

DARSTELLUNG VON *N*- BZW. *O*-CHLORMETHYLSILYL-DERIVATEN DER AMINE 1,2,3,4-TETRAHYDRO-1,10-PHENANTHROLIN UND 8-HYDROXYCHINOLIN

KARL HENSEN * und GERHARD KLEBE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt, Abt. Niederursel, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt-M./Niederursel (B.R.D.)

(Eingegangen den 21. Oktober 1980)

Summary

The reaction of *N*- or *O*-lithium salts of 1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthroline and 8-hydroxyquinoline with chloromethylsilanes $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) leads to substitution of chlorine at the silicon atom by the nitrogen- or oxygen-bonded amine. In the case of tetrahydrophenanthroline ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$) the compounds $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2)\text{SiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) were isolated. Depending on the number of chlorine atoms in the silane the lithium salt of 8-hydroxyquinoline ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) reacts by single or double exchange of chlorine to give $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})\text{SiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 2, 3$) and $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{SiMe}_n\text{Cl}_{2-n}$ ($n = 0, 1$).

Zusammenfassung

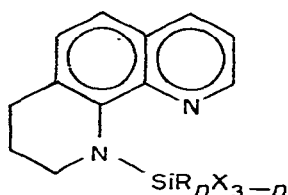
Die Umsetzung der *N*- bzw. *O*-Lithiumsalze von 1,2,3,4-Tetrahydro-1,10-phenanthrolin und 8-Hydroxychinolin mit Chlormethylsilanen $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) führt zur Substitution von Chloratomen am Silicium durch die über Stickstoff bzw. Sauerstoff gebundenen Aminreste. Im Fall des Tetrahydrophenanthrolins ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$) konnten die Verbindungen $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2)\text{SiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) isoliert werden; das Lithiumsalz des 8-Hydroxychinolins ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) reagiert je nach Anzahl von Chloratomen im Silan unter einfachem oder zweifachem Austausch von Chlor zu $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})\text{SiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 2, 3$) und $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{SiMe}_n\text{Cl}_{2-n}$ ($n = 0, 1$).

Einleitung

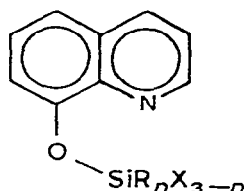
Die Halogenverbindungen des Siliciums gelten aufgrund der grossen Bildungsenthalpien der in inerten Lösungsmitteln schwerlöslichen Additionsverbindungen, die bei der Reaktion der Siliciumhalogenide mit organischen Stick-

stoffbasen auftreten [1,2], als relativ starke Lewissäuren. Es stellt sich aber die Frage, ob nicht vielmehr die auftretenden Gitterenergien als die Lewisacidität für die Bildung der Additionsverbindungen die entscheidende Rolle spielen [3,4]. Um einen Einblick in die Donator—Akzeptorwechselwirkungen unabhängig von dem sich überlagernden Kristallisationsvorgang erhalten zu können, bietet sich die Untersuchung der Eigenschaften von Verbindungen an, die durch ihren molekularen Aufbau die Befähigung zur Bildung einer intramolekularen koordinativen Bindung zwischen Siliciumatomen und einem Atom mit "nicht-bindenden" Elektronenpaaren besitzen. Dabei lässt sich durch die Wahl der an das Siliciumatom gebundenen Reste eine Variation der Elektronendichte am Lewissäurezentrum erzielen, die eventuell zu einem experimentell nachweisbaren Einfluss auf das Koordinationsvermögen des Siliciums führt.

Als für diese Untersuchungen besonders geeignete Modellsbstanzten erscheinen die Silylderivate Ia—Id des 1,2,3,4-Tetrahydro-1,10-phenanthrolins und IIa—IIId des 8-Hydroxychinolins, da sich in diesen Verbindungen als Folge einer Lewissäure—Lewisbase-Wechselwirkung unter Koordinationserweiterung am Siliciumatom ein Fünfring mit dem in 10- bzw. 1-Stellung befindlichen tertiären Stickstoffatom des organischen Amingerüsts schliessen kann.



