

FRIEDRICH AUGUST HENGLEIN und JOSEF KRÄMER *)

Über Reaktionen von natürlichen Gerbstoffen und deren Bausteinen mit Trimethylchlorsilan

Aus dem Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 6. Mai 1959)

Die Hydroxylgruppen natürlicher Gerbstoffe und deren Bausteine lassen sich mit Trimethylchlorsilan allein unter Abspaltung von Chlorwasserstoff vollständig oder teilweise umsetzen. Mit einer organischen Base als Chlorwasserstoff-acceptor (z. B. Pyridin) wird eine quantitative Umsetzung erzielt.

Die bisher in der Literatur beschriebenen siliciumorganischen Verbindungen zeigten alle hohe thermische Beständigkeit und Hydrophobie¹⁻⁵). Sie wurden schon zur destillativen Trennung zersetzlicher Produkte herangezogen⁶).

Bei den Gerbstoffen und ihren Bausteinen setzte beim Zusammengeben der Reaktionskomponenten (Hydroxylverbindung und Trimethylchlorsilan) meist heftige Chlorwasserstoffentwicklung ein. Jedoch führte die Umsetzung ohne Chlorwasserstoffacceptor selten zu guten Ausbeuten.

A. UMSETZUNG MIT GERBSTOFFBAUSTEINEN

Bei Brenzcatechin wird mit Trimethylchlorsilan nur eine Hydroxylgruppe umgesetzt. Man erhält 1-Hydroxy-2-trimethylsiloxy-benzol. Wird Pyridin/Formamid⁵) bei der Reaktion verwendet, so gelingt die Silylierung beider OH-Gruppen zu 1.2-Bis-trimethylsiloxy-benzol. Von diesen beiden wie von den folgenden Verbindungen wurden Infrarotspektren aufgenommen.

Tab. 1. Charakteristische Absorptionsfrequenzen von Silylgruppierungen^{5a, 5b})

Gruppe	Art der Schwingung	Absorptionsfrequenz in cm^{-1}
—Si(CH ₃) ₃	Valenzschwingung	1250, 841, 754—756
—SiCH ₃	Rockingschwingung	1259, 869, nahe 800
	symm. Deformationsschwingung	1254
	nichtsymm. Deformationsschwingung	1430
	symm. Streckschwingung	2919
	nichtsymm. Streckschwingung	2967
Si—O—C		1020—1090

*) Dissertat. J. KRÄMER, Techn. Hochschule Karlsruhe, 1959.

1) J. L. SPEIER, B. F. DAUBERT und R. R. MCGREGOR, J. Amer. chem. Soc. 70, 1117 [1948].

2) F. A. HENGLEIN und P. SCHMULDER, Makromolekulare Chem. 13, 53 [1954].

3) F. A. HENGLEIN, R. LANG und K. SCHEINOST, Makromolekulare Chem. 15, 183 [1955].

4) R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. 66, 1707 [1944].

5) K. SCHEINOST, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe, 1957.

5a) L. J. BELLAMY, „Ultraspektrum und chem. Konstitution“, Monographie, deutsche Übersetzung von W. BRÜGEL, Verlag Dietrich u. Steinkopff, Darmstadt 1955.

5b) C. W. YOUNG, J. S. KOEHLER und D. S. MCKINNEY, J. Amer. chem. Soc. 69, 1410 [1947].

6) CH. A. BURKHARD, J. org. Chemistry 22, 592 [1957].

Bei der erstgenannten Verbindung findet man bei 3500/cm eine starke OH-Bande, die bei der zweiten Verbindung völlig fehlt. Die charakteristischen Merkmale der siliciumorganischen Verbindungen sind bei beiden vorhanden.

Mit dem Monomethyläther des Brenzcatechins konnte ohne Pyridinzusatz eine Umsetzung erzielt werden. Wahrscheinlich behindert die Methoxygruppe die Silylierung zu 1-Methoxy-2-trimethylsiloxy-benzol nicht in dem Maße, wie die Trimethylsilylgruppe im einfach silylierten Derivat des Brenzcatechins die Umsetzung der zweiten Hydroxylgruppe behindert.

