

# Chemie an starren Grenzflächen, 11 [1]

## Aerosile mit kovalent beweglich und starr verknüpften Fluoreszenzträgern

Chemistry on Rigid Surfaces, 11 [1]

Aerosils with Covalently Movable and Rigid Linked Fluorophors

Leopold Horner\*, Werner Hallenbach [2] und Manfred Vogt [3]

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz

Kurt Issleib, Halle, zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 225–232 (1989); eingegangen am 22. Juni 1988

Aerosiles, Surface Linked Fluorescent Groups

5-Dimethylamino-1-naphthalene-carbonic acid chloride (**1**), the analog of dansylchloride, is synthesized. With diazomethane the diazoketone **2** is obtained. The modified aerosil **A** is formed by the interaction of **1** with amino-aerosil. The density of the coverage is available a) chemically by dissolving the inorganic matrix of **A** with  $H_2F_2$  and spectroscopic determination of the formed *n*-butylamide **9**, b) by fluorescence spectroscopy and c) by UV spectroscopy.

Silanole groups both in organic substituted compounds and in aerosil react with the fluorescent silanes **6** and **7** using CsF/imidazole-catalysis forming the corresponding siloxanes according to (4b) and (8).

The modified aerosils **C**, **D** and **E** are prepared in this way and characterized.

The functionalization of amino-aerosil with 7-chloro-4-nitrobenzeno furazane (**10**) leading to the modified aerosil **B** is unsatisfactory.

### Einleitung

Fluoreszierende Reagentien haben sich in der analytischen Praxis hervorragend bewährt. Ihr Wert für die Anwendung steigt jedoch beachtlich, wenn man die Fluoreszenzträger mit chemoselektiven Ankergruppen verknüpft, die nur mit bestimmten funktionellen Gruppen, z. B.  $-OH$  oder  $-NHR-$  oder  $-SH$  gezielt abreagieren. Das häufig benutzte 1-Dimethylamino-5-naphthalinsulfonsäurechlorid (Dansylchlorid) ist relativ unselektiv, da es zwar bevorzugt mit primären und sekundären Aminen aber auch mit  $OH-$  und  $SH-$ Gruppen reagiert.

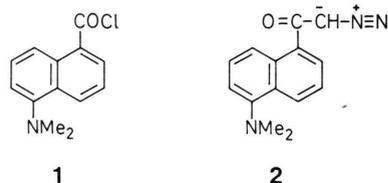
In unserem Arbeitskreis haben wir durch die Synthese fluoreszierender Reagentien, die gruppenspezifische Ankergruppen tragen, einige Fortschritte erzielt, über die wir bereits berichtet haben [4a–4e].

In der vorliegenden Veröffentlichung wird über die Herstellung modifizierter Aerosile berichtet, deren Oberfläche kovalent über bewegliche und starre Spacer mit Fluoreszenzträgern verknüpft ist.

### Ergebnisse und Diskussion

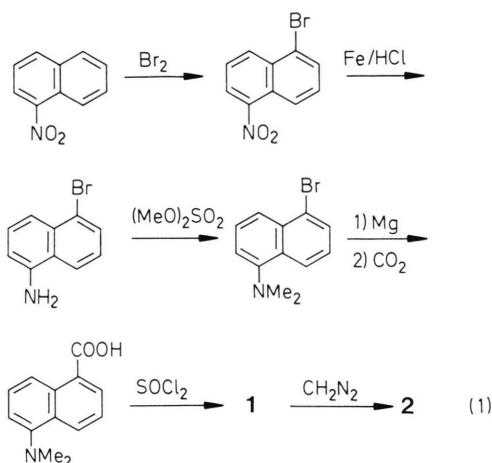
Synthese von 5-Dimethylamino-1-naphthalincarbon-säurechlorid (**1**) und 5-Dimethylamino-1-naphthyl-diazomethylketon (**2**)

Das Carbonsäurechlorid **1** ist wie das Dansylchlorid relativ unselektiv, hat aber den Vorteil, daß mit

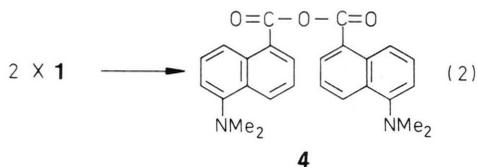


Thiolgruppen keine Nebenreaktionen eintreten. Das Diazoketon **2** wurde in der Hoffnung aufgebaut, daß es mit relativ stark sauren Gruppen reagiert. Zur Synthese der Verbindungen **1** und **2** hat sich der folgende Reaktionsweg bewährt (1):

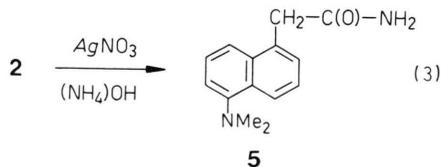
\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. L. Horner.



Das Säurechlorid **1** hat gegenüber Dansylchlorid den Nachteil einer erheblichen Feuchtigkeitsempfindlichkeit, die nach (2) zur Bildung des relativ stabilen 5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäureanhydrids (**4**) führt.



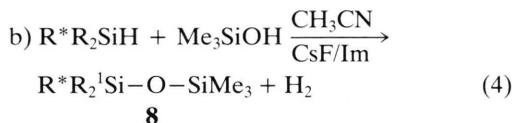
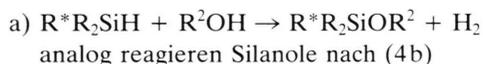
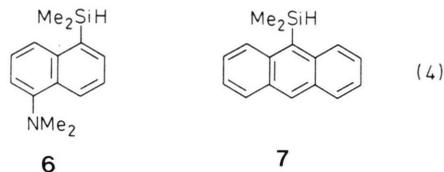
Das Diazoketon **2** reagiert mit den üblichen Carbonsäuren nur langsam. Erst mit Säuren der Acidität der Dichloressigsäure wird lebhaft N<sub>2</sub> entbunden. Unter den Bedingungen der Arndt-Eistert-Reaktion entsteht aus **2** nach (3) Dimethylamino-1-naphthylacetamid (**5**), das wegen der Trennung der Carbonylgruppe vom Ring keine Fluoreszenz im Sichtbaren mehr zeigt.



#### Fluoreszenzträger mit Silizium als Ankergruppe

1985 haben wir die Synthese der Silane **6** und **7** veröffentlicht [5], welche sich unter Mitwirkung von Cäsiumfluorid und Imidazol (Im) mit hoher Selektivität nach (4a) bevorzugt mit primären OH-Gruppen

(in Konkurrenz mit sek. und tert. OH-Gruppen) zu den entsprechenden Silylethern umsetzen [4e].



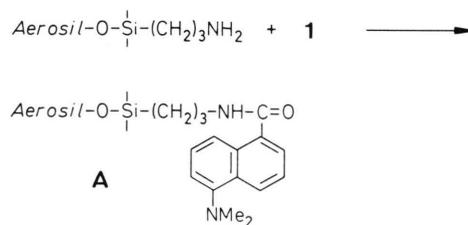
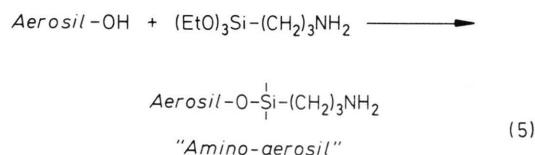
R\* = fluoreszierender Rest.

Bei beiden Umsetzungen entwickeln sich die theoretisch zu erwartenden Mengen an Wasserstoff.

Mit dem positiven Verlauf der Umsetzung nach (4b) waren die Voraussetzungen für eine erfolgreiche kovalente Verknüpfung der fluoreszierenden Silane **6** und **7** mit Aerosil gegeben.

#### Kovalente Verknüpfung von Fluoreszenzträgern mit der Aerosiloberfläche

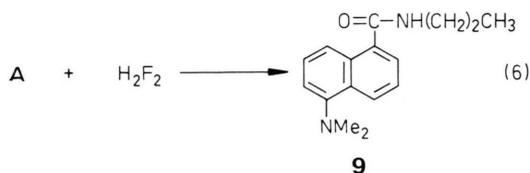
Aufbauend auf frühere Ergebnisse [6] haben wir „Amino-aerosil“ – hergestellt aus Aerosil und 3-Aminopropyl-triethoxysilan – nach (5) mit dem Säurechlorid **1** zur Reaktion gebracht.



Das modifizierte Aerosil **A** – verknüpft über einen beweglichen Spacer – zeigt nach UV-Anregung eine hellblaue Fluoreszenz.