(Ia — Id)



(IIa — IIId)

(R = CH₃, X = Cl. a : n = 3 ; b : n = 2 ; c : n = 1 ; d : n = 0)

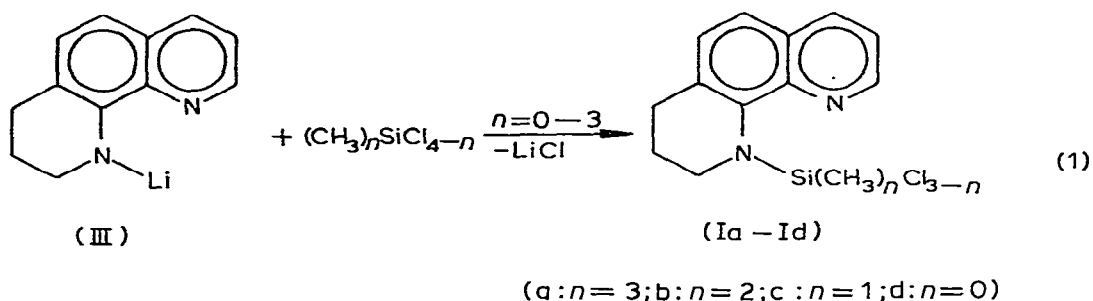
Die unterschiedliche Elektronendichte am Zentralatom lässt sich durch den sukzessiven Ersatz von Methylgruppen gegen Chloratome im Silylrest realisieren, wobei annähernde Äquivalenz der stereochemischen Verhältnisse in den zum Vergleich anstehenden Verbindungen anzunehmen ist.

Präparative Ergebnisse

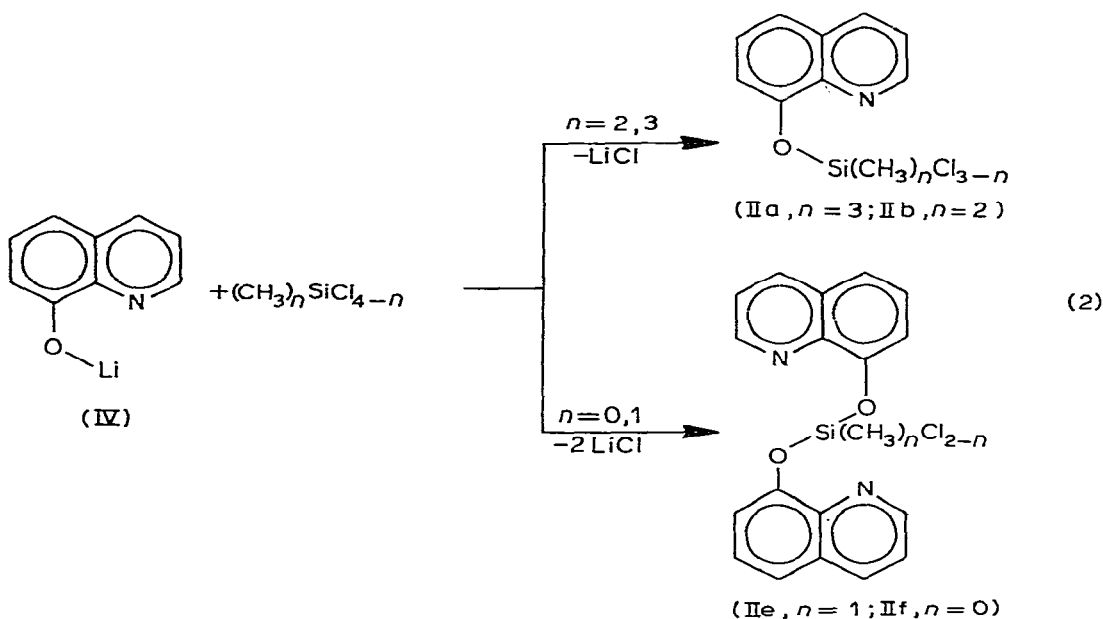
Als Weg zur Synthese der oben angeführten Modellverbindungen bietet sich die Umsetzung des *N*- bzw. *O*-metallierten Amins III, IV mit der halogenhaltigen Siliciumkomponente an, wobei eine Steuerung des Substitutionsgrades der Halogene am Silicium durch die metallierte Verbindung mittels der Zugabe des zuletzt genannten Reaktanden zu dem in Überschuss eingesetzten Halogenid zu erwarten ist.