Beim Resorcin konnten beide OH-Gruppen ohne HCl-Acceptor silyliert werden. Der Zusatz einer organischen Base erhöht die Ausbeute an 1.3-Bis-trimethylsiloxy-benzol auf fast 100%.

Bei Hydrochinon war eine Umsetzung nur mit Pyridinzusatz vollständig. Das erhaltene disilylierte Produkt, 1.4-Bis-trimethylsiloxy-benzol, war im Gegensatz zu den oben genannten flüssigen Verbindungen fest (Schmp. 52°).

Die Hydroxy-methyl-benzole (Kresole) ergaben — mit Trimethylchlorsilan umgesetzt — die drei isomeren Methyl-trimethylsiloxy-benzole. Die Kresole wurden besonders deshalb mit Trimethylchlorsilan umgesetzt, weil sie dieselbe Substituentenanordnung wie Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon besitzen. Ein deutlicher Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit war zwischen *o*- und *m*-Kresol festzustellen.

Von den Trihydroxybenzolen reagierte das Pyrogallol ziemlich heftig mit Trimethylchlorsilan. Das erhaltene 1.2.3-Tris-trimethylsiloxy-benzol war wie das 1.3.5-Tris-trimethylsiloxy-benzol eine viskose Flüssigkeit.

Während beim Silylderivat des Pyrogallols die Ausbeute 85% betrug, verringerte sie sich bei dem des Phloroglucins auf 55%. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als bei den Versuchen mit Brenzcatechin ohne Pyridin nur eine Hydroxylgruppe umgesetzt worden war. Obwohl die OH-Gruppen beim Pyrogallol *ortho*-ständig sind, verlief die Reaktion schnell und mit guter Ausbeute. Pyridinzusatz zu Phloroglucin erhöht die Ausbeute auf nahezu 100%.

Bei Gallussäure war ohne Base mit Trimethylchlorsilan keine Umsetzung zu erzielen. Mit Pyridin wurde 3.4.5-Tris-trimethylsiloxy-benzoesäure-trimethylsilyl-ester erhalten. Der Methylester der Gallussäure reagiert mit Trimethylchlorsilan wesentlich schneller zu 3.4.5-Tris-trimethylsiloxy-benzoesäure-methylester.

Mit Ausnahme des 1.4-Bis-trimethylsiloxy-benzols waren alle angeführten Verbindungen Flüssigkeiten, die sich bei Normaldruck destillieren ließen. Nur bei der Silylverbindung der Gallussäure und ihrem Methylester wurde dabei leichte Zersetzung beobachtet.

Diese thermische Beständigkeit ermöglicht es, Substanzgemische über ihre Silylderivate destillativ zu trennen.

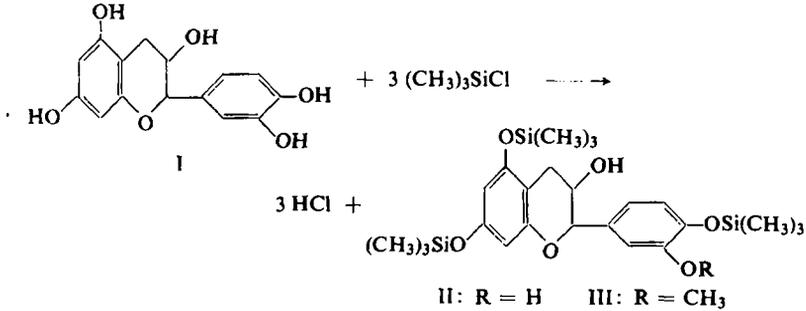
Dieses Verfahren wurde erfolgreich versucht bei

Brenzcatechin/Pyrogallol, Resorcin/Phloroglucin, Brenzcatechin-monomethyläther/Gallussäure-methylester.

Durch Kochen mit Wasser wurden die Silylreste abgetrennt und durch Destillation die Ausgangskomponenten rein erhalten.

