

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1931, Nr. 9.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

14. Oktober.

## 379. Richard Kuhn und Seiichi Ishikawa: Zur Kenntnis der Perkinschen Synthese (Über konjugierte Doppelbindungen, XX. Mitteil.)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 10. Juli 1931.)

Nach einer Beobachtung von R. Kuhn und A. Winterstein<sup>2)</sup> läßt sich Benzaldehyd mit Crotonaldehyd unter der Einwirkung verd. alkohol. Lauge zu 5-Phenyl-pentadienal,  $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CHO$ , kondensieren. Wir haben uns die Frage gestellt, ob sich in entsprechender Weise Benzaldehyd auch mit Crotonsäure zur Reaktion bringen läßt. Dabei hätte Cinnamenyl-acrylsäure,  $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.COOH$ , entstehen können.

Zahlreiche Versuche, Benzaldehyd mit Crotonsäure-anhydrid und crotonsaurem Kalium (140–180°) oder mit Crotonsäure, Essigsäure-anhydrid und Bleioxyd<sup>3)</sup> (durch Kochen bis zu 15 Stdn.) zu kondensieren, sind erfolglos geblieben. Es wurden nur harzige Substanzen erhalten. Die Reaktion gelang aber, als die Kondensation von Benzaldehyd mit Crotonsäure-anhydrid in Gegenwart tertiärer Basen ausgeführt wurde. Dabei erhielten wir eine farblose, schön krystallisierende Säure  $C_{11}H_{10}O_2$  vom Schmp. 92°, die mit keiner der bekannten *cis-trans*-isomeren Cinnamenyl-acrylsäuren, denen dieselbe Bruttoformel zukommt, übereinstimmt. Die besten Ausbeuten (40% d. Th.) erhielten wir mit Triäthylamin, viel schlechtere (1.5% d. Th.) mit Chinolin, gar keine mit Pyridin.

Die neue Säure  $C_{11}H_{10}O_2$  nimmt bei gelinder katalytischer Hydrierung 2 Mole Wasserstoff auf. Sie addiert nur 1 Mol. Brom, auch wenn sie mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird. Ebenso läßt sich durch Titration mit Benzopersäure nur 1 Doppelbindung erfassen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert sie 1 Mol. Benzoesäure, durch Chromsäure wird sie ohne Bildung von Essigsäure zu  $CO_2$  und  $H_2O$  verbrannt.

Die durch katalytische Hydrierung erhaltene ölige Tetrahydro-säure ist nicht mit  $\delta$ -Phenyl-valeriansäure identisch. Sie konnte durch ihr schön krystallisierendes Anilid mit  $\alpha$ -Äthyl-hydrozimtsäure ( $\alpha$ -Benzyl-*n*-buttersäure), die wir zum Vergleich nach K. Anschütz und W. Berns<sup>4)</sup>

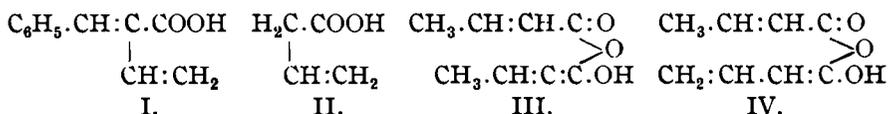
<sup>1)</sup> XIX. Mitteil.: B. 64, 1977 [1931].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 12, 493 [1929].

<sup>3)</sup> Nach R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 87 [1928].

<sup>4)</sup> A. 261, 305 [1891].

darstellten, identifiziert werden. Daraus folgt für das Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und Crotonsäure-anhydrid die Formel einer  $\alpha$ -Vinylzimtsäure (I).



Die Crotonsäure ist somit nicht befähigt, als solche die Perkinsche Reaktion einzugehen. Sie vermag aber mit Aldehyden zu reagieren, wenn ihr Gelegenheit zum Übergang in die isomere Vinyl-essigsäure (II) gegeben wird. Diese Isomerisierung ist am besten zu verstehen, wenn man annimmt, daß das Crotonsäure-anhydrid unter dem Einfluß der tertiären Base Enolisierung erleidet, wobei es nicht zur Bildung eines Allens (III), sondern unter Verschiebung einer Doppelbindung zur Bildung der Enolform eines gemischten Anhydrids aus Crotonsäure und Vinyl-essigsäure (IV) kommt.

Die Möglichkeit, daß bei der Perkinschen Synthese die Essigsäure als Enol reagiert, hat bereits K. H. Meyer<sup>5)</sup> erörtert, und P. Kalnin<sup>6)</sup> hat eine Reihe von Gründen für diese Auffassung beigebracht. Nach P. Kalnin ist die Ausbeute an Zimtsäure, wenn tertiäre Amine für die Kondensation von Benzaldehyd mit Essigsäure-anhydrid verwendet werden, der Stärke der Base direkt proportional. Auch in unserem Falle ist das Ergebnis mit Triäthylamin ( $k = 6.4 \times 10^{-4}$ ) viel günstiger als mit Pyridin ( $k = 2.3 \times 10^{-9}$ )<sup>7)</sup>. Die Betrachtungen P. Kalnins, wonach die Perkinsche Reaktion durch Enolisierung des Säure-anhydrids eingeleitet und durch Addition des Aldehyds an das Enol fortgeführt wird, erhalten durch unsere Beobachtung eine handgreifliche Stütze, da die intermediäre Enolisierung noch in der Konstitution des Endproduktes der Reaktion zum Ausdruck kommt. Dabei wollen wir die Frage offen lassen, ob der Mechanismus der Perkinschen Synthese bei Anwendung von carbonsaurem Salz und von tertiärer Base derselbe ist. In unserem Falle führt nur der letztere Weg zum Ziel, während bei der Zimtsäure-Synthese die maximalen Ausbeuten mit Triäthylamin (30%) hinter denen mit Kaliumacetat (72%) stark zurückbleiben.

Es ist denkbar, daß auch der Crotonaldehyd bei der Synthese des Phenylpentadienals (I. c.) in der Enolform  $\text{CH}_2\text{:CH.CH:CH.OH}$  reagiert. Das Verhalten des Crotonsäure-anhydrids macht es wenig wahrscheinlich, daß der aktivierende Einfluß der Carbonylgruppe durch die Doppelbindung hindurch auf die Methylgruppe übertragen wird. Mit anderen Worten: Es ist wahrscheinlich, daß diese Fortleitung nicht direkt erfolgt, sondern auf dem Umwege der Enolisierung. Unabhängig von dieser Betrachtung ist die bemerkenswerte Tatsache, daß Benzaldehyd mit Crotonaldehyd am C-Atom 4 (unter Bildung einer geraden C-Kette), mit Crotonsäure-anhydrid am C-Atom 2 (unter Verzweigung der C-Kette) reagiert. Indem man den Benzaldehyd durch substituierte Benzaldehyde ersetzt, führt unsere Synthese

<sup>5)</sup> A. 398, 58 [1913].

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta 11, 977 [1928].

<sup>7)</sup> Chinolin ( $k = 0.8 \times 10^{-9}$ ) ist noch schwächer basisch als Pyridin, wirkt aber in unserem Falle besser.

zu substituierten  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäuren, von denen wir im Versuchsteil die *o*-Chlor- und *p*-Nitro-Verbindung beschreiben. Es ist jedoch bisher nicht gelungen, den Benzaldehyd durch Zimtaldehyd oder Crotonaldehyd zu ersetzen und an Stelle des Crotonsäure-anhydrids Crotonsäure oder Crotonsäure-ester zu verwenden.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure.

Ein Gemisch von 2 Molen Benzaldehyd, 1 Mol Crotonsäure-anhydrid und 2 Molen Triäthylamin wird unter Rückfluß und Ausschluß von Feuchtigkeit 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. im Trockenschrank auf 125° erhitzt. Nach dem Aufnehmen in Sodalösung wird ausgeäthert und durch Zusatz von Salzsäure gefällt. Die Ausbeute (25 g aus 56 g Crotonsäure-anhydrid) entspricht 40% d. Th. unter der Annahme, daß nur ein Crotonsäure-Rest in Reaktion zu treten vermag.

Die  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Petroläther und Wasser. Aus Wasser erhält man weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 92° (korr., Berl).

3.647 mg Sbst.: 10.125 mg CO<sub>2</sub>, 1.825 mg H<sub>2</sub>O. — 3.847 mg Sbst.: 10.705 mg CO<sub>2</sub>, 1.945 mg H<sub>2</sub>O. — 9.07 mg Sbst. verbr. 5.17 ccm  $n_{100}^{\circ}$ -NaOH. — 4.662 mg Sbst. verbr. 2.60 ccm  $n_{100}^{\circ}$ -NaOH.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.83, H 5.79, Äquiv.-Gew. 174.1  
Gef. „ 75.73, 75.85, „ 5.60, 5.66, „ 175.4, 179.0.

Die Substanz löst sich sehr leicht in Soda und scheidet sich beim Ansäuern wieder aus. Die wäßrige Lösung reagiert sauer gegen Lackmus. Die Analyse nach Zerewitinoff hat die Anwesenheit eines aktiven Wasserstoffatoms ergeben.

90.765 mg Sbst. gaben bei 40° 11.28 ccm und bei 60° 12.18 ccm Methan.

Aktive H-Atome bei 40°: 0.96, bei 60° 1.04.

Umwandlungsversuche: 15 mg Sbst. wurden in 1 ccm Benzol mit einem kleinen Jod-Kryställchen versetzt und auf dem Wasserbade 6 Stdn. erwärmt. Nach dem Verdampfen und Umkrystallisieren aus Petroläther lag unveränderte Ausgangssubstanz vor. — 50 mg  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure wurden in 1 ccm Benzol mit etwas Jod versetzt und 2 Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die entfärbte Lösung enthielt, außer etwas Harz, nur unveränderte Säure.

Abbau durch Kaliumpermanganat: 0.4 g Sbst. wurden in 5 ccm *z-n*. Sodalösung gelöst und unter Kühlung durch Eiswasser 74.5 ccm Kaliumpermanganat-Lösung (2.54 g KMnO<sub>4</sub> in 100 ccm) zugesetzt, wobei starker Geruch nach Benzaldehyd auftrat. Das Reaktionsgemisch ließen wir 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur stehen und erwärmten dann 30 Min. auf dem Wasserbade, wobei die wäßrige Schicht vollständig entfärbt und klar wurde. Nach dem Ansäuern und Ausäthern erhielten wir 0.25 g Benzoesäure (90% d. Th.) vom Schmp. 120°.

Katalytische Hydrierung: 0.1021 g Sbst. wurden in der eben erforderlichen Menge Sodalösung gelöst, mit 20 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 0.02 g Palladium-Bariumsulfat mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 20 Min. waren 29 ccm Wasserstoff (21°, 745 mm) aufgenommen (Endwert), was 26.4 ccm bei 0° unter 760 mm entspricht. Für 2 Doppelbindungen berechnen sich 26.2 ccm. Nach der Hydrierung wurde der Katalysator abfiltriert, das Filtrat angesäuert und ausgeäthert. Die Tetrahydro-säure

wurde durch Hochvakuum-Destillation gereinigt. Die Eigenschaften und Analysenwerte stimmen auf  $\alpha$ -Äthyl-hydrozimtsäure.

3.107 mg Sbst.: 8.470 mg CO<sub>2</sub>, 2.21 mg H<sub>2</sub>O. — 3.725 mg Sbst.: 10.16 mg CO<sub>2</sub>, 2.585 mg H<sub>2</sub>O. — 5.805 mg Sbst. verbr. 3.196 ccm  $n_{100}$ -NaOH. — 5.310 mg Sbst. verbr. 2.827 ccm  $n_{100}$ -NaOH.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.2, H 7.8, Äquiv.-Gew. 178.  
Gef. „ 74.34, 74.38, „ 7.96, 7.78, 181, 187.

Bromierung: 0.4 g Säure wurden in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und eine Lösung von 0.3632 g Brom in 5 ccm CCl<sub>4</sub> hinzugefügt. Die Lösung hat sich im diffusen Tageslicht ziemlich rasch entfärbt und 0.75 g weiße Krystalle ausgeschieden. Die Dibrom-säure löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Die einmal aus Benzol umkrystallisierte Dibrom-säure schmolz bei 172° (korr.). Trotz rascher Arbeit hatte geringe Zersetzung stattgefunden.

8.039 mg Sbst.: 8.785 mg AgBr. — 6.757 mg Sbst.: 7.39 mg AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 47.95. Gef. Br 46.29, 46.51.

0.1 g Sbst. in 25 ccm Chloroform wurden in einem Quarzgefäß mit einer Lösung von 0.1816 g Brom in 6.54 ccm Chloroform im Tageslicht titriert. Die ersten 3.2 ccm der Bromlösung (1 Mol.) wurden rasch entfärbt. Der Rest des Broms wurde auch bei 1-stdg. Stehen unter einer Quarz-Quecksilberlampe nicht addiert.

Titration mit Benzopersäure: 0.082 g Säure wurden in 25 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform gelöst, von der 5 ccm eine Menge von 5.3 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung ausschieden, und mit der Kontrolle im Eisschrank stengelassen. Die Reaktion verlief sehr langsam. Nach 2, 5, 9, 18 Tagen wurden 5 ccm der Lösung (enth. 0.0164 g Sbst.) bzw. der Kontrolle mit 5 ccm 10-proz. Jodkalium-Lösung versetzt und das ausgeschiedene Jod mit  $n_{10}$ -Thiosulfat-Lösung titriert.

Reaktionszeit (Tage)	Titer der Kontrolle (ccm $n_{10}$ - Thiosulfat)	Titer der Lösung	Verbrauchte Persäure	O-Atome pro Mol
0	5.3	5.3	0	0
2	5.0	4.1	0.9	0.48
5	4.82	3.35	1.47	0.78
9	4.65	2.92	1.73	0.92
18	4.25	2.50	1.75	0.93

Der Versuch zeigt, daß trotz 18-tägiger Reaktionszeit die zweite Doppelbindung nicht angegriffen wird.

Chromsäure-Oxydation: Bei der Oxydation mit Chromsäure, die Hr. F. L'Orsa ausgeführt hat<sup>8)</sup>, gab unsere Säure keine Essigsäure.

0.1022 g Sbst.: 0.2850 g CO<sub>2</sub> und verbr. 29.5 ccm  $n$ -CrO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.84, H 5.75. Gef. C 76.05, H 5.78.

Ozonisierung: 0.3203 g Säure wurden in 5 ccm Chloroform gelöst und bis zur Brom-Beständigkeit ozonisiert. Durch Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bekamen wir ein dickköliges Ozonid, das sich etwas gelb färbte. Das Ozonid wurde durch 9-stdg. Kochen mit Wasser zersetzt. Der Kolben-Inhalt roch stark nach Benzaldehyd und schwach

<sup>8)</sup> R. Kuhn u. F. L'Orsa, Ztschr. angew. Chem., im Druck [1931].

nach Formaldehyd. Er wurde mit  $n/_{10}$ -Natronlauge neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat gab sehr deutlich die Schryversche Reaktion<sup>9)</sup>, wobei eine prachtvolle fuchsin-ähnliche Färbung auftrat. Die Romijnsche Reaktion<sup>10)</sup> fiel ebenfalls positiv aus.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil enthielt eine große Menge Oxalsäure, die als Calciumsalz identifiziert wurde.

Anilid der  $\alpha$ -Benzyl-buttersäure: Durch Erwärmen der hydrierten Säure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbade konnten wir leicht das Säure-chlorid gewinnen. Dieses haben wir mit der berechneten Menge Anilin in Pyridin (30 Min. bei Zimmer-Temperatur, 15 Min. auf dem Wasserbade) umgesetzt. Nach dem Erkalten wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und aus Hexan umkrystallisiert. Das Anilid stellt weiße, große, monokline Krystalle dar und schmilzt bei  $89^{\circ}$  (korr.).

3.103 mg Sbst.: 9.19 mg  $\text{CO}_2$ , 2.105 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.07 mg Sbst.: 11.88 mg  $\text{CO}_2$ , 2.775 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 6.066 mg Sbst.: 0.297 ccm N (bei  $25^{\circ}$ , 744 mm). — 6.207 mg Sbst.: 0.311 ccm N (bei  $25^{\circ}$ , 744 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}$ . Ber. C 80.6, H 7.5 N 5.5  
Gef. „ 80.77, 80.69, „ 7.57, 7.62, „ 5.45, 5.58.

$\alpha$ -Äthyl-hydrozimtsäure-anilid haben wir zum Vergleich auch nach R. Anschütz und W. Berns<sup>11)</sup> dargestellt. Die beiden Anilide haben dieselbe Krystallform, und die Mischprobe ( $89^{\circ}$ ) zeigt keine Depression.

$\alpha$ -Vinyl-*p*-nitro-zimtsäure: Ein Gemisch von 9 g (2 Mole) *p*-Nitrobenzaldehyd, 4.5 g (1 Mol) Crotonsäure-anhydrid und 6 g (2 Mole) Triäthylamin wurden auf  $100^{\circ}$  erwärmt. Nach 2 Stdn. haben wir die ganz dunkel gewordene Reaktionsflüssigkeit in der üblichen Weise aufgearbeitet und 2.1 g (34% d. Th.) Rohprodukt erhalten. Die nitrierte Säure krystallisiert aus Wasser in schwach gelb gefärbten, feinen Nadeln und schmilzt bei  $151.2^{\circ}$  (korr., Berl). Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Äthylacetat, Chloroform und Eisessig, schwerer löslich in Benzol, schwer löslich in Wasser, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Toluol. Sie löst sich sehr leicht in Sodalösung und scheidet sich beim Ansäuern unverändert aus. Die Analysenwerte stimmen mit den für  $\alpha$ -Vinyl-*p*-nitro-zimtsäure erwarteten überein.

4.056 mg Sbst.: 8.995 mg  $\text{CO}_2$ , 1.46 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.880 mg Sbst.: 8.57 mg  $\text{CO}_2$ , 1.41 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.818 mg Sbst.: 0.271 ccm N ( $20^{\circ}$ , 759 mm). — 7.596 mg Sbst.: 0.426 ccm N ( $20^{\circ}$ , 750 mm). — 8.670 mg Sbst.: 3.89 ccm  $n/_{100}$ -NaOH. — 4.145 mg Sbst.: 1.88 ccm  $n/_{100}$ -NaOH.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 60.3, H 4.1, N 6.4, Äquiv.-Gew. 219, Gef. C 60.48, 60.24, H 4.03, 4.08, N 6.54, 6.53, Äquiv.-Gew. 217, 220.

$\alpha$ -Vinyl-*o*-chlor-zimtsäure: Das Gemisch von 2.77 g (1 Mol) *o*-Chlor-benzaldehyd, 4.56 g (1.5 Mol) Crotonsäure-anhydrid und 2.02 g (1 Mol) Triäthylamin wurde 2 Stdn. auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Es entstand eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche, in der üblichen Weise behandelt,

<sup>9)</sup> Schryvers Reaktion (Rosenthaler: Der Nachweis organischer Verbindungen, S. 127): Zu 10 ccm Lösung gibt man 2 ccm einer 1-proz., frischbereiteten und filtrierten Lösung von Phenyl-hydrazin-Hydrochlorid, dann 1 ccm frischer 5-proz. Lösung von Ferricyankalium, worauf 5 ccm konz. Salzsäure zugefügt werden.

<sup>10)</sup> Romijns Reaktion (Rosenthaler: Der Nachweis organischer Verbindungen, S. 128).

<sup>11)</sup> A. 261, 306 [1891].

1.95 g  $\alpha$ -Vinyl-*o*-chlor-zimtsäure geliefert hat (46% d. Th.). Die chlorhaltige Säure löst sich etwas schwerer als  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure und kristallisiert aus Wasser in weißen Prismen, die bei 124.4<sup>0</sup> (korr., Berl) schmelzen.

4.145 mg Sbst.: 9.635 mg CO<sub>2</sub>, 1.63 mg H<sub>2</sub>O. — 4.218 mg Sbst.: 9.795 mg CO<sub>2</sub>, 1.66 mg H<sub>2</sub>O. — 5.186 mg Sbst.: 3.62 mg AgCl. — 5.673 mg Sbst.: 3.88 mg AgCl. — 6.785 mg Sbst.: 3.16 ccm n/100-NaOH. — 5.230 mg Sbst.: 2.49 ccm n/100-NaOH.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 63.27, H 4.35, Cl 17.00. Äquiv.-Gew. 209.  
Gef. C 63.39, 63.39, „ 4.40, 4.40, „ 17.26, 16.93. Äquiv.-Gew. 214, 210.

### 380. Robert Schwarz und Michael Lewinson: Beiträge zur Chemie des Germaniums, VII. Mitteil.: Organische Germaniumverbindungen.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 6. August 1931.)

Nachdem Cl. Winkler<sup>1)</sup> bald nach der Entdeckung des Elementes bereits die erste organische Germaniumverbindung in Gestalt des Germaniumtetraäthyls dargestellt hatte, ist in neuerer Zeit insbesondere durch Dennis<sup>2)</sup>, Morgan<sup>3)</sup> und Kraus<sup>4)</sup> eine größere Zahl einfacher aliphatischer und aromatischer Germaniumverbindungen erhalten worden. Gelegentlich solcher Untersuchungen ist bereits des öfteren der Versuch unternommen worden, asymmetrische optisch-aktive Germaniumverbindungen darzustellen, jedoch blieben diese Bemühungen bisher ohne Erfolg. Bei dem Interesse, das eine derartige Verbindung aus systematischen Gründen bietet, haben wir uns trotz der anscheinend beträchtlichen Schwierigkeiten an die Aufgabe der Synthese einer optisch-aktiven Verbindung gemacht und sie auch mit Erfolg durchgeführt.

Unser Bestreben mußte dahin gehen, eine Verbindung vom Typus Ge(R)(R')(R'').Hal darzustellen, die dann mit einer optisch-aktiven Säure umzusetzen und in die Antipoden zu spalten war. Zur Erreichung dieses Zieles sind prinzipiell zwei Wege möglich: Im ersten Falle geht man von einem Tetraaryl-germanium, z. B. Ge(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, aus, spaltet mit berechneter Menge Brom jeweils einen Rest ab und ersetzt ihn durch Brom. Das entstandene GeR<sub>3</sub>.Br wird mit der Grignard-Verbindung eines anderen Restes zu GeR<sub>3</sub>.R' umgesetzt und dieses Verfahren bis zu dem Endglied Ge(R)(R')(R'').Hal wiederholt. Der zweite Weg wäre, von einem Germaniumdi- oder -trihalogenid R<sub>2</sub>GeX<sub>2</sub> bzw. R.GeX<sub>3</sub> auszugehen und in diesem das Halogen stufenweise durch verschiedene Reste zu substituieren. Diese Methode schien zunächst verschlossen, da Mono- und Dihalogen-germaniumalkyle bzw. -aryle bisher nicht bekannt waren, und ihre Darstellung trotz aller Bemühungen<sup>5)</sup> nicht gelungen ist. Nachdem uns, wie weiter unten gezeigt wird, die Darstellung des Diphenyl-germaniumdibromids, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Ge.

<sup>1)</sup> Cl. Winkler, Journ. prakt. Chem. [2] **34**, 177 [1886].

<sup>2)</sup> L. M. Dennis, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **174**, 97 [1928].

<sup>3)</sup> Morgan u. Drew, Journ. chem. Soc. London **127**, 1760 [1925].

<sup>4)</sup> C. A. Kraus, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 457 [1927], **52**, 372, 3690, 4031 [1930].

<sup>5)</sup> vgl. Morgan u. Drew, l. c., sowie auch W. Russ, Dissertat., Frankfurt 1928.