Im Falle des 1,2,3,4-Tetrahydro-1,10-phenanthrolins führt der Reaktionsweg bei allen Chlormethylsilanen Me_nSiX_{4-n} (n = 0, 1, 2, 3) zu den gewünschten Produkten Ia—Id (Gl. 1).

Beim Einsatz des 8-Hydroxychinolins als Reaktand hängt die Produktbildung von der Zahl der an das Silicium gebundenen Chloratome ab. Chlortrimethylsilan und Dichlordimethylsilan gehen eine einfache Substitution mit dem



Lithiumoxinat ein (IIa, IIb), wogegen am Trichlormethylsilan und Tetrachlor-
silan zwei Chloratome gegen Sauerstoffatome des Oxinatrestes ersetzt werden
(IIe, IIf) (Gl. 2).



Bei der Darstellung von IIe liess sich in einem Ansatz IIc als metastabile
Zwischenstufe elementaranalytisch nachweisen, so dass anzunehmen ist, dass
die Substitution auch hier über die einfachen Umsetzungsprodukte (IIc, IID)
verläuft, die vermutlich aufgrund einer Dismutation beim Isolieren zu den
beschriebenen Produkten (IIe, IIf) weiterreagieren.

In weiteren Arbeiten soll der molekulare Aufbau der Modellverbindungen im
kristallinen Festkörper mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wer-
den. Durch die Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften der Verbin-
dungen ist zu ermitteln, ob die Konstitution der Verbindungen im solvatisierten
Zustand von dem im Kristallverband verschieden ist.

Experimentelles

Die Verbindungen Ia-Id und IIa-IId stellen alle, zum Teil extrem hy-
drolyseempfindliche, nur unter getrocknetem Inertgas handhabbare Substanzen

dar. Die verwandten Glasschlenckgefäße ermöglichten die Ausführung sämtlicher Arbeitsschritte in einer geschlossenen Apparatur. Zur Befreiung von Feuchtigkeitsspuren waren die Glasgeräte bei 200°C über mehrere Tage auszuheizen, im erhitzten Zustand unter Schutzgasstrom zusammensetzen und anschliessend im Vakuum weiter zu trocknen. Die zum Einsatz gelangten Lösungsmittel sind in einer Umlaufdestillationsapparatur der dynamischen Trocknung mit Molekularsieb 4 Å unterworfen worden; bei den verwandten Silanen war auf eine weitgehende Entfernung von Chlorwasserstoff zu achten. Die ¹H-NMR-Spektren sind mit TMS als internem Standard auf einem 270 MHz-Kernresonanzgerät der Firma Bruker vermessen worden.

1,2,3,4-Tetrahydro-1,10-phenanthrolin (V)

In 3 l Pyridin-Eisessig (1/1) sind 17.5 g (88.3 mmol) 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat zu lösen und bei 120°C unter Rühren innerhalb von 3 d tropfenweise 200 ml 37%ige Salzsäure und portionenweise 120 g Zinn zuzusetzen. Die nach Abbruch der Reaktion auf ca. 200 ml eingeengte, blutrote, zähflüssige Lösung ist in 200 ml eisgekühlte konzentrierte Natronlauge einzurühren. Die gefällten alkalischen Zinnsalze werden abgenutscht und sowohl der Filtrückstand wie das wässrige Filtrat mehrfach mit Ether extrahiert. Der nach dem Trocknen der vereinigten Etherphasen mit Natriumsulfat und dem Abziehen des Extraktionsmittels verbleibende ölige Rückstand ist zweimal im Vakuum zu rektifizieren. Bei 134–137°C/0.5 Torr [5,6] gehen 8.2 g (44.5 mmol, 50%) V als bernsteinfarbenes Öl über. ¹H-NMR (CDCl₃) δ TMS: 8.67dd (9-H), 7.98dd (7-H), 7.26q (8-H), 7.14d (5-H od. 6-H), 6.96d (6-H od. 5-H), 5.92s (1-H), 3.50t (2-H₂), 2.90t (4-H₂), 2.04m (3-H₂); *J*₅₆ 8.3, *J*₇₈ 8.3, *J*₈₉ 4.4, *J*₇₉ 1.5 Hz.

