

die jedoch bereits von einer nicht unbedeutenden Zersetzung des Komplexes begleitet ist. Ausb. 25 mg (2% d. Th., bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$). Zersetzt sich von 70° an unter Dunkelfärbung.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cr}(\text{CO})_4$ (272.2) Ber. C 52.94 H 4.44 Gef. C 53.04 H 4.46

3. *Cyclooctadien-(1.5)-wolfram(0)-tetracarbonyl*: 1 g (0.0028 Mol) $\text{W}(\text{CO})_6$, 1 ccm (0.0082 Mol) *Cyclooctadien-(1.5)* und 30 ccm hochsiedender Petroläther werden ebenfalls, wie unter 1. beschrieben, 15 Std. bei 150° unter Rückfluß schwach erhitzt. Aus der gelbbraunen Lösung lassen sich bei der Aufarbeitung nach mehrmaliger Sublimation i. Hochvak. bei einer Badtemperatur von 100° 20 mg des Komplexes (1.7% d. Th., bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$) erhalten. Die gelben Kristalle werden von etwa 112° an grün bis schwarz, bei 147° schmilzt das nunmehr schwarze Produkt unter Absublimation von $\text{W}(\text{CO})_6$.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_4$ (404.1) Ber. C 35.66 H 2.99 Gef. C 35.71 H 3.06

FRANZ FEHÉR und KARL LIPPERT

Untersuchungen über Silicophosphorsäureester

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 8. Juli 1959)

In Fortsetzung unserer bisherigen Arbeiten wurden 9 Silicophosphorsäureester mit folgender Konstitution dargestellt:

$[\text{HSi}(\text{R})_2\text{O}]_n\text{P}(\text{O})(\text{OR})_{3-n}$ ($n = 1, 2$), $(\text{R}_3\text{SiO})_n\text{Si}(\text{R})_{3-n}\text{OP}(\text{O})(\text{OR})_2$ ($n = 1-3$),
 $[(\text{R}_3\text{SiO})_n\text{OSi}(\text{R})_{3-n}\text{O}]_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})$ ($n = 1, 3$),

$[\text{R}_3\text{SiO}]_2\text{Si}[\text{OP}(\text{O})(\text{OR})_2]_2$ und $[(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{OSi}(\text{R})_2\text{O}]_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})$.

Weiterhin wurden 7 Siloxysilane der allgemeinen Formel

$(\text{R}_3\text{SiO})_n\text{Si}(\text{R})_{3-n}\text{H}$ ($n = 1-3$), $(\text{R}_3\text{SiO})_n\text{Si}(\text{R})_{3-n}\text{Cl}$ ($n = 2, 3$),

$(\text{R}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Cl})\text{H}$ und $(\text{R}_3\text{SiO})_2\text{SiCl}_2$, die wir als Zwischenprodukte benötigten, erstmalig isoliert. — Die Siedepunkte, Brechungsindizes und Dichten der Stoffe wurden bestimmt und die Molrefraktionen berechnet. Außerdem wurden die Raman-Spektren dieser Verbindungen sowie der beiden Ausgangssubstanzen Diäthylchlorsilan und Äthylchlorsilan aufgenommen. — Zur Gewinnung kettenförmiger Verbindungen mit Si—O—P-Gruppierung wurde ein neuer Reaktionsweg gefunden: Der Wasserstoff der SiH-Bindung in Dialkylhydrogensilylalkylphosphaten läßt sich durch Chlor substituieren; die chlorierten Verbindungen kann man mit Dialkylphosphat oder auch mit Trialkylsilanol unter HCl-Abspaltung kondensieren. — Zwei der dargestellten Silicophosphorsäureester sind schwer hydrolysierbar; die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse wurden bestimmt.

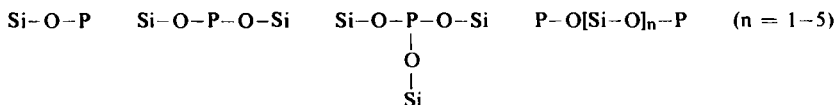
Die wichtigsten Literaturhinweise über Si—O—P-Verbindungen finden sich in zwei Arbeiten^{1,2)} des hiesigen Instituts. Darüber hinaus liegen neuere Arbeiten von

¹⁾ F. FEHÉR, G. KUHNBÖRSCH, A. BLÜMCKE, H. KELLER und K. LIPPERT, Chem. Ber. 90, 134, [1957].

²⁾ F. FEHÉR und A. BLÜMCKE, Chem. Ber. 90, 1934 [1957].

M. G. WORONKOW und Mitarbb.^{3,4)} und V. N. SCHWESNIKOWA und S. P. DANILOWA⁵⁾ vor.

Bei den bisher bekannten, definierten Si—O—P-Verbindungen handelt es sich, wenn man von den organischen Gruppen absieht, um Substanzen mit folgendem Aufbau:

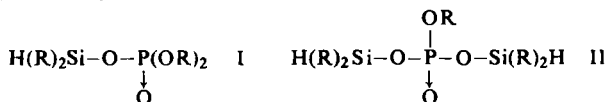


Alle diese Verbindungen werden leicht unter Bildung der entsprechenden Phosphorsäuren und Silanole hydrolysiert. (Die Säuren können alkalimetrisch bestimmt werden.)

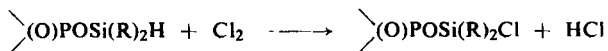
In den vorliegenden Untersuchungen wurden nun zwei Ziele verfolgt. Einmal sollten auch andere kettenförmige definierte Si—O—P-Verbindungen als die des oben formulierten Typs dargestellt werden; ferner wollten wir versuchen, zu hydrolysenbeständigen Substanzen zu gelangen.

Die Gewinnung kettenförmiger Si—O—P-Verbindungen durch Kondensation bifunktioneller Silicium- und Phosphorkomponenten, bei Gegenwart monofunktioneiler Einheiten zum Kettenabbruch (analog der Darstellung kettenförmiger Siloxane), schien uns wenig geeignet, da eine Trennungsmöglichkeit des zu erwartenden, hochsiedenden Reaktionsgemisches fraglich ist.

Wir nahmen den Aufbau schrittweise vor, indem wir Di- und Monoäthylphosphat mit Diäthylchlorsilan unter HCl-Abspaltung¹⁾ zu den Substanzen I und II kondensierten: (R = Äthyl)

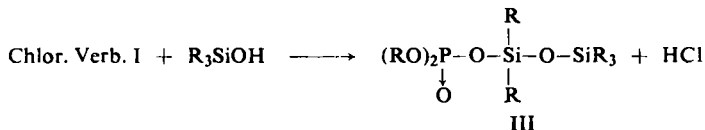


Der SiH-Wasserstoff dieser Verbindungen läßt sich durch Chlor substituieren:



Unter den Versuchsbedingungen (vgl. Versuchsteil) findet keine Chlorierung an anderen Molekülteilen statt.

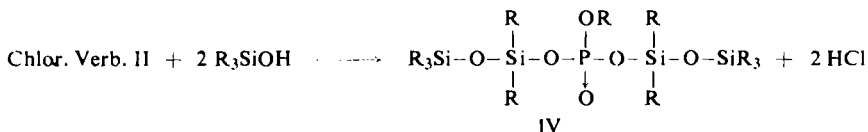
Die chlorierten Verbindungen wurden, ohne sie zu isolieren (sie zersetzten sich beim Versuch der Destillation), mit Triäthylsilanol umgesetzt:



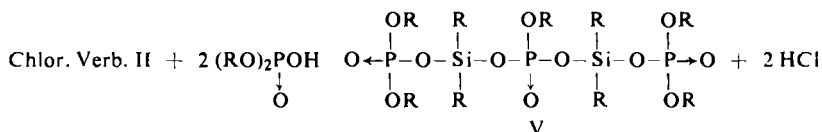
³⁾ Izvest. Akad. Nauk S. S. R, Otdel. Khim. Nauk **11**, 1363 [1957]; C. A. **52**, m 7128 [1958].

⁴⁾ J. allg. Chem. (russ.) **27**, 1483 [1957]; C. A. **52**, 3669 [1958].

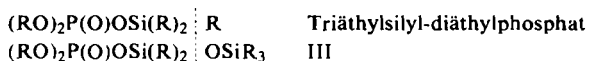
⁵⁾ Z. neorg. Chim. Moskva **2**, 4, 928 [1957], Inhaltsverzeichnis sowjet. Fachzeitschr. Reihe III B, Nr. 9, 1439 [1957].



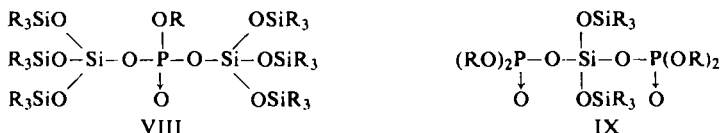
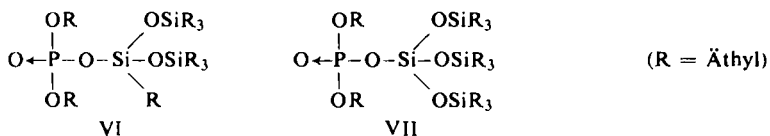
Die chlorierte Verbindung II wurde weiterhin auch mit Diäthylphosphat umgesetzt:



Auf der Suche nach hydrolysenbeständigen Si—O—P-Verbindungen gab uns eine Beobachtung, die wir bei der alkalimetrischen Phosphorbestimmung von III machten, einen Hinweis. Wir stellten fest, daß hier die vollkommene Hydrolyse einige Minuten Zeit in Anspruch nahm. Im Gegensatz dazu werden die früher von uns dargestellten Silicophosphorsäureester nahezu momentan hydrolysiert. Diese Zunahme der Hydrolysenbeständigkeit kann nur auf die Anwesenheit der Triäthylsiloxygruppe zurückzuführen sein, denn III unterscheidet sich vom augenblicklich hydrolysierbaren Triäthylsilyl-diäthylphosphat¹⁾ nur dadurch, daß eine Äthylgruppe am Siliciumatom des Triäthylsilyl-diäthylphosphats durch eine Triäthylsiloxygruppe ersetzt ist.



Unsere Vermutung, daß auch bei anderen Silicophosphorsäureestern durch Substitution der Alkylgruppen an den Siliciumatomen durch Triäthylsiloxygruppen die Hydrolysenbeständigkeit der resultierenden Verbindungen erhöht wird, gab Veranlassung zur Darstellung der folgenden Verbindungen:



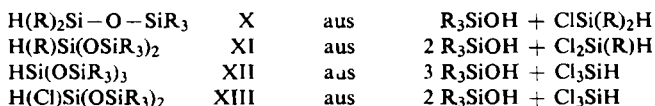
VI—IX wurden durch Kondensation der entsprechenden Chlorsilane (siehe weiter unten) und Äthylphosphate unter HCl-Abspaltung dargestellt.

Unsere Vermutung wurde bestätigt: VII und VIII sind schwer hydrolysierbar; VI und IX werden in etwa 10 Min. vollkommen hydrolysiert.

Die Hydrolyse dieser Verbindungen wird durch Wasserstoffionen katalysiert; sie ist im sauren Medium eine Reaktion 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von VII und VIII wurden bestimmt (vgl. Versuchsteil). Der Aufbau der

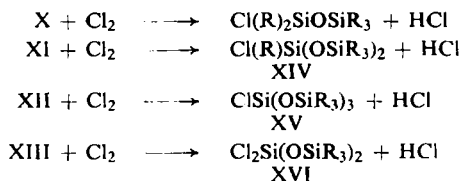
Molekülmodelle aus den Atomkalotten nach STUART und BRIEGLEB macht wahrscheinlich, daß als Ursache für die Hydrolysenbeständigkeit eine sterische Hinderung anzunehmen ist.

Die zur Darstellung der Verbindungen VI–IX (und III; III konnte auch aus Pentaäthyl-chlordisiloxan und Diäthylphosphat gewonnen werden) benötigten Chlorsilane erhielten wir auf folgendem Wege: (R = Äthyl)



Chlorsilane und Silanole reagieren unter Ausbildung der Siloxanbindung⁶⁾.

Diese SiH-Verbindungen (X–XIII) wurden durch elementares Chlor in die entsprechenden Chlorsilane übergeführt:



Das Chlorierungsprodukt von X, das Pentaäthyl-chlordisiloxan, wurde auf anderem Wege bereits von H. J. EMELEUS und D. S. PAYNE⁷⁾ dargestellt.

Bis auf die kristallinen Verbindungen VII und VIII sind alle dargestellten Substanzen farblose Flüssigkeiten. Sie lassen sich alle in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Aceton und Hexan leicht lösen und sind, von einigen Ausnahmen abgesehen, im Vakuum normal destillierbar. Die Silicophosphorsäureester IV, V und IX wurden in einer von uns konstruierten Apparatur gereinigt, die im Prinzip dem Utzinger-Rohr⁸⁾ für Dünnschichtdestillation entspricht. VIII konnte nur als Rückstand erhalten werden.

Die Molekularrefraktionen wurden aus den von uns gemessenen Werten von n_D^{20} und d_4^{20} nach Lorenz-Lorentz berechnet. Die Übereinstimmung zwischen diesen gefundenen Werten und den aus den Bindungsrefraktionen²⁾ berechneten Werten ist gut.

Raman-Spektren: Zur Aufnahme der Raman-Spektren benutzten wir ein Raman-Spektrometer der Firma Hilger & Watts. Im wesentlichen finden sich die Frequenzen, die von den Raman-Spektren ähnlich gebauter Verbindungen oder denen der Komponenten her bekannt sind^{1,2,3)}. Lediglich die Si–H-Frequenzen sollen diskutiert werden. Sie treten in unseren Spektren im Bereich von 2106 bis 2219/cm auf. Bei den Chlorsilanen zeigt sich eindeutig ein Ansteigen dieser Frequenzen mit zunehmendem Chlorgehalt (siehe Tabelle), also mit Zunahme der Zahl der elektronegativen Substituenten. Die Silicophosphate I und II lassen sich auf Grund des negativen Phosphatrestes zwanglos einordnen. Bei den restlichen Si–H-Verbindungen muß man auf

⁶⁾ J. R. WRIGHT und A. GOLDSCHMIDT, Amer. Pat. 2780636; 5. Febr. 1957; C. A. 51, 8776 [1957].

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 69, 1590 [1947].

⁸⁾ G. E. UTZINGER, Chemie 56, 130 [1943].

Grund ihrer Stellung in dieser Reihe auf eine relativ starke Elektronegativität der Triäthylsiloxygruppe schließen. In Übereinstimmung damit hat das Tris-triäthylsiloxy-silanol, $(R_3SiO)_3SiOH^{9)}$, sauren Charakter.

Si-H-Frequenzen verschiedener Siliciumverbindungen in cm^{-1}

Verbindung (R = Äthyl)	SiH-Schwingung	Verbindung (R = Äthyl)	SiH-Schwingung
$HSi(R)_2OSiR_3$	2106	$HSi(OSiR_3)_3$	2191
$HSi(R)(OSiR_3)_2$	2136	$HSi(R)Cl_2$	2209
$[HSi(R)_2O]_2P(O)OR$	2146	$HSi(Cl)(OSiR_3)_2$	2219
$HSi(R)_2P(O)(OR)_2$	2149	$HSiCl_3^{10)}$	2257
$HSi(R)_2Cl$	2152		

Für die großzügige Unterstützung dieser Arbeiten sind wir den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusens, sehr zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die einzelnen Verbindungen stellten wir nach folgenden Methoden dar:

I–III, VI–IX: Die entsprechenden *Chlorsilane* und *Äthylphosphate* werden in Äther gelöst, und unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser läßt man einen geringen Überschuß an Pyridin, gelöst in Äther, zutropfen. Anschließend wird im Wasserbad kurz erhitzt und nach Kühlung mit Eiswasser das Pyridin-hydrochlorid abfiltriert. Der Vorlauf wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand fraktioniert bzw. durch Dünnschichtdestillation gereinigt.

III–V: Man löst *I* bzw. *II* mit der Menge Pyridin, die der jeweiligen Gesamtreaktionsfolge entspricht, in Äther. Unter Rühren leitet man bei Eis/Kochsalz-Temperatur solange *Chlor* ein, bis die überstehende Lösung schwach grünlich gefärbt ist. Dann läßt man unter weiterem Rühren die äquivalente Menge *Silanol* bzw. (zur Gewinnung von *V* aus *II*) *Diäthylphosphat*, jeweils in wenig Äther gelöst, zutropfen. — Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben.

X, XI: *Diäthylchlorsilan* bzw. *Äthylchlorsilan* werden mit der äquivalenten Menge Pyridin in Äther gelöst. Unter Rühren und Kühlen mit Eis/Kochsalz-Mischung läßt man die äquivalente Menge *Triäthylsilanol* zutropfen, erhitzt anschließend auf dem Wasserbad und filtriert nach vorheriger Kühlung das Pyridin-hydrochlorid ab.

XII, XIII: Eine vorgekühlte Lösung äquivalenter Mengen *Silanol* und Pyridin in Äther läßt man einer auf etwa -40° gekühlten äther. Lösung der äquivalenten Menge *Silicichloroform* zutropfen, erhitzt anschließend kurz im Wasserbad und filtriert das gebildete Pyridin-hydrochlorid ab.

Die Lösungen von *X, XI, XII* (nicht von *XIII*!) werden mit Wasser gewaschen, die äther. Schicht abgetrennt und über Kaliumcarbonat getrocknet. — Nach Abzug des Äthers wird fraktioniert.

*XIV–XVI, Pentaäthyl-chlordisiloxan*⁷⁾: In die äther. Lösungen von *X, XI* und *XII* wird bis zur Grünfärbung *Chlor* eingeleitet. — Bei der Chlorierung von *XIII* ist die Gegenwart

⁹⁾ Diplomarbeit J. EHSE, Univ. Köln (unveröffentlicht).

¹⁰⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 9, Die Raman-spektren, S. 142, Akademische Verlagsgesellschaft BECKER & ERLER, Leipzig 1943.

von Pyridin als HCl-Acceptor erforderlich. Nach Beendigung der Reaktion wird das Pyridin-hydrochlorid abfiltriert. — Man zieht den Äther ab und fraktioniert.

Diäthylsilyl-diäthylphosphat (I): Aus *Diäthylchlorsilan* und *Diäthylphosphat*. Ausb. 65 % d. Th.; Sdp._{0.01} 65–67°.

$C_8H_{21}O_4PSi$ (240.3) Ber. P 12.9 Gef. P 13.0, 13.0

n_D^{20} : 1.4186 d_4^{20} : 1.018 MR_D gef. 59.56, ber. 59.91

Bis-diäthylsilyl-monoäthylphosphat (II): Aus *Diäthylchlorsilan* und *Monoäthylphosphat*. Ausb. 44 % d. Th.; Sdp._{0.01} 81–84°.

$C_{10}H_{27}O_4PSi_2$ (298.4) Ber. P 10.4 Gef. P 10.2, 10.3

n_D^{20} : 1.4282 d_4^{20} : 0.991 MR_D gef. 77.51, ber. 78.05

Pentaäthyl-disiloxanyl-diäthylphosphat (III)

a) Aus *Pentaäthyl-chlordisiloxan* und *Diäthylphosphat*. Ausb. 78 % d. Th.

b) *I* wird chloriert und das Chlorierungsprodukt mit *Triäthylsilanol* umgesetzt. Ausb. 54 % d. Th.; Sdp._{0.01} 90–93°.

$C_{14}H_{35}O_5PSi_2$ (370.5) Ber. P 8.4 Gef. P 8.3, 8.3

Mol.-Gew. (kryoskop.) 378, 376

n_D^{20} : 1.4296 d_4^{20} : 0.992 MR_D gef. 96.42, ber. 96.81

Bis-[pentaäthyl-disiloxanyl]-monoäthylphosphat (IV): *II* wird chloriert und mit *Triäthylsilanol* umgesetzt. Ausb. 56 % d. Th.; Dünnschichtdestillation_{0.01} bei 150–155°.

$C_{22}H_{55}O_6PSi_4$ (558.9) Ber. P 5.5 Gef. P 5.6, 5.5

Mol.-Gew. (kryoskop.) 570, 555

n_D^{20} : 1.4385 d_4^{20} : 0.983 MR_D gef. 149.40, ber. 151.85

Bis-[diäthyl-diäthylphosphatosilyl]-monoäthylphosphat (V): *II* wird chloriert und mit *Diäthylphosphat* umgesetzt. Ausb. 50 % d. Th.; Dünnschichtdestillat._{0.005} bei 175–180°.

$C_{18}H_{45}O_{12}P_3Si_2$ (602.6) Ber. P 15.4 Gef. P 15.2, 15.2

Mol.-Gew. (kryoskop.) 594, 585

n_D^{20} : 1.4330 d_4^{20} : 1.150 MR_D gef. 136.18, ber. 136.27

[Äthyl-bis-triäthylsiloxy-silyl]-diäthylphosphat (VI): Aus *XIV* und *Diäthylphosphat*. Ausb. 75 % d. Th.; Sdp._{0.01} 107–110°.

$C_{18}H_{45}O_6PSi_3$ (472.7) Ber. P 6.6 Gef. P 6.5, 6.5

Mol.-Gew. (kryoskop.) 470, 465

n_D^{20} : 1.4335 d_4^{20} : 0.987 MR_D gef. 124.54, ber. 124.71

[Tris-triäthylsiloxy-silyl]-diäthylphosphat (VII): Aus *XV* und *Diäthylphosphat*. Ausb. 78 % d. Th.; Sdp._{0.005} 128–131°; Schmp. 44–46°.

$C_{22}H_{55}O_7PSi_4$ (574.9) Ber. P 5.4 Gef. P 5.3, 5.4

Mol.-Gew. (kryoskop.) 595, 588

Bis-tris-triäthylsiloxy-silyl]-monoäthylphosphat (VIII): Aus *XV* und *Monoäthylphosphat*. Nach Abzug des Lösungsmittels wird auf 210°/0.001 Torr erhitzt, wobei nur wenige Tropfen übergehen. *VIII* verbleibt als farbloser Rückstand. Ausb. 91 % d. Th.; Schmp. 45–50°.

$C_{38}H_{95}O_{10}PSi_8$ (967.6) Ber. P 3.2 Si 23.2

Gef. P 3.2, 3.2 Si 22.2, 22.3

Mol.-Gew. (kryoskop.) 987, 937

Bis-diäthylphosphato-bis-triäthylsiloxysilan (IX): Aus XVI und Diäthylphosphat. Ausb. 59% d. Th. Dünnschichtdestillation_{0.005} bei 165–170°.

$C_{20}H_{50}O_{10}P_2Si_3$ (596.7) Ber. P 10.4 Gef. P 10.0, 10.0

Mol.-Gew. (kryoskop.) 638, 625

n_D^{20} : 1.4325 d_4^{20} : 1.069 MR_D gef. 144.93, ber. 144.82

Pentaäthyl-disiloxan (X): Aus Diäthylchlorsilan und Triäthylsilanol. Ausb. 76% d. Th.; Sdp.₁₂ 78–80°.

