

Über Reaktionsprodukte von Trichlorsilan mit 1,10-Phenanthrolin

Karl Hensen* und Ulrich Tröbs

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main,
D-6000 Frankfurt/M.-Niederursel, Krautgartenweg

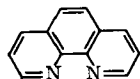
Eingegangen am 3. Mai 1974 *)

SiHCl₃ reagiert nach Hensen^{1,12)} mit 1,10-Phenanthrolin im wesentlichen zu einer Additionsverbindung SiHCl₃·1,10-Phenanthrolin. Die im Vergleich zu anderen Siliciumhalogenid-Amin-Addukten anomale rötliche Farbe dieses Produktes konnte durch die in einer Nebenreaktion erfolgte Bildung von 1,2,3,4-Tetrahydro-1,10-phenanthrolin-monohydrochlorid erklärt werden.

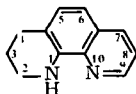
The Reaction of Trichlorosilane with 1,10-Phenanthroline

As described by Hensen^{1,12)}, SiHCl₃ mainly reacts with 1,10-phenanthroline to form a pink adduct, SiHCl₃·1,10-Phenanthroline. The irregular colour of this compound is due to the formation of small amounts of a red by-product, which could be identified as 1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthroline monohydrochloride.

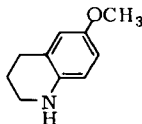
Bei der Umsetzung von Trichlorsilan, SiHCl₃ (Silicochloroform), mit 1,10-Phenanthrolin (1) erhielt Hensen^{1,12)} eine im Gegensatz zu den meist farblosen Addukten wasserstofffreier Siliciumhalogenide mit tertiären Aminen deutlich rosafarbene Additionsverbindung, SiHCl₃·1,10-Phen. Die anomale Farbe sowie die Tatsache, daß die Bestimmung des hydriert gebundenen Wasserstoffs um 18% zu niedrige Werte ergab, ließen als Nebenreaktion eine Reduktion des Phenanthrolins durch das SiHCl₃ vermuten, um so mehr, als eine Reduktion des 4,7-Phenanthrolins mit Sn/HCl nach Matsumara²⁾ – wie auch nach Searles und Warren³⁾ – ein rotes 1,2,3,4-Tetrahydro-4,7-phenanthrolin-monohydrochlorid erbrachte und auch die Reduktionswirkung des SiHCl₃ in der Literatur bereits erwähnt wurde^{4,5)}.



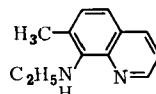
1



2



3



4

*) Ergänzte Fassung eines am 9. 11. 1973 eingegangenen Manuskripts.

1) K. Hensen, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1962.

2) K. Matsumara, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 495 (1935).

3) A. L. Searles und R. M. Warren, J. Org. Chem. **18**, 1317 (1953).

4) T. H. Chan, A. Melnyk und D. N. Harpp, Tetrahedron Lett. **1969**, 201.

5) H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. **98**, 171 (1965).

Es gelang uns, aus dem rosafarbenen $\text{SiHCl}_3 \cdot 1,10\text{-Phen.}$ ein zur 4,7-Verbindung analoges rotes 1,2,3,4-Tetrahydro-1,10-phenanthrolin-monohydrochlorid ($2 \cdot \text{HCl}$) zu isolieren. Die freie Base **2** ist gelb und vermag, ebenfalls wie das 4,7-Analogon, neben dem erwähnten Mono- ein farbloses Dihydrochlorid zu bilden, das bei 50°C in das Monohydrochlorid übergeht.

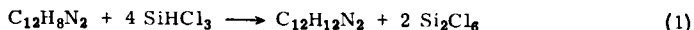
Außerdem konnten ihr Benzoylderivat und ein Monopikrat dargestellt werden. Mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung reagierte das Tetrahydro-1,10-phenanthrolin zu einer tief violetten Substanz unbekannter Zusammensetzung, mit FeSO_4 -Lösung erfolgte jedoch im Gegensatz zum 1,10-Phenanthrolin selbst keine Reaktion, woraus sich eine einfache chemische Unterscheidungsmöglichkeit ergab.

Zur Strukturaufklärung wurde das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** mit den entsprechenden Spektren von **1**⁶⁾ und Thalin (**3**)⁷⁾ verglichen, wodurch die zunächst angenommene Formel **2** gesichert werden konnte.

Für die gelbe Farbe des Tetrahydrophenanthrolins ist eine breite Absorptionsbande bei $\lambda = 388 \text{ nm}$ verantwortlich. Bei Zugabe von Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base trat durch Bildung des Monohydrochlorids eine Farbänderung auf, die im Spektrum durch eine Bandenverschiebung von 388 nach 455 nm sichtbar wurde. Die Bildung des farblosen Dihydrochlorids erfolgte — offensichtlich wegen Solvolyse — in Lösung nicht.

Die Farben der Base und ihrer Hydrochloride ließen sich mit Hilfe von einfachen HMO-Rechnungen plausibel machen, wobei das Elektronensystem des Tetrahydrophenanthrolins durch dasjenige des 8-Äthylamino-7-methylchinolins (**4**) angenähert wurde. Das Stickstoffatom der Äthylaminogruppe wurde in Analogie zu Berechnungen für Anilin⁸⁾ als elftes Zentrum des π -Systems mit $h_{\text{N}} = 1.1$, $k_{\text{CN}} = 0.8$, $h_{\text{C}_8} = 0.1$ berücksichtigt. Durch Zuordnung eines Wertes $h_{\text{C}_7} = 0.5$ konnte der Methylgruppe am Kohlenstoffatom 7 Rechnung getragen werden. Die Lage des längstwelligen Übergangs ergab sich mit diesen Parametern zu $\lambda = 389 \text{ nm}$ (beobachtet 388 nm). Durch Wahl der Parameter $h_{\text{N}_{\text{ar}}} = 2$ für das Stickstoffatom des Chinolinsystems bzw. $h_{\text{N}_{\text{ar}}}$ und $h_{\text{N}} = 2$ war es möglich, die Farbvertiefung bei der Bildung des Monohydrochlorids (λ_{max} berechnet = 458 nm, λ_{max} beobachtet = 455 nm) und die Farblosigkeit des Dihydrochlorids (λ_{max} berechnet = 380 nm) annähernd zu beschreiben.

Es lag nahe, die bei der Adduktbildung ablaufende Nebenreaktion durch folgende Bruttogleichung zu beschreiben:



Da die Reaktion immer unter 1,10-Phenanthrolin-Überschuß ablief, wurde das Verhalten von Si_2Cl_6 ⁹⁾ gegenüber **1** untersucht.

⁶⁾ K. Ito, T. Isobe und K. Sone, J. Chem. Phys. **31**, 861 (1959).

⁷⁾ Varian Instrument Division, High Resolution NMR-Spectra Catalog, National Press U.S.A. 1962.

⁸⁾ A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley New York, London 1962.

⁹⁾ H. S. Booth, Inorganic Synthesis, Vol. I, McGraw-Hill Book Co; New York, London 1939.

Nach einer bereits öfter erprobten Methode^{1,10,11)} konnte unter strengem Feuchtheitsausschluß ein den übrigen Additionsverbindungen analoges Addukt der Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot 1,10\text{-Phenanthrolin}$ erhalten werden.

Eine Spaltung der Si—Si-Bindung bei der Adduktbildung, wie sie bei der Reaktion von Hexahalogendisilanen mit Pyridin nachgewiesen worden war¹²⁾, ließ sich nach Aufnahme von Debye-Scherrer-Diagrammen ausschließen.

Die Bildung von $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot 1,10\text{-Phenanthrolin}$ bei der Umsetzung von SiHCl_3 mit 1,10-Phenanthrolin ließ sich jedoch nicht nachweisen.

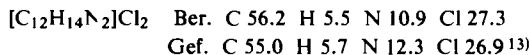
Wir danken der *Farbwerke Hoechst AG* für die Ausführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

1,2,3,4-Tetrahydro-1,10-phenanthrolin-dihydrochlorid ($2 \cdot 2\text{HCl}$): 4.0 g (22.2 mmol) mehrere Tage in der Trockenpistole (Heizflüssigkeit: Toluol, Sdp. 111°C) i. Vak. über P_2O_5 vom Kristallwasser befreites 1,10-Phenanthrolin p. a. wurden in 100 ml trockenem Benzol gelöst und unter Rühren rasch zu 1.75 ml (17.3 mmol) zur Befreiung von HCl frisch über Chinolin destilliertem Trichlorsilan getropft. (Durch den 1,10-Phenanthrolin-Überschuß war das Reaktionsmedium basisch gehalten, so daß sich kein rotes Monohydrochlorid, sondern die freie gelbe hydrierte Base als Verunreinigung isolieren ließ.)

Der ausgefallene Niederschlag von $\text{SiHCl}_3 \cdot 1,10\text{-Phenanthrolin}$ wurde durch ein Faltenfilter abfiltriert, die erhaltene rübe gelbe Lösung durch Filtration über eine Glasfritte geklärt und anschließend i. Vak. einedampft. Es blieb ein gelber Feststoff zurück, der allerdings hauptsächlich aus unverändertem Phenanthrolin bestand. Nach säulenchromatographischer Abtrennung des Phenanthrolins (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Benzol) konnte ein in Wasser unlösliches gelbes Öl isoliert werden, das sich jedoch in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löste.