1,2,3,4-Tetrahydro-1-lithio-1,10-phenanthrolin (III)

5.0 g (27.1 mmol) V werden in 200 ml n-Hexan bei –90°C mit der äquimolaren Menge Butyllithium, das in 65 ml vorgekühltem n-Hexan gelöst ist, über ca. 2 h unter Rühren versetzt. Die hellrote, stark hydrolyseempfindliche Suspension gelangt sofort zur Weiterreaktion.

1,2,3,4-Tetrahydro-1-(trimethylsilyl)-1,10-phenanthrolin (Ia)

Zu einer bei –90°C vorgelegten n-Hexansuspension von ca. 30 mmol III tropfen unter Rühren 9.4 g (86.6 mmol) Chlortrimethylsilan. Nach dem Auftauen und mehrstündigen Kochen am Rückfluss wird das gebildete Lithiumchlorid abgenutscht, das Filtrat vom Lösungsmittel und überschüssigen Silan befreit. Die Destillation des öligen Rückstandes im Vakuum liefert 3.5 g (13.7 mmol, 46%) Ia, das bei 134–135°C/0.5 Torr als hellbernsteinfarbenes Öl übergeht. (Gef.: C, 70.32; H, 7.60; N, 10.95. C₁₅H₂₀N₂Si ber.: C, 70.26; H, 7.86; N, 10.93%; Mol. Gew.: 256.43). ¹H-NMR (CDCl₃) δ TMS: 8.61dd (9-H), 7.98dd (7-H), 7.23q (8-H), 7.18d, 7.08d (6-H od. 5-H), 3.46m (2-H₂), 2.92t (4-H₂), 1.93m (3-H₂), 0.23s (CH₃); *J*₅₆ 8.1, *J*₇₈ 8.1, *J*₈₉ 4.4, *J*₇₉ 1.5 Hz.

1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthrolin (Ib)

Die auf –90°C gekühlte n-Hexansuspension von ca. 30 mmol III setzt sich durch Eintropfen in eine mit 50 ml n-Hexan verdünnte Lösung von 12.0 g (92.9 mmol) Dichlordimethylsilan unter orangeroter Färbung um. Nach Ab-

ziehen des n-Hexans mit dem überschüssigen Silan wird das Produkt mit 200 ml Benzol vom Lithiumchlorid extrahiert und anschliessend aus 200 ml Cyclohexan zu einem gelben Feststoff umkristallisiert. Ausbeute: 2.0 g (7.2 mmol, 24%). Das Produkt lässt sich im Hochvakuum bei 150°C sublimieren, Zers. ab 160°C (Gef.: C, 59.97; H, 6.21; N, 9.87. C₁₄H₁₇ClN₂Si ber.: C, 60.74; H, 6.19, N, 10.12%. Mol. Gew.: 276.84) ¹H-NMR (CDCl₃) δ TMS: 8.41dd (9-H), 8.24dd (7-H), 7.52q (8-H), 7.34d (5-H od. 6-H), 7.06d (6-H od. 5-H), 4.05m (2-H₂), 2.87t (4-H₂), 2.00m (3-H₂), 0.81s (CH₃); J₅₆ 8.1, J₇₈ 8.5, J₈₉ 4.8, J₇₉ 1.1 Hz.

1-(Dichlormethylsilyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthrolin (Ic)

Das in 200 ml n-Hexan bei -90°C suspendierte III (ca. 38 mmol) tropft in eine mit 50 ml n-Hexan verdünnte Lösung von 17.0 g (113.8 mmol) Trichlormethylsilan. Nach dem Abdestillieren des n-Hexans und des Silanüberschusses verbleibt ein beigegelber Rückstand, der sich vom LiCl durch Extraktion mit 50 ml Methylenchlorid abtrennen lässt. Aus dem Dichlormethanextrakt ist das Produkt durch Eintropfen in 200 ml n-Hexan als orangegelber Feststoff zu gewinnen. Ausbeute: 5.1 g (7.2 mmol, 45%). Zur Reinigung des Produktes wird es im Hochvakuum bei 150°C sublimiert Zers. >180°C. (Gef.: C, 52.36; H, 4.74; N, 9.17; Cl, 22.35; Si, 7.62. C₁₃H₁₄Cl₂N₂Si ber.: C, 52.53; H, 4.75; N, 9.42; Cl, 23.85, Si, 9.45%; Mol. Gew.: 297.26) ¹H-NMR (CDCl₃) δ TMS: 8.66dd (9-H), 8.36dd (7-H), 7.62q (8-H), 7.37d (5-H od. 6-H), 7.17d (6-H od. 5-H), 4.08t (2 H₂), 2.87t (4-H₂), 2.03m (3-H₂), 1.10s (CH₃); J₅₆ 8.1, J₇₈ 8.1, J₈₉ 5.1, J₇₉ 1.1 Hz.