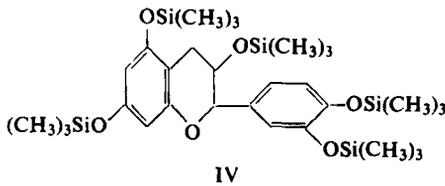
B. UMSETZUNG MIT CATECHIN

Catechin, das Pentahydroxyderivat des Flavans, reagiert mit Trimethylchlorsilan nur teilweise zu einer Verbindung der Summenformel $C_{24}H_{37}O_6Si_3$ (II). Vermutlich spielt sich folgende Reaktion ab:



Die Methylierung von II mit Diazomethan ergibt — auf Grund der Methoxylbestimmung nach ZEISEL — eine Umsetzung von nur einer freien OH-Gruppe (III).

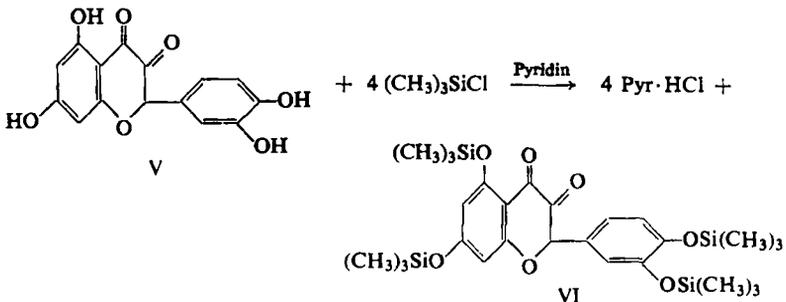
Setzt man I mit Trimethylchlorsilan in Pyridin/Formamid um, so erhält man das vollständig silylierte Derivat des Catechins: 3.5.7.3'.4'-Pentakis-trimethylsiloxy-flavan:



IV ist in weißen, samtartigen Nadelchen mit scharfem Schmelzpunkt sublimierbar.

C. UMSETZUNG MIT QUERCETIN

Quercetin setzt sich mit Trimethylchlorsilan nur in Pyridin/Formamid zu einem verwertbaren Produkt um. An Hand der IR-Aufnahme (Fehlen einer OH-Bande) und der Analysenwerte ergibt sich die Gleichung (Quercetin reagiert hierbei in der Dikeform):



Diese Verbindung, 5.7.3'.4'-Tetrakis-trimethylsiloxy-3.4-dioxo-flavan, ist ein viskoses, gelbes Öl, das sich im Hochvakuum destillieren läßt.

D. UMSETZUNG MIT TANNIN

Tannin, das nach P. KARRER⁷⁾ ein Gemisch von mit Gallussäure verschiedenartig veresterten Glucosen ist, reagiert mit Trimethylchlorsilan nur in Pyridin/Formamid quantitativ. Die IR-Aufnahme des erhaltenen Festkörpers zeigt keine OH-Banden mehr. Sie hatte große Ähnlichkeit mit der des 3.4.5-Tris-trimethylsiloxy-benzoesäure-trimethylsilylestere. Das silylierte Tannin läßt sich nicht destillieren, auch nicht bei niedrigem Druck. Bei längerem Erhitzen auf 350–450° i. Vak. wird eine gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten, deren Infrarotspektrum mit dem des 3.4.5-Tris-trimethylsiloxy-benzoesäure-trimethylsilylestere völlig übereinstimmt. Die Hydrolyse dieses Produktes ergab Gallussäure.

Für die Bildungsmöglichkeit der Silylverbindung der Gallussäure gibt es zwei Erklärungen:

1. Die Verbindung ist während der Reaktion aus ungebundener Gallussäure entstanden.

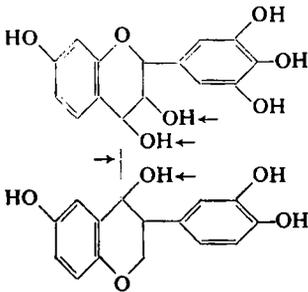
2. Sie bildete sich erst während des Erhitzens auf höhere Temperaturen.

Für die zweite Erklärung könnte als Stütze die bei 250° innerhalb von 24 Stdn. erfolgende chemische Umlagerung von *o*- und *p*-Trimethylsilyl-phenol in Trimethylsiloxybenzol dienen⁸⁾.



