

Synthese von Iodethan

([75-03-6], Ethyliodid)

Iodethan ist ein im Labor sehr nützliches Ethylierungsmittel das zum Beispiel für Grignard-Reaktionen, in einer Williamson'schen Ethersynthese, in einer Wurtz-Fittig Reaktion oder zur Ethylierung von Aminen eingesetzt werden kann. Seine größten Vorteile gegenüber Bromethan sind der relativ hohe Siedepunkt (72 °C) der es leicht handhabbar macht, dazu die möglicherweise geringere Gesundheitsschädlichkeit (es ist im Gegensatz zu Bromethan bisher nicht als krebserregend eingestuft, jedoch mangels entsprechender Untersuchungen) und hohe Reaktivität. Der größte Nachteil ist, dass Iod ein etwas teureres Reagens als Brom ist.

Zur Synthese gibt es im Labor zwei übliche Wege durch nucleophile Substitution an Ethanol - einer geht von Iodwasserstoff aus, der andere benutzt Phosphortriiodid das in Situ aus den Elementen erzeugt wird - letzterer bietet die bessere Ausbeute. Dabei wird oft eine Apparatur genutzt, bei der Ethanol durch Rückfluss laufend Iod auflöst und in die Reaktionsmischung einbringt - so kann die Reaktionswärme gut kontrolliert werden. Die Alternative, die hier vorgestellt wird, führt die erste Reaktionswärme durch Kühlung mit Eisbad ab, danach kann die Reaktionsmischung eine Zeit lang bei Raumtemperatur stehen und letztendlich wird unter Rückfluss gekocht um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen. Apparativ ist das etwas einfacher, dafür dauert es etwas länger. Die Ausbeuten sollten in jedem Fall ähnlich sein.

Geräte:

Rundkolben mit Rückflusskühler, Scheidetrichter, Destillationsappatur

Chemikalien:

Iod (N, Xi, Xn)
Ethanol (F, Xi)
roter Phosphor (F)
Salzsäure (C, Xi)
Natriumcarbonat (Xi)
Calciumchlorid (Xi)
Natriumthiosulfat

Iodethan (F, Xi)

Durchführung:

In einem 100 ml Rundkolben wurden 6 g (0,194 mol) roter Phosphor in 50 ml (0,822 mol) abs. Ethanol suspendiert und im Eisbad gekühlt. Durch den Rückflusskühler wurden dann in kleinen Portionen 50 g (0,394 mol) Iod zugegeben und jeweils ein wenig auf das Auflösen bzw Abklingen der ersten Reaktion gewartet, sodass sich die Reaktionsmischung wieder etwas abkühlen konnte. Letzte Reste von Iodkörnchen im Wägegglas bzw im Rückflusskühler wurden mit wenigen ml Ethanol aufgelöst und durch den Rückflusskühler ebenfalls hinein gespült. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Eisbad entfernt - die Reaktionsmischung erwärmte sich nur noch minimal und wurde über Nacht stehen gelassen.

Am nächsten Tag wurde die Mischung nochmals 2 Stunden unter Rückfluss gekocht und anschließend destilliert. Dabei ging zuerst bei ca 63° ein Azeotrop aus 87% Iodethan und 13% Ethanol über, dann steigt die Temperatur langsam und bei ca 75° Kopftemperatur wurde die Destillation abgebrochen. Um eine

[2]) und mit einer konz. Lösung von Natriumcarbonat, der etwas Natriumthiosulfat zugesetzt worden war, gewaschen. Die organische Phase ist dabei immer unten - Iodethan hat eine Dichte von 1,94 g/cm³. Zuletzt wird mit etwas CaCl₂ getrocknet und erneut destilliert. Nach nur 1-2 leicht getrübbten Tropfen Vorlauf geht das Iodethan bei 71,5-72,5 °C über, es hinterbleiben nur wenige Tropfen im Sumpf die leicht gelblich verfärbt sind und nach Iodoform riechen (ein Hinweis darauf, dass Spiritus verwendet wurde der mit Keton vergällt ist!)

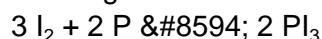
Ausbeute: 48,5 g (78,9 % d.Th.)

Iodethan ist eine farblose, schwere Flüssigkeit mit einem süßlichen Geruch, sehr ähnlich wie Chloroform. Die Oberflächenspannung dürfte sehr niedrig sein - es bildet sehr kleine Tröpfchen und lässt sich kaum pipettieren - es fließt aus der Pipette rasch wieder aus.

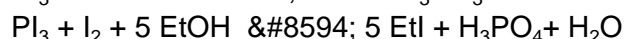
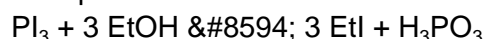
Entsorgung: Reste kommen zu den halogenhaltigen Abfällen.

Erklärung:

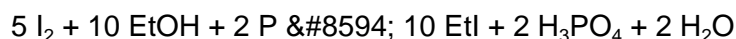
Iod reagiert mit rotem Phosphor zu Phosphortriiodid:



Phosphortriiodid reagiert mit Ethanol zu Iodethan, Phosphonsäure (veraltet auch: Phosphorige Säure) und Phosphorsäure:



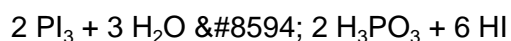
Auch wenn man in vielen Anleitungen nur die erste Reaktionsgleichung findet - laut Literatur^[1] entspricht die zweite Reaktion eher dem Verbrauch an rotem Phosphor. Die Umsetzung entspricht somit der Summengleichung:



Das passt auch grundsätzlich dazu, dass Phosphonsäure mit einem Standardpotenzial von -0,276 V ein Reduktionsmittel ist, das mit einem Oxidationsmittel wie Iod (Standardpotenzial 0,5355 V) reagieren kann. Die Reaktion:



stellt also durchaus eine mögliche Konkurrenzreaktion dar, die die Ausbeute reduzieren könnte. Theoretisch wäre auch zu erwarten, dass das intermediär gebildete Phosphortriiodid einfach hydrolysieren kann:

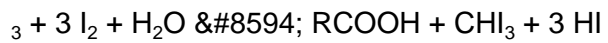


Lt. Literatur^[1] ist die Trockenheit des Alkohols jedoch nicht wichtig - auch mit 80%igem Alkohol wurden Ausbeuten >90% erzielt. Das könnte darauf zurückzuführen sein, dass auch die nucleophile Substitution:



abläuft und eine wesentliche Rolle spielt. Der Geruch nach Iodoform sogar noch in der zweiten Destillation ist jedenfalls auch ein Hinweis darauf dass der Einsatz von mit Methyl-Ethyl-Keton vergälltem Spiritus im Hinblick auf die Ausbeute keine gute Idee ist, denn nach:

R-CO-CH



können pro Mol Keton gleich 3 Mol Iod verbraucht werden und die Ausbeute, die durch die Menge an Iod begrenzt ist, schmälern. Üblicherweise läuft diese Reaktion aber nur unter alkalischen Bedingungen quantitativ ab.