$C_{10}H_{26}OSi_2$ (218.4) n_D^{20} : 1.4244 d_4^{20} : 0.835 MR_D gef. 66.80, ber. 67.70

Bis-triäthylsiloxysilan (XI): Aus Äthylchlorsilan und Triäthylsilanol. Ausb. 67% d. Th.; Sdp.₁₂ 133–135°.

$C_{14}H_{36}O_2Si_3$ (320.6) n_D^{20} : 1.4314 d_4^{20} : 0.872 MR_D gef. 95.19, ber. 95.60

Tris-triäthylsiloxysilan (XII): Aus Silicochloroform und Triäthylsilanol. Ausb. 69% d. Th.; Sdp._{0.01} 107–110°.

$C_{18}H_{46}O_3Si_4$ (422.8) n_D^{20} : 1.4361 d_4^{20} : 0.905 MR_D gef. 122.17, ber. 123.50

Bis-triäthylsiloxysilan (XIII): Aus Silicochloroform und Triäthylsilanol. Ausb. 65% d. Th.; Sdp._{0.002} 67–68°.

$C_{12}H_{31}ClO_2Si_3$ (327.0) Ber. Cl 10.8 Gef. Cl 10.6, 10.5

n_D^{20} : 1.4319 d_4^{20} : 0.947 MR_D gef. 89.54, ber. 90.60

Bis-triäthylsiloxysilan (XIV): Durch Chlorieren von XI bei –15 bis –20°. Ausb. 72% d. Th.; Sdp._{0.01} 80–82°.

$C_{14}H_{35}ClO_2Si_3$ (355.1) Ber. Cl 10.0 Gef. Cl 9.9, 9.9

n_D^{20} : 1.4374 d_4^{20} : 0.944 MR_D gef. 98.62, ber. 99.60

Tris-triäthylsiloxysilan (XV): Durch Chlorieren von XII bei Raumtemperatur. Ausb. 89% d. Th.; Sdp._{0.01} 114–116°.

$C_{18}H_{45}ClO_3Si_4$ (457.2) Ber. Cl 7.8 Gef. Cl 7.7, 7.6

n_D^{20} : 1.4402 d_4^{20} : 0.957 MR_D gef. 125.97, ber. 127.50

Bis-triäthylsiloxysilan (XVI): Durch Chlorieren von XIII in Gegenwart eines 100-proz. Überschusses an Pyridin in siedendem Äther. Man filtriert vom Pyridin-hydrochlorid ab und fraktioniert. Ausb. 60% d. Th.; Sdp._{0.001} 73–75°.

$C_{12}H_{30}Cl_2O_2Si_3$ (361.5) Ber. Cl 19.6

Gef. Cl 19.2, 19.2

n_D^{20} : 1.4357 d_4^{20} : 1.005 MR_D gef. 93.98, ber. 94.60

Pentaäthyl-chlordisiloxan⁷¹⁾: Durch Chlorieren von X bei –15 bis –20°. Ausb. 79% d. Th.; Sdp.₁₂ 98–100°.

Die von uns aufgenommenen Raman-Spektren zeigen folgende Frequenzen in cm^{-1} :

(I): 305 (2), 335 (0d), 388 (0d), 503 (0d), 535 (0d), 606 (8), 631 (0d), 709 (0d), 726 (1), 769 (4), 817 (2), 835 (3), 973 (5), 1022 (3), 1035 (1), 1103 (4), 1166 (3), 1216 (0), 1241 (2), 1283 (3b), 1364 (0d), 1411 (3b), 1439 – 1491 (5 Bd), 1463 (8), 2149 (6b), 2727 (1b), 2874 (10), 2889 (8), 2930 (10), 2966 (8b).

(II): 306 (2), 604 (10), 631 (2d), 700 (1d), 722 (3d), 788 (1d), 824 (3), 840 (2), 973 (5), 1000 (1s), 1021 (3), 1080 (0), 1099 (1), 1238 (3b), 1280 (2d), 1410 (4), 1462 (8), 2146 (8b), 2732 (2), 2878 (10), 2893 (2), 2913 (8), 2933 (8), 2962 (8b).

(III): 302 (2), 527 (5d), 593 (1d), 636 (3), 668 (0), 733 (1d), 755 (1d), 779 (1d), 815 (1d), 971 (5), 1004 (4), 1015 (4), 1076 (0), 1099 (3), 1233 (4b), 1280 (3d), 1411 (5), 1442 (1), 1460 (10b), 2731 (0), 2876 (10), 2907 (6), 2934 (6), 2957 (4b).

