

### 30. Über siliciumaromatische Verbindungen

#### I. Trimethylsilylphtalsäuren und davon abgeleitete Farbstoffe

von H. Hopff und P. Gallegra

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium

(12. XII. 67)

*Summary.* The 3- and 4-trimethylsilyl-phthalic anhydrides have been prepared by oxidation of the corresponding *o*-xylenes and converted into dyestuffs of the type of phthalocyanines, phthaleins and chinophthalones.

Im Gegensatz zu den aliphatischen Siliciumverbindungen ist das Gebiet der siliciumaromatischen Verbindungen noch wenig bearbeitet. Dies ist auch der Grund, weshalb über siliciumhaltige Farbstoffe noch wenig bekannt ist. SUNTHANKAR & GILMAN [1] haben eine grössere Anzahl von siliciumhaltigen Azofarbstoffen hergestellt und den Einfluss der Siliciumalkyl- und Siliciumaryl-Gruppen auf die Eigenschaften der Farbstoffe untersucht. Für die Einführung dieser Gruppen in die Ausgangsstoffe benutzten sie die Umsetzung der entsprechenden Bromverbindungen mit Lithium bzw. Lithiumalkylen gemäss nachstehenden Formeln:



Nach neueren Arbeiten [2] lassen sich Trialkyl- und Triaryl-Derivate siliciumaromatischer Verbindungen in einfacher Weise nach WURTZ-FITTING aus aromatischen Chlorkohlenwasserstoffen und den entsprechenden Silanen mit Natrium in guter Ausbeute herstellen [3]. Damit werden Ausgangsprodukte für siliciumhaltige Farbstoffe leicht zugänglich. Wir wählten zunächst die bisher unbekanntenen 3- und 4-Trimethylsilylphtalsäuren für unsere Versuche aus.

3- und 4-Chlor-*o*-xylol, in Verdünnung mit dem gleichen Volumen Benzol mit der berechneten Menge Trimethylchlorsilan und Natrium umgesetzt, liefern in sehr glatter Reaktion die entsprechenden Trimethylsilyl-*o*-xylene in über 75% Ausbeute. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässriger Pyridinlösung [4] erhält man die Trimethylsilylphtalsäuren in ca. 80% Ausbeute. Beide Produkte sieden ohne Sublimation unter Übergang in die Anhydride, die bei 53° (4-Trimethylsilylphtalsäureanhydrid, I)<sup>1)</sup> bzw. bei 106° (3-Isomer II) schmelzen. Die IR.-Spektren der beiden Anhydride zeigen die charakteristischen Banden der –Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe bei 833, 1100 und 1250 cm<sup>-1</sup>. Die katalytische Oxydation der Trimethylsilyl-*o*-xylene über Vanadiumpentoxid als Katalysator liefert direkt die Anhydride. Sie wurden

<sup>1)</sup> Für die Formeln I–VI siehe die betr. Spektren.



Das 5(bzw. 4)-Trimethylsilyl-chinophtalon (XIIa bzw. XIIb) entsteht schon beim Erhitzen der Komponenten in einem hochsiedenden Lösungsmittel, wie Trichlorbenzol, in guter Ausbeute.

Die Nüancen der siliciumsubstituierten Phtaleine sind denen der nicht substituierten Farbstoffe sehr ähnlich. Die von SUNTHANKAR & GILMAN [1] bei Azofarbstoffen beobachtete Farbvertiefung haben wir in einigen Fällen, z. B. dem Trimethylsilyl-eosin, ebenfalls beobachtet. Sie ist aber vom Substrat abhängig.

### Experimenteller Teil

Die Smp. wurden in offenen Glaskapillaren in einem Kupferblock CULATTI bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21, aufgenommen.

