

Hydrat erhaltenen Iso-oxypeucedanin keine Depression in der Mischprobe. Es war inaktiv.

Umwandlung von Ostruthol in Bergapten: 1.00 g Ostruthol wurde mit einer Mischung von 20 ccm Eisessig und 20 Tropfen konz. Schwefelsäure 30 Min. zum gelinden Sieden erhitzt, dann 200 ccm Essigester zugefügt, mit Wasser und hierauf mit Bicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, bis die Essigsäure entfernt war, und der Rückstand der Essigester-Lösung mit Diazo-methan methyliert. Nach 30 Min. wurde eingedampft und der Rückstand bei 0.01 mm und 160–200° Luftbad-Temperatur destilliert (0.50 g). Das teilweise krystallisierte Produkt wurde 2-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert und im Hochvakuum destilliert. Schmp. im Vakuum-Röhrchen bei 188–189°, Mischprobe mit Bergapten bei 189–190°.

2.695 mg Sbst.: 2.20 ccm n_{30} -Na₂S₂O₃-Lösg. (Zeisel-Vieböck).

C₁₂H₈O₄. Ber. CH₃O 14.35. Gef. CH₃O 14.26.

243. Hugo Bauer und Karl Burschkies: Über einige organische Verbindungen des Germaniums (II. Mitteil. 1)).

[Aus d. Chem. Abteil. d. Georg-Speyer-Hauses in Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 7. Juli 1933.)

Monoaryl-germaniumhalogenide vom Typus R.GeHlg₃ waren bis vor kurzem unzugänglich. Nachdem ihre Darstellung von verschiedenen Forschern²⁾ vergeblich versucht worden war, erreichten R. Schwarz und M. Lewinsohn³⁾ die Darstellung des Phenyl-germaniumtrichlorids, C₆H₅.GeCl₃, durch Erhitzen von Tetraphenylgermanium mit Germaniumtetrachlorid in der Bombe unter ganz bestimmten Bedingungen, während das entsprechende Tribromid nicht erhalten werden konnte. Vor kurzem haben wir eine einfache Methode zur Darstellung von Germaniumtetrahalogeniden beschrieben⁴⁾, die durch Erhitzen von Germaniumdioxid mit überschüssiger konz. Halogenwasserstoffsäure unter Druck leicht die Gewinnung dieser Substanzen gestattet. Die Übertragung dieser Methode auf organische Germaniumverbindungen führte zu dem Erfolg, daß nunmehr auch Monoaryl-germaniumtrihalogenide leicht zugänglich sind.

Erhitzt man die bereits bekannten Aryl-germaniumsäure-anhydride⁵⁾ mit konz. Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure in einer Druckflasche auf 100°, so entstehen die gesuchten Aryl-germaniumtrihalogenide leicht und quantitativ: (R.GeO)₂O + 6 HHlg = 2 R.Ge(Hlg)₃ + 3 H₂O.

Die Chlor- und Bromverbindungen sind farblose Flüssigkeiten; sie werden an feuchter Luft hydrolytisch zum Anhydrid aufgespalten. Die Jodverbindungen sind, analog dem Germaniumtetrajodid, fest, jedoch nicht, wie dieses, gelb gefärbt, sondern farblos; sie bräunen sich am Licht.

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

²⁾ G. T. Morgan u. H. D. K. Drew, Journ. chem. Soc. London **127**, 1760 [1925]; W. Russ, Dissertat., Frankfurt a/M. 1928. ³⁾ B. **64**, 2352 [1931].

⁴⁾ H. Bauer u. K. Burschkies, B. **66**, 277 [1933].

⁵⁾ D. L. Tabern, W. R. Orndorff u. L. M. Dennis, Journ. chem. Soc. London **127**, 1760 [1925]; H. Bauer u. K. Burschkies, a. a. O.

Die Monoaryl-germaniumtrihalogenide zeigen die gleiche Reaktionsfähigkeit wie die Germaniumtetrahalogenide. Die aus ihnen leicht erhältlichen Grignard-Verbindungen ermöglichen die Synthese gemischter aliphatisch-aromatischer Germaniumverbindungen, $R.Ge(Alk)_3$. So wurden Phenyl-germanium-trimethyl und -triäthyl, sowie *p*-Tolyl-germanium-triäthyl als farblose Flüssigkeiten erhalten.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-germaniumtrichlorid, $C_6H_5.GeCl_3$, läßt sich aus einer Suspension von Phenyl-germaniumsäure-anhydrid in absol. Alkohol durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas gewinnen. Einfacher und vorteilhafter ist aber folgende Methode: 10 g Phenyl-germaniumsäure-anhydrid werden mit der 10-fachen Menge konz. Salzsäure ($d = 1.19$) 3 Stdn. in einer Druckflasche auf 100^0 erhitzt; das Anhydrid verwandelt sich in das ölige Trichlorid, das durch Verunreinigungen braun gefärbt ist. Es wird im Scheidetrichter von der Säure getrennt und unter vermindertem Druck destilliert. Sdp.₁₃ $102-103^0$. Phenyl-germaniumtrichlorid löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln und wird beim Stehen an feuchter Luft zu Phenyl-germaniumsäure-anhydrid hydrolysiert.

5.479 mg Sbst.: 5.680 mg CO_2 , 1.040 mg H_2O . — 3.240 mg Sbst.: 1.342 mg Cl.

$C_6H_5Cl_3Ge$ (256.02). Ber. C 28.12, H 1.97, Cl 41.55.

