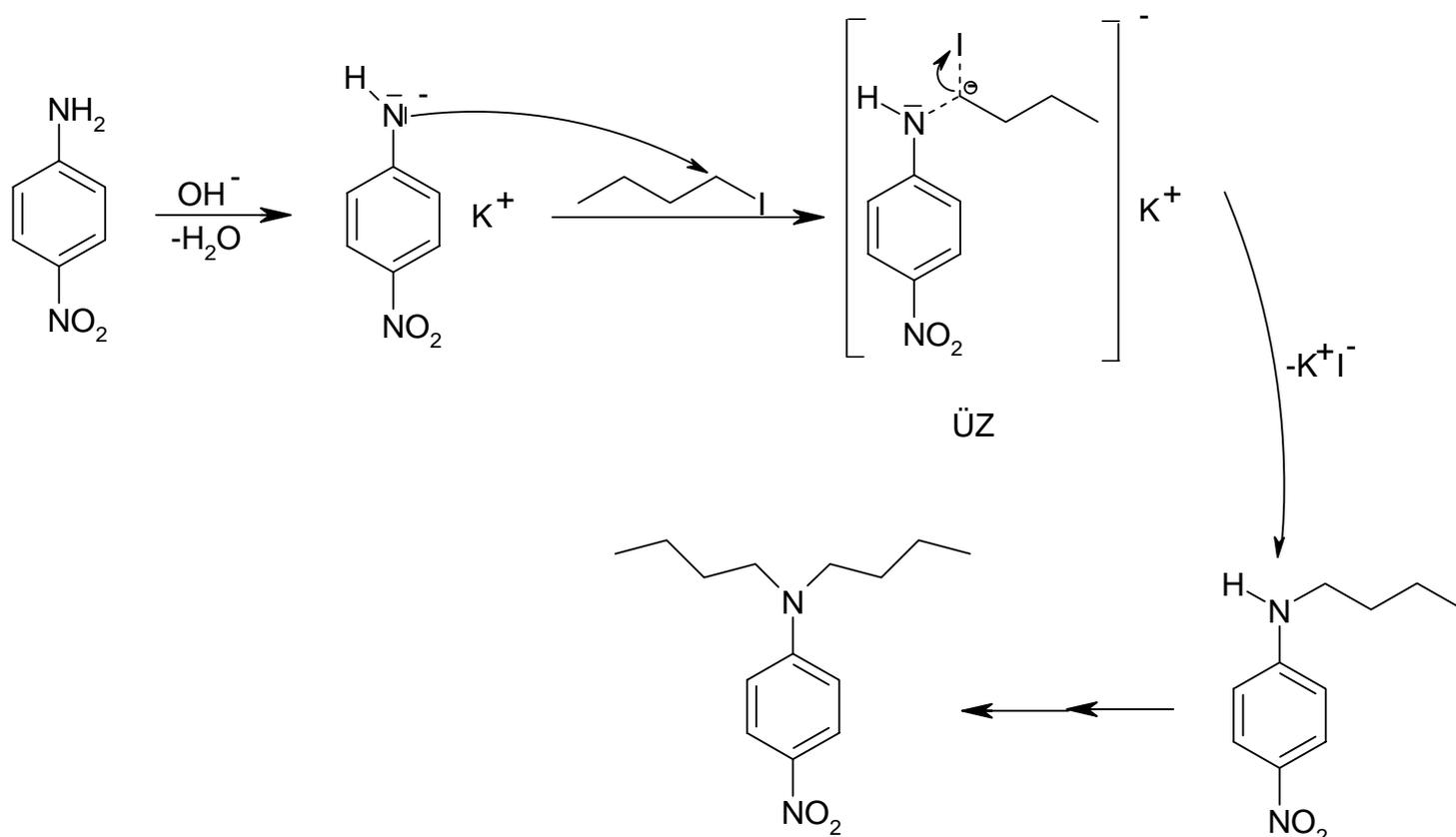


N,N-Dibutyl-p-nitro-anilin

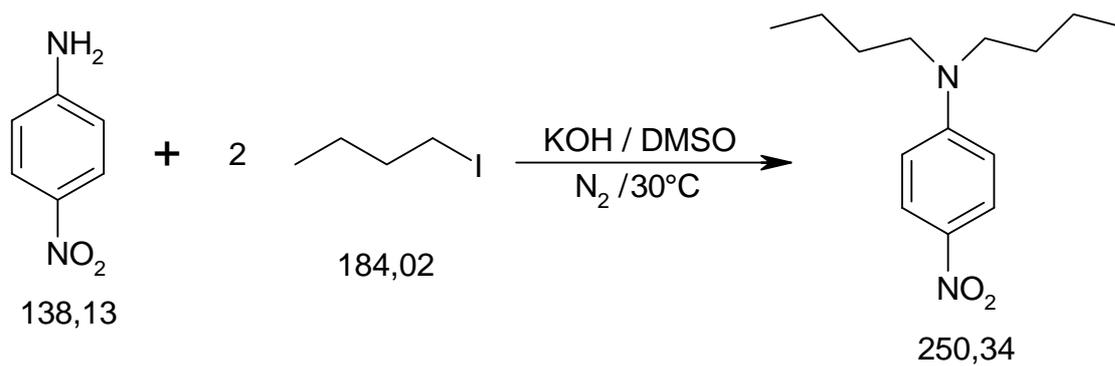
Als Edukt der Reaktion dient p-Nitroanilin, das in einem KOH-DMSO-System zweifach mit n-Butyljodid alkyliert werden soll. Die Alkylierung wird durch die elektronenziehende Nitrogruppe erleichtert. Im basischen Milieu gibt die Aminogruppe nacheinander zwei Protonen ab. Bei der Anlagerung des Butyljodids tritt dabei ein fünfbindiges Carbeniumion im Übergangszustand (ÜZ) auf:



Da die Reaktion unter Stickstoffatmosphäre stattfindet, läßt sich auch ein radikalischer Mechanismus ebenfalls nicht ausschliessen.

Das N,N-Dibutyl-p-nitro-anilin wird nach folgender allgemeiner Reaktionsgleichung dargestellt:

(Lit.: Arai, Sadao; Kato, Seiji; Hida, Mitsuhiro; Bull. Chem. Soc. Jpn.; 58; 5; 1985; 1458-1463)



Durchführung:

27.11.00

Ein 500 ml Schlenkkolben wird unter Stickstoffstrom ausgeheizt und mit 217,20 ml DMSO sowie 4,06 g KOH (gepulvert) befüllt. Dabei löst sich das Kaliumhydroxid auf, es entsteht eine hellgelbe Färbung. Dann gibt man 1,00 g (= 7,24 mmol) p-Nitroanilin dazu und rührt das Gemisch unter Stickstoffatmosphäre 30 min. lang bei 30°C. Die Reaktionslösung verfärbt sich schnell dunkelrot.

Nach 30 min. wird das Butyljodid (13,32 g = 72,39 mmol / fünffacher Äquivalentüberschuß) zugegeben und noch fünf Minuten lang gerührt.

Um die Reaktion zu stoppen, gießt man 5 l Wasser auf das noch immer dunkle Gemisch (aufteilen auf mehrere Gefäße). Man beobachtet eine Verfärbung zu leuchtend gelb.

28.11.00

Die wässrige Phase wird nun mit viel Toluol ausgeschüttelt, wobei zum Beschleunigen der Phasentrennung immer etwas gesättigte NaCl-Lösung zugegeben wird. Dabei färbt sich die organische Phase gelb, während die wässrige fast vollständig entfärbt wird.

Abschließend wäscht man die Toluolphase noch einmal mit 200 ml Wasser und trennt dieses ab.

31.11.00

Das Toluol wird am Rotationsverdampfer abgezogen; es bleibt ein dunkelbraunes flüssiges Produktgemisch zurück, das per Flash-Chromatographie an Kieselgel getrennt wird (\varnothing 5 cm, Länge \approx 30 cm). Als Laufmittel benutzt man ebenfalls Toluol (Originalvorschrift: Benzol). Ein zuvor angefertigtes Dünnschichtchromatogramm zeigt, dass zwei Produkte (mono- und dialkyliertes Nitroanilin) mit verschiedenen Fließgeschwindigkeiten vorhanden sind (R_f -Werte \approx 0,5 bzw. 0,25).

04.12.00

Da die Trennung aufgrund des geänderten Fließmittels relativ schlecht war, wurde der Vorgang mit den vereinigten Mischfraktionen wiederholt.

Das Toluol wird jetzt noch vom abgetrennten Produkt abrotiert und an der Hochvakuumanlage vollständig getrocknet. Zurück bleibt ein zähes, goldgelbes Öl. Kühlung im Eisbad und mehrere Reinigungsversuche aus Ethanol führten

nicht zur erhofften Kristallisation des Produkts (gelbe Nadeln / Schmp. etwa 50°C).

Ausbeute: 1,387 g (= 5,54 mmol). Das entspricht einer Ausbeute von etwa 76 %. (Die Literatúrausbeute von 81 % wurde aufgrund des zweiten Reinigungsschrittes mit der Säule und der wiederholten Umkristallisationsversuche nicht ganz erreicht).

Identifizierung des Produkts (N,N-Dibutyl-p-nitro-anilin / vgl. Struktur unten):

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,77 - 1,07$ (t, $2 \times -\text{CH}_3^{\text{F}}$), $1,07 - 1,74$ (m, $2 \times -\text{CH}_2^{\text{D}}$ - / $2 \times -\text{CH}_2^{\text{E}}$ -), $3,28$ (t, $-\text{CH}_2^{\text{C}}$ -), $6,42$ (d, $-\text{H}^{\text{A}}$ / $-\text{H}^{\text{A}'}$), $7,95$ (d, $-\text{H}^{\text{B}}$ / $-\text{H}^{\text{B}'}$)

IR: $\tilde{\nu} = 2960 \text{ cm}^{-1}$ (aromat. C-H-Valenzschwingung), 1920 cm^{-1} (aliph. C-H-Valenzschw.), 1600 cm^{-1} (aromat. C=C-Valenzschw.), 1500 cm^{-1} (asym. und sym. N=O-Valenzschw.), 1320 cm^{-1} (asym. / sym. N=O-Valenzschw. (konjug. mit dem Aromaten), 1110 cm^{-1}

