

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse¹¹⁾ 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. Tl. Aceton und 5 Vol. Tl. 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 ölichen 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)}.

$$\text{VII: } k = 1.4 \cdot 10^{-2} \quad (0.104 \text{ n an H}_2\text{SO}_4)$$

$$\text{VIII: } k_1 \approx 2 \cdot 10^{-3} \quad (0.113 \text{ n an H}_2\text{SO}_4)$$

$k_2 > 2 \cdot 10^{-3}$ 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

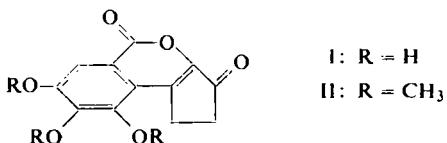
Die Synthese des Brevifolins

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.



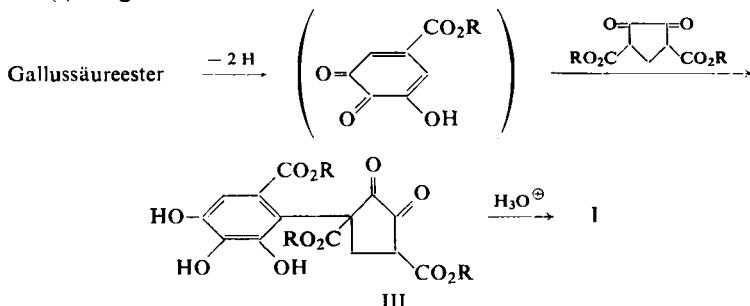
¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 588, 211 [1954].

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-HÖRCHLER und S. MOHRMANN, Chem. Ber. 90, 2521 [1957].

Die Synthese des Brevifolins selbst gelingt auf folgendem Wege. Bei der Dehydrierung von Gallussäureester in Gegenwart von Cyclopentandion-(1,2)-dicarbonsäure-(3,5)-diäthylester mit Kaliumhexacyanoferrat(III) kommt es zur entscheidenden Verknüpfung; das wahrscheinlich in der natriumacetathaltigen Lösung durch Michael-Addition⁴⁾ entstehende Produkt III wird dann durch Säurebehandlung in Brevifolin (I) umgewandelt:



Bei der Isolierung von I bewährte sich die Chromatographie an einer Perlonsäule⁵⁾.

Der SCHERING AG, den FARBWERKEN HOECHST AG und der GESELLSCHAFT VON FREUNDEN DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT danke ich für freundliches Interesse und erfahrene Hilfe. Besonderer Dank sei Herrn Professor O. TH. SCHMIDT für die freundliche Überlassung von Vergleichsmaterial gesagt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Brevifolin (I): Zu einer Lösung von 1 g *Gallussäure-methylester* und 4 g *Cyclopentandion-(1,2)-dicarbonsäure-(3,5)-diäthylester* in 100 ccm Aceton wurde die Lösung von 3.5 g *Kaliumhexacyanoferrat(III)*, 5 g krist. Natriumacetat und 10 ccm Eisessig in 50 ccm Wasser gegeben. Die nach 3 Std. filtrierte Mischung wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit 125 ccm konz. Salzsäure übergossen. Am nächsten Tage wurden 125 ccm Wasser zugesetzt und die Mischung 90 Min. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen der mit 500 ccm Wasser verdünnten Lösung schieden sich über Nacht 500 mg rohes *Brevifolin* ab. Das Rohprodukt, das etwas *Ellagsäure* (s. u.) enthielt, wurde von dieser und von dunklen Nebenprodukten durch Lösen in 200 ccm währ. Aceton (1:1) und chromatographische Reinigung an Perlonsäule (20 × 3 cm) befreit, wobei mit währ. Aceton (1:1) bis zur Farblosigkeit des Filtrates eluiert wurde. Das mit wenig Essigsäure versetzte Eluat schied beim Abdampfen des Acetons i. Vak. 130 mg (13.5% d. Th.) papierchromatographisch reines, kristallisiertes *Brevifolin* ab. — Der Vergleich mit authent. Material geschah u. a. durch Papierchromatographie in mehreren Systemen (s. u.), in Kombination mit charakteristischen Farbreaktionen¹⁾. Das *Triacetat* gab mit dem beschriebenen Derivat¹⁾ keine Schmp.-Depression.

Papierchromatographie: Papier: Schleicher & Schüll 2043 b M. Laufmittel: 1. Mischung nach O. TH. SCHMIDT⁶⁾, *R_F*-Wert von I 0.58. 2. Eisessig/konz. Salzsäure/Wasser (10:1:3)⁷⁾, *R_F*-Werte: *Ellagsäure* 0.33⁷⁾, I: 0.68. 3. Ameisensäure/Wasser (1:1), *R_F*-Wert von I 0.53.

⁵⁾ Vgl. W. GRASSMANN, H. ENDRES, W. PAUCKNER und H. MATTHES, *Chem. Ber.* **90**, 1125 [1957].

⁶⁾ *Liebigs Ann. Chem.* **571**, 41 [1951].

⁷⁾ E. C. BATE-SMITH, *Chem. and Ind., Brit. Ind. Fair Rev.* **1956**, R 32-R 33, April (C. 1958, 6864).