Die Oberflächenbeladung von **A** wird nach zwei Methoden bestimmt:

1. Durch Abrauchen mit konz. wäßriger Flußsäure, wobei sich nach (6) 5-Dimethylamino-1-naphthalin-carbonsäure-*n*-propylamid (**9**) bildet, das photometrisch bestimmt wird.



Die Propylamidgruppe bleibt bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{F}_2$  erhalten, wie in Kontrollversuchen gezeigt werden kann.

2. Durch Direktbestimmung der grenzflächengebundenen Naphthalinderivate im UV als Suspension in Absorption und Fluoreszenz.

Um innerhalb der Meßzeit eine störende Sedimentation des modifizierten Aerosils zu vermeiden, wurden diese mit Hexachlorethan als inertem Füllstoff gemahlen und als Suspension in Isopropylalkohol in Absorption und Fluoreszenz vermessen. Als Standard für die Eichung diente 5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäure-*n*-butylamid.

Zur Prüfung des Gültigkeitsbereichs dieser analytischen Methoden haben wir Amino-aerosil mit einer Beladungsdichte von 74 mmol  $\text{NH}_2/100$  g mit unterschiedlichen Mengen des Säurechlorids **1** acyliert. Anschließend wurde die Beladungsdichte ermittelt a) durch Abrauchen mit  $\text{H}_2\text{F}_2$  gefolgt von der photometrischen Bestimmung von **9**,

b) durch Fluoreszenzmessung und

c) durch UV-Spektrometrie der suspendierten modifizierten Aerosile.

Die methodenbedingten quantitativen Unterschiede zeigt Tab. I. Die Reproduzierbarkeit der spektroskopisch erhaltenen Werte wird am Beispiel eines Aerosils mit 39 mmol/100 g überprüft (Tab. II).

Als Ursache für die starken Schwankungen der spektroskopisch ermittelten Werte machen wir den Mahlvorgang der modifizierten Aerosile in Hexa-

Tab. I. Bestimmung der unterschiedlichen Beladungsdichten (mmol/100 g) in modifizierten Aerosilen **A** nach verschiedenen Methoden.

Nr.	Abrauchen nach (6)	Fluoreszenzspektroskopisch	UV-spektroskopisch
<b>1</b>	$52 \pm 1$	42	42
<b>2</b>	$42 \pm 2$	28,5	26
<b>3</b>	$39 \pm 1$	27,5	–
<b>4</b>	$7,3 \pm 0,5$	8,5	–
<b>5</b>	$42 \pm 1$	46	–
<b>6</b>	$23 \pm 0,7$	23	–
<b>7</b>	$7,7 \pm 0,5$	7,5	–

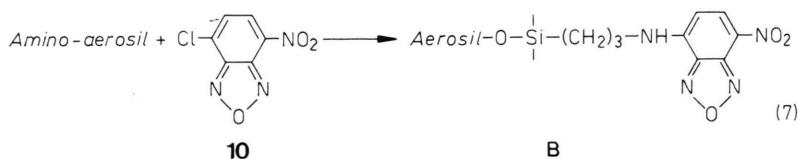
Tab. II. Prüfung auf Reproduzierbarkeit der spektroskopisch ermittelten Werte (mmol/100 g) am Beispiel des modifizierten Aerosils Nr. 3 (39 mmol/100 g).

	Fluoreszenzspektroskopisch	UV-spektroskopisch
a	35,0	40,0
b	28,5	23,3
c	37,6	39,6
d	36,9	42,0

chlorethan verantwortlich. Wir haben am Beispiel des mod. Aerosils (39 mmol/100 g) gezeigt, daß mit zunehmender Mahldauer die spektroskopisch erhaltenen Werte ansteigen und sich einem Grenzwert nähern. Beispiel: Mahldauer 30 s (18); 60 s (24); 90 s (28); 120 s (29). (Die Werte in Klammern entsprechen mmol/100 g.)

*Umsetzung von Amino-aerosil mit 7-Chlor-4-nitrobenzofurazan (**10**) zu **B** [7]*

7-Chlor-4-nitrobenzofurazan reagiert wie Dan-sylchlorid mit prim. und sek. Aminen unter Bildung fluoreszierender Reaktionsprodukte. Orientierende Versuche mit Amino-aerosilen unterschiedlicher Beladungsdichten (4–70 mmol/100 g) zeigen, daß hochbeladene Amino-aerosile in Ethanol suspendiert, mit überschüssigem **10** über zart-gelb, grün-

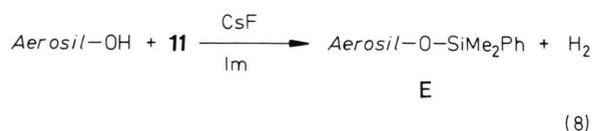
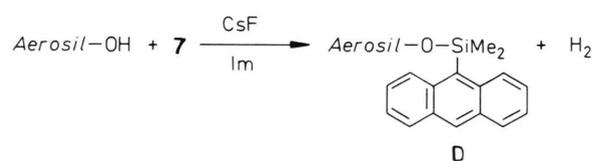
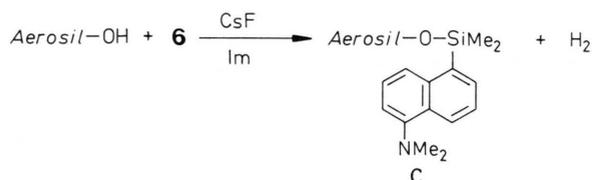


gelb, dunkelgrün-rotbraun bis zu schwarz-braun zu Produkten abreagieren, die nicht mehr fluoreszieren. Nur schwach beladenes Aerosil, erzeugt durch Einwirkung hochverdünnter Lösungen von **10** im Unterschub, führt nach (7) zu einem zartgrün gefärbten Material, das in UV fluoresziert.

Auf eine weitere Untersuchung wurde verzichtet, da damit gerechnet werden muß, daß Folgereaktionen noch unbekannter Arten ablaufen.

#### Aerosile mit starr verknüpften Fluoreszenzträgern

Die Umsetzung nach (4b) lehrt, daß Silane vom Typ  $R^*R_2^1SiH$  mit Silanolgruppen unter Mitwirkung von CsF/Imidazol zu Siloxanen zusammentreten. Analog verhalten sich die oberflächenständigen Silanolgruppen des Aerosils, die mit CsF katalysiert (Imidazol ist entbehrlich) nach (8) mit den Silanen **6** bzw. **7** zu den Aerosilen **C** bzw. **D** abreagieren.



Bei der Umsetzung nach (8) fällt eine Diskrepanz auf: es wird immer mehr Wasserstoff entwickelt, als der Beladungsdichte entspricht. Die Bilanz verbessert sich, wenn man Aerosil mit Dimethyl-phenylsilan,  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  (**11**), zu **E** umsetzt. Offenbar reagieren die sterisch anspruchsvolleren Silane **6** und **7** langsamer als **11** mit den Silanolgruppen des Aerosils und damit vergleichbar schnell mit Spuren von ober-

flächengebundenem Wasser ab. Diese Schlußfolgerung wird durch folgende Gegenüberstellung unterstützt.

	Erwartet nach $\text{H}_2$ -Entwickl.	Gefunden durch CH-Analyse
Beladung von <b>C</b>	62 mmol/100 g	–
Beladung von <b>D</b>	41 mmol/100 g	10 mmol/100 g
Beladung von <b>E</b>	85 mmol/100 g	75 mmol/100 g

#### Eigenschaften der fluoreszierenden Aerosile und Kieselgele

Die wie üblich isolierten modifizierten Aerosile **C** und **D** fluoreszieren im trockenen Zustand nicht, wohl aber nach dem Anfeuchten (unabhängig von der Art des Suspensionsmittels).

Ähnlich verhalten sich adsorbierte dansylierte Aminosäuren [8, 9] bei der dünnschichtchromatographischen Auftrennung. Die Fluoreszenz wird schwach, wenn sich das Laufmittel von der Dünnschichtplatte verflüchtigt hat, erscheint aber wieder beim Befeuhen z. B. mit Triethanolamin/Isopropanol 20:80.

Als Ursache für den Rückgang der Fluoreszenz auf den Kieselgelplatten wird die Acidität des Kieselgels verantwortlich gemacht. Die Aminofunktion in den Dansylderivaten wird protoniert und damit die Fluoreszenz unterdrückt. Die gleiche Erklärung dürfte auch für das modifizierte Aerosil **C** gelten, nicht aber für das Aerosil **D**, das keine säureempfindliche Gruppe hat aber mit dem oben genannten Lösungsmittelgemisch ebenfalls wieder seine Fluoreszenzfähigkeit zurückgewinnt. Dieses Verhalten kann weder durch Silanisierung der restlichen SiOH-Gruppen mit Hexamethyldisilazan noch durch Erniedrigung der Beladungsdichte beeinflusst werden. Lediglich bei der analogen Grenzflächenmodifizierung von Kieselgel Merck (0,063–0,2 mm Teilchendurchmesser) bleibt die Fluoreszenz im getrockneten Zustand erhalten. Für die modifizierten Aerosile **C** und **D** muß man annehmen, daß die Fluoreszenz durch eine noch unbekannte Wechselwirkung von Fluorophor und Oberfläche gelöscht wird.

Der Vollständigkeit halber werden in Tab. III die spektroskopischen Daten der in dieser Abhandlung beschriebenen Materialien zusammengestellt.

Tab. III. UV- und Fluoreszenzdaten der homogen gelösten Silane **6** und **7**, des Siloxans **8** sowie der grenzflächenmodifizierten Aerosile **C** und **D**. (Alle Substanzen fluoreszieren blau.)

Substanz	$\lambda_1$	K1	$\lambda_2$	K2	$\lambda_A$	$\lambda_E$
<b>6</b>	317	5110	246	10600	362	435
	389	7850				422
	369	8530	259	14909	403	
<b>7</b>	351	5800				444
	335	3180				
<b>8</b>	319	–	245	–	366	440
<b>C</b>	–	–	–	–	320	446
<b>D</b>	–	–	–	–	392	450

$\lambda_1$  = Absorptionsmaxima I (nm); K1 = Mol. Extinktionskoeffizient (l/mol cm) in  $\lambda_1$

$\lambda_2$  und K2 gelten analog für die kürzerwelligen Absorptionsmaxima

$\lambda_A$  = Anregungsmax. d. Fluoreszenz (nm)

$\lambda_E$  = Emissionsmax. d. Fluoreszenz (nm)

Die UV- und Fluoreszenzspektren der beschriebenen Verbindungen können der Diplomarbeit W. Hallenbach [2] und der Dissertation M. Vogt [3] entnommen werden.

### Beschreibung der Versuche

5-Brom-1-nitronaphthalin [10], 5-Brom-1-aminonaphthalin [11] und 1-Brom-5-dimethylaminonaphthalin [12] wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt. 7-Chlor-4-nitrobenzofurazan (**10**) kann käuflich erworben werden.

#### 5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäure (**3**)

Zu 4 g Magnesiumspänen in 10 ml THF werden 2 g Ethylbromid gegeben und nach dem Start der Reaktion eine Lösung von 20 g 1-Brom-5-dimethylaminonaphthalin und 7 g Ethylbromid in 100 ml THF zugetropft. Es wird noch eine halbe Stunde auf 50 °C erwärmt, dann wird mit Trockeneis/Methanol abgekühlt und bei einer Innentemperatur von –10 °C ein kräftiger Strom von Kohlendioxid eingeleitet. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird noch eine weitere Stunde mit Kohlendioxid behandelt. Der größte Teil des THF wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Ether/Wasser verteilt und die wäßrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert. Die Säure **3** scheidet sich beim Ansäuern der wäßrigen Phase auf pH 5 aus und wird über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/KOH getrocknet.

Ausb.: 11,2 g = 65% d. Th.; Schmp.: 135–136 °C (Toluol/Petrolether 1:1).

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>) –N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2,84 ppm (S)  
(Spektrum 11) Ar–H 7,0–8,9 ppm (M)  
–O–H 12,3 ppm (S)  
IR: (KBr) O–H 3800–2000 cm<sup>-1</sup>  
(Spektrum 19) C=O 1662 cm<sup>-1</sup>

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (215,3)

Ber. C 72,54 H 6,09 N 6,51,

Gef. C 72,99 H 6,85 N 6,70.

#### 5-Dimethylamino-1-naphthalin-carbonsäurechlorid (**1**)

1 g 5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäure (**3**) wird unter Rühren in 5 ml SOCl<sub>2</sub> eingetragen. Nach einer halben Stunde wird langsam in 20 ml absol. Ether gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit Ether gewaschen. Die Ausbeute des sehr hydrolyseempfindlichen Hydrochlorids von **1** ist praktisch quantitativ.

Das freie Säurechlorid läßt sich durch Behandlung mit Triethylamin in Ether gewinnen. Der nach Abfiltrieren des Triethylaminhydrochlorids und Abdampfen des Ethers verbleibende Rückstand wird im Vakuum destilliert.