1-(Trichlorsilyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthrolin (Id)

Ein analog zur Darstellung von Ic durchgeführter Ansatz von ca. 20 mmol III mit 26.9 g (158.3 mmol) Tetrachlorsilan ergibt nach der Fällung aus dem Extraktionsmittel einen orangegelben Feststoff. Ausbeute: 2.0 g (6.3 mmol, 32%). Zur Reinigung wird im Hochvakuum bei 160°C sublimiert. Zers. >180°C. (Gef.: C, 45.84; H, 2.96; N, 8.58. C₁₂H₁₁Cl₃Si ber.: C, 45.37; H, 3.49; N, 8.82%; Mol. Gew.: 317.68). ¹H-NMR (CDCl₃) δ TMS: 8.89dd (9-H), 8.41dd (7-H), 7.67q (8-H), 7.41d (5-H od. 6-H), 7.24d (6-H od. 5-H), 4.10m (2-H₂), 2.90t (4-H₂), 2.09m (3-H₂); J₅₆ 8.5, J₇₈ 8.1, J₈₉ 5.5, J₇₉ 1.1 Hz.

Lithium-8-chinolinolat (IV)

Zu 10.0 g (68.9 mmol) in 200 ml Ether gelöstem 8-Hydroxychinolin tropft man unter Rühren bei ca. -20°C die äquimolare Menge einer 20%igen Butyllithium Lösung in n-Hexan, die mit 50 ml Ether verdünnt wird. Das blassgelbe IV wird abgesaugt, zweimal mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 9.9 g (65.5 mmol, 95%).

8-(Trimethylsiloxy)-chinolin (IIa)

Analog der Darstellung von Ia wird eine 40 mmol enthaltende Suspension von IV in 200 ml n-Hexan bei -30°C mit 5.0 g (46.1 mmol) Chlortrimethylsilan umgesetzt. Die durch eine Rektifikation bei 86°C/ca. 0.5 Torr isolierbare farblose Flüssigkeit erweist sich mit dem über Silazanspaltung [7-9] erhältlichen Produkt identisch. Ausbeute: 2.2 g (10.1 mmol, 25%). UV (Benzol): λ_{max} 302 nm; UV (Cyclohexan): λ_{max} 306 nm (Lit. [8] λ_{max} 306 nm). ¹H-NMR

(CDCl₃) δ TMS: 8.79dd (2-H), 8.03dd (4-H), 7.33m (3-H, 6-H, 5-H od. 7-H), 7.11q (7-H od. 5-H), 0.34s (CH₃); J_{24} 1.4, J_{23} 4.1, J_{34} 8.2 Hz.

8-(Chlordimethylsiloxy)-chinolin (IIb)

Eine Suspension von 90 mmol IV in 200 ml Methylenchlorid wird zu der siedenden Lösung von 15.4 g (119.3 mmol) Dichlordimethylsilan in 50 ml Methylenchlorid getropft. Aus der hellgelben Reaktionslösung ist das Lithiumchlorid abzufiltern und aus dem Filtrat das Rohprodukt vom Lösungsmittel zu befreien. Der beigefarbene Rückstand lässt sich aus ca. 300 ml siedendem n-Hexan zu 9.6 g (40.4 mmol, 45%) grobkristallinem, blassgelbem IIb umkristallisieren, Schmp. ca. 115°C (Gef.: C, 55.19; H, 5.27; N, 5.73; Cl, 14.42; O, 6.98. C₁₂H₁₂ClNOSi ber.: C, 55.57; H, 5.09; N, 5.89; Cl, 14.91; O, 6.73%; Mol. Gew.: 237.76). ¹H-NMR (CDCl₃) δ TMS: 8.71d (2-H), 8.34d (4-H), 7.58m (3-H, 6-H), 7.48d (5-H od. 7-H), 7.39d (7-H, 5-H), 0.85s (CH₃); J_{23} 1.4, J_{34} 8.3 Hz.