**Zwischenprodukte.** – 1. a) *4(bzw. 3)-Trimethylsilyl-o-xytol*. Eine Lösung von 100 g (0,711 Mol) 4(bzw. 3)-Chlor-*o*-xytol und 79 g (0,727 Mol) Trimethylchlorsilan in 540 ml über Natrium destilliertem Benzol wurde unter Rühren in kleinen Portionen mit 35,9 g (1,561 Mol) Natriumschnitzeln versetzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 2 ml Äthylacetat eingeleitet. Die Temperatur wurde durch die Natriumzugabe zwischen 45° und 50° gehalten. Nach 24 Std. filtrierte man vom Natriumchlorid ab, wusch dieses mit Benzol und dampfte anschliessend das Lösungsmittel ab.

4-Trimethylsilyl-*o*-xytol: Sdp. 87°/10 Torr; 95,5 g (75%). IR.-Absorptionsspektrum: 833, 1100, 1250  $\text{cm}^{-1}$ .

3-Trimethylsilyl-*o*-xytol: Sdp. 89°/10 Torr; 94 g (74%).

b) *4(bzw. 3)-Trimethylsilyl-phtalsäure*. 50 g (0,280 Mol) 4-Trimethylsilyl-*o*-xytol wurden in 430 ml wässrigem Pyridin (70-proz.) mit 210,2 g (1,33 Mol) Kaliumpermanganat in kleinen Portionen bei Siedetemperatur oxydiert. Nach Zerstören des überschüssigen Permanganates mit 20 ml Methanol und Abfiltrieren des Braunsteins wurde unter Eiszugabe mit konzentrierter Salzsäure

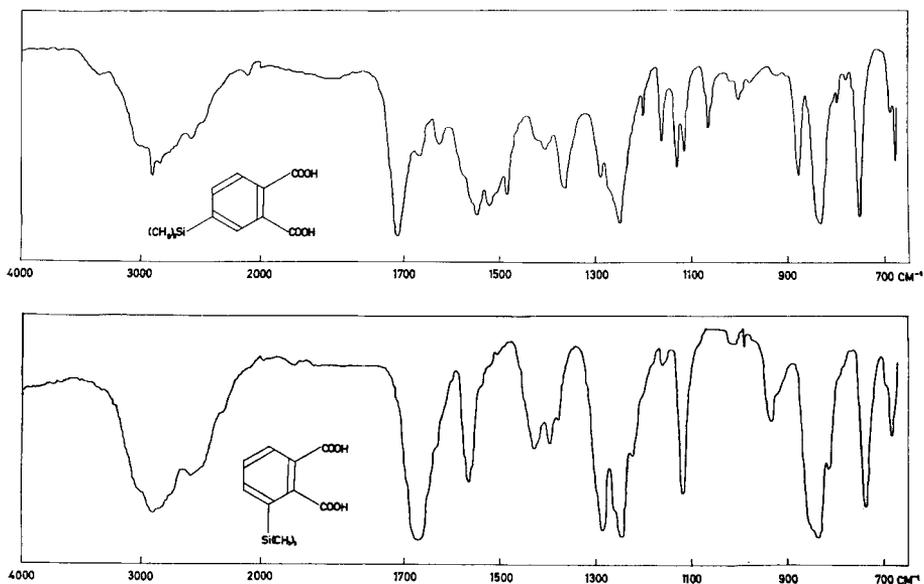


Fig. 1. IR.-Absorptionsspektren der 4-Trimethylsilyl-phtalsäure und der 3-Trimethylsilyl-phtalsäure (KBr)

auf pH 4 angesäuert, wobei die Säure als dickes Öl ausfiel, das nach 24 Std. kristallisierte. Umkristallisation aus wässrigem Methanol lieferte 51,4 g (77%) *4-Trimethylsilyl-phtalsäure*, Smp. 113°.

Bei der analogen Herstellung der *3-Trimethylsilyl-phtalsäure* musste die Pyridinlösung auf pH 2 gebracht werden, wobei die Säure wieder als Öl ausfiel, das nach längerem Stehen in farblosen Nadeln vom Smp. 118° kristallisierte.

c) *4-Trimethylsilyl-phtalsäureanhydrid (I)* und *3-Trimethylsilyl-phtalsäureanhydrid (II)* wurden quantitativ durch Destillation der 4(bzw. 3)-Trimethylsilyl-phtalsäure im Wasserstrahlvakuum erhalten. – *4-Trimethylsilyl-phtalsäureanhydrid*: Sdp. 155°/8 Torr, Smp. 53°. Zur Analyse wurde die Substanz noch viermal destilliert.

$C_{11}H_{12}O_3Si$  (220,31) Ber. C 59,97 H 5,49 Si 12,75% Gef. C 60,00 H 5,42 Si 12,97%

*3-Trimethylsilyl-phtalsäureanhydrid*: Sdp. 173°/7 Torr, Smp. 106°.

$C_{11}H_{12}O_3Si$  (220,31) Gef. C 59,89 H 5,60 Si 12,91%

2. a) *4(bzw. 3)-Trimethylsilyl-phtalimid*. 50 g (0,227 Mol) Anhydrid I (bzw. II) wurden mit 12 g (0,199 Mol) Harnstoff  $1\frac{1}{2}$  Std. auf 170° erwärmt (lebhaft Gasentwicklung). Dann wurde die erkaltete Schmelze mit 150 ml Wasser verrührt und das farblose, körnige Rohprodukt abfil-

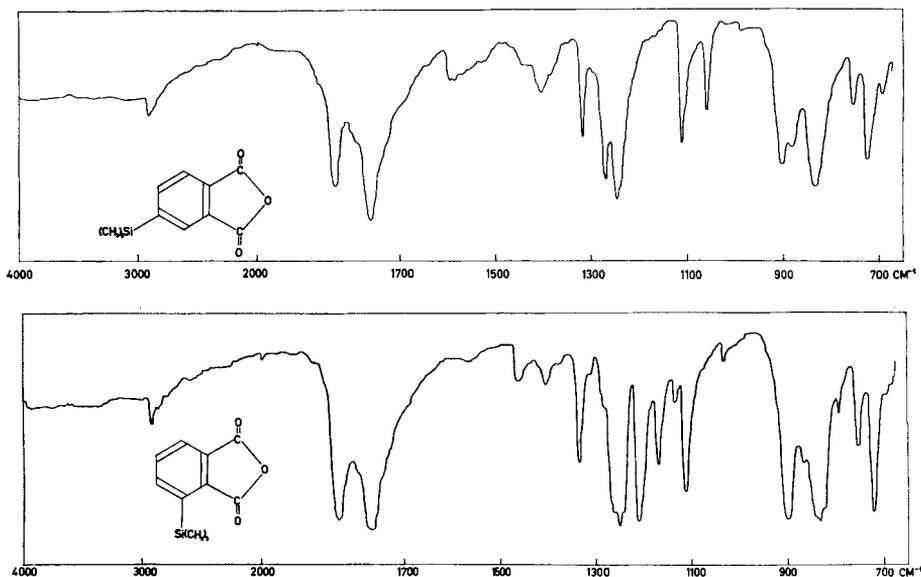


Fig. 2. IR.-Absorptionsspektren von I und von II (KBr)

triert und aus Petroläther (Siedebereich 60–90°) umkristallisiert. – Es wurden erhalten: 47,4 g (95%) *4-Trimethylsilyl-phtalimid*, Smp. 137°; IR.-Absorptionsspektrum (KBr): 3150, 1700, 1245, 1085  $cm^{-1}$ .

$C_{11}H_{13}NO_2Si$  (219,31) Ber. C 60,24 H 5,98 N 6,39% Gef. C 60,11 H 5,95 N 6,39%

45,8 g (92%) *3-Trimethylsilyl-phtalimid*, Smp. 135°.

$C_{11}H_{13}NO_2Si$  (219,31) Gef. C 60,40 H 6,04 N 6,29%

b) *4(bzw. 3)-Trimethylsilyl-phtalodiamid*. 40 g (0,183 Mol) Trimethylsilyl-phtalimid wurden mit 140 ml 25-proz. Ammoniaklösung während 24 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Man filtrierte das farblose Pulver ab, wusch mit wenig kaltem Wasser und trocknete 24 Std. im Vakuum

bei 20° und kristallisierte aus Äthanol um. – Erhalten: 41,5 g (96%) *4-Trimethylsilyl-phtalodiamid*, Smp. 134–136° (Zers.); IR.-Absorptionsspektrum (KBr): 3300, 1650, 1250, 1060 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si (236,33) Ber. C 55,90 H 6,82 N 11,85% Gef. C 55,32 H 6,55 N 12,01%  
40,6 g (94%) *3-Trimethylsilyl-phtalodiamid*, Smp. 137–139° (Zers.).

c) *4-Trimethylsilyl-phtalodinitril (III) und 3-Trimethylsilyl-phtalodinitril (IV) aus 4(bzw. 3)-Trimethylsilyl-phtalodiamid*. 50 g (0,211 Mol) Diamid in 320 ml Pyridin wurden bei 5° unter Rühren in 2 Std. mit 65 g (0,423 Mol) Phosphoroxychlorid versetzt. Die dunkelbraune Lösung wurde 3 Std. bei Zimmertemperatur gerührt und auf 200 g Eis gegossen, wobei das Dinitril in Form hellbrauner Flocken ausfiel. Man nutschte ab, wusch mit Wasser und trocknete 24 Std. im Vakuum. – *4-Trimethylsilyl-phtalodinitril*: Sdp. 177°/8 Torr; 36,2 g (86%). Viermal aus Methanol umkristallisiert: Smp. 86°.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Si (200,31) Ber. C 65,95 H 6,04 N 13,98% Gef. C 66,10 H 6,04 N 13,92%

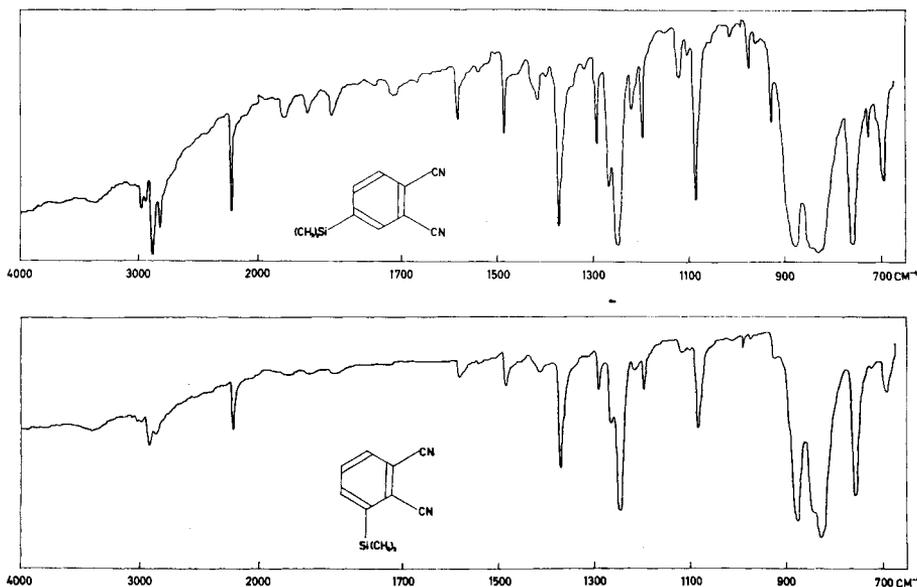


Fig. 3. IR.-Absorptionsspektren von III und IV (KBr)

*3-Trimethylsilyl-phtalodinitril*: Sdp. 182–184°/11 Torr. Da dieses Dinitril durch Destillation nicht vollständig vom Imid getrennt werden konnte, chromatographierte man eine Probe an einer Kieselgel-G-Säule (Eluiermittel Benzol). Smp. 89°.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Si (200,31) Ber. C 65,82 H 5,87 N 14,25%

3. *Katalytische Herstellung der Trimethylsilyl-phtalodinitrile*. Apparat siehe Fig. 4. Aus dem heizbaren Tropftrichter wurden 20 g (0,0908 Mol) *4-Trimethylsilyl-phtalsäureanhydrid* tropfenweise mit gasförmigem Ammoniak durch ein mit Borphosphat beschicktes Katalysenrohr aus Aluminium bei 390° geführt. Der Katalysator war vor Beginn der Reaktion bei 350° während 5 Std. mit Ammoniak kalziniert worden. Molverhältnis Anhydrid-Ammoniak 1:60, Verweilzeit im Katalysenrohr: ca. 4 sek. Die dampfförmigen Reaktionsprodukte wurden mit Hilfe eines Kugelhühlers kondensiert. Das Produkt wurde vakuumdestilliert. *4-Trimethylsilyl-phtaldinitril*: Sdp. 177°/8 Torr; 13,2 g (73%). *3-Trimethylsilyl-phtalodinitril*: Sdp. 183°/11 Torr; 12,8 g (71%).

4. *5-Trimethylsilyl-1-amino-3-imino-isindolenin (V)*. 4,8 g (0,123 Mol) grobkörniges Natriumamid wurden bei 25–40° in 30 ml Formamid gelöst. Diese Lösung wurde mit 7,8 g (0,0388 Mol)

III versetzt und bei 47° 7 Std., weitere 13 Std. bei 63° gerührt. Aus Methanol/Wasser 7,8 g (92%), Smp. 205–207° (Substanz wird bei 170° dunkelgrün). Zur Analyse gelangte ein dreimal aus Methanol/Wasser umkristallisiertes Produkt.

$C_{11}H_{15}N_3Si$  (217,35) Ber. C 60,78 H 6,96 N 19,34% Gef. C 60,75 H 7,04 N 18,47%

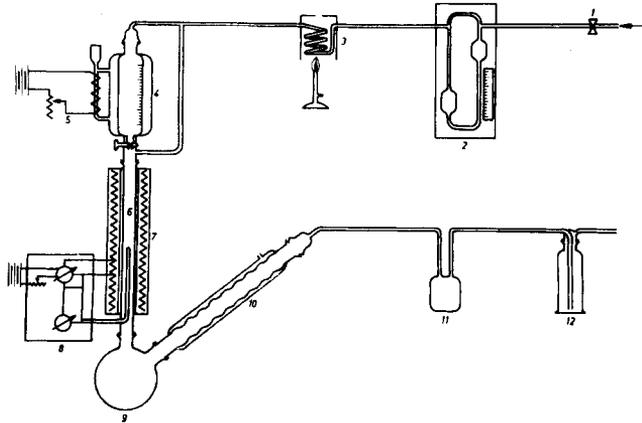


Fig. 4. Apparatur für die katalytische Dinitrilerstellung

- |                                 |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| 1. Bombe (Ammoniak)             | 7. Ofen                 |
| 2. Kapillarströmungsmesser      | 8. regulierbare Heizung |
| 3. Vorwärmer                    | 9. Zweihalskolben       |
| 4. + 5. heizbarer Tropftrichter | 10. Kugelkühler         |
| 6. Katalysenrohr                | 11. Kühlfalle           |
|                                 | 12. Waschflasche        |