Gef. ,, 28.28, ,, 2.12, ,, 41.42.

Phenyl-germaniumtribromid, $C_6H_5.GeBr_3$: Die Darstellung geschieht wie beim Trichlorid beschrieben unter Verwendung von Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.78. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₃ $120-122^0$, die durch feuchte Luft leicht hydrolysiert wird.

5.418 mg Sbst.: 3.700 mg CO_2 , 0.690 mg H_2O . — 3.070 mg Sbst.: 1.877 mg Br.

$C_6H_5Br_3Ge$ (389.40). Ber. C 18.49, H 1.29, Br 61.57.

Gef. ,, 18.63, ,, 1.42, ,, 61.15.

Phenyl-germaniumtrijodid, $C_6H_5.GeJ_3$: 10 g Phenyl-germaniumsäure-anhydrid werden mit der 20-fachen Menge Jodwasserstoffsäure ($d = 1.70$) in einer Druckflasche 3 Stdn. auf 100^0 erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt das Phenyl-germaniumtrijodid krystallinisch; es wird zwischen Filtrierpapier abgepresst und wiederholt aus Eisessig umgelöst. Farblose Krystalle vom Schmp. $55-56^0$, die am Licht braun werden.

4.670 mg Sbst.: 2.340 mg CO_2 , 0.480 mg H_2O . — 3.289 mg Sbst.: 2.347 mg J.

$C_6H_5J_3Ge$ (530.40). Ber. C 13.58, H 0.95, J 71.39.

Gef. ,, 13.67, ,, 1.15, ,, 71.39.

p-Tolyl-germaniumtrichlorid, $CH_3.C_6H_4.GeCl_3$: Analog dem Phenyl-germaniumtrichlorid dargestellt. Farblose, gegen feuchte Luft empfindliche Flüssigkeit, Sdp.₁₂ $115-116^0$.

4.728 mg Sbst.: 5.345 mg CO_2 , 1.150 mg H_2O . — 3.119 mg Sbst.: 1.216 mg Cl. — 0.2742 g Sbst.: 0.1076 g GeO_2 .

$C_7H_7Cl_3Ge$ (270.00). Ber. C 31.11, H 2.61, Cl 39.39, Ge 26.89.

Gef. ,, 30.84, ,, 2.72, ,, 38.99, ,, 27.24.

p-Tolyl-germaniumtribromid: Wie das Phenyl-germaniumtribromid hergestellt. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ist Durchsaugen von feuchter Luft zu vermeiden, da sonst ein trübes Destillat erhalten

wird. Wir verwendeten trocknen Stickstoff und erhielten so eine klare Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 155—156°.

5.029 mg Sbst.: 3.865 mg CO₂, 0.840 mg H₂O. — 3.191 mg Sbst.: 1.894 mg Br.

C₇H₇Br₃Ge (403.41). Ber. C 20.82, H 1.75, Br 59.43.

Gef. „ 20.96, „ 1.87, „ 59.35.

p-Tolyl-germaniumtrijodid: Darstellung analog der des Phenyl-germaniumtrijodids. Farblose Krystalle aus Eisessig; Schmp. 72°. Bräunt sich am Licht.

4.890 mg Sbst.: 2.815 mg CO₂, 0.630 mg H₂O. — 3.268 mg Sbst.: 2.274 mg J.

C₇H₇J₃Ge (544.41). Ber. C 15.43, H 1.29, J 69.94.

Gef. „ 15.71, „ 1.44, „ 69.60.

Phenyl-germanium-trimethyl, C₆H₅.Ge(CH₃)₃: 21.2 g Jodmethyl werden nach Grignard in 300 ccm Äther mit 3.6 g Magnesium-Spänen in die Magnesiumverbindung übergeführt. Nach Beendigung der Reaktion wird eine Lösung von 5.3 Phenyl-germaniumtrijodid in 50 ccm Benzol tropfenweise zugesetzt, wobei Reaktion eintritt. Das Gemisch wird noch 2 Stdn. im Sieden erhalten und dann mit verd. Essigsäure zerlegt; die Benzol-Äther-Schicht wird abgehoben, getrocknet und destilliert. Das zurückbleibende Phenyl-germanium-trimethyl wird bei gewöhnlichem Druck destilliert. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 182—183°.

4.630 mg Sbst.: 9.310 mg CO₂, 2.990 mg H₂O.

C₉H₁₄Ge (194.71). Ber. C 55.47, H 7.24. Gef. C 54.84, H 7.22.

Phenyl-germanium-triäthyl, C₆H₅.Ge(C₂H₅)₃: Aus 46.7 Jodäthyl, 7.3 g Magnesium-Spänen und 10.6 g Phenyl-germaniumtrijodid gewonnen. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₃ 116—117°.

4.903 mg Sbst.: 10.915 mg CO₂, 3.750 mg H₂O.

C₁₂H₂₀Ge (236.76). Ber. C 60.82, H 8.52. Gef. C 60.71, H 8.55.

p-Tolyl-germanium-triäthyl, CH₃.C₆H₄.Ge(C₂H₅)₃: Darstellung wie vorher unter Verwendung von 46.7 g Jodäthyl, 7.3 g Magnesium und 5.4 g *p*-Tolyl-germaniumtrichlorid in 50 ccm Benzol. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 125—126°.

5.017 mg Sbst.: 11.465 mg CO₂, 4.030 mg H₂O.

C₁₃H₂₂Ge (250.77). Ber. C 62.21, H 8.84. Gef. C 62.32, H 8.98.