Beim Einleiten von HCl in die benzolische Lösung des Öls trat zunächst eine tief rote Färbung auf, dann fiel unter Entfärbung der Lösung ein weißer Niederschlag aus, der — wie weitere Untersuchungen ergaben — bei gelindem Erwärmen unter Rotfärbung ein mol HCl abspaltete und sich in Wasser mit roter Farbe löste. Ausb. 0.12 g (2%), Schmp. 189°C (Zers.).



1,2,3,4-Tetrahydro-1,10-phenanthrolin (2): Zu einer heißen Lösung von 4.0 g (22.2 mmol) 1,10-Phenanthrolin in 60 ml konz. Salzsäure wurden 18 g Zinn gegeben und die Lösung 1 Tag unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen schieden sich orangerote Kristalle ab. Nach Abtrennung des Zinns mit H_2S wurde das Reaktionsgemisch mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Benzol ausgeschüttelt wobei eine gelbe Benzolphase entstand. Der nach Eindampfen i. Vak. zurückbleibende gelbe Farbstoffe wurde, wie oben beschrieben, chromatographisch gereinigt. Es hinterließ ein gelbes Öl, das dieselben Eigenschaften wie das nach der anderen Methode hergestellte Produkt zeigte. Unter anderem reagierten beide Substanzen mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung zu derselben tief violetten Verbindung, die durch ihr Spektrum im sichtbaren Bereich charakterisiert, aber ansonsten nicht weiter untersucht wurde. Diese Reaktion diente bei der Reinheitsprüfung zur Unterscheidung von 1,10-Phenanthrolin, da das gelbe

¹⁰⁾ U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch und F. Vielberg, *Monatsh. Chem.* **98**, 1415 (1967).

¹¹⁾ B. Wagner, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt/Main 1970.

¹²⁾ U. Wannagat, K. Hensen und F. Vielberg, *Monatsh. Chem.* **99**, 431 (1968).

¹³⁾ Die Verbindung ist hygroskopisch und spaltet leicht HCl ab, so daß die Analysenwerte nicht genauer zu erhalten sind.

Öl im Gegensatz zu diesem mit FeSO_4 -Lösung nicht reagierte. Es war deshalb möglich, papierchromatographisch zu zeigen, daß durch die säulenchromatographische Reinigungsstufe das 1,10-Phenanthrolin von der gesuchten Substanz abgetrennt werden konnte. Ausb. 0.41 g (10%). Ein Siedepunkt konnte nicht bestimmt werden. Darstellung des Dihydrochlorids wie oben beschrieben. Ausb. 97%, Schmp. 189°C (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , interner Standard: $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, Gerät: Varian A-60, Konzentration: 0.4 M): $\tau = 1.3$ (q, 9-H), 2.4 (q, 8-H), 3.2 (mc, 5-, 6-, 7-H), 4.0 (s, 1-H), 6.9 (t, 2-H₂), 7.4 (t, 4-H₂), 8.3 (Quintett, 3-H₂).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2]\text{Cl}_2$ Ber. C 56.2 H 5.5 N 10.9 Cl 27.3
Gef. C 53.8 H 5.6 N 10.2 Cl 26.1¹³⁾

1,2,3,4-Tetrahydro-1,10-phenanthrolin-monopikrat: Dunkelrote Kristalle, Schmp. 198°C (Zers.) (aus Äthanol), Ausb. 80%.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2]\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ Ber. C 52.4 H 3.6 N 17.0 O 27.1
Gef. C 52.9 H 4.1 N 16.4 O 26.6

1-Benzoyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthrolin: Orange Kristalle, zerrieben fast farblos, Schmp. 214°C (aus Toluol), Ausb. 75%.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ Ber. C 79.2 H 5.6 N 9.7 O 5.6
Gef. C 78.2 H 5.6 N 9.8 O 6.5

$\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot 1,10$ -Phenanthrolin: In die Apparatur nach Hensen¹⁾ wurde nach Trocknung und Füllen mit getrocknetem N_2 eine Lösung von 2.0 g (11.1 mmol) 1,10-Phenanthrolin in 25 ml Benzol eingespritzt. Anschließend erfolgte unter Kühlung des Reaktionsgefäßes mit Eis eine langsame Injektion von 2 ml (11.7 mmol) Si_2Cl_6 , wobei sofort unter Erwärmung ein gelblicher Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen, getrocknet, in eine Ampulle übergeführt und diese i. Vak. abgeschmolzen. Ausb. 3.0 g (60%), Schmp. 200°C (Zers.).

$\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ Ber. C 32.3 H 1.8 N 6.3 Cl 47.1 Si 12.5
Gef. C 33.2 H 2.6 N 6.3 Cl 45.1 Si 12.7

[424/73]