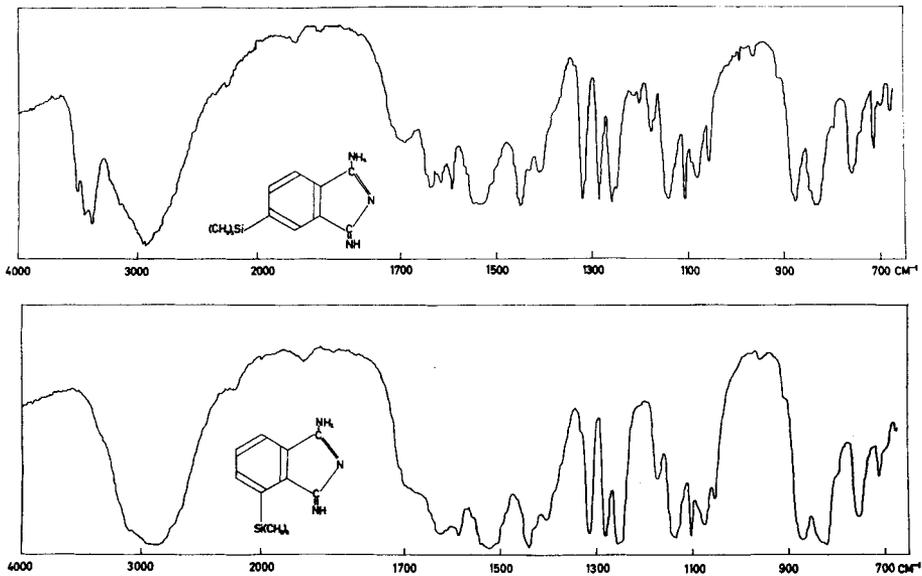


Fig. 5. IR.-Absorptionsspektren des 5-Trimethylsilyl-1-amino-3-imino-isoindolenins (V) und des 4-Trimethylsilyl-1-amino-3-imino-isoindolenins (VI)

In gleicher Weise wurden 7,6 g (90%) 4-Trimethylsilyl-1-amino-3-imino-isoindolenin (VI) aus IV erhalten. Nach dreimaliger Umkristallisation Smp. 205°.

**Farbstoffe.** – 1. *Tetra-trimethylsilyl-kupferphtalocyanin (VII).* – a) *Anhydrid-Harnstoff-Methode:* 10 g (0,0453 Mol) I wurden mit 50 g Harnstoff, 2 g Kupfer(I)-chlorid, 0,6 g Borsäure und 0,1 g Ammoniummolybdat 1 Std. bei 120° bis 200° gerührt. Die Schmelze färbte sich bei 160° tiefgrün und ging bei 190° in dunkelblau über. Nach Auskochen mit verdünnter Natronlauge löste man den Rückstand aus konz. Schwefelsäure um. Umkristallisation aus Dimethylformamid lieferte 2,9 g (30%) eines leuchtend blauen Pulvers vom Smp. über 300°. IR.-Absorptionsspektrum: 1250, 1095, 835 cm<sup>-1</sup>.

b) *Dinitril-Nitrobenzol-Methode:* 2 g Kupfer(I)-chlorid wurden mit 34 ml Nitrobenzol und 2,5 ml Pyridin bei 110° mit 10 g (0,0499 Mol) III in 40 ml Nitrobenzol versetzt und unter kräftigem Rühren auf 195° erwärmt. Die Lösung färbte sich bei 170° dunkelblau. Nach 2 Std. destillierte man 25 ml Nitrobenzol ab und entfernte den Rest durch Wasserdampfdistillation. Nach Umlösen aus konz. Schwefelsäure und Umkristallisation aus Dimethylformamid erhielt man 8,3 g (77%) Pigment. IR.-Absorptionsspektrum: 1250, 1095, 835 cm<sup>-1</sup>.

2. *Tetra-trimethylsilyl-phtalocyanin (kupferfrei).* 0,964 g (0,040 Mol) Natrium wurde in Stickstoffatmosphäre bei 20° in 70 ml Amylalkohol gelöst und mit 15 g (0,0748 Mol) III versetzt. Man erwärmte langsam unter Rühren auf 125°. Bei 110° wurde die Lösung blaugrün (10 Min.) und bei 125° dunkelblau (30 Min.). Nach 5 Std. setzte man bei 5° 300 ml Methanol zu. Das ausgefallene blaue Pigment wurde mit kaltem Methanol gewaschen: 10,4 g (69%). Eine Probe wurde viermal aus Dimethylformamid umkristallisiert und 2 Tage bei 70° über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet. IR.-Absorptionsspektrum: 1250, 1095, 835 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>44</sub>H<sub>50</sub>N<sub>8</sub>Si<sub>4</sub> (802,94) Ber. C 65,79 H 6,27 Si 13,99% Gef. C 66,01 H 6,84 Si 13,78%

3. *Trimethylsilyl-fluorescein (VIII).* 10 g (0,0454 Mol) I wurden mit 10,4 g (0,0908 Mol) Resorcin innig verrieben und im Ölbad auf 180° erwärmt. In die geschmolzene Masse trug man unter Umrühren im Laufe von 10 Min. 7 g frisch geschmolzenes Zinkchlorid ein, steigerte die Temperatur auf 200° und erhitzte noch 1½ Std. Die Schmelze wurde dreimal mit Wasser ausgekocht und aus Eisessig umkristallisiert: 17 g (94%) hellgelbe Nadeln (VIIIa). Nach dreimaliger Umkristallisation Smp. 268–270°.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Si (404,36) Ber. C 68,29 H 4,98 Si 6,92% Gef. C 68,31 H 4,78 Si 7,01%

In gleicher Weise erhielt man aus 2 g (9,078 mMol) II 3,3 g (89%) eines gelben Pulvers, welches in Eisessig und Ameisensäure leicht, in heissem Wasser schwach löslich war (VIIIb). Man chromatographierte an einer Kieselgel-G-Säule (Eluiermittel Aceton) und kristallisierte aus Methanol/Petroläther (Siedebereich 60–90°) um. Smp. über 300°.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Si (404,36) Gef. C 68,36 H 4,22%

4. *Trimethylsilyl-eosin (IX).* 10 g (0,025 Mol) VIIIa in 60 ml Alkohol wurden unter starkem Rühren innerhalb 20 Min. mit 17,9 g (0,221 Mol) Brom versetzt. Nach Abdampfen des Alkohols wurde der Farbstoff aus Ameisensäure umkristallisiert: 12,8 g (72% d. Th.) orangegelbe Nadeln (IXa). Nach viermaliger Umkristallisation, Smp. 311–314°.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Si (720,13) Ber. C 38,36 H 2,24 Br 44,39% C 38,43 H 2,08 Br 44,72%

Die Bromierung von 2 g (4,945 mMol) VIIIb ergab 2,5 g (70%) orangegelbe Nadeln (IXb). Nach dreimaliger Umkristallisation aus Ameisensäure, Smp. über 300°.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Si (720,13) Gef. Br 44,47%

5. *Trimethylsilyl-phenolphthalein (X).* 22 g (0,0998 Mol) I, 20,7 g (0,210 Mol) Phenol und 10,2 g entwässertes Zinkchlorid wurden 30 Std. bei 130° gerührt. Die erhaltene Schmelze wurde viermal mit Wasser ausgekocht, der Rückstand in 2N Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert und das rote Filtrat mit Salzsäure gefällt. Die hellbraune, klebrige Masse wurde zweimal mit je 50 ml Äther extrahiert. Der Rückstand kristallisierte aus Ameisensäure in prächtigen langen, farblosen Nadeln: 10,2 g (26%) Xa. Nach Sublimation bei 235° im Hochvakuum: Smp. 281–284°.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Si (390,52) Ber. C 70,74 H 5,68% Gef. C 70,69 H 5,53%

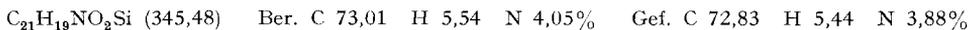
Das aus 2 g (9,078 mMol) II analog hergestellte Produkt war in Ameisensäure kalt löslich und nicht unzersetzt sublimierbar; man chromatographierte an einer Kieselgel-G-Säule (Eluiermittel Methanol): 0,64 g (18%) *Xb*, Smp. über 300°.