E. UMSETZUNG MIT TECHNISCHEN GERBSTOFFEN

1. *Mimosarinden-Extrakt*: Mimosarinden-Extrakt reagiert nur in Pyridin/Formamid quantitativ. Das Infrarotspektrum weist keine OH-Bande mehr auf. Es zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit der Silylverbindung des Catechins. Das ist erklärbar durch die Untersuchungen von R. C. PUTNAM und W. J. GENSLER⁹⁾ am Mimosagerbstoff. Für die Hauptkomponenten diskutieren sie nebenstehende Formel (die mit einem Pfeil bezeichneten Stellen sind unsicher).



Durch Vakuumdestillation konnte keine definierte Trimethylsilylverbindung isoliert werden.

2. *Quebracho-Extrakt*: Bei diesem Gerbstoff kam selbst in dem bewährten System Pyridin/Formamid kein einheitliches Produkt zustande.

Zu Trimethylchlorsilan als Reaktionsmittel wurde noch Hexamethyldisilazan genommen (Mol.-Verhältnis 1:1). Bei dieser kleinen Variante fällt eine Mindestmenge an Ammoniumchlorid an. Außerdem wurde Pyridin als HCl-Acceptor überflüssig. Die Hydroxylgruppen des Gerbstoffes reagieren dann folgendermaßen:



⁷⁾ Collegium [Darmstadt] 1931, 700.

⁸⁾ I. L. SPEIER, J. Amer. chem. Soc. 74, 1007 [1952].

⁹⁾ J. Amer. Leather Chemists Assoc. 47, 586 [1952]; ref. C. 1953, 5040.

Bei dieser Reaktion entsteht nur ein Mol Ammoniumchlorid anstatt drei Mol bei den bisher angewendeten Verfahren.

Mit dieser neuen Kombination ging die Umsetzung glatt vonstatten. Die IR-Aufnahme zeigte keine OH-Bande mehr. Die destillative Aufarbeitung des Reaktionsproduktes verlief nicht erfolgreich.

3. *Myrobalanen-Extrakt*: Wie beim Quebracho-Extrakt konnte auch hier nur mit der neuen Kombination Trimethylchlorsilan/Hexamethyldisilazan die Umsetzung aller OH-Gruppen (laut IR-Spektrum) erzielt werden.

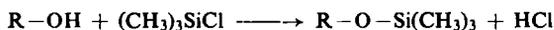
Da bei allen drei Gerbstoffsilylprodukten die destillative Aufarbeitung keinen Erfolg zeitigte, wurde gleichzeitig versucht, durch verschiedene Lösungsmittel oder Lösungsmittelkombinationen eine Zerlegung herbeizuführen, wobei bis auf -80° abgekühlt wurde. Alle Versuche verliefen negativ, da die Gerbstoffsilylverbindungen in allen organischen Lösungsmitteln (Ausnahme: Formamid) sich ausgezeichnet lösen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle hier beschriebenen Reaktionen erfordern strengen Feuchtigkeitsausschluß. Die verwendeten Lösungsmittel müssen ebenfalls absolut wasserfrei sein.

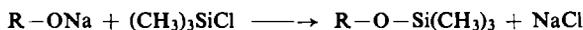
Um die Hydroxylgruppen und deren Bausteine zu silylieren, stehen verschiedene Möglichkeiten offen:

1. Die direkte Umsetzung der OH-Komponenten mit Trimethylchlorsilan unter Chlorwasserstoffabspaltung.



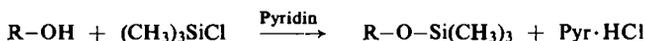
Dieses Verfahren wurde bei allen beschriebenen Versuchen angewandt. Bei den Gerbstoffbausteinen konnten zum Teil damit gute Erfolge erzielt werden. Ein Nachteil war, daß die Reaktion häufig langsam abließ, dazu noch mit geringer Ausbeute.

2. Die Umsetzung des Natriumsalzes der hydroxylhaltigen Komponenten mit Trimethylchlorsilan.



Diese Variation gewährleistet eine bessere Umsetzung wie Reaktion 1, hat aber den großen Nachteil und die Schwierigkeit, Natriumsalze der Hydroxylkomponenten darzustellen.

3. Die Reaktion von OH-Gruppen mit Trimethylchlorsilan, wobei Pyridin als HCl-Acceptor wirkt.



Auf diese Weise können Hydroxylkomponenten jeder Art quantitativ silyliert werden. Ein Nachteil ist aber die schlechte Filtrierbarkeit des $\text{Pyr}\cdot\text{HCl}$.

4. Die Einwirkung von gleichen Teilen Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisilazan auf die Hydroxylkomponente¹⁰⁾.

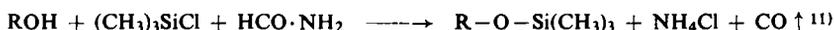


Dieses Verfahren ist das bisher eleganteste. Hier braucht nicht zusätzlich ein Amin zugegeben zu werden. Gleichzeitig werden für die Reaktion zwei Trimethylsilylgruppen frei. Dabei fällt ein

¹⁰⁾ H. STANLEY, S. CONNELL und J. WENDER, J. org. Chemistry 23, 50 [1958].

Minimum von Ammoniumchlorid aus. Obwohl man auf diesem Wege schnelle Umsetzung und quantitative Ausbeute erzielt, beeinträchtigt der Nachteil, Hexamethyldisilazan herzustellen, diese Methode.

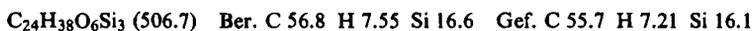
5. Die Verwendung von zwei spezifischen Lösungsmitteln für die Reaktionskomponenten (für die OH-Komponente bzw. NH_4Cl Formamid, für Trimethylchlorsilan bzw. Reaktionsprodukt n-Hexan), wobei Pyridin nur in katalytischer Menge zugegeben wird.



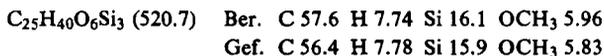
In diesem Verfahren sind die Vorteile von 3 und 4 eingeschlossen. Man muß hierbei jedoch intensiv rühren, damit die Hexan- und die Formamidphase homogenisiert werden, um dadurch die Reaktion zu ermöglichen. Das Silylprodukt wird von Hexan gelöst, das Ammoniumchlorid vom Formamid. Nach der Umsetzung können beide Phasen im Scheidetrichter abgetrennt werden. Durch Destillation der Hexanschicht erhält man das reine Produkt. Die Versuche wurden in einem 250-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler durchgeführt. Der Ansatz betrug jeweils $\frac{1}{10}$ Mol. Bei den Versuchen nach dem Verfahren 1 wurde in n-Hexan als Lösungsmittel so lange bei Rückflußtemperatur erhitzt, bis der Bodenkörper verschwunden war und die HCl-Entwicklung aufgehört hatte. Bei den Verfahren mit Basenzusatz als HCl-Acceptor wurde durchschnittlich 8 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat destilliert.

Für Umsetzungen nach der Methode 5 wurde ein 250-ccm-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter verwendet. Die Formamidlösung der Hydroxylkomponenten ließ man während $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn. zutropfen, daran anschließend wurde 6–8 Stdn. bei Rückflußtemperatur weitergerührt, dann die Phasen im Scheidetrichter abgetrennt, die Hexanschicht zuerst bei Normaldruck, schließlich i. Vak. destilliert. Die bei der Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Gerbstoffbausteinen erhaltenen Produkte sind in Tab. 2 aufgeführt.

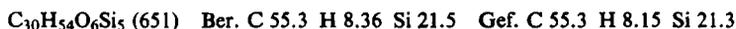
1. *3.3'-Dihydroxy-5.7.4'-tris-trimethylsiloxy-flavan (II)*: 4g *Catechin* wurden mit 100ccm *Trimethylchlorsilan* auf 60° erhitzt, bis der Bodenkörper verschwunden war. Nach der Destillation verblieb *II* im Kolben als rotorangefarbene, harzartige Substanz.



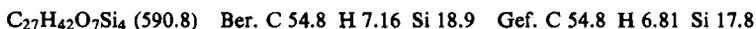
Das *3'-Methoxy-Derivat von II (III)* wurde durch Einwirkung von 40–50ccm äther. *Diazomethan*-Lösung auf die Lösung von 1.5g Substanz *II* in 10ccm absol. Äther bei -15° erhalten. Schmp. 75° . *III* ist in organischen Lösungsmitteln leichter löslich, beständiger gegen Luft und Wasser als *II*.



2. *3.5.7.3'.4'-Pentakis-trimethylsiloxy-flavan (IV)*: Die Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol *I* in 50ccm Formamid wurde unter Rühren tropfenweise einer Lösung von 15ccm $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 50ccm n-Hexan zugesetzt. Aus der Hexanlösung wurde *IV* erhalten, welches, sublimiert, weiße, samtartige Nadelchen vom Schmp. 92° bildet, die sich zwischen 500 und 520° zersetzen.



3. *5.7.3'.4'-Tetrakis-trimethylsiloxy-3.4-dioxo-flavan (VI)*, ein gelbes, hochviskoses Öl, wird wie *IV* dargestellt. *VI* zersetzt sich bei 490 – 510° .



¹¹⁾ K. SCHEINOST, Dissertat. Techn. Hochsch. Karlsruhe, 1957, S. 22.

Tab. 2. Umsetzungsprodukte von Trimethylchlorsilan mit Gerbstoffbausteinen

Reaktionsprodukt	Dargestellt n. Methode	Sdp. ⁷⁶⁰	n_D^{20}	Aussehen, Geruch	Summenformel Mol.-Gew.	Analysendaten C H Si
1-Hydroxy-2-trimethylsiloxy-benzol	1	214°	1.4941	farblose Flüssigkeit, riecht campherähnlich	$C_9H_{14}O_2Si$ (182.2)	Ber. 59.3 7.75 15.4 Gef. 59.2 7.85 15.9
1.2-Bis-trimethylsiloxy-benzol	5	235°	1.4685	wasserhelle Flüssigkeit, aromat. Geruch	$C_{12}H_{22}O_2Si_2$ (254.4)	Ber. 56.6 8.75 22.0 Gef. 56.7 8.56 21.6
1-Methoxy-2-trimethylsiloxy-benzol	1	217°	1.4855	farblose Flüssigkeit mit herbem Geruch	$C_{10}H_{16}O_2Si$ (197.2)	Ber. 60.9 8.17 14.2 Gef. 61.0 8.18 13.9
1.3-Bis-trimethylsiloxy-benzol	1 und 5	243°	1.4739	wasserhelle Flüssigkeit	$C_{12}H_{22}O_2Si_2$ (254.4)	Ber. 56.5 8.75 22.0 Gef. 56.5 8.90 21.7
1.4-Bis-trimethylsiloxy-benzol	3	Schmp. 52°		weiße Kristalle	$C_{12}H_{22}O_2Si_2$ (254.4)	Ber. 56.6 8.75 22.0 Gef. 56.9 8.82 22.2
1-Methyl-2-trimethylsiloxy-benzol	1 und 3	193°	1.4812	wasserhelle Flüssigkeit mit strengem Geruch	$C_{10}H_{16}OSi$ (181.2)	Ber. 66.3 8.90 15.4 Gef. 66.6 8.99 15.1
1-Methyl-3-trimethylsiloxy-benzol	1 und 3	198.5°	1.4796	wasserhelle Flüssigkeit mit strengem Geruch	$C_{10}H_{16}OSi$ (181.2)	Ber. 66.3 8.90 15.4 Gef. 66.8 8.99 15.4
1-Methyl-4-trimethylsiloxy-benzol	1 und 3	199°	1.4738	wasserhelle Flüssigkeit mit strengem Geruch	$C_{10}H_{16}OSi$ (181.2)	Ber. 66.3 8.90 15.4 Gef. 66.5 8.90 15.5
1.2.3-Tris-trimethylsiloxy-benzol	1	267—269°	1.4677	farb- und geruchlose Flüssigkeit	$C_{15}H_{30}O_3Si_3$ (342.5)	Ber. 52.6 8.85 24.5 Gef. 52.2 8.72 24.1
1.3.5-Tris-trimethylsiloxy-benzol	1 und 3	280—281°	1.4668	farb- und geruchlose Flüssigkeit	$C_{15}H_{30}O_3Si_3$ (342.5)	Ber. 52.6 8.85 24.5 Gef. 52.6 8.87 24.2
3.4.5-Tris-trimethylsiloxy-benzoesäure- trimethylsilylester	3	325° (Zers.)	1.4715	farblose, glycerinähnliche Flüssigkeit	$C_{19}H_{38}O_5Si_4$ (458.7)	Ber. 49.7 8.35 24.2 Gef. 49.7 8.36 24.1
3.4.5-Tris-trimethylsiloxy-benzoesäure- methyllester	1 und 3	309—312° (Zers.)	1.4799	farbloses Öl, schwach geranienartig riechend	$C_{17}H_{32}O_5Si_3$ (401.6)	Ber. 50.9 8.05 21.0 Gef. 50.9 8.00 20.7

4. 5 g Tannin wurden mit 40ccm Trimethylchlorsilan wie bei 2. umgesetzt. Es entstand eine weiße, leicht gelbstichige Substanz, die bei 81–84° schmilzt und sich zwischen 360 und 390° zersetzt.

Gef. C 50.2 H 7.30 Si 20.0 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 2547

5. Umsetzung technischer Gerbstoffe mit Trimethylchlorsilan

a) Mimosarinden-Extrakt, analog dem Tannin behandelt, ergab eine glasige, braune Masse vom Schmp. 68–71°, die sich zwischen 380 und 410° zersetzt.

Gef. C 50.8 H 7.92 Si 19.3 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 1426

b) Da Quebracho-Extrakt nach dem bisher angewendeten Verfahren mit Trimethylchlorsilan nicht quantitativ umgesetzt werden konnte, wurde anstelle von Pyridin Hexamethyldisilazan — nach der Vorschrift von R. O. SAUER¹²⁾ hergestellt — verwendet.

3.5 g Quebracho-Extrakt, in 50ccm Formamid gelöst, wurden einer Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol Trimethylchlorsilan und $\frac{1}{10}$ Mol Hexamethyldisilazan in 50ccm n-Hexan wie üblich tropfenweise zugefügt und weiterbehandelt.

Als Reaktionsprodukt fiel ein rotbraunes, sprödes Harz an. Zers.-Temperatur 300–330°. Gef. C 50.6 H 6.80 Si 12.7 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 1871; Schmp. 114–117°.

c) Myrobalanen-Extrakt mußte wie Quebracho-Extrakt behandelt werden, um die Umsetzung aller OH-Gruppen zu erzielen. Eine dunkelbraune, tabakähnlich riechende Substanz wurde erhalten. Schmelzbereich 190–210°; Zersetzungstemperatur 300–340°.

Gef. C 46.0 H 6.57 Si 10.7

Mit allen genannten Silylprodukten wurden Löslichkeits- und Hydrolysenversuche durchgeführt. Die Trimethylsilylverbindungen der Gerbstoffe und ihrer Bausteine sind in organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich außer in Formamid. Mit Alkoholen erleiden sie Alkohololyse. Wasser spaltet teils in der Wärme, teils schon in der Kälte die Trimethylsilylreste ab. Mit verdünnten Säuren gelingt die Abspaltung meist augenblicklich.

Anmerkung

1. Bei der Darstellung der Trimethylsilylverbindungen wurde die Methode 2 nur einmal angewandt, und zwar bei der Umsetzung mit Phloroglucin. Da aber die Reaktion zu keinem befriedigenden Ergebnis führte, wurde von weiteren Versuchen nach dieser Methode Abstand genommen und auch Phloroglucin nach Methode 1 und 3 umgesetzt (vgl. Tab. 2).

2. Die oben angeführten Verbindungen waren bisher in der Literatur noch nicht beschrieben bis auf 1.2-Bis- und 1.3-Bis-trimethylsiloxy-benzol. Über diese Verbindungen erschien bei Beendigung dieser Arbeit ein Referat¹³⁾.

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. **66**, 1708 [1944].

¹³⁾ S. O. RADOSAVLJEVIC, M. S. JACOVIC und M. D. DRAGOJEVIC, Glasnik Khem. Drustva, Beograd **20**, 273 [1955]; ref. C. A. **52**, 16260 [1958].