

Umsetzung einige Stunden stehengelassen wurde. Hierauf wurde im Wasserbad bis zur Verflüssigung erwärmt und anschließend in 20 ccm Wasser eingegossen. Der abgeschiedene gelbweiße Niederschlag wurde abfiltriert und gründlich mit Wasser und Alkohol gewaschen. Nach Lösen in Dioxan fiel mit Petroläther ein hellgelber amorpher Niederschlag.

$C_{53}H_{35}Br_5O_{10}$ (1231.4) Ber. C 51.70 H 2.86 Gef. C 51.56 H 2.61

Katalytische Hydrierung des Piceatannols: 100 mg Palladium-Tierkohle wurden zu 20 ccm Methanol gegeben. Zur Verdrängung von Luftsauerstoff wurde ein kräftiger Strom Stickstoff durchgeleitet. Anschließend wurde der Katalysator mit Wasserstoff gesättigt. Unter Luftausschluß wurden 200 mg *Piceatannol*, gelöst in 20 ccm Methanol, zugegeben und so lange mit *Wasserstoff* geschüttelt, bis die theoret. Menge verbraucht war. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der braune amorphe Rückstand wurde in wenig Methanol gelöst und so lange mit Wasser versetzt, bis eine leichte Trübung entstand. Die Lösung wurde im Vakuumexsikkator eingeengt; es bildeten sich hellgelbe Nadeln vom Schmp. 224°. Ausb. 164 mg (82 % d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt konstant bei 230–232°. Der Misch-Schmelzpunkt mit *Aglucon L* war ohne Depression. Die papierchromatographische Untersuchung im Lösungsmittel Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) auf Schleicher & Schüll-Papier 2043 b zeigte keine UV-Fluoreszenz und nach Besprühen mit Eisen(II)-chlorid einen Fleck, der, wie das *Aglucon L*, das als Vergleichssubstanz mitlief, einen R_F -Wert von 0.79 aufwies.

WILHELM TREIBS und KLAUS GRÜNDEL

Über bi- und polycyclische Azulene, XXX¹⁾

Synthese von siliciumhaltigen Azulenen²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 23. Oktober 1957)

Durch Ringerweiterung mit Diazomethan und Dehydrierung mit Chloranil wurden aus 1-[Triäthyl-silyl]-indan und 9-[Triäthyl-silyl]-fluoren die ersten siliciumhaltigen Azulene, das 1-[Triäthyl-silyl]-azulen und das 3-[Triäthyl-silyl]-1.2-benzazulen, dargestellt, die erheblich stärkere Basizität als die unsubstituierten Azulene besitzen. Ihre optischen und polarographischen Eigenschaften wurden untersucht.

Ein „heteroaromatisches Siliciumazulen“ läßt sich nicht darstellen, da zwischen Kohlenstoff und Silicium keine Doppelbindung möglich ist. Infolge der Si—C-Bindung waren bei trialkylsilylsubstituierten Azulenen interessante Effekte in bezug auf optisches und polarographisches Verhalten und Basizität zu erwarten.

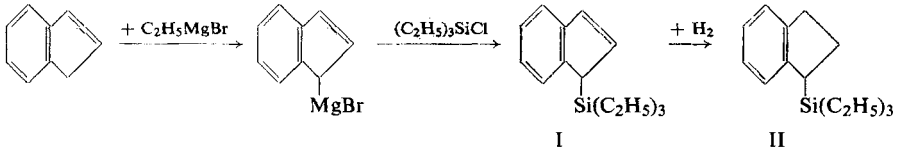
¹⁾ XXIX. Mittel.: W. TREIBS, A. HIEBSCH und H.-J. NEUPERT, *Naturwissenschaften* **44**, 352 (1957).

²⁾ Dissertat. K. GRÜNDEL, Univ. Leipzig 1957.

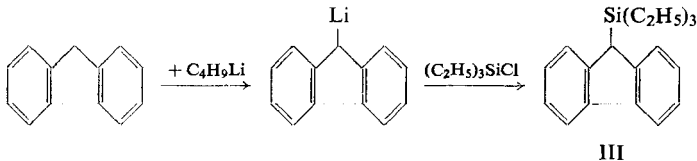
Die *Synthese der Proazulene* erfolgte durch Umsetzungen metallorganischer Verbindungen des Indens und Fluorens mit Triäthyl-chlorsilan.

1-[Triäthyl-silyl]-inden (I) wurde bereits von L. H. SOMMER und N. S. MARANS³⁾ aus Indennatrium und $(C_2H_5)_3SiCl$ in einer Ausbeute von 54% erhalten. Der von uns eingeschlagene Weg über die Grignard-Verbindung lieferte I mit übereinstimmenden physikalischen Daten in 65-proz. Ausbeute (bezogen auf Inden).

Durch Hydrierung mit Pd-Tierkohle wurde es ebenso in 1-[Triäthyl-silyl]-indan (II) übergeführt wie nach SOMMER und MARANS mit Raney-Nickel.



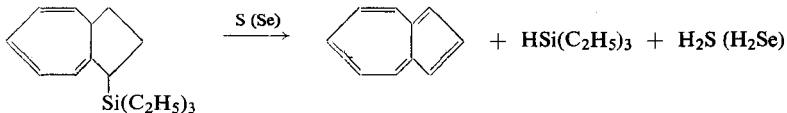
9-[Triäthyl-silyl]-fluoren (III) konnte als hochviskose farb- und geruchlose Flüssigkeit vom Sdp.₁ 168° (67% bezogen auf Fluoren) nur aus Fluorenyl-(9)-lithium und Triäthyl-chlorsilan erhalten werden.



Der Benzolring in II und III wurde nach BUCHNER mit Diazomethan zum Siebenring erweitert. Während bei der Synthese von Azulen und 1,2-Benzazulen Temperaturen von 160–180° angewendet werden können, waren die Ausbeuten an siliciumhaltigen Azulen stark temperaturabhängig. Bei hohen Temperaturen wurde die Seitenkette teilweise abgespalten. Das Verhältnis des siliciumhaltigen Azulens zum unsubstituierten Azulen betrug bei

130–140°	1 : 1	150–160°	1 : 10
140–150°	1 : 0.78	160–170°	1 : 12

Die optimale Bildungstemperatur von 140–150° gilt ebenso für das bicyclische wie für das tricyclische System. Die gebräuchlichen Dehydrierungsmethoden der Ring-erweiterungsprodukte (S, Se oder spontane Dehydrierung bei 200°) führten zum unsubstituierten Azulen bzw. zum 1,2-Benzazulen, wohl nach folgender Reaktion:

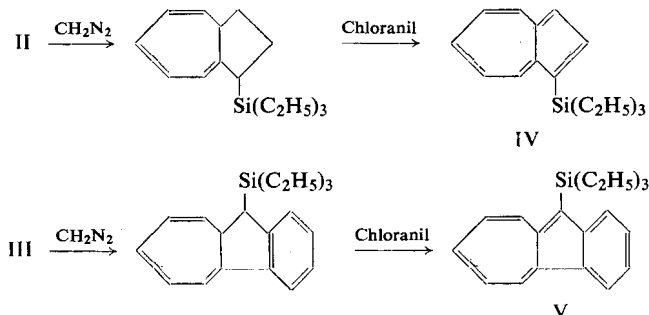


Zur Schonung der relativ empfindlichen Si–C-Bindung eignete sich als mildes *Dehydrierungsmittel* bisher nur das erstmalig von W. TREIBS und Mitarbb.⁴⁾ in die

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **73**, 5135 [1951].

⁴⁾ W. TREIBS, R. STEINERT und W. KIRCHHOF, Liebigs Ann. Chem. **581**, 54 [1953].

Azulenchemie eingeführte *Chloranil*, das bereits in niedrig siedenden Lösungsmitteln wirksam ist. Die höchsten Ausbeuten von siliciumhaltigem Azulen wurden durch 30 Min. langes Erwärmen der Ringerweiterungsprodukte mit Chloranil in Cyclohexan bei 50° erhalten. Auch hier bildete sich jedoch stets noch etwas unsubstituiertes Azulen.



Bei der Reinigung durch Adduktbildung mit Mineralsäuren zeigten die Azulene IV und V von den alkylsubstituierten Azulen abweichende Basizitäten. 50- und 60-proz. Schwefel- und 60-proz. Phosphorsäure bewirkten erhebliche Spaltung zu den unsubstituierten Azulen. Dagegen löste sich das bicyclische Azulen IV nach der Methode von W. TREIBS⁵⁾ bereits in ziemlich verdünnter 8.5-proz. Salzsäure mit rötlicher Farbe, besaß also überraschend *hohe Basizität*; unsubstituiertes Azulen löst sich erst in 28-proz. Salzsäure. Das tricyclische Azulen V löste sich in 18-proz. Salzsäure, 1.2-Benzazulen erst in 32-prozentiger. Während Substitution durch Alkylgruppen (mit Ausnahme der Methylgruppen) die Basizität des Azulens vermindert, wirken siliciumhaltige Substituenten erhöhend.

1-[Triäthyl-silyl]-azulen (IV) ist ein blaues, nicht kristallisierendes Öl (Trinitrobenzolat vom Schmp. 102°), 3-[Triäthyl-silyl]-1.2-benzazulen (V) ebenfalls ein blaues, nicht kristallisierendes Öl (Trinitrobenzolat vom Schmp. 104–105.5°).

Neben V wurde in etwa gleicher Menge ein weiteres Azulen erhalten, das sich durch Adduktbildung reinigen ließ, sich mit grüner Farbe löste und in schwarzgrünen Kristallen vom Schmp. 283° (Zers.) ausschied. Seine Konstitution konnte noch nicht aufgeklärt werden. Nach Analyse und dem hohen Schmelzpunkt könnte es durch teilweisen Ersatz der Äthylgruppen am Si durch Benzazulenyl- oder Fluorenylreste entstanden sein.

Nach der PLATTNERSchen Regel wirkt Alkylsubstitution an ungeradzahligem Stellen des Azulengerüsts bathochrom, an geradzahligem hypsochrom.

Die Maxima der *Absorptionsspektren* (Tab. I) des Azulens IV sind wie bei Alkylsubstitution nach längeren Wellen verschoben, aber nur um +17 m μ statt um 28 m μ bei 1-Methyl-azulen. Die Hauptbanden des tricyclischen Azulens V sind dagegen hypsochrom verschoben. Die Triäthylsilylgruppe übt also am Benzazulensystem durch ihre Polarität den entgegengesetzten Einfluß aus wie am bicyclischen Azulen.

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 576, 110 [1952].

Tab. 1. Absorptionsspektren in Cyclohexan (Werte der Maxima in $m\mu$)

Azulen	Triäthylsilyl-azulen IV	1.2-Benzazulen	Triäthylsilyl-benzazulen V	1.2-Benzazulen-carbonsäure-(3)-ester	Azulen vom Zers.-P. 283°
im sichtbaren Bereich					
—	—	777	—	732	—
698	717	748	—	705	—
660	—	682	638	645	—
633	644	614	598	587	645
604	—	—	—	—	—
580	597	580	—	544	595
556	—	557	—	500	—
im UV-Bereich					
338	345	383	377	—	—
274	288	298	263	—	294
238	242	248	—	—	—

Auch bei der *polarographischen Reduktion* der Azulene finden sich zwei verschiedene Effekte^{6,7)}: Azulencarbonylverbindungen zeigen nur zwei Stufen, die jeweils zweielektronig sind, Azulen und seine Alkylderivate 2–3 Stufen, von denen die erste stets einelektronig ist. Alkylsubstitution verschiebt das Halbstufenpotential nach negativeren Werten.

1-[Triäthyl-silyl]-azulen (IV) zeigt 3 Stufen (Tab. 2), die beiden ersten sind einelektronig und p_H -unabhängig, die dritte Stufe ist dreielektronig. Mit Ausnahme der unübersichtlichen ersten Stufe, verhält sich IV wie ein alkylsubstituiertes Azulen. Die Differenz von 30 mV ist auf den Einfluß des Substituenten zurückzuführen. Beim 3-[Triäthyl-silyl]-1.2-benzazulen (V) sind die Halbstufenpotentiale dem 1.2-Benzazulen

Tab. 2. Polarographische Reduktion

Substanz	Halbstufenpotential in V	
	1. Stufe	2. Stufe
Azulen	1e – 1.63	3e – 2.28
1-Methyl-azulen	1e – 1.69	3e – 2.37
1-[Triäthyl-silyl]-azulen (IV)	1e – 1.66	3e – 2.27
Azulen-carbonsäure-(1)-äthylester	2e – 1.37	2e – 1.93
1.2-Benzazulen	1e – 1.44	3e – 2.26
3-[Triäthyl-silyl]-1.2-benzazulen (V)	2e – 1.44	2e – 2.20

sehr ähnlich, jedoch sind die beiden Stufen zweielektronig, entsprechend dem Effekt bei Azulencarbonylverbindungen. Ebenso wie bei den Spektren hat der Effekt der Triäthylsilylgruppe beim tricyclischen Benzazulensystem ein anderes Vorzeichen als beim bicyclischen Azulen.

