

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].

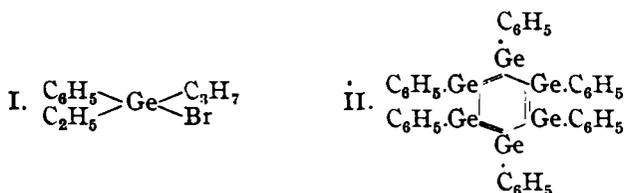
<sup>4)</sup> C. A. Kraus, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 457 [1927], **52**, 372, 3690, 4031 [1930].

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

geglückt war<sup>6)</sup>, schien der Weg geebnet und sogar besonders gut gangbar, da er mit wesentlich besseren Ausbeuten zu arbeiten gestattete, eine Tatsache, die bei der Kostbarkeit unseres Ausgangsmaterials entscheidend sein mußte.

Der von uns zunächst eingeschlagene erste Weg führt über viele Stufen mit geringen Ausbeuten und erfordert genaue Auswahl der Reihenfolge der Radikale betreffs ihrer Haftfestigkeit am Germanium bzw. der Möglichkeit der Abspaltbarkeit durch Brom. Die Haftfestigkeit an Germanium, die von R bis R'' zunehmen muß, ist eine zunächst unbekannte Größe, deren experimentelle Ermittlung einen großen Aufwand an Material und Zeit erfordert. Es gelang aber schließlich auf diesem Wege, in reiner Form das *p*-Tolyl-phenyl-äthyl-germaniumbromid darzustellen. In einer zweiten Reihe, die zum *p*-Biphenyl-äthyl-isopropyl-germaniumbromid führen sollte, gelang die Reindarstellung des Schlußgliedes infolge der nahebeieinander liegenden physikalischen Eigenschaften von *p*-Biphenylbromid und Äthyl-dibiphenyl-germaniumbromid nicht. Dagegen wurden die Zwischenglieder beider Versuchsreihen isoliert, charakterisiert, und so eine größere Zahl neuer, im Versuchs-Teil näher beschriebener Germaniumverbindungen erhalten.

Bei der Synthese des asymmetrischen Moleküls nach der zweiten, oben erwähnten Methode mußte als Ausgangsmaterial zunächst ein monoarylsubstituiertes Germaniumtrihalogenid dargestellt werden. Während dahingehende Versuche in bezug auf das Phenyl-germaniumtrichlorid,  $C_6H_5 \cdot GeCl_3$ , erfolgreich waren<sup>7)</sup>, gelang die Darstellung des entsprechenden Bromides bisher noch nicht. Dagegen konnten wir in recht guter Ausbeute durch die Einwirkung von Brom auf Germaniumtetrphenyl in Tetrachlorkohlenstoff das Diphenyl-germaniumdibromid,  $(C_6H_5)_2GeBr_2$ , erhalten. Das Dibromid wurde zum Ausgangsprodukt für die zweite Synthese des asymmetrischen Moleküls, indem wir 1 Bromatom durch Äthyl, das zweite durch Isopropyl ersetzen und ein Phenyl zum Schlusse durch Brom substituierten. Auf diese Weise gelangten wir an das Ziel unserer Bemühung, zu der Verbindung Phenyl-äthyl-isopropyl-germaniumbromid (I). Dieses Bromid wurde mit *d*-Silber-bromcamphersulfonat umgesetzt. Der aus der Lösung erhaltene Rückstand besaß eine Rechtsdrehung von  $[\alpha]_D = +67.69^\circ$ . Durch Umkrystallisation aus Wasser gelangten wir zu der stärker rechtsdrehenden Komponente mit dem Drehwert  $[\alpha]_D = +95.08^\circ$ . Die Linksform in der Mutterlauge zu fassen, gelang nicht, da sie anscheinend infolge von Um-



<sup>6)</sup> Diese Verbindung ist inzwischen auch von C. A. Kraus, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3690 [1930], erhalten worden.

<sup>7)</sup> Seine Darstellung geschah durch Erhitzen von Tetrphenyl-germanium mit Germaniumtetrachlorid in der Bombe unter ganz bestimmten Bedingungen.

lagerung in das Racemat übergeht. Der Fall liegt also hier ganz ähnlich wie bei der von Pope und Peachey<sup>8)</sup> dargestellten optisch aktiven Zinnverbindung, dem Methyl-äthyl-propyl-zinn-camphersulfonat, bei dem nur die rechtsdrehende Form isoliert werden konnte.

Nachdem sich der Weg vom Diphenyl-germaniumdibromid zum asymmetrischen Molekül als besonders günstig erwiesen hatte, benützten wir diese Methode auch zur Darstellung des oben geschilderten, auf andere Weise erhaltenen *p*-Tolyl-phenyl-äthyl-germaniumbromids, wobei also jetzt das Di-*p*-tolyl-germaniumdibromid als Ausgangsstoff dienen mußte. Es gelang in der Tat ohne Schwierigkeit, vom Tetra-*p*-tolyl-germanium mit Brom zu dem gewünschten Bromid  $(C_6H_4 \cdot CH_3)_2GeBr_2$  zu gelangen, in diesem das Brom durch Phenyl und Äthyl zu ersetzen und schließlich einen *p*-Tolylrest abzuspalten.

Zum Schluß wollen wir noch eine neuartige Germaniumverbindung erwähnen, die wir durch Einwirkung von Natrium auf das oben erwähnte Phenyl-germaniumtrichlorid in Xylol-Lösung erhielten, einen Körper von der Zusammensetzung  $(C_6H_5Ge)$ , der sich als polymerisiertes Radikal von sechsfacher Molekülgröße erwies und sich durch seine Eigenschaften, nämlich leichte Oxydierbarkeit an der Luft und Entfärbung von soda-alkalischer Permanganat-Lösung, als eine ungesättigte Verbindung kennzeichnete. Man wird für die Konstitution der Verbindung einen benzolartigen Germaniumring, welcher 6-fach phenyliert ist, annehmen können (II) und hätte damit zum erstenmal in der 4. Gruppe ein Element gefunden, das „aromatische“ Ringbildung einzugehen vermag. Weitere Versuche sollen zur Klärung der Konstitution dieses interessanten Körpers beitragen.

### Beschreibung der Versuche.

1. Tetra-*p*-tolyl-germanium, 136.8 g *p*-Brom-toluol wurden in 400 ccm Äther mit 18.4 g Magnesium umgesetzt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurden unter Eiskühlung 21.5 g  $GeCl_4$  zugegeben, worauf ein weißer Niederschlag entstand. Nach 2-stdg. Erwärmen wurde mit eiskühlter Salzsäure zerlegt, die ätherische Schicht getrocknet und nach Entfernung des Äthers das Tetra-*p*-tolyl-germanium in Krystallen vom Schmp. 224° erhalten.

2.730 mg Sbst.: 7.630 mg  $CO_2$ , 1.655 mg  $H_2O$ .

$(CH_3 \cdot C_6H_4)_4Ge$ . Ber. C 76.92, H 6.46. Gef. C 76.22, H 6.78.

2. Tri-*p*-tolyl-germaniumbromid: 6 g Tetratolyl-germanium wurden in 100 g Äthylenbromid mit 0.73 ccm Brom erwärmt. Nach ca. 10 Min. entfärbte sich die Lösung. Das Lösungsmittel wurde verdunstet; es blieb dabei ein Öl zurück, das nach Verreiben mit Petroläther fest wurde. Aus Petroläther umgelöst: farblose Krystalle vom Schmp. 128°.

2.320 mg Sbst.: 5.035 mg  $CO_2$ , 1.080 mg  $H_2O$ .

$(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_3GeBr$ . Ber. C 59.21, H 4.93. Gef. C 59.19, H 5.22.

3. Tri-*p*-tolyl-phenyl-germanium: 0.8 g  $(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_3GeBr$  wurde mit 1.0 g  $C_6H_5Br$  in 28 ccm Xylol gelöst und mit 0.2 g Natrium 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Xylol-Lösung wurde von ausgeschiedenem NaBr und Na abfiltriert, das Xylol unter vermindertem Druck abdestilliert

<sup>8)</sup> Pope u. Peachey, Proceed. chem. Soc. London 16, 4244 [1900].

und der braune Ölrückstand mit Methanol verrieben. Die rohen Krystalle wurden mehrmals aus Methanol umgelöst. Derbe Prismen vom Schmp. 191°.

2.795 mg Sbst.: 7.840 mg CO<sub>2</sub>, 1.440 mg H<sub>2</sub>O.

(*p*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Ge.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 76.67, H 6.15. Gef. C 76.50, H 5.90.

4. Di-*p*-tolyl-phenyl-germaniumbromid: 6.0 g Tri-*p*-tolyl-phenyl-germanium wurden mit 2.3 g Brom 6 Stdn. in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung gekocht. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert; der Rückstand wurde beim Behandeln mit Petroläther fest. Aus Methanol: farblose Prismen, Schmp. 119°.

3.296 mg Sbst.: 7.010 mg CO<sub>2</sub>, 1.46 mg H<sub>2</sub>O.

(*p*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)GeBr. Ber. C 58.31, H 4.62. Gef. C 58.00, H 4.96.

5. Di-*p*-tolyl-phenyl-äthyl-germanium: Di-*p*-tolyl-phenyl-germaniumbromid wurde mit der 10-fachen Menge C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.MgBr umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit verd. Ammoniumchlorid-Lösung zerlegt. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand rektifiziert, wobei eine kleine Menge eines gelben Öls bei 220° (13 mm) überging. Dieses erstarrte nach längerem Stehen zu weißen Krystallen vom Schmp. 55°.

4.26 mg Sbst.: 11.05 mg CO<sub>2</sub>, 2.61 mg H<sub>2</sub>O.

(*p*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Ge(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Ber. C 73.21, H 6.65. Gef. C 73.63, H 6.85.

6. *p*-Tolyl-phenyl-äthyl-germaniumbromid: 0.15 g des voranstehenden Körpers wurden mit der berechneten Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff 7 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, das abgespaltene *p*-Tolylbromid wurde im Vakuum im Schwefelsäure-Bade abdestilliert und der aus wenigen Tropfen eines farblosen Öls bestehende Rückstand analysiert.

4.47 mg Sbst.: 8.56 mg CO<sub>2</sub>, 2.07 mg H<sub>2</sub>O. — 63.8 mg Sbst. entspr. 18.0 ccm *n*<sub>100</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)GeBr. Ber. C 51.5, H 4.86, Br 22.88. Gef. C 52.2, H 5.18, Br 22.55.

7. Tetra-*p*-biphenyl-germanium: Zu einer Suspension von 10 g Na-Pulver in absol. Äther wurde die ätherische Lösung von 10.7 g GeCl<sub>4</sub> und 46.6 g *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Br zugegeben. Nach kurzer Zeit setzte stürmische Reaktion ein. Nach Beendigung derselben wurde der Äther abgegossen und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Nach Abdampfen des Benzols blieb ein gelbes Öl zurück, das beim Verreiben mit Benzol fest wurde; es wurde aus Benzol umkrystallisiert zu schneeweißen, feinen Nadeln. Schmp. 270—272°.

2.750 mg Sbst.: 8.470 mg CO<sub>2</sub>, 1.275 mg H<sub>2</sub>O.

(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Ge. Ber. C 84.10, H 5.26. Gef. C 84.00, H 5.20.

8. Tris-*p*-biphenyl-germaniumbromid: 2 g der Tetraverbindung wurden 8 Stdn. in CCl<sub>4</sub>-Lösung mit 0.16 ccm Brom erwärmt. Nach Verdunsten des CCl<sub>4</sub> blieb ein Öl zurück, das beim Verreiben mit Petroläther fest wurde. Aus Benzol weiße Krystalle, Schmp. 242°. Ausbeute: 1.5 g = 84% d. Th.

4.789 mg Sbst.: 12.410 mg CO<sub>2</sub>, 1.94 mg H<sub>2</sub>O.

(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>GeBr. Ber. C 70.63, H 4.42. Gef. C 70.67, H 4.53.

9. Tris-*p*-biphenyl-äthyl-germanium: 1 g (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Ge:Br wurde mit dem 10-fachen Überschuß an C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.MgBr in Äther verdünnt und mit Benzol 8 Stdn. erhitzt, nach der Umsetzung mit verd. Ammoniumchlorid-Lösung zerlegt, die benzolisch-ätherische Schicht getrocknet und

das Lösungsmittel abdestilliert. Beim Verreiben mit Petroläther wurde der Rückstand fest. Nach Umkrystallisation daraus: Schmp. 154—156°.

2.580 mg Sbst.: 7.715 mg CO<sub>2</sub>, 1.375 mg H<sub>2</sub>O.

(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Ge.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 81.34, H 5.70. Gef. C 81.56, H 5.96.

