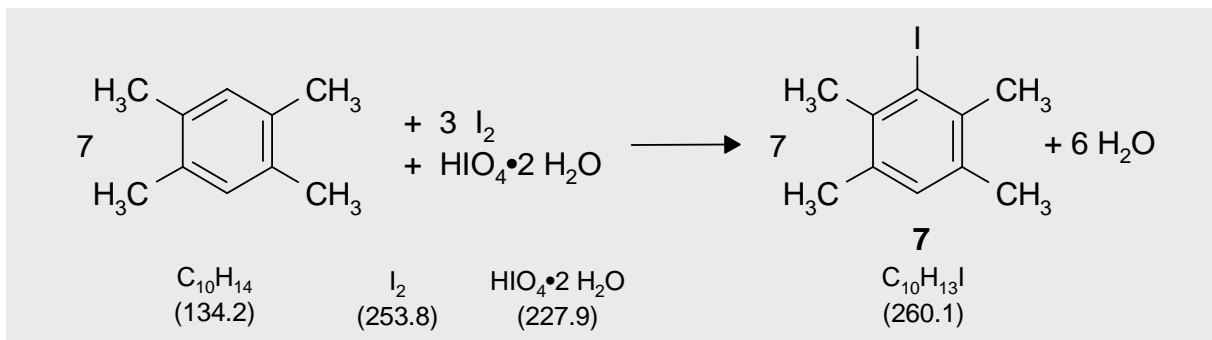


7.1.7 Iodierung von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol) zu 1-Iod-2,3,5,6-tetramethylbenzol (7)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

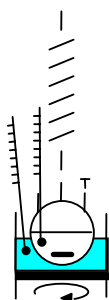
Chemikalien

1,2,4,5-Tetramethylbenzol	Schmp. 80–82 °C.
Periodsäure-dihydrat	Schmp. 124–127 °C. Explosionsgefahr beim Mischen mit brennbaren Stoffen.
Iod	Schmp. 114 °C, Dampfdruck bei 20 °C: 0.35 hPa, sublimiert bereits bei Raumtemperatur. Verursacht Verätzungen, Hautkontakt und Einatmen der Dämpfe vermeiden.
Eisessig	Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C, $d = 1.05 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 15.4 hPa. Verursacht schwere Verätzungen .

Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Rückflusskühler und Innenthermometer werden 20.0 mmol (2.68 g) 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 4.00 mmol (0.91 g) Periodsäure-dihydrat und 8.00 mmol (2.03 g) Iod vorgelegt. Zu diesem Gemisch gibt man unter Rühren eine Mischung von 0.6 ml konz. Schwefelsäure, 4 ml Wasser und 20 ml Essigsäure und erhitzt die resultierende rötliche Lösung 1 h auf 65–70 °C, bis die Iodfarbe verschwunden ist.



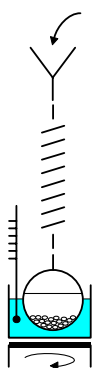
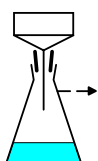
Isolierung und Reinigung

Das Reaktionsgemisch wird mit 50 ml Wasser verdünnt, das *Rohprodukt* wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt und dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen (→ E₁). Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeiten:

- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) → E₂
- Diethylether (Sdp. 35 °C, DK 4.2) → E₂
- Petrolether (Sdp. 40–60 °C, DK < 2) → E₂
- Aceton (Sdp. 56 °C, DK 20.7) → E₂

Zur Reinigung kristallisiert man aus wenig Aceton (etwa 25 ml) um, Kristallisation im Kühlschrank über Nacht, rasches Absaugen auf einem Büchnertrichter (→ E₂), Trocknen im Vakuumexsikkator über Silicagel. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts. Ausbeute an **7**: 75–85%, Schmp. 78–80 °C.



Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Wässrige Lösung mit Natronlauge neutralisieren → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

E₂: Mutterlaugen → Entsorgung (RHal).

Auswertung des Versuchs

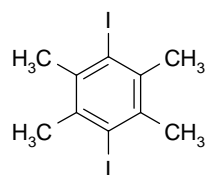
¹H-NMR-Spektrum von **7** (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.29 (s, 6 H), 2.43 (s, 6 H), 6.87 (s, 1 H).

¹³C-NMR Spektrum von **7** (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 21.58 (CH₃), 26.00 (CH₃), 111.58 (C), 131.49 (CH), 134.11 (C), 137.60 (C).

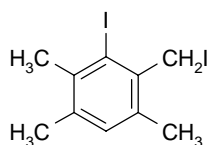
Das IR-Spektrum von **7** zeigt keine charakteristischen Banden.

* Formulieren Sie den zu **7** führenden Reaktionsmechanismus.

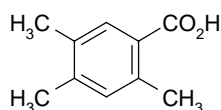
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



A



B



C

- * Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–C** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen (mit den σ-Komplexen als Zwischenstufen).

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Donorsubstituierte Aromaten lassen sich mit I₂/HIO₄ iodieren. Periodsäure überführt die bei der elektrophilen Iodierung entstehende Iodwasserstoffsäure durch Konproportionierung in elementares Iod und verhindert so eine Reduktion des gebildeten Iodaromaten durch Iodwasserstoffsäure. Für die Einführung von Iod in nicht aktivierte Aromaten wählt man in der Regel den Weg über Diazoniumsalze und deren Umsetzung mit Kaliumiodid.