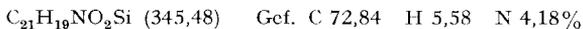
6. *Trimethylsilyl-rhodamin (XI)*. 10 g (0,0454 Mol) I und 14,9 g (0,0909 Mol) N,N-Diäthyl-*m*-aminophenol wurden wie unter 3) beschrieben mit 7 g Zinkchlorid kondensiert und aufgearbeitet: 22,6 g (90%) rotviolettes, nicht umkristallisierbares Pulver (*XIa*). IR.-Absorptionsspektrum (KBr): 1245, 1085, 835  $\text{cm}^{-1}$ .

In gleicher Weise erhielt man aus 2 g (9,078 mMol) II 4,4 g (88%) eines rotvioletten Pulvers (*XIb*).

7. *5-Trimethylsilyl-chinophthalon (XII)*. 10 g (0,070 Mol) Chinaldin und 15,4 g (0,070 Mol) I wurden in 13 ml Trichlorbenzol 2 Std. unter Rückfluss gekocht, das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Methanol gewaschen und aus Ameisensäure umkristallisiert: 22,3 g (92%) gelbe, verfilzte Nadeln. Viermal aus Ameisensäure umkristallisiert: Smp. 201° (*XIIa*).



In gleicher Weise erhielt man aus 2 g (9,078 mMol) II 2,8 g (90%) gelbe Nadeln (*XIIb*). Dreimal aus Ameisensäure umkristallisiert: Smp. 222°.



Den Farbenfabriken BAYER und der WACKER-CHEMIE sind wir für die Überlassung von Chlorsilanen zu grossem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir Herrn G. G. BIANCHI-MINA für die Ausführung der katalytischen Dinitrilversuche.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. V. SUNTHANKAR & H. GILMAN, J. org. Chemistry *15*, 1200 (1950).
- [2] K. SCHAUPP, Diss. Techn. Hochschule Stuttgart 1956.
- [3] C. EABORN & R. C. MOORE, J. chem. Soc. *1959*, 3640.
- [4] S. B. SPECK, J. org. Chemistry *18*, 1697 (1953).
- [5] GES. FÜR CHEM. IND. IN BASEL, Schweiz. P. 202 545 (1937).

## 31. Synthese von 2- und 3-(1,2,3,6-Tetrahydropyridyl)-indolen

von D. Beck und K. Schenker

Chemische Forschungslaboratorien des Departementes Pharmazeutika  
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

(12. I. 68)

*Summary.* The synthesis of a series of 2- and 3-(1,2,3,6-tetrahydro-4-pyridyl)-indoles by reduction of the corresponding pyridinium compounds with sodium borohydride is described. A substantially improved mode of preparation for 3-(4-pyridyl)-indole is given.

Die Reduktion von Pyridinium-Verbindungen mit Natriumborhydrid zu 1-substituierten 1,2,3,6-Tetrahydropyridinen ist schon längere Zeit bekannt<sup>1)</sup>. Im Rahmen von Arbeiten, die die Herstellung basisch substituierter Indole zum Ziele hatten, wendeten wir diese Reaktion auf quaternisierte 2- und 3-(4-Pyridyl)-indole an.

2-(4-Pyridyl)-indol ist durch Cyclisierung von 4-Acetyl-pyridin-phenylhydrazon nach FISCHER leicht zugänglich [2]. Die Synthese des 3-(4-Pyridyl)-indols (II) bot

<sup>1)</sup> Eine zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes geben LYLE & ANDERSON [1].