10. Umsetzung des Tris-*p*-biphenyl-äthyl-germaniums mit Brom: 2 g (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Ge.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> wurden mit 0.57 g Brom in CCl<sub>4</sub>-Lösung erwärmt. Da das beim Verdunsten hinterbleibende Öl nicht fest wurde und auch durch Destillation nicht von seinem Begleiter, dem *p*-Biphenylbromid, zu trennen war, wurde es nach einer Analyse des Gemisches weiter verarbeitet.

2.783 mg Sbst.: 6.435 mg CO<sub>2</sub>, 1.175 mg H<sub>2</sub>O.

(C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Ge(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).Br + C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br. Ber. C 63.30, H 4.44. Gef. C 63.05, H 4.70.

11. Bis-*p*-biphenyl-äthyl-isopropyl-germanium: Das gelbe Öl wurde direkt mit einem großen Überschuß an C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, MgBr in Reaktion gebracht. Nach beendeter Umsetzung wurde mit verd. Ammoniumchlorid-Lösung zerlegt und der Äther abgedampft; als Rückstand hinterblieb eine dunkle, butter-ähnliche Masse, deren Zusammensetzung zwar auf ein molekulares Gemisch von Bis-biphenyl-äthyl-isopropyl-germanium mit *p*-Biphenylbromid stimmte, wegen der Unmöglichkeit aber, zu einem reinen Endglied der Reihe zu kommen, nicht weiter verarbeitet wurde.

2.300 mg Sbst.: 6.020 mg CO<sub>2</sub>, 1.165 mg H<sub>2</sub>O.

(C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Ge(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) + C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br. Ber. C 72.00, H 5.72. Gef. C 71.39, H 5.68.

12. Phenyl-germaniumtrichlorid: Bei der Umsetzung von 1 Mol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Ge mit 1 Mol GeCl<sub>4</sub> sollte man die Entstehung eines Diphenyl-germaniumdichlorids erwarten. Es gelang aber trotz Variation von Temperatur und Versuchsdauer nicht, ein Dichlorid zu fassen<sup>9)</sup>. Dagegen konnte neben unumgesetztem Ge(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> noch Ge(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.Cl festgestellt werden. Dies ist so zu deuten, daß entweder das primär entstandene Dichlorid sich zu Mono- und Trichlorid disproportioniert, oder aber, daß von vorneherein nach: (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Ge + GeCl<sub>4</sub> = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ge.Cl + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.GeCl<sub>3</sub> ein Gemisch von Mono- und Trichlorid entsteht.

Nach vielen Vorversuchen gelang es schließlich, die Bedingungen für das Entstehen des C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.GeCl<sub>3</sub> zu erfassen. Wird Tetraphenyl-germanium mit der doppelten Gewichtsmenge Ge-Tetrachlorid in der Bombe 6 Stdn. auf 210° und dann noch 2 Stdn. auf 290° erhitzt, so erhält man, neben unverändertem Tetrachlorid, eine helle Flüssigkeit, die nach 2-maliger Destillation scharf bei 105—106° (12 mm) übergeht. Ausbeute = 1.2 g aus 2 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Ge + 4 g GeCl<sub>4</sub>.

3.885 mg Sbst.: 3.960 mg CO<sub>2</sub>, 0.585 mg H<sub>2</sub>O. — 74 mg Sbst. = 19.9 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub> und 11.22 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-KCNS.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.GeCl<sub>3</sub>. Ber. C 28.12, H 1.95, Cl 41.59. Gef. C 27.80, H 1.68, Cl 41.60.

13. Versuche zur Darstellung von Phenyl-germaniumtribromid und Darstellung von Diphenyl-germaniumdibromid: 1 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ge.Br wurde mit 2 g GeBr<sub>4</sub> 2 Stdn. auf 140° erwärmt. Das Gemisch wurde bei etwa 100° vollkommen flüssig und färbte sich dunkelbraun. Die Umsetzung wurde in einem Claisen-Eierkolben in N<sub>2</sub>-Strom ausgeführt.

<sup>9)</sup> Anmerk. bei der Korrektur: Inzwischen ist die Darstellung auch dieses Chlorids gelungen, so daß jetzt die vollständige Reihe bekannt ist.

