

Notiz über die reduktive Silylierung von Phenazin und Acridin¹⁾

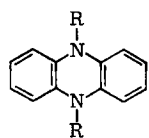
Leonhard Birkofer* und Nazmi Ramadan

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, Institutsgruppe I,
D-4000 Düsseldorf, Universitätsstraße 1

Eingegangen am 3. März 1975

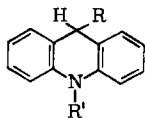
Wir zeigten früher²⁾, daß sich *N*-silylierte stickstoffhaltige Heterocyclen, wie z. B. Imidazole und Triazole, wesentlich leichter acylieren lassen als nicht silylierte. In diesem Zusammenhang interessierte uns auch das Acylierungsverhalten von 5,10-bissilyliertem Dihydrophenazin, da wir bereits vor längerer Zeit³⁾ die Acylierung von Dihydrophenazin-Derivaten studierten. In Weiterführung unserer Untersuchungen über die reduktive Silylierung von Aromaten⁴⁾ stellten wir das bisher noch unbekannte 5,10-Bis(trimethylsilyl)-5,10-dihydrophenazin (**1**) durch Einwirkung von Trimethylchlorsilan auf Phenazin in THF in Gegenwart einer Dispersion von metallischem Lithium her. Die farblosen Kristalle von **1** werden durch Feuchtigkeits- und Luftenwirkung rasch zu Phenazin hydrolysiert bzw. oxidiert.

Beim Erhitzen von **1** mit Acetanhydrid wird innerhalb einer Stunde das 5,10-Diacetyl-5,10-dihydrophenazin (**2**) gebildet, das unter ähnlichen Bedingungen auch aus 5,10-Dihydrophenazin entsteht³⁾. Mit dem reaktionsfähigeren Acetylchlorid wird **1** bereits in der Kälte in **2** übergeführt.



1: R = Si(CH₃)₃

2: R = COCH₃



	R	R'
3	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃
4	Si(CH ₃) ₃	H
5	Si(CH ₃) ₃	CH ₃ CO
6	H	CH ₃ CO

Auch Acridin läßt sich wie Phenazin zu 9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydroacridin (**3**) reduzierend silylieren. Wird **3** mit Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Zinkchlorid als Katalysator behandelt, so tritt in 10-Stellung Entsisilylierung ein unter Bildung von 9-Trimethylsilyl-9,10-dihydroacridin (**4**), dessen Auftreten auf die Anwesenheit geringer Mengen Essigsäure zurückzuführen sein dürfte.

Bei längerer Einwirkung von Acetanhydrid auf **3** entsteht 10-Acetyl-9-trimethylsilyl-9,10-dihydroacridin (**5**), das auch durch Acetylierung von **4** gebildet wird. Bei längerem Erhitzen von **3** mit Acetanhydrid ohne Zinkchlorid als Katalysator bildet sich 10-Acetyl-9,10-dihydroacridin (**6**), wobei in 9-Position eine Entsisilylierung eintritt.

Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Die UV-, IR- und ¹H-NMR-Spektren wurden in liebenswürdiger Weise von Herrn Dr. R. Stilke und die Massenspektren von Herrn Dr. G. Schmidtberg aufgenommen.

¹⁾ LVIII. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; LVII. Mitteil.: L. Birkofer und R. Stilke, Chem. Ber. 107, 3717 (1974).

²⁾ L. Birkofer, P. Richter und A. Ritter, Chem. Ber. 93, 2804 (1960).

³⁾ L. Birkofer, Chem. Ber. 85, 1023 (1952).

⁴⁾ L. Birkofer und N. Ramadan, Chem. Ber. 104, 138 (1971).

Experimenteller Teil

Massenspektren: Spektrometer CH5 der Firma Varian-MAT GmbH, Bremen, gekoppelt mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett u. Packard, Modell 5750. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Spektrometer A-60 A der Firma Varian GmbH, Darmstadt. — Infrarot-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 521. — Ultraviolett-Spektren: Zeiss-DMR 21-Spektrometer. — Gaschromatographische Analysen: Gaschromatograph F 21 der Firma Perkin-Elmer (Silicongummi-Säulen, SE 52.5%).

5,10-Bis(trimethylsilyl)-5,10-dihydrophenazin (1): Zu einer Mischung aus 1.25 g (180 mmol) Lithiumdispersion (Korngröße 1–10 nm), 21.7 g (200 mmol) Trimethylchlorsilan und 100 ml absol. Tetrahydrofuran läßt man in 2 h eine Lösung von 4.5 g (250 mmol) Phenazin in 100 ml absol. Tetrahydrofuran tropfen, hält bei etwa 0°C und filtriert anschließend nicht umgesetztes Lithium sowie ausgefallenes Lithiumchlorid ab. Nach Entfernung des überschüss. Trimethylchlorsilans und des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein fester Rückstand, der aus Pentan 4.5 g (55%) farblose Kristalle vom Schmp. 92°C liefert. Alle Operationen werden unter Argon-Gas ausgeführt.

IR (KBr): 1250, 835, 745 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 965, 945 ($\text{Si}-\text{N}$) cm^{-1} . — UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 208 (4.47), 244, 261 (2.89), 303 (2.77). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): τ = 3.14 (mc, H-aryl), 9.75 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). — MS (70 eV): m/e = 326 (86%, M^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}_2$ (326.4) Ber. C 66.23 H 8.03 N 8.58 Si 17.16
Gef. C 66.24 H 7.61 N 8.66 Si 17.10

5,10-Diacetyl-5,10-dihydrophenazin (2)

a) Mit Acetanhydrid: 816 mg (25 mmol) **1** werden in 10 ml Acetanhydrid 1 h bei 130–140°C in Argonatmosphäre gehalten. Nach Entfernung des Acetanhydrids und des entstandenen Essigsäure-trimethylsilylestere i. Vak. verbleibt ein fester Rückstand, der nach Umkristallisieren aus Äthanol 550 mg (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 180°C (Lit.³⁾ 180°C) liefert. Der Misch.-Schmp. mit authent. Substanz war nicht erniedrigt.

b) Mit Acetylchlorid: Zu 3.2 g (10 mmol) **1** in 20 ml absol. Benzol wird bei 0°C unter Rühren in Argonatmosphäre eine Lösung von 3.0 ml (28 mmol) Acetylchlorid in 20 ml absol. Benzol getropft. Nach etwa 15 min Rühren und Entfernen des Benzols i. Vak. wird der Rückstand aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.62 g (60%), Schmp. 180°C. Der Misch.-Schmp. mit der unter a) erhaltenen Verbindung war nicht erniedrigt.

9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydroacridin (3): Zu einer Mischung aus 3.47 g (0.50 mol) Lithiumdispersion (Korngröße 1–10 μm) und 86.8 g (0.80 mol) Trimethylchlorsilan in 500 ml absol. Tetrahydrofuran wird in 1 h bei etwa 0°C in Argonatmosphäre unter Rühren eine Lösung aus 17.9 g (0.10 mol) Acridin in 200 ml absol. Tetrahydrofuran getropft. Nach Abfiltrieren von nicht umgesetztem Lithium und ausgefallenem Lithiumchlorid wird das überschüssige Trimethylchlorsilan sowie das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Diäthyläther umkristallisiert. Ausb. 19.9 g (61%) farblose Kristalle vom Schmp. 137°C.

IR (CCl_4/CS_2): 3070 ($\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$), 1260, 845, 755 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 955 ($\text{Si}-\text{N}$) cm^{-1} . — UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 207 (4.28), 221 (4.12), 250 (3.72), 284 (3.60). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 10.03 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 9.56 (s, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$), 6.77 (s, CH), 3.20 (s, H_{ar}). — MS (70 eV): m/e = 325 (2.5%, M^+).

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NSi}_2$ (325.6) Ber. C 70.09 H 8.36 N 4.30 Si 17.25
Gef. C 70.14 H 8.08 N 4.44 Si 17.34

9-Trimethylsilyl-9,10-dihydroacridin (4): Eine Mischung aus 3.25 g (10 mmol) **3**, 10 mg Zinkchlorid und 30 ml Acetanhydrid wird innerhalb 1 h bei 100°C unter Argon gerührt. Nach Entfernung des überschüss. Acetanhydrids und des entstandenen Essigsäure-trimethylsilylestere i. Vak. verbleibt ein fester Rückstand. Aus Toluol 1.7 g (67%) farblose Kristalle vom Schmp. 207°C.

IR (KBr): 3370 (N–H), 3050 (C–H_{ar}), 1290 (C–N), 1240, 840, 750 (Si(CH₃)₃) cm⁻¹. – UV (Äthanol): λ_{max} (log ε) = 202 (4.63), 2.17 (4.47), 250 (4.03), 297 (3.83). – ¹H-NMR (CD₃CN): τ = 10.06 (s, Si(CH₃)₃), 6.53 (s, CH), 3.12 (mc, H_{ar}). – MS (70 eV): m/e = 253 (4.0%, M⁺).

C₁₆H₁₉NSi (253.4) Ber. C 75.83 H 7.56 N 5.53 Si 11.08
Gef. C 76.03 H 7.28 N 5.69 Si 11.03

10-Acetyl-9-trimethylsilyl-9,10-dihydroacridin (5)

a) *Aus 3*: Eine Mischung aus 3.25 g (10 mmol) **3**, 10 mg Zinkchlorid und 30 ml Acetanhydrid wird im Laufe von 10 h bei 100°C unter Argon gerührt. Nach Entfernung des überschüss. Acetanhydrids und des entstandenen Essigsäure-trimethylsilylesters (im Destillat gaschromatographisch identifiziert) i. Vak. verbleibt ein viskoser Rückstand, dessen Lösung in Äthanol man über eine Kieselgel-Säule (Kieselgel 0.063–0.200 nm der Fa. Merck; Säule 50 × 1.5 cm) filtriert. Der nach Abdampfen des Äthanol verbleibende Rückstand wird dreimal aus Äthanol/Pentan (1:1) umkristallisiert: 0.99 g (34%) leicht gelbliche, glänzende Kristalle vom Schmp. von 135.5–136°C.

b) *Aus 4*: Eine Mischung aus 1.27 g (5 mmol) **4**, 10 mg Zinkchlorid und 15 ml Acetanhydrid wird innerhalb 2 h bei 100°C unter Argon gerührt. Nach Aufarbeitung wie unter a) Ausb. 31%, Schmp. 135.5–136°C.

IR (KBr): 1660 (C=O), 1240, 850, 760 (Si(CH₃)₃) cm⁻¹. – UV (Äthanol): λ_{max} (log ε) = 202 (4.63), 217 (4.47), 250 (4.03), 287 (3.40). – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 9.97 (s, Si(CH₃)₃), 7.70 (s, COCH₃), 6.57 (s, CH), 2.70 (mc, H_{ar}). – MS (70 eV): m/e = 295 (13.1% M⁺).

C₁₈H₂₁NOSi (295.5) Ber. C 73.17 H 7.16 N 4.74 O 5.42 Si 9.51
Gef. C 73.27 H 7.05 N 4.74 O 5.67 Si 9.27

10-Acetyl-9,10-dihydroacridin (6): 3.25 g (10 mmol) **3** werden mit 50 ml Acetanhydrid 20 h bei 130–140°C unter Argon gerührt. Nach Entfernung des überschüss. Acetanhydrids und des Essigsäure-trimethylsilylesters i. Vak. wird der feste Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.45 g (65%), farblose glänzende Kristalle vom Schmp. 151–152°C (Lit.⁵⁾ 151.6–152.2°C).

⁵⁾ E. R. Blout und R. S. Corly, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 763 (1974).