Die Spektren wurden von M. SCHOLZ und R. BORSORF mit dem Universalspektrophotometer von ZEISS-Jena und die Polarogramme von Dipl.-Chem. W. RÖSSLER angefertigt.

6) L. H. CHOPARD-DIT-JEAN und E. HEILBRONNER, *Helv. chim. Acta* **36**, 144 [1953].

7) W. TREIBS, *Liebigs Ann. Chem.* **603**, 145 [1957].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-[Triäthyl-silyl]-indan (II): Aus 9 g Mg und 38 g Äthylbromid wurde in absol. Äther eine Grignard-Lösung bereitet, nach 3 stdg. Erhitzen der Äther abdestilliert und durch 200 ccm absol. Toluol ersetzt. Hierzu gab man tropfenweise 40 g frisch destilliertes *Inden* und erwärmte 10 Stdn. im Stickstoffstrom unter Rühren bei 110°. Es entwickelte sich Äthan, und die Lösung wurde dunkelgelb. Unter dauerndem Rühren ließ man 50 g $(C_2H_5)_3SiCl$ zutropfen, erhitze 20 Stdn. auf 120°, filtrierte die ausgefallenen Mg-Salze und wusch mit Toluol nach.

Nach Abdestillieren des Toluols und des überschüss. Indens wurde mehrmals i. Vak. fraktioniert. Das *1-[Triäthyl-silyl]-inden (I)* siedete bei 135°/4 Torr; Ausb. 51.5 g (65 %, bez. auf *Inden*). d_4^{20} 0.948; n_D^{20} 1.5417 (Lit.³): 0.950; 1.5412).

5-g-Portionen von I, gelöst in 200 ccm Äthanol, wurden mit Pd-Tierkohle hydriert. Nach Absaugen des Katalysators und Abdestillieren des Alkohols wurde fraktioniert destilliert. Das *1-[Triäthyl-silyl]-indan (II)* siedete bei 136°/5 Torr; Ausb. 4.7 g (95 % d. Th.). d_4^{20} 0.943; n_D^{20} 1.5254 (Lit.³): 0.942; 1.5250).

9-[Triäthyl-silyl]-fluoren (III): Die Lösung von $n-C_4H_9Li$ aus 4.3 g Li und 34 g $n-C_4H_9Br$, im Stickstoffstrom hergestellt, ließ man unter Rühren zu einer Lösung von 34 g *Fluoren* in 140 ccm absol. Äther zutropfen, wobei spontanes Sieden, Gelb- bis Rotfärbung der Lösung und starke Gasentwicklung (C_4H_{10}) eintraten. Die Mischung wurde 16 Stdn. gekocht und tropfenweise mit 28 g $(C_2H_5)_3SiCl$ in 100 ccm absol. Äther versetzt. Unter schwachem Sieden entfärbte sich die Lösung, und Li-Salze fielen aus. Nach weiterem 2stdg. Kochen und Abkühlen wurde die Mischung mit Wasser und verd. Schwefelsäure hydrolysiert, säurefrei gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wurde mehrmals i. Vak. destilliert. Das Destillat ist eine farblose, viscose Flüssigkeit vom Sdp._{2.5} 182°. Ausb. 39 g (67 %, bez. auf *Fluoren*). d_4^{20} 1.018; n_D^{20} 1.5933.

$C_{19}H_{24}Si$ (280.5) Ber. C 81.10 H 8.61 Si 10.30 Gef. C 80.91 H 8.68 Si 10.13

1-[Triäthyl-silyl]-azulen (IV): Die *Diazomethan*-Lösung aus 7 g Nitrosomethylharnstoff, 30 ccm 40-proz. Kalilauge und 100 ccm Cyclohexan wurde tropfenweise zu 5 g *1-[Triäthyl-silyl]-indan*, im Metallbad auf 140–150° erwärmt, gegeben. Das abgekühlte Ringerweiterungsprodukt wurde in 50 ccm Cyclohexan gelöst und mit 2 g Chloranil 30 Min. in einem Wasserbad auf 50° erwärmt. Nach Filtrieren wurde eingeeengt und an Al_2O_3 (nach BROCKMANN) chromatographiert. Die Cyclohexanlösung wurde dreimal mit je 100 ccm 8.5-proz. Salzsäure geschüttelt, die Salzlösung auf Eiswasser gegossen, das Azulen erneut in Cyclohexan aufgenommen und mehrmals an Al_2O_3 chromatographiert.

