

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

[Aus d. Chem. Abteil. d. Georg-Speyer-Hauses in Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 2. Mai 1934.)

Bei der Einwirkung von Germaniumtetrachlorid auf Phenylmagnesiumhalogenide entsteht in erster Linie Tetraphenyl-germanium. Die Umsetzung verläuft jedoch, wie G. T. Morgan und H. D. K. Drew²⁾ festgestellt haben, auch bei einem Überschuß von Grignard-Reagens nicht quantitativ, sondern es lassen sich in den Mutterlaugen Triphenyl-germaniummonohalogenid und noch niedriger phenylierte Germaniumhalogenide auffinden (Nebenreaktion I). Morgan und Drew bemerken ausdrücklich, daß bei dieser Umsetzung Hexaphenyl-digerman nicht von ihnen gefunden werden konnte, und daß also unter diesen Bedingungen nur geringe oder keine Tendenz zur Bindung zweier Metallatome aneinander bestehe.

Wir konnten jedoch beobachten, daß die oben genannte Reaktion auch in dem von Morgan und Drew ausgeschlossenen Sinn verlaufen kann: wir erhielten als Nebenprodukt Hexaphenyl-digerman in guter Ausbeute, wenn wir überschüssiges Phenyl-magnesiumbromid auf Germaniumtetrachlorid einwirken ließen (Nebenreaktion II). Zum Unterschied von Morgan und Drew verwendeten wir Germaniumtetrachlorid an Stelle von -bromid und erhitzten 6 Stdn. statt 2. Die niedriger phenylierten Verbindungen konnten nicht isoliert werden.

Verfährt man nach dem Ansatz von Morgan und Drew unter Verwendung von Germaniumtetrabromid und erhitzt 6 Stdn., so läßt sich auch hier Hexaphenyl-digerman, allerdings in bedeutend geringerer Menge, auffinden, während die niedriger phenylierten Germaniumhalogenide, wohl infolge längerer Reaktions-Dauer, nicht entstehen.

Einen entsprechenden Reaktionsverlauf beobachteten wir bei der Einwirkung von *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf Germaniumtetrachlorid, eine Umsetzung, die nach R. Schwarz und M. Lewinsohn³⁾ zu Tetraphenyl-tolylerman führt. Wir konnten neben dieser Substanz das bisher noch nicht beschriebene Hexa-*p*-tolyl-digerman isolieren (s. w. u.).

Das Auftreten der Hexaaryl-digermane unter den obigen Reaktions-Bedingungen rückt die Germaniumverbindungen in Analogie zu den Zinn- und Bleiverbindungen: E. Krause und R. Becker⁴⁾ haben bei der Einwirkung von überschüssigem Phenyl-magnesiumbromid auf Diphenylzinn Hexaphenyl-distannan erhalten. Durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Bleichlorid entsteht Triphenyl-blei, das in festem Zustande als Hexaphenyl-diplumban angesprochen werden kann⁵⁾.

Die Bildung von niedriger alkylierten Verbindungen, die wir oben als Nebenreaktion I bezeichnet haben, konnten wir bei der Darstellung von Tetrabenzyl-germanium beobachten, das wir nach den Angaben von W. R. Orndorff, D. L. Tabern und L. M. Dennis⁶⁾ aus Germaniumtetrachlorid und Benzyl-magnesiumchlorid gewannen: in den Mutterlaugen fand sich Tribenzyl-germaniumchlorid.

¹⁾ I. Mitteil.: B. **65**, 956 [1932]; II. Mitteil.: B. **66**, 1156 [1933].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 1760 [1925]. ³⁾ B. **64**, 2352 [1931].

⁴⁾ B. **53**, 173 [1920]. ⁵⁾ E. Krause u. G. G. Reissaus, B. **55**, 888 [1922].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2512 [1927].

Bequemer ließen sich diese bisher noch unbekannte Substanz, sowie die übrigen Tribenzyl-germaniumhalogenide auf anderem Wege gewinnen: Erhitzt man nämlich Tetra benzyl-germanium in Äthylenbromid mit 1 Mol Brom, so entsteht unter Abspaltung von Benzylbromid Tribenzyl-germaniumbromid. Das Brom dieser Verbindung ist bei Einwirkung von Alkali oder Silbernitrat gegen Hydroxyl austauschbar. Die zunächst zu erwartende Hydroxylverbindung anhydriert sich sofort zu Tribenzyl-germaniumoxyd. Aus diesem Oxyd wurden durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren das Tribenzyl-germaniumfluorid, -chlorid und -jodid gewonnen.

Die Tribenzyl-germaniumhalogenide sind farblos und beständig; sie zeigen nicht die merkwürdigen Eigenschaften der entsprechenden Benzylbleiverbindungen, die gefärbt und luft-empfindlich sind⁷).

Durch Umsetzen von Tribenzyl-germaniumbromid bzw. -jodid mit Äthyl-magnesiumjodid stellten wir eine gemischte Verbindung, das Tribenzyl-äthyl-germanium, her.

Die Einwirkung von metallischem Natrium auf Tribenzyl-germaniumbromid führte zu Hexabenzyl-digerman.

Die Verknüpfung zweier Metallatome (Nebenreaktion II) tritt nicht nur bei der Grignard-Synthese, sondern auch bei der Methode von Fittig auf. Läßt man *p*-Brom-toluol mit Germaniumtetrachlorid bei Gegenwart von Natrium reagieren, so entstehen nebeneinander Hexa-*p*-tolyl-digerman (s. o.) und das bereits bekannte Tetra-*p*-tolyl-germanium⁸).

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Germaniumtetrachlorid.

Eine Lösung von Phenyl-magnesiumbromid wurde aus 56.5 g Brombenzol in 300 ccm Äther mit 8.6 g Magnesium-Spänen hergestellt. Bei tropfenweiser Zugabe von 2.1 g Germaniumtetrachlorid, gelöst in 100 ccm Benzol, trat Reaktion ein. Nach 6-stdg. Kochen wurde mit Wasser zerlegt, die Benzol-Äther-Schicht getrocknet und eingeengt, wobei ein Gemisch von Tetraphenyl-germanium und Hexaphenyl-digerman ausfiel. Durch wiederholte Umkristallisation aus Benzol wurden die Substanzen voneinander getrennt, wobei zunächst das schwerer lösliche Hexaphenyl-digerman auskristallisierte. Es schmolz bei 336–337° (Morgan und Drew²): 340°.

0.1712 g Sbst.: 0.0585 g GeO_2 .

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Ge}_2$ (607.44). Ber. Ge 23.90. Gef. Ge 23.71.

Aus den Mutterlaugen wurde als Hauptprodukt Tetraphenyl-germanium vom Schmp. 229–230° isoliert.

Einwirkung von *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf Germaniumtetrachlorid: Hexa-*p*-tolyl-digerman,
 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Ge} \cdot \text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$.

136.8 g *p*-Brom-toluol wurden in 400 ccm Äther mit 18.4 g Magnesium-Spänen umgesetzt. Beim Zugeben einer ätherischen Lösung von

⁷) E. Krause u. O. Schlöttig, B. **63**, 1381 [1930].

⁸) D. L. Tabern, W. R. Orndorff u. L. M. Dennis, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2041 [1925].

32.1 g Germaniumtetrachlorid entstand ein weißer Niederschlag. Nach Zusatz von 200 ccm Benzol wurde das Reaktionsgemisch 6 Stdn. im Sieden erhalten, dann mit verd. Salzsäure zerlegt. Die ätherisch-benzolische Schicht wurde abgehoben, getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und mit Alkohol gefällt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol wurde eine farblose Substanz vom Schmp. 345° erhalten, die sich als Hexa-*p*-tolyl-digerman erwies.

4.771 mg Sbst.: 12.790 mg CO₂, 2.680 mg H₂O. — 0.2661 g Sbst.: 0.0806 g GeO₂.
 $C_{42}H_{42}Ge_2$ (691.53). Ber. C 72.88, H 6.12, Ge 21.00.
 Gef. „ 73.14, „ 6.29, „ 21.02.

Aus den benzolischen Mutterlaugen ließ sich Tetra-*p*-tolyl-germanium vom Schmp. 226° isolieren.

Umsetzung von *p*-Brom-toluol mit Germaniumtetrachlorid:
 Hexa-*p*-tolyl-digerman.

Die Methode von Fittig liefert eine bessere Ausbeute an Hexa-*p*-tolyl-digerman als die vorhergehende. 34.2 g frisch destilliertes *p*-Brom-toluol und 10.7 g Germaniumtetrachlorid wurden in 300 ccm trocknem Äther mit 4.8 g Natrium-Draht 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Gemisch wurde filtriert und der Rückstand im Soxhlet-Apparat mit Benzol extrahiert. Beim Einengen des Extraktes unter verminderter Druck fiel das Hexa-*p*-tolyl-digerman aus, das aus Benzol wiederholt umgelöst wurde. Durch Schmelzpunkt und Mischprobe erwies es sich als identisch mit dem vorher erhaltenen Präparat. Aus der Mutterlauge schied sich beim Einengen eine schmierige Masse ab, die, aus Benzol mehrmals umgelöst, Tetra-*p*-tolyl-germanium vom Schmp. 226—227° ergab.

Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf Germaniumtetrachlorid: Tribenzyl-germaniumchlorid, (C₆H₅.CH₂)₃Ge.Cl.

50 g Benzylchlorid wurden nach Grignard in 200 ccm Äther mit 9 g Magnesium-Spänen in die Magnesiumverbindung übergeführt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde eine Lösung von 10.7 g Germaniumtetrachlorid in 100 ccm Benzol zugesetzt, wobei lebhafte Reaktion eintrat. 100 ccm Äther wurden abdestilliert und durch Benzol ersetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch mehrere Stunden im Sieden erhalten und schließlich mit verd. Salzsäure zerlegt. Die Benzol-Äther-Schicht wurde abgehoben, getrocknet und unter verminderter Druck zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde aus Eisessig umkristallisiert. Zunächst krystallisierte Tribenzyl-germanium aus, das den Schmp. 110° zeigte (Orndorff, Tabern und Dennis⁶): 107—108°. Die Eisessig-Mutterlauge wurde unter verminderter Druck eingedampft und der Rückstand aus Methanol, Petroläther und Eisessig wiederholt umkristallisiert. Die Substanz erwies sich als das bisher unbekannte Tribenzyl-germaniumchlorid. Es schmolz bei 154—155°. Eine Misch-Schmelze mit dem weiter unten beschriebenen, auf anderem Wege erhaltenen Produkt ergab keine Depression.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Bleichromat vermischt verbrannt (ausgeführt von Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf). 4.840 mg Sbst.: 11.670 mg CO₂, 2.430 mg H₂O. — 4.573 mg Sbst.: 0.433 mg Cl. — 0.0787 g Sbst.: 0.0214 g GeO₂.

$C_{21}H_{21}ClGe$ (381.22). Ber. C 66.10, H 5.55, Cl 9.30, Ge 19.05.
 Gef. „ 65.76, „ 5.61, „ 9.47, „ 18.87.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0.0143 g Sbst. in 0.1450 g Campher: $\Delta = 10.0^\circ$. Mol.-Gew. ber. 381, gef. 394.

Tribenzyl-germaniumbromid, $(C_6H_5\cdot CH_2)_3Ge\cdot Br$: 34.9 g Tribenzyl-germanium wurden in 300 ccm Äthylenbromid mit einem Gemisch von 12.7 g Brom und 50 g Äthylenbromid 30 Min. zum Sieden erhitzt. Das Brom verschwand, und das Reaktionsgemisch wurde unter vermindertem Druck abgedampft. Der Rückstand bestand aus Tribenzyl-germaniumbromid und wurde aus Methanol, Petroläther und Eisessig wiederholt umkristallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 145°.

4.748 mg Sbst.: 10.370 mg CO_2 , 2.150 mg H_2O . — 3.120 mg Sbst.: 0.590 mg Br. — 0.1623 g Sbst.: 0.0407 g GeO_2 .

$C_{21}H_{21}BrGe$ (425.68). Ber. C 59.20, H 4.98, Br 18.77, Ge 17.06.

Gef. , , 59.58, , , 5.07, , , 18.91, , , 17.41.

Tribenzylgermanium - oxyd, $(C_6H_5\cdot CH_2)_3Ge\cdot O\cdot Ge(CH_2\cdot C_6H_5)_3$: Eine alkohol. Lösung von Tribenzyl-germaniumbromid wurde in der Siedehitze mit einer alkohol. Silbernitrat-Lösung versetzt. Unter Abscheidung von Bromsilber entstand Tribenzylgermanium-oxyd, das durch Abdampfen unter vermindertem Druck und erschöpfende Extraktion des Rückstands mit heißem Wasser gewonnen wurde. Aus Petroläther farblose Krystalle vom Schmp. 134—135°. Das Oxyd entsteht auch durch Kochen des Bromids mit alkohol. Kali. Die Isolierung geschieht wie vorher.

0.1051 g Sbst.: 0.0315 g GeO_2 . — 0.1368 g Sbst.: 0.0403 g GeO_2 .

$C_{42}H_{42}OGe_2$ (707.53). Ber. Ge 20.53. Gef. Ge 20.80, 20.45.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0.0351 g Sbst. in 0.2397 g Campher: $\Delta = 8.0^\circ$. — 0.0329 g Sbst. in 0.2229 g Campher: $\Delta = 8.2^\circ$. Mol.-Gew. Ber. 707.5, gef. 732, 720.

Tribenzyl-germaniumfluorid, $(C_6H_5\cdot CH_2)_3Ge\cdot F$: 5 g Tribenzyl-germanium-oxyd wurden mit 50 ccm 40-proz. Fluorwasserstoffsäure im Platin-Tiegel auf dem Wasserbade $1\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Das geschmolzene Produkt wurde durch Abkühlen zum Erstarren gebracht, zwischen Filterpapier abgepreßt und getrocknet. Farblose Nadeln aus Petroläther, Schmp. 96°.

4.861 mg Sbst.: 12.255 mg CO_2 , 2.590 mg H_2O .

$C_{21}H_{21}FGe$ (364.76). Ber. C 69.09, H 5.80.

Gef. , , 68.76, , , 5.96.

Tribenzyl-germaniumchlorid, $(C_6H_5\cdot CH_2)_3Ge\cdot Cl$: 5 g Tribenzyl-germanium-oxyd wurden in der Siedehitze in 50 ccm Eisessig gelöst und solange mit trocknem Chlorwasserstoff behandelt, bis das Tribenzyl-germaniumchlorid als farbloses Pulver ausfiel. Aus Petroläther und Eisessig umkristallisiert: Schmp. 154°. Das Präparat ist mit dem auf oben beschriebenen Wege erhaltenen identisch.

Tribenzyl-germaniumjodid, $(C_6H_5\cdot CH_2)_3Ge\cdot J$: Tribenzylgermanium-oxyd wurde in Chloroform gelöst und in einer Druckflasche mit Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) 2 Stdn. geschüttelt. Das Chloroform wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückgebliebene Tribenzyl-germaniumjodid wurde aus Eisessig umkristallisiert und so in farblosen Krystallen vom Schmp. 141° erhalten.

4.748 mg Sbst.: 9.250 mg CO_2 , 1.930 mg H_2O . — 0.2060 g Sbst.: 0.0448 g GeO_2 .

$C_{21}H_{21}JGe$ (472.68). Ber. C 53.31, H 4.48, Ge 15.36.

Gef. , , 53.13, , , 4.54, , , 15.09.

Tribenzyl-äthyl-germanium, $(C_6H_5\cdot CH_2)_3Ge\cdot C_2H_5$. Zu einer Grignard-Lösung, die aus 15.6 g Äthyljodid, 300 ccm Äther und 2.3 g Magnesium-Spänen bereitet war, wurde eine Lösung von 4.2 g Tribenzylgermaniumbromid in 50 ccm Äther zugefügt, wobei Reaktion eintrat. Nach 2-stdg. Kochen wurde mit verd. Salzsäