

MONODEUTERIOBENZOL.

Von Noriyoshi MORITA und Toshizo TITANI.

Eingegangen am 2. November 1935. Ausgegeben am 28. November 1935.

Hinsichtlich des Benzolproblems hat die Untersuchung über die Deuteriobenzole so grosses Interesse hervorgerufen, dass schon viele Versuche über deren Darstellungsmethoden veröffentlicht wurden. Aber in manchen Fällen handelt es sich um das total substituierte Hexadeuteriobenzol C_6D_6 , oder ein Gemisch aus teilweise substituierten verschiedenen Deuteriobenzolen. Nur selten kam in die Reindarstellung von einzelnen Deuteriobenzolen in Frage. Ingold und seine Mitarbeiter wendeten die Grignardreaktion zur Darstellung von reinem Monodeuteriobenzol an.⁽¹⁾ Wir haben zu demselben Zweck die Doppelumsetzung zwischen Calciumbenzoat und Calciumhydroxyd benutzt. Diese Reaktion ist schon früher als Darstellungsmethode von reinem Benzol allgemein verwendet worden. In der vorliegenden Arbeit haben wir natürlich Calciumhydrat durch Calciumdeuterat ersetzt:



In der Praxis sind wir folgendermassen verfahren: 15 g. Calciumbenzoatdihydrat $Ca(C_7H_6O_2)_2 \cdot 2H_2O$ wurden bei $150^{\circ}C$. im Vacuum gut entwässert. Das Calciumdeuterat $Ca(OD)_2$ wurde aus 7.5 g. Calciumoxyd CaO , das im voraus bei $500^{\circ}C$. im Vakuum getrocknet war, und 1 g. 97% D_2O gewonnen. Das so hergestellte Calciumbenzoat und Calcium-

(1) W. R. Angus, A. H. Leckie, C. R. Bailey, C. G. Raisin, J. L. Gleave, C. L. Wilson und C. K. Ingold, *Nature*, **135** (1935), 1033.

deuterat wurden miteinander gut vermischt und im elektrischen Ofen bis auf ca. 300°C. erhitzt. Das entstehende und abdestillierte Monodeuteriobenzol wurde durch die Abkühlung mit kaltem Wasser kondensiert. Das erhaltene Produkt wurde mit Phosphorpentooxyd getrocknet und durch paarmalige Destillationen gereinigt. Die Ausbeute war 5 g. gegenüber der theoretischen von 8 g.

Nach derselben Methode, aber unter Benutzung von gewöhnlichem Wasser, haben wir auch gewöhnliches Benzol hergestellt und einige von dessen physikalischen Eigenschaften mit denen des Monodeuteriobenzols verglichen. Das spezifische Gewicht von C_6H_6 betrug $d_{25}^{25} = 0.8754$, während das des 97 prozentigen C_6H_5D $d_{25}^{25} = 0.8869$ war. Der erste Wert stimmt sehr gut mit dem Standardwert für reines C_6H_6 überein. Dies kann als ein Beweis für die Reinheit des von uns hergestellten C_6H_6 sowie C_6H_5D betrachtet werden. Angenommen, C_6H_5D besäße dasselbe Molekularvolumen wie C_6H_6 , dann sollte das spezifische Gewicht von 97% C_6H_5D $d_{25}^{25} = 0.8864$ sein. Dieser Wert erwies sich als gut übereinstimmend mit dem gefundenen. Der Schmelzpunkt von C_6H_5D liegt um etwa 0.1°C. höher als der des C_6H_6 . Zum Schluss haben wir das Brechungsvermögen von beiden Benzolen mittels eines Interferometers verglichen. Dabei ergab sich, dass die Brechungszahl von C_6H_5D für weisses Licht bei 23°C. um 0.00065 kleiner als die des C_6H_6 ist.

Die oben beschriebene Methode gestattet uns durch die verhältnismässig einfache Manipulation ein reines Produkt zu erhalten. Aber ein anderer Vorteil der Methode liegt darin, dass man alle Deuteriumatome im verwendeten schweren Wasser zur Substitution benutzen kann. Nach demselben Prinzip kann man auch andere verschiedenen Deuteriobenzole rein herstellen. Solche Versuche sind jetzt im Gang.

Zum Schluss ist es unsere angenehme Pflicht der Gakujutsu-Shinkokai (der Notgemeinschaft der japanischen Wissenschaft) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

*Physikalisch-Chemisches Laboratorium
der Kaiserlichen Universität zu Osaka,
und*

*Schiomi Institut für Physikalische
und Chemische Forschungen.*