(IV): 302 (3), 397 (0d), 528 (8b), 574 (6), 587 (2d), 635 (5), 668 (0d), 737 (5), 765 (4), 795 (1), 813 (4), 918 (0), 950 (1), 975 (10), 1004 (8), 1015 (8), 1076 (0), 1100 (3), 1236 (6b), 1282 (2d), 1351 (0), 1379 (2), 1413 (8), 1463 (10b), 2731 (2), 2876 (10), 2907 (8), 2934 (8), 2957 (6b).

(VI): 302 (2), 460 (0d), 516 (4d), 540 (0), 562 (0), 598 (5), 633 (0d), 671 (1d), 731 (2d), 744 (2), 762 (2), 784 (0), 815 (0), 941 (0), 971 (6), 1004 (4), 1015 (4), 1072 (0), 1098 (1d), 1233 (4b), 1281 (1d), 1356 (0), 1380 (1), 1411 (6), 1443 (0), 1461 (10), 2727 (2), 2876 (10), 2903 (6), 2933 (6), 2955 (4).

(VII): 302 (3), 520 (3), 540 (1), 565 (1), 600 (10), 636 (1), 670 (1), 729 (5), 742 (5), 787 (1), 813 (1), 879 (0), 914 (0), 950 (0), 974 (8), 1004 (5), 1015 (5), 1103 (2d), 1232 (5), 1280 (1), 1291 (1), 1381 (1), 1414 (4), 1441 (0), 1461 (10), 2732 (2), 2878 (10), 2908 (8), 2939 (6), 2958 (6).

(IX): 302 (2d), 544 (4b), 604 (6), 641 (0), 680 (2), 740 (6b), 783 (3), 814 (3), 949 (0), 973 (6), 1003 (6), 1016 (4), 1087 (2), 1099 (6), 1232 (5), 1285 (5b), 1411 (5), 1442 (3), 1460 (10), 2732 (1), 2874 (10), 2907 (6), 2933 (6), 2965 (4b).

(X): 301 (2), 527 (8b), 627 (5), 671 (1), 698 (0), 729 (3d), 742 (3d), 826 (0d), 846 (3), 971 (8), 1005 (3), 1016 (5), 1110 (3), 1140 (2), 1189 (1), 1233 (5), 1305 (1d), 1327 (0d), 1360 (1d), 1379 (2s), 1412 (5), 1462 (10), 2106 (8b), 2731 (3), 2874 (10), 2885 (10), 2910 (8), 2936 (6), 2957 (8).

(XI): 304 (3), 399 (2), 431 (1), 522 (8b), 552 (2b), 606 (4), 633 (2), 643 (2), 665 (3), 673 (3), 702 (2), 731 (4), 744 (4), 856 (2), 870 (4), 915 (0), 947 (0), 971 (6), 1008 (6), 1019 (6), 1236 (6), 1356 (0), 1379 (2s), 1413 (6), 1463 (10b), 2136 (6b), 2730 (2), 2874 (10), 2904 (8), 2933 (4), 2955 (6).

(XII): 304 (3), 395 (1), 427 (2), 531 (8), 556 (3b), 611 (8), 633 (2), 644 (2), 670 (2), 729 (4), 745 (4), 886 (3), 916 (1), 945 (1), 974 (8), 1005 (8), 1016 (6), 1233 (8b), 1378 (3s), 1413 (8), 1462 (10b), 2191 (5b), 2731 (2), 2875 (10), 2904 (10), 2936 (6), 2957 (8).

(XIII): 304 (3), 396 (1), 498 (10b), 557 (8), 620 (5), 638 (1), 671 (2), 731 (4b), 747 (4), 836 (4s), 877 (4s), 974 (6), 1005 (6), 1016 (6), 1235 (8b), 1378 (3s), 1413 (8), 1462 (10b), 2219 (8b), 2732 (2), 2875 (10b), 2906 (8), 2934 (4), 2955 (6).

(XIV): 303 (5), 330 (0d), 403 (2), 455 (10), 473 (0d), 548 (6), 561 (8), 612 (8), 636 (2b), 675 (1), 701 (1d), 744 (6b), 917 (0), 950 (0), 973 (8), 1002 (10), 1016 (6), 1233 (6b), 1377 (3s), 1411 (6), 1461 (10b), 2731 (2), 2876 (10), 2904 (8), 2937 (4), 2958 (8).

(XV): 303 (4), 340 (0d), 384 (0), 401 (1d), 449 (5b), 512 (1), 570 (10), 623 (5), 645 (2b), 671 (2), 730 (4), 745 (4), 915 (0), 947 (0), 974 (8), 1006 (8), 1017 (6), 1236 (7b), 1378 (3s), 1414 (6), 1462 (10b), 2731 (2), 2878 (10), 2904 (8), 2936 (4), 2958 (6).

(XVI): 303 (3), 438 (8b), 569 (10), 586 (0), 637 (4b), 672 (2), 732 (4), 748 (4), 973 (7), 1004 (6), 1017 (6), 1233 (6b), 1377 (2s), 1413 (6), 1463 (8b), 2735 (2), 2876 (10), 2907 (8), 2934 (6), 2958 (6).

Diäthylchlorsilan: 285 (3), 305 (3), 389 (2), 486 (8), 502 (6), 586 (0d), 618 (6), 645 (1), 662 (2), 697 (2), 718 (2), 805 (2d), 971 (6), 1005 (1), 1019 (4), 1110 (3), 1148 (1), 1166 (1), 1194 (1), 1232 (4), 1381 (1), 1406 (4), 1459 (6), 2152 (10b), 2879 (10b), 2917 (8), 2936 (8), 2966 (8).

Äthylidichlorsilan: 179 (4), 189 (3), 298 (6), 384 (2), 439 (3), 494 (10b), 550 (2), 562 (5), 661 (8), 682 (0), 705 (5), 747 (0), 765 (0), 800 (6), 813 (6), 973 (4), 1016 (4), 1237 (5), 1351 (0), 1387 (1), 1407 (5), 1460 (8b), 2154 (3), 2209 (10b), 2740 (1), 2879 (6s), 2896 (6s), 2922 (6), 2940 (6), 2965 (6).

*Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse*¹¹⁾ von [Tris-triäthylsiloxy-silyl]-diäthylphosphat (VII) und Bis-[tris-triäthylsiloxy-silyl]-monoäthylphosphat (VIII).

Wir führten die Messungen bei 25° wie folgt durch: Eine abgewogene Substanzmenge wurde in einem abgemessenen Volumen eines schwefelsauren Lösungsmittelgemisches (95 Vol. Tle. Aceton und 5 Vol. Tle. Wasser; an Schwefelsäure etwa 0.1 normal) gelöst. Von Zeit zu Zeit wurden Proben abpipettiert, in einige ccm Wasser gegeben und schnell mit $n/10$ NaOH titriert. Als Indikatoren wurden Taschiero (bei VII) und Phenolphthalein (bei VIII) benutzt. Durch die Zugabe von Wasser wurde das System fixiert, denn der unzersetzte Silicophosphorsäureester sowie das durch die Hydrolyse entstandene Tris-triäthylsiloxy-silanol scheiden sich in öligen Tröpfchen aus; nur das freie Äthylphosphat bleibt in Lösung. Die geringe Weiterreaktion an der Phasengrenze kann unberücksichtigt bleiben. Die Hydrolyse von VIII ist eine Zweistufenreaktion. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der 1. und 2. Stufe (k_1 und k_2) wurden aus dem Gesamtumsatz ermittelt^{11, 12)}.

VII:	$k = 1.4 \cdot 10^{-2}$	(0.104 n an H_2SO_4)
VIII:	$k_1 \approx 2 \cdot 10^{-3}$	(0.113 n an H_2SO_4)
	$k_2 > 2 \cdot 10^{-3}$	Da die Substanz nicht vollkommen rein darzustellen war, sind die Werte von k_1 und k_2 als Näherungswerte zu betrachten.

¹¹⁾ Allgemeine Einzelheiten und die Berechnung der Konstanten: A. SKRABAL, Homogenkinetik; Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig 1941.

¹²⁾ A. SKRABAL, Mh. Chem. 38, 29 [1917]; 41, 374 [1920].

HANS-WERNER WANZLICK

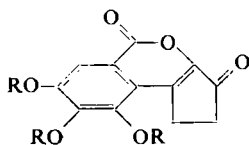
Die Synthese des Brevifolins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 11. Juli 1959)

Bei der Dehydrierung von Gallussäureester in Gegenwart von Cyclopentandion- (1.2)-dicarbonsäure-(3.5)-ester und anschließender Säurebehandlung entsteht Brevifolin.

O. TH. SCHMIDT und K. BERNAUER¹⁾ haben aus *Caesalpinia brevifolia* das Brevifolin (I) als einen neuen Gerbstoffbaustein isoliert. Die von ihnen durchgeführte Konstitutionsaufklärung führte zur Formel I, die durch Synthese^{2,3)} des Trimethyläthers II bewiesen wurde.



I: R = H
II: R = CH₃

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 588, 211 [1954].

²⁾ K. BERNAUER und O. TH. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 591, 153 [1954].

³⁾ R. D. HAWORTH und J. GRIMSHAW, Chem. and Ind. 1955, 199.

⁴⁾ Vgl. H.-W. WANZLICK, M. LEHMANN-HORCHLER und S. MOHRMANN, Chem. Ber. 90, 2521 [1957].