Bis(8-chinolinyloxy)chlormethylsilan (IIe)

Eine Aufschlammung von 65 mmol IV in 150 ml n-Hexan tropft zu einer siedenden Lösung von 15.0 g (100.4 mmol) Trichloromethylsilan in 50 ml n-Hexan. Im Anschluss an die Umsetzung ist das Lösungsmittel mit dem überschüssigen Silan abzuziehen und das Rohprodukt vom Lithiumchlorid mit 60 ml Chloroform zu extrahieren. Aus dem Extraktionsmittel lassen sich 7.1 g (19.4 mmol, 60%) IIe durch Eintropfen in 200 ml n-Hexan als zitronengelber Feststoff gewinnen, Zers. >200°C. (Gef.: C, 62.90; H, 4.01; N, 7.62; O, 8.87; Cl, 9.75; Si, 9.13. C₁₉H₁₅ClN₂O₂Si ber.: C, 62.20; H, 4.12; N, 7.64; O, 8.72; Cl, 9.66; Si, 7.66%; Mol. Gew.: 366.88). ¹H-NMR (CDCl₃) δ TMS: 9.53s (2-H), 9.18d (4-H), 8.52m (3-H), 7.90d (5-H od. 7-H), 7.79t (6-H), 7.47d (7-H, 5-H), 0.96s (CH₃). In einem Ansatz liess sich 8-(Dichlormethylsiloxy)-chinolin (IIc) als metastabiles Zwischenprodukt nachweisen. (Gef.: C, 46.60; H, 3.44; N, 5.61. C₁₀H₉Cl₂NOSi ber.: C, 46.52; H, 3.51; N, 5.43%; Mol. Gew.: 258.18).

Bis(8-chinolinyloxy)dichlorsilan (IIf)

Die Zugabe von 32 mmol IV, suspendiert in 60 ml n-Hexan, zu 78.5 g (464.6 mmol) gelinde kochendem Tetrachlorsilan führt zur Fällung eines zitronengelben Feststoffes. Nach dem Abdestillieren des Hexan/Silan-Gemisches wird der Rückstand dreimal mit jeweils 80 ml siedendem Chloroform extrahiert. Durch Eintropfen von 80 ml n-Hexan in die Chloroformauszüge kristallisiert das ebenfalls durch direkte Umsetzung von 8-Hydroxychinolin mit SiCl₄ [10,11] zugängliche Produkt als zitronengelbes Pulver aus. Ausbeute: 1.2 g (3.1 mmol, 10%), Zers. <400°C. (Gef.: C, 55.86; H, 3.04; N, 7.25, Cl, 16.98. C₁₈H₁₂Cl₂N₂O₂Si ber.: C, 55.82; H, 3.12; N, 7.23; Cl, 18.31%; Mol. Gew.: 387.30). ¹H-NMR (CDCl₃) δ TMS: 9.12dd (2-H), 8.81dd (4-H), 8.01d (5-H od. 7-H), 7.87q (3-H), 7.77t (6-H), 7.56d (7-H od. 5-H); J_{24} 1.3, J_{23} 5.2, J_{34} 8.1 Hz.

Literatur

- 1 G. Vandrich und M. Onyszchuk, J. Chem. Soc. A, (1970) 3327.
- 2 U. Wannagat, F. Vielberg, H. Voss, K. Hensen und W. Sarholz, Monatsh. Chem., 100 (1969) 1127.
- 3 B. Wagner, Dissertation, Universität Frankfurt-M., 1973.

- 4 F. Simon, Dissertation, Universität Frankfurt-M., 1976.
- 5 I.F. Eckhard, R. Fielden und L.A. Summers, Aust. J. Chem., 28 (1975) 1149.
- 6 T. Schmidt-Hansberg, Dissertation, Universität Frankfurt-M., 1979.
- 7 H. Niederprüm, P. Voss und V. Beyl, Liebigs Ann. Chem., (1973) 20.
- 8 M. Wada und R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Lett., (1969) 355.
- 9 K. John, R. Schmutzler und W. Sheldrick, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1974) 1841.
- 10 M. Frazer und B. Rimmer, J. Chem. Soc. A, (1968) 69.
- 11 M. Millard und G. Urry, Inorg. Chem., 14 (1975) 1982.