

Name: Jan Michael Klitschke
Raum, Platz : C 3.044, 8

Assistent: Thomas Zimmermann
Datum : 21.01.2001

1-(n-Butyl)-4,4'-bipyridiniumbromid

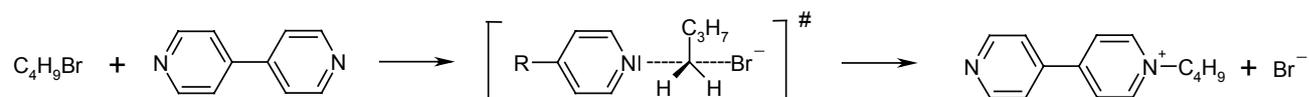
1-(n-Butyl)-4,4'-bipyridiniumbromid wird über eine S_N-2 Reaktion von 4,4'-Bipyridin mit 1-Brombutan hergestellt:



Reaktionsmechanismus

Diese Reaktion liegt einem S_N-2 Mechanismus zu Grunde.

Als eintretendes Nukleophil fungiert hier das 4,4'-Bipyridin, welches das Bromatom im 1-Brombutan in Gegenwart eines polar aprotischen Lösungsmittels (Acetonitril) substituiert. Man hat sich hierbei den Substituentenaustausch derart vorzustellen, daß in dem gleichen Maß, wie die C – Br -Bindung gelockert wird, die C – N -Bindung entsteht. Dabei bildet sich intermediär ein Übergangszustand:



Der Substituentenaustausch findet hierbei an einem primären C – Atom statt, er verläuft allerdings in Gegenwart eines großen Überschusses an 4,4'-Bipyridin, daher rührend, daß dieses eintretende Nukleophil mit seinen zwei Stickstoffatomen und deren ungebundenen Elektronenpaaren zwei aktive nukleophile Zentren aufweist. Der Einsatz eines Überschusses an 4,4'-Bipyridin wirkt somit einer vollständigen Alkylierung des Bipyridins entgegen. Man erhält folglich 1-(n-Butyl)-4,4'-bipyridiniumbromid.

Durchführung

In einen 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Blasenzähler, Rührer und Schutzgaszufuhr (Stickstoff) werden 1,275 g (9 mmol) 1-Brombutan hineingegeben und in etwa 10 ml Acetonitril angelöst. Dann werden 7,0 g (44,8 mmol) 4,4'-Bipyridin sowie das restliche Lösungsmittel von insgesamt 50 ml Acetonitril hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es liegt eine weingoldene Produktlösung vor, die sodann in etwa 300 ml kühlen Diethylether gegossen wird, wobei das Bromidsalz weiß ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und dann bei Raumtemperatur für ca. eine Stunde getrocknet.

Ausbeute

Die Augwaage an 1-(n-Butyl)-4,4'-bipyridiniumbromid beträgt 1,493 g (6,1 mmol). Das entspricht bei einer Einwaage von 1,275 g (9,0 mmol) 1 – Brombutan einer Ausbeute von **67,7 % d.Th.** (Literaturwert: 71%)

Charakterisierung

Das Produkt ist ein weißes Kristallinat.

IR (Film) : $\nu^{-1}[\text{cm}^{-1}] = 3434, 3024, 2952, 2928, 2868, 1639, 1414, 1225, 1170, 834$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : $\delta = 0,90$ (t, 3H, CH_3), 1,30 (m, 2H, CH_2), 1,90 (q, 2H, CH_2), 4,60 (t, 2H, CH_2), 7,80 (d, 2H), 8,30 (d, 2H), 8,8 (m, 2H), 9,6 (d, 2H)

Auffallend an den vorliegenden Spektren ist zum einen beim Infrarot-Spektrum die charakteristische Bande bei $\nu^{-1}=1639 \text{ cm}^{-1}$, welche die C=N – Doppelbindungs-Valenzschwingung des Bipyridingerüsts ausgezeichnet widerspiegelt.

Zum anderen erfolgt im NMR-Spektrum die kernmagnetische Resonanz der an das Bipyridingerüst gebundenen Protonen hier erwartungsgemäß im tiefen Feld, aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaft der Stickstoffatome.

Literatur

C. Shu, M. S. Wrighton, J.Phys.Chem., 1988, 92, S. 5222

Anhang

[1] IR-Spektrum für 1-(n-Butyl)-4,4'-bipyridiniumbromid

[2] NMR-Spektrum für 1-(n-Butyl)-4,4'-bipyridiniumbromid