Zum Schluß wurde bei 14 mm direkt in die Vorlage destilliert. Es ging bei 14 mm eine farblose Flüssigkeit bei 72° konstant über und erwies sich als unverändertes  $\text{GeBr}_4$ . Bei dem Versuch, durch Einwirken der berechneten Menge Brom auf  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$  in  $\text{CCl}_4$ -Lösung zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeBr}_3$  zu gelangen, wurde auch bei Anwendung eines Überschusses an Brom nur das Dibromid  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeBr}_2$  gefaßt. 18 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$  wurden mit 23 g Brom 7 Stdn. erhitzt.  $\text{CCl}_4$  wurde abgesogen, das entstandene Brom-benzol im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Bade bei 50°–70° und 12 mm abdestilliert. Der Rest, dessen Hauptmenge nach Rektifikation bei 185–205° (13 mm) überging, wurde als Dibromid festgestellt. Ausbeute 10 g. Sdp.<sub>12</sub> 205–207°.

84.3 mg Sbst.: 4.37 ccm  $\frac{1}{10}$ - $\text{AgNO}_3$ . — 118.8 mg Sbst.: 6.10 ccm  $\frac{1}{10}$ - $\text{AgNO}_3$ .  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeBr}_2$ . Ber. Br 41.4. Gef. Br 41.5, 41.7.

Als Nebenprodukt entsteht bei dieser Reaktion ein in weißen Prismen kristallisierender Körper vom Schmp. 165°, dessen Zusammensetzung auf ein Tetraphenyl-digermaniumdibromid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{Br})\cdot\text{Ge}(\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$ , stimmt. Seine Entstehung ist so zu deuten, daß bei der Einwirkung von Brom auf Tetraphenylgermanium intermediär das Radikal  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Ge}\cdot\text{Br}$  auftritt, das sich mit seinesgleichen zusammenlagert.

4.130 mg Sbst.: 7.05 mg  $\text{CO}_2$ , 1.17 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1525 g Sbst.: 4.95 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ .  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Ge}_2\text{Br}_2$ . Ber. C 46.96, H 3.26, Br 26.09. Gef. C 46.55, H 3.17, Br 25.97.

14. Diphenyl-isopropyl-germaniumbromid: 7.5 g  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{GeBr}_2$  wurden in zwei Ansätzen mit  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$  umgesetzt. Umsetzungsdauer 2 Stdn., Mengenverhältnis: 1 Mol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeBr}_2$ : 2 Molen  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ . Nach der Reaktion wurde mit verd. Ammoniumchlorid zerlegt, die ätherische Lösung getrocknet, abdestilliert und der Rückstand rektifiziert.

I. Fraktion: 190–215° bei 13 mm. 82.8 mg Sbst.: 2.76 ccm  $\frac{1}{10}$ - $\text{AgNO}_3$ .  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{Br}$ . Ber. Br 22.88. Gef. Br 26.65.

II. Fraktion: 215–250° bei 13 mm. 107.0 mg Sbst.: 3.16 ccm  $\frac{1}{10}$ - $\text{AgNO}_3$ . Gef. Br 23.60. — Die II. Fraktion wurde nochmals destilliert und ging nunmehr bei 225–235° (13 mm) über. 98.8 mg Sbst.: 2.21 ccm  $\frac{1}{10}$ - $\text{AgNO}_3$ .

Ber. Br 22.88. Gef. Br 22.59.

15. Diphenyl-isopropyl-äthyl-germanium: Es wurde mit einem 4-fachen Überschuß an  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$  gearbeitet. Die Aufarbeitung geschah wie üblich. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb eine helle Flüssigkeit, die der Rektifikation unterworfen wurde. Hauptmenge bei 175–190°.

5.179 mg Sbst.: 12.595 mg  $\text{CO}_2$ , 3.32 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_2\text{H}_5)$ . Ber. C 68.32, H 7.38. Gef. C 66.33, H 7.17.

Die Analyse wie auch das Siedepunkts-Intervall zeigen, daß noch eine Beimengung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_7)$  Br vorhanden ist.

16. Phenyl - isopropyl - äthyl - germaniumbromid: 1 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)$  wurden mit 0.535 g Brom 7 Stdn. in  $\text{CCl}_4$ -Lösung erhitzt.  $\text{CCl}_4$  wurde auf dem Wasserbade bei 13 mm abgesogen. Bei etwa 50° und 13 mm gingen einige Tropfen einer gelben Flüssigkeit über, die sich als das erwartete Brom-benzol identifizieren ließ. Der Rest wurde fraktioniert. Ausbeute 0.4 g. Hauptfraktion 130–135° bei 13 mm.

