

52. Hugo Bauer und Karl Burschkies: Eine einfache Methode zur Herstellung von Germaniumtetrahalogeniden.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Georg-Speyer-Hauses in Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 13. Januar 1933.)

Für die Darstellung organischer Germaniumverbindungen ist das Germaniumtetrachlorid das wichtigste Ausgangsmaterial. Zu seiner Bereitung diente uns bisher¹⁾ die Methode von D. L. Tabern, W. R. Orndorff und M. L. Dennis²⁾, die auf dem Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine heiße Suspension von Germaniumdioxyd in konz. Salzsäure und ständigem Abdestillieren des gebildeten Germaniumtetrachlorids beruht. Dieses Verfahren erfordert eine komplizierte, leicht zerbrechliche Apparatur, die dauernder, aufmerksamer Bedienung bedarf. Viel bequemer gelangt man zum Ziel, wenn man Germaniumdioxyd in einer Druckflasche mit überschüssiger rauchender Salzsäure im Ölbad bis zur vollständigen Lösung erhitzt, wozu bei etwa 170—180° 8 Stdn. genügen. Das quantitativ gebildete und in Salzsäure fast unlösliche Germaniumtetrachlorid läßt sich im Scheidetrichter glatt abtrennen und durch Ausfrieren und Destillieren in üblicher Weise reinigen.

Für die Darstellung von Germaniumtetrabromid und -jodid war bis vor kurzem nur die Einwirkung von Brom bzw. Jod auf metallisches Germanium bekannt. Vor einigen Monaten haben A. W. Laubengayer und P. L. Brandt³⁾ die obengenannte Methode von Tabern, Orndorff und Dennis auf die Darstellung von Germaniumtetrabromid und -jodid übertragen. W. C. Johnson, G. H. Morey und A. E. Kott⁴⁾ haben Germaniumtetrajodid durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Germaniumdisulfid dargestellt. Es hat sich gezeigt, daß auch Germaniumtetrabromid und -jodid sich leicht und quantitativ durch Erhitzen von Germaniumdioxyd mit rauchender Bromwasserstoffsäure bzw. Jodwasserstoffsäure in der Druckflasche bereiten lassen.

Beschreibung der Versuche.

Germaniumtetrachlorid, GeCl_4 : 10.4 g Germaniumdioxyd wurden mit der 10-fachen Menge Salzsäure ($d = 1.19$) in einer Druckflasche 8 Stdn. im Ölbad auf 170—180° erhitzt. Das Germaniumdioxyd ging in Lösung. Nach dem Erkalten wurde das Germaniumtetrachlorid, das sich als schwere Schicht unter der Salzsäure abgeschieden hatte, im Scheidetrichter abgetrennt und destilliert. Sdp.₇₅₉ 85.5°.

Germaniumtetrabromid, GeBr_4 : 10.4 g Germaniumdioxyd wurden mit der 10-fachen Menge Bromwasserstoffsäure ($d = 1.78$) in einer Druckflasche 24 Stdn. im Ölbad auf 180° erhitzt. Das im Scheidetrichter abgetrennte Germaniumtetrabromid wurde destilliert, siedete bei 183° und erstarrte bei Zimmer-Temperatur zu einer farblosen Krystallmasse.

Germaniumtetrajodid, GeJ_4 : 5.2 g Germaniumdioxyd wurden mit der 20-fachen Menge Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) in einer Druck-

¹⁾ H. Bauer u. K. Burschkies, B. **65**, 956 [1932].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2039 [1925].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 620 [1932].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4278 [1932].

flasche 12 Stdn. im Ölbad auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich das Germaniumtetrajodid als braune Krystallmasse abgeschieden. Das zwischen Filtrierpapier abgepreßte Jodid wurde nach den Angaben von L. M. Dennis und F. E. Hance⁵⁾ sublimiert. Das in einem Bombenrohr befindliche Präparat wurde in einem Ölbad auf 148–150°, also wenig über seinen Schmelzpunkt, erhitzt; durch die Schmelze wurde ein lebhafter Strom von Kohlendioxyd geleitet. Zunächst sublimierte das mechanisch eingeschlossene Jod weg, dann setzte sich das Germaniumtetrajodid in goldgelben Kryställchen vom Schmp. 145–146° ab.

53. Ernst Bergmann und Alfred Bondi: Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids, III. Mitteil.¹⁾: Einwirkung auf Acetylen-Derivate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. November 1932.)

I. In zwei früheren Arbeiten¹⁾ haben wir die eigenartige Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit gewissen substituierten Äthylenen studiert, die nach der anschließenden Hydrolyse der Reaktionsprodukte zu ungesättigten Phosphinsäuren führt, z. B. ausgehend vom Styrol zur Styryl-phosphinsäure (I). Wir haben bisher die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Additionsfähigkeit für Phosphorpentachlorid studiert und die Natur der erhaltenen Phosphinsäuren nach den üblichen Methoden sicher gestellt. Nicht mit aller Sicherheit bewiesen waren die Zwischenphasen unserer Reaktion, die wir im ganzen folgendermaßen formuliert haben:



Die hier eintretende spontane HCl-Abspaltung steht in Analogie zu der bekannten Tatsache, daß α -Phenäthylchlorid²⁾ und 1,1-Diphenyl-1-chloräthan³⁾ sehr geneigt sind, in die entsprechenden Äthylene unter HCl-Verlust überzugehen, und die Anwesenheit der sauren PO_3H_2 -Gruppe wird die Neigung zur Chlorwasserstoff-Abspaltung noch verstärken. Es wäre in diesem Zusammenhang zu erinnern an die von Erlenmeyer⁴⁾ festgestellte Tatsache, daß β -Chlor-hydrozimtsäure von Soda bereits in der Kälte in Chlorwasserstoff, Styrol und Kohlensäure zersetzt wird⁵⁾.

Diese wohl an sich schon plausible Auffassung gestattet eine experimentelle Prüfung. Wenn das primäre Phosphorpentachlorid-Additionsprodukt Chlor nicht in einer „labilen“ Form enthält, so muß die Aufarbeitung mit

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2854 [1922].

¹⁾ I. Mitteil.: B. **63**, 1158 [1930]; II. Mitteil.: B. **64**, 1455 [1931].

²⁾ α -Phenäthylchlorid und besonders das entsprechende Bromid sieden bei gewöhnlichem Druck nur unter Zersetzung: Schramm, Monatsh. Chem. **8**, 102 [1887]; Thorpe, Jahresber. Fortschr. Chem. **1869**, 411.

³⁾ Klages, B. **35**, 2647 [1902].

⁴⁾ B. **12**, 1607 [1879]; vergl. Glaser, A. **147**, 95 [1868].

⁵⁾ vergl. auch das Verhalten der β -Methyl- α, β -dibrom-hydrozimtsäure: Schroeter, B. **40**, 1594 [1907].