Sdp.<sub>0,01</sub> = 190 °C (Kugelrohr, leichte Zersetzung).

#### Herstellung der 5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäureamide

Das Hydrochlorid des 5-Dimethylamino-1-naphthalin-carbonsäurechlorids wird vorsichtig unter Rühren in einen Überschuß des entsprechenden Amins eingetragen. Die Reaktion tritt spontan unter Erwärmung ein. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, wobei sich das Amid fest abscheidet. Der Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen.

Beispiel: 5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäure-*n*-butylamid; Ausb. 4,5 g = 90% d. Th.; Schmp. 104–106 °C (Methanol/Wasser).

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>) N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2,7 ppm (S)  
Ar–H, N–H 6,8–8,3 ppm (M)  
–N–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 3,2,0,8–1,7 ppm (M)  
IR: (KBr) N–H 3280, 3040 cm<sup>-1</sup>  
Amid I 1620 cm<sup>-1</sup>  
Amid II 1530 cm<sup>-1</sup>

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (270,4)

Ber. C 75,52 H 8,20 N 10,36,

Gef. C 76,63 H 8,59 N 10,67.

Weitere Derivate:

5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäureamid;

Schmp.: 192 °C, Ausb. 63% d. Th.;

5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäure-*n*-propylamid (**9**); Schmp.: 97–99 °C, Ausb. 95% d. Th.;

Bis(5-dimethylamino-1-naphthyl)ethylendiamin;

Schmp.: 277–279 °C, Ausb. 96% d. Th.;

5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäuremethylester; Sdp.<sub>0,3</sub> = 210 °C (Kugelrohr),  $n^{22,5} = 1,6145$ , Ausb. 71% d. Th.

*5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäureanhydrid (4)*

Zu 1 g 5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäurechlorid in 50 ml Toluol werden 0,9 g 5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäure und 1 g Triethylamin gegeben. Die Mischung wird mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert das Hydrochlorid ab und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand, ein rotes Öl, wird in 50 ml Ether aufgenommen; nach einigen Minuten beginnt sich das Anhydrid kristallin abzuscheiden.

Ausb.: 0,9 g = 50% d. Th.; Schmp.: 132 °C (Aceton).

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>)

–N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,8 ppm (S)
Ar– <u>CH</u> –	6,8–8,8 ppm (M)
C=O	1760, 1710 cm <sup>-1</sup>

IR: (KBr)

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (412,5)

Ber. C 75,71 H 5,87 N 6,79,

Gef. C 75,48 H 6,00 N 6,98.

*5-Dimethylamino-1-naphthyl-diazomethylketon (2)*

Zu einer aus 3,2 g Nitrosomethylharnstoff erhaltenen Lösung von Diazomethan in 100 ml Ether tropft man die Lösung von 6,5 g 5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäurechlorid in 50 ml Ether unter Eiskühlung zu und läßt 1 h bei +10 °C stehen. Man dampft i. Vak. ein und nimmt das zurückbleibende rötliche Öl in 20 ml Ether auf. Nach dem Abkühlen auf –60 °C und Anreiben fällt das Diazoketon als orangegelber Niederschlag aus.

Ausb.: 2,5 g = 40% d. Th.; Schmp.: 59–61 °C (u. Z.).

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>)

–N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,7 ppm (S)
O=C– <u>CH</u> –N <sub>2</sub>	5,5 ppm (S)
Ar– <u>H</u>	6,8–8,4 ppm (M)
CH–N=N	2100 cm <sup>-1</sup>
C=O	1590–1615 cm <sup>-1</sup>

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O (239,3)

Ber. C 70,28 H 5,48 N 17,55,

Gef. C 70,31 H 5,42 N 17,30.

*5-Dimethyl-1-amino-naphthylacetamid (5)*

Die Mischung aus 5 g 5-Dimethylamino-1-naphthyl-diazomethylketon, 100 ml Dioxan, 10 ml 10-proz. wäßriger Ammoniaklösung wird auf 100 °C erwärmt. Es setzt eine lebhafte Gasentwicklung ein, die nach etwa einer Stunde beendet ist. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus Acetonitril unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

Ausb.: 4 g = 85% d. Th.; Schmp.: 165–166,5 °C; sublimiert bei 155 °C (0.001 Torr).

<sup>1</sup>H-NMR: (DMSO-d<sub>6</sub>)

–N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,8 ppm (S)
Ar– <u>CH</u> –	3,8 ppm (S)
Ar– <u>H</u>	6,8–8,2 ppm (M)
N–H	31,90, 3380 cm <sup>-1</sup>
Amid I	1650 cm <sup>-1</sup>
Amid II	1620 cm <sup>-1</sup> (schwach)

IR: (KBr)

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (228,3)

Ber. C 73,66 H 7,06,

Gef. C 73,71 H 7,10.

*Beladung des Aminoerosils mit 5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäurechlorid (1) zum modifizierten Aerosil A*

Aminoerosil wird in Ether suspendiert und eine Lösung von 5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäurechlorid in Ether zugesetzt. Die Mischung wird 3 h unter Rückfluß gerührt und anschließend 48 h mit Methylenchlorid extrahiert. Es wird 24 h bei 80 °C/0,1 Torr getrocknet.

*Bestimmung der Beladungsdichte an Acylgruppen*

*a) Durch Auflösen der Trägermatrix in H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>*

Etwa 20 mg des zu untersuchenden Aerosils werden in einen Teflontiegel eingewogen und dreimal mit je 0,5 ml 40-proz. Fluorwasserstoffsäure bei etwa 90 °C abgeraucht. Der Rückstand wird in Acetonitril aufgenommen, ein Tropfen Triethylamin zugesetzt und auf 100 ml verdünnt. Anschließend wird bei mehreren Wellenlängen photometriert. (Z.B. bei 350, 340, 325, 310 nm.) Zur Berechnung werden die molaren Extinktionskoeffizienten des 5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäure-*n*-butylamids benutzt. Die Bestimmung wird jeweils dreimal vorgenommen.

Berechnung der Beladungsdichte

$$B = 10^7 \frac{E}{\varepsilon \cdot m_A}$$

B = Beladungsdichte in mval/100 g

E = gemessene Extinktion

$\varepsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient  
 $m_A$  = Einwaage des Aerosils in mg

*b) Fluoreszenzmessung des Aerosils als Suspension in i-Propanol*

Etwa 3 mg Aerosil werden mit *ca.* 300 mg Hexachlorethan in einer Achatkapsel exakt 5 min auf einer Schwingmühle gemahlen. Von dieser Mischung werden etwa 30 mg in ein 10 ml Meßkölbchen eingewogen, mit Lösungsmittel aufgefüllt, kräftig geschüttelt, und direkt vermessen. Zur Erstellung einer Eichkurve werden etwa 1 mg 5-Dimethylamino-1-naphthalincarbonsäure-*n*-butylamid in ein 100-ml-Meßkölbchen eingewogen, aufgefüllt und je 1, 3, 5, 7, 10 ml in ein 25-ml-Meßkölbchen pipettiert, aufgefüllt und vermessen.

Anregung: 335 nm, Emission: 495 nm.

Berechnung:

$$B = \frac{10^5 CV(m_A + m)}{m_m}$$

B = Beladungsdichte in mval/100 g

C = gemessene Konzentration an fluoreszierenden Gruppen

V = Volumen des Meßkölbchens, hier 10 ml

m = Einwaage an Aerosil

$m_A$  = Einwaage an Hexachlorethan

$m_m$  = Einwaage an gemahlener Mischung

*c) Bei der Bestimmung der Beladungsdichte durch UV-Messung geht man analog b) vor*

Es wurden folgende Meßgeräte verwendet:

Infrarotspektren: Beckman Acculab 4.

UV- und Spektren im sichtbaren Bereich: Beckman Spectrophotometer Acta MVI.

Die UV-Spektren wurden über Interface von einem Philips P800 Minicomputer übernommen und geplottet.

Fluoreszenzspektren: Hitachi-PerkinElmerMPF-2A.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Jeol 60 MHz Kernresonanzspektrometer mit TMS als innerem Standard.

*(5-Dimethylamino-1-naphthyl)-dimethyl-(trimethylsilyloxy)silan (8)*

Zu einer Lösung von 0,5 g (2,14 mmol) 5-Dimethylamino-1-naphthyl-dimethyl-silan (**6**) und 36 mg (*ca.* 0,53 mmol = 25 Mol-%) Imidazol sowie einer Spatelspitze CsF in 25 ml abs. Acetonitril spritzt man

eine Lösung von 0,19 g (2,14 mmol) Trimethylsilanol in 10 ml abs. Acetonitril ein. Der sich bei der Reaktion unter Rühren entwickelnde Wasserstoff wird in einer Gasbürette gemessen. (52 ml nach 12 h = 100% Umsatz.)

Man filtriert, engt im Vakuum ein und erhält ein gelbliches Öl, welches sich rasch dunkler färbt und dünn-schichtchromatographisch uneinheitlich ist. Die Reinigung gelingt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Benzol).

Ausbeute: 0,45 g, 66% d. Th., gelbliches Öl.

Nach Vergleichs-DC handelt es sich bei dem Rest um noch nicht umgesetztes Silan **6** und der -SiOH-Verbindung von **6** (wahrscheinlich zurückzuführen auf Reaktion mit oberflächengebundenem Wasser).

IR (Film): 3040 (Aromat); 2950 (Methyl); 2900, 2870 (Methyl); 2820, 2790 (N-CH<sub>3</sub>); 1580 (Naphthyl); 1450 (Si-Aromat); 1250 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1100-1000 (Si-O-Si); 840 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 810, 780 (Aromat). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8,6-7,1 (m, 6H, Naphthyl); 3,1 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,8 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,3 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NOSi<sub>2</sub> (317,6)

Ber. C 64,30 H 8,60 N 4,40,

Gef. C 64,65 H 8,37 N 4,40.

*Allgemeine Vorschrift zur Modifizierung von Aerosil und Kieselgel mit den Silanen 6, 7 und 11 zu C, D und E*

1 g Aerosil bzw. Kieselgel wird mit 2,4 mmol des jeweiligen Silans, 20-25 Mol-% Imidazol (*ca.* 40 mg) und einer Spatelspitze CsF in 30 ml abs. Acetonitril oder DMF heftig für 24-48 h gerührt. Die Wasserstoffentwicklung kann in einer angeschlossenen Gasbürette verfolgt werden. Bei den Silanen **6** und **7** tritt eine leichte Verfärbung des Reaktionsansatzes auf. Das oberflächenmodifizierte Material wird abzentrifugiert oder abfiltriert, mehrmals mit Acetonitril bzw. DMF, danach mit Aceton, Methanol, dest. Wasser und wieder mit Aceton gewaschen und wie üblich getrocknet.

*Umsetzung von Amino-aerosil mit 7-Chlor-4-nitrofurazon (10)*

Die Suspension von 5 g Amino-aerosil (3 mmol NH<sub>2</sub>) in 150 ml Ethanol wird mit 0,8 g (4 mmol) **10** und einer äquivalenten Menge Triethylamin gerührt. Das Reaktionsprodukt ist tief dunkelbraun gefärbt.

- [1] 10. Mitteilung: L. Horner und W. Roth, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 695.
- [2] Auszug aus der Diplomarbeit W. Hallenbach, Univ. Mainz (1980).
- [3] Auszug aus der Dissertation M. Vogt, Univ. Mainz (1983).
- [4] a) L. Horner und R. Gehring, *Phosphorus Sulfur* **11**, 157 (1981); **12**, 295 (1982);  
b) L. Horner und H. Lindel, *Phosphorus Sulfur* **15**, 1 (1983); *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 22;  
c) L. Horner und H.-W. Flemming, *Phosphorus Sulfur* **19**, 345 (1984); *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1; *Phosphorus Sulfur* **22**, 161 (1985);  
d) L. Horner und W. Hallenbach, *Phosphorus Sulfur* **20**, 173 (1984); *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **365**, 1475 (1984); *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 183;  
e) L. Horner und J. Mathias, *J. Organomet. Chem.* **282**, 155 (1985).
- [5] L. Horner und J. Mathias, *J. Organomet. Chem.* **282**, 175 (1985).
- [6] L. Horner und H. Ziegler, *Z. Naturforsch.* **42b**, 643 (1987).
- [7] Entnommen der Dissertation W. Roth, Univ. Mainz (1977).
- [8] C. F. White und R. J. Argauer, *Fluorescence Analysis*, S. 148, Marcel Dekker Inc., New York (1970).
- [9] N. Seiler und J. Wichmann, *Z. Anal. Chem.* **220**, 109 (1966).
- [10] C. C. Price und Sing-Tuh Voong, *J. Org. Chem.* **14**, 111 (1949).
- [11] K. Fries und E. Köhler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **57**, 500 (1927); R. W. West, *J. Chem. Soc.* **127**, 494 (1925).
- [12] S. Hünig, *Chem. Ber.* **85**, 1056 (1952).