

45. Carl Renz: Zur Darstellung des Titan-tetrachlorids und Zinn-tetrachlorids.

(Eingegangen am 2 December 1905.)

Durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf gewisse erbitzte Oxyde findet folgende Umsetzung statt<sup>1)</sup>:



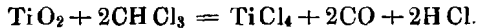
So entsteht beim Ueberleiten von Tetrachlorkohlenstoff über erhitztes Titanoxyd Kohlendioxyd bezw. Phosgen und Titan-tetrachlorid.

An Stelle des Tetrachlorkohlenstoffs wurde nunmehr Chloroform verwendet, theils auch in der Erwartung, womöglich auf diese Weise zu dem bisher noch nicht bekannten Titanchloroform<sup>2)</sup> zu gelangen. Letzteres wurde zwar nicht erhalten, diese Methode eignet sich jedoch ganz gut zur Gewinnung von Titan-tetrachlorid, umso mehr, da auch die grössere Siedepunktsdifferenz das Fractioniren erleichtert.

Zur Darstellung werden Chloroformdämpfe über fein vertheiltes, in einer schwer schmelzbaren Glasröhre erhitztes Titanoxyd geleitet.

Das Reactionsproduct wird in einer eisgekühlten Retorte aufgefangen.

Die Hauptphase des Processes besteht wohl darin, dass die reagirenden Körper in folgender Weise umgesetzt werden:



Neben einer reichlichen Fraction von 135° bilden sich Kohlenoxyd und Salzsäure.

Die entweichenden Dämpfe werden daher zweckmässig abgeleitet.

Daneben laufen jedoch, wohl je nach der Höhe der Temperatur, noch verschiedene Nebenreactionen.

Anfangs entsteht bisweilen ein farbloses Gas, das, durch Wasser geleitet, sich unter Abscheidung von Titansäure zersetzt, also voraussichtlich Titanwasserstoff,  $\text{TiH}_4$ .

Ausserdem wurden auch Kohlendioxyd und Phosgen beobachtet.

Bei höherer Temperatur setzen sich in der Vorlage weisse Nadeln ab, die dadurch unangenehm werden können, dass sie öfters die Röhren verstopfen.

In Aether aufgenommen, scheidet sich der Körper in weissen Nadeln ab, die durch Abpressen zwischen Filtrirpapier und Auskochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt werden. Aus der-

<sup>1)</sup> Demarçay, Compt. rend. 104. 111 und diese Berichte 20, 96 [1887].

<sup>2)</sup> Ueber Versuche zur Darstellung des Titanchloroforms vergl. Schneider, Zeitschr. anorg. Chem. 8, 94.

selben krystallisiren beim Erkalten feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 225°.

Es dürfte daher Hexachlorbenzol vorliegen.

Bei längerer Dauer der Reaction beschlägt sich das Rohr blau und schwarz, und zum Theil lassen sich auch in der Retorte violette und schwarze Absätze bemerken. Es scheint, dass durch das bei der Reaction entstehende Kohlenoxyd eine Reduction des Titanoxyds und Titantetrachlorids stattfindet. (Ti, TiCl<sub>2</sub> und Ti<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.)

Wird Zinnoxid anstatt des Titanoxyds verwendet, so erhält man das entsprechende Zinntetrachlorid. Siliciumtetrachlorid konnte dagegen auf diese Weise nicht dargestellt werden.

Breslau. Chemisches Institut der Universität.

#### 46. Oskar Isay: Eine Synthese des Purins.

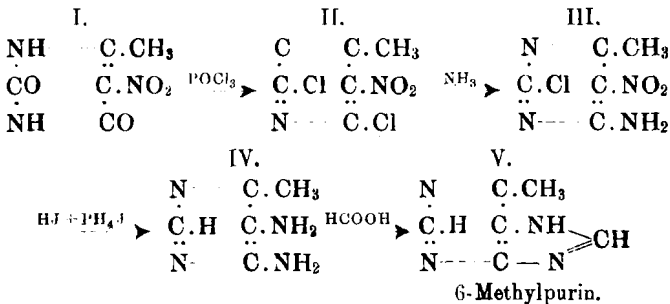
(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.)

[Vorgetragen in der Sitzung am 23. October 1905 von Hrn. S. Gabriel.]

(Eingegangen am 4. Januar 1906.)

Die Ersten, denen es gelang, ein sauerstofffreies Purin direct zu synthetisiren, waren S. Gabriel und J. Colman, welche das 6-Methylpurin darstellten <sup>1)</sup>, das überdies den ersten Abkömmling des Purins mit einer Alkylgruppe am Kohlenstoff repräsentirt.

Der von ihnen aufgefundene Weg führt vom 6.5-Methylnitrouracil (I) über 6.2.4.5-Methyldichlornitropyrimidin (II), 4.6.2.5-Aminomethylchlornitropyrimidin (III) und 4.5.6-Diaminomethylpyrimidin (IV) zum genannten 6-Methylpurin (V):



Auf dem hier gewiesenen Wege musste sich auch die directe Synthese des Purins ermöglichen lassen, sobald die Chlorirung des 5-Nitrouracils gelang.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1246 [1901].