des Dimethylformamids [2]:

In einer Umlaufdestillationsapparatur wurden 250 ml Dimethylformamid über 10 g Calciumhydrid mehrere Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend abdestilliert. Bis zur Verwendung wurde das DMF im Kühlschrank und unter Licht- und Luftausschluß gelagert.

2.2 Darstellung und Reinigung des Triiodbenzol [1]:

In einem 500 ml-Stickstoffkolben mit Rückflußkühler wurden 6,9 g (22 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol, 22,0 g (133 mmol), Kaliumiodid, 30,0 g (118 mmol) Iod und 12,0 g (200 mmol) Nickelstaub in 100 ml abs. DMF vorgelegt und im Stickstoffstrom mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Unter Vakuum wurde das Gemisch langsam aufgetaut, um Luft bzw. Sauerstoff aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Anschließend wurde das Gemisch sechs Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das entstandene grünlich-braune Gemisch bis zur deutlich sauren Reaktion mit ca. 300 ml 15% Salzsäure versetzt. Es wurde zweimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Extraktionsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

Der entstandene feste, bräunliche Rückstand wurde in Toluol gelöst und durch eine Säulenfiltration über Aluminiumoxid (aktiviert mit 10% Wasser) vorgereinigt. Der nach Entfernen des Toluols erhaltende, leicht bräunliche Rückstand wurde durch Sublimation bei 140 °C über mehrere Tage gereinigt.

3. Ausbeute:

Es wurden 2.0 g (5 mmol) 1,3,5-Triiodbenzol erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 20%, die Literatursausbeute beträgt 75%. [1]

4. Charakterisierung [1;3]:

Farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 138 °C, in der Literatur waren hierzu keine Angaben enthalten.

¹H-NMR (200 MHz, Benzol-d₆): δ/ppm = 6,75 (s, C₆H₃I₃)

ESI-MS: 456 (100%, M⁺), 410 (16%, C₆H₃⁸¹BrI₂⁺), 408 (17%, C₆H₃⁷⁹BrI₂⁺).

5. Gefahrenpotentiale / Entsorgung [4;5]:

Substanz	Gef.-Symb.	MAK-Wert	R-Sätze	S-Sätze	Entsorgung
1,3,5-Tribrombenzol	-	k. A.	-	-	Behälter für halogenhaltige organische Lsgm.
Kaliumiodid	-	k. A.	-	-	Behälter für anorganische Salzlösungen, neutral
Iod	Xn, N	1.1 mg/m ³	20/21-50	23.2-25-61	mit Natriumthiosulfat-Lösung umsetzen, Behälter für anorgan. Salzlösungen, neutral
Nickel (Staub)	Xn	k. A.	40-43	22-36	in verd. HCl lösen, mit NaOH neutralisieren, Abfallbehälter für neutrale Schwermetallsalzlsg.
Dimethylformamid	T	30 mg/m ³	61-E20/21-36	53-45	Behälter für halogenfreie organische Lsgm.
Salzsäure, konz.	C	8 mg/m ³	34-37	26-36/37/39-45	Behälter für anorganische Säuren, nitratfrei
Dichlormethan	Xn	350 mg/m ³	40	23.2-24/25-36/37	Behälter für halogenhaltige organische Lsgm.
Magnesiumsulfat	-	k. A.	-	-	in Wasser lösen, verdünnt in Ausguß
Toluol	F, Xn	190 mg/m ³	11-20	16-25-29-33	Behälter für halogenfreie organische Lsgm.
1,3,5-Triiodbenzol	-	k. A.	-	-	Behälter für halogenhaltige organische Lsgm.

6.Literatur

- [1] U. Schöberl et. al.; *J. Am. Ch. Soc.*; **1997**; 119; S. 3907-3917.
- [2] Autorenkollektiv; *Organikum*; Barth Verlagsges.; 19. Auflage **1993**; S. 185, 220.
- [3] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*; Thieme-Verlag; Stuttgart; 5. überarb. Aufl. **1995**; S. 296ff.
- [4] Merck ChemDAT Datenbank Chemische Stoffe, Sicherheitsdaten, Stand Jan. **2003**.
- [5] Sigma-Aldrich Chemical Safety Data, www.sigmaaldrich.com.

Anlage: - NMR- und Massenspektren