Durchlauf 1: Bläßblaues, nicht kristallisierendes Öl, bildet mit *Trinitrobenzol* dunkelbraune Nadeln vom Schmp. 102° (aus Äthanol).

$C_{16}H_{22}Si \cdot C_6H_3N_3O_6$ (455.5) Ber. N 9.28 Si 6.16 Gef. N 9.44 Si 5.99

Durchlauf 2: Violette Lösung, violettschwarze Kristalle vom Schmp. 98°; *Trinitrobenzolat*, Schmp. 166° (unsubstituiertes Azulen). Aus der Reaktion von IV mit 8.5-proz. Salzsäure wurde *Durchlauf 2* kaum erhalten, wohl aber durch Ausschütteln von IV mit stärkerer Säure. Die Mengen von *Durchlauf 1* und *2* verhalten sich in diesem Fall wie 2:1.

3-[Triäthyl-silyl]-1.2-benzazulen (V): Die *Diazomethan*-Lösung aus 7 g Nitrosomethylharnstoff, 30 ccm 40-proz. Kalilauge und 100 ccm Cyclohexan wurde tropfenweise zu 5 g im Metallbad auf 140–150° erwärmtem *9-[Triäthyl-silyl]-fluoren* gegeben.

Nach Abkühlung wurde das Ringerweiterungsprodukt, gelöst in 50 ccm Cyclohexan, mit 2 g Chloranil 30 Min. in einem Wasserbad auf 50° erwärmt. Das Unlösliche wurde abfiltriert und die eingeeengte Lösung über Al_2O_3 chromatographiert. Die Cyclohexanlösung wurde fünfmal mit je 100 ccm 18-proz. Salzsäure geschüttelt, die wäßr. Lösung in Wasser gegossen und die blaugrüne Lösung mit Cyclohexan aufgenommen (Azulen V). Mit noch stärkerer Salzsäure wurde ein weiteres Azulen ausgeschüttelt (violette Lösung), das mehrmals an Al_2O_3 chromatographiert wurde, wobei insgesamt 3 Fraktionen in etwa gleichen Mengen erhalten wurden.

Durchlauf 1 (Azulen V): Blaßblaues, nicht kristallisierendes Öl; *Trinitrobenzolat*, braune Spieße vom Schmp. 104–105.5° (aus Äthanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Si} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_6$ (718.7) Ber. N 11.69 Si 3.93 Gef. N 11.86 Si 3.70

Durchlauf 2 (1.2-Benzazulen): Violette Lösung, grüne Kristalle vom Schmp. 190° aus Äthanol; *Trinitrobenzolat*, Schmp. 153°.

Durchlauf 3 (Azulen vom Schmp. 283°): Grüne Lösung, wandert sehr langsam in der Säule; aus dem Eluat erhält man schwarzgrüne Kristalle vom Schmp. 283° (Zers.) (aus Äthanol); bildet kein *Trinitrobenzolat*.

Gef. C 92.7 H 4.54 Si 3.61

HELMUT ZINNER, HORST NIMZ und HARRY VENNER

Derivate der Zucker-mercaptale, X¹⁾

Synthese der 3.4.5-Tribenzoyl-2-desoxy-*al*-D-ribose

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock und
dem Institut für Mikrobiologie und Experimentelle Therapie Jena
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 24. Oktober 1957)

Die Mercaptale der 2-Desoxy-D-ribose werden in gut kristallisierte Tribenzoate übergeführt; daraus gewinnt man durch Abspalten von Mercaptan die kristallisierte 3.4.5-Tribenzoyl-2-desoxy-*al*-D-ribose in sehr guter Ausbeute.

Die Mercaptale der 2-Desoxy-D-ribose¹⁾ lassen sich mit Benzoylchlorid in Pyridin bei tiefer Temperatur zu den 3.4.5-Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen benzoylieren. Diese zeigen im Gegensatz zu den entsprechend aufgebauten Triacetaten¹⁾ ein sehr gutes Kristallisationsvermögen und können leicht rein dargestellt werden.

In den Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen sind die beiden Mercaptanreste überraschend locker gebunden, sie werden schon in neutralem Medium bei 20° innerhalb weniger Stdn. durch Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid abgespalten.

¹⁾ IX. Mitteil.: H. ZINNER, H. NIMZ und H. VENNER, Chem. Ber. 90, 2696 [1957].