4.760 mg Sbst.: 7.200 mg  $\text{CO}_2$ , 2.26 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 96.7 mg Sbst.: 3.352 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ .  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Ge}\cdot\text{Br}$ . Ber. Br 27.90, C 43.77, H 5.64. Gef. Br 27.73, C 41.25, H 5.31.

Die verbleibenden Spuren von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$  lassen sich bei der geringen Menge schwer entfernen.

17. Umsetzung des Phenyl-isopropyl-äthyl-germaniumbromids mit *d*-Silber-brom-campfersulfonat: 0.3 g des Bromids wurden mit der berechneten Menge des Ag-Salzes in wäßriger Lösung geschüttelt. Es bildete sich kolloides AgBr, das nach Behandlung mit Filtrierschnitzeln sedimentierte. Nach Filtration des Bromsilbers wurde die wäßrige Lösung unter milden Bedingungen eingedampft. Es erschienen schöne, weiße Kristalle vom Zers.-Pkt. 230°. Die optische Bestimmung der gesamten eingedampften Menge ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = +67.69^{\circ} \text{ (Wasser, } c = 0.885, \text{ 1-dm-Rohr, } \alpha = +0.60^{\circ}\text{).}$$

Das Salz wurde aus Wasser umkristallisiert. Die primär ausgeschiedenen Kristalle ergaben:

$$[\alpha]_D^{20} = +95.08^{\circ} \text{ (Wasser, } c = 0.473, \text{ 1-dm-Rohr, } \alpha = +0.45^{\circ}\text{).}$$

2.71 mg Sbst.: 4.77 mg CO<sub>2</sub>, 1.51 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>SO<sub>4</sub>BrGeC<sub>11</sub>H<sub>17</sub>. Ber. C 47.41, H 5.85. Gef. C 48.01, H 6.28.

18. Di-*p*-tolyl-germaniumdibromid: 5 g Tetra-*p*-tolyl-germanium wurden mit der entsprechenden Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff 10 Stdn. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde rektifiziert. Bei 230–233° (13 mm) ging das Dibromid als hellgelbe Flüssigkeit über. Ausbeute 4.1 g.

0.0697 g Sbst. entspr. 3.30 ccm *n*<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>GeBr<sub>2</sub>. Ber. Br 38.4. Gef. Br 37.8.

19. Umsetzung des Phenyl-germaniumtrichlorids mit Natrium zu einem Körper der Formel [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Ge]<sub>6</sub>: 0.7 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.GeCl<sub>3</sub> wurden mit einem Überschuß an Natrium in 25 ccm Xylol 8 Stdn. erhitzt. Die Lösung färbte sich dunkelrot, und das Natrium zerfiel vollkommen. Die Xylol-Lösung wurde abgegossen, der Rückstand mit Benzol extrahiert. Beide Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Es hinterblieb ein braunes Öl, aus dem mit Petroläther ein weißer Körper ausfiel. Er wurde im Stickstoffstrom mit Petroläther ausgekocht und dieser in der gleichen Atmosphäre entfernt. Die Substanz ist leicht oxydabel und entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung.

Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol: 0.0855 g Sbst. in 22.45 g Benzol ergaben eine durchschnittliche Depression von 0.021°, woraus sich Molgewicht = 906.8 (Theorie für [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Ge]<sub>6</sub> 897.6) berechnet.

4.570 mg Sbst.: 8.030 mg CO<sub>2</sub>, 1.58 mg H<sub>2</sub>O.

[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Ge]. Ber. C 48.13, H 3.34. Gef. C 47.92, H 3.87.

### 381. Kurt Maurer: Die Hydrierung der Kojisäure und ihre Beziehung zu Dismutationsprodukten der Zucker.

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. August 1931.)

Die Hydrierung des  $\gamma$ -Pyron-Systems mit aktiviertem Wasserstoff ist erstmalig von W. Borsche<sup>1)</sup> durchgeführt und an verschiedenen Beispielen erprobt worden. Es gelingt, bei der katalytischen Reduktion Tetrahydro- und Hexahydroverbindungen zu erfassen, die meist sirupös und im Vakuum destillierbar sind. Verschiedene Derivate kristallisieren sehr gut und dienen zur weiteren Charakterisierung.

<sup>1)</sup> B. 48, 685 [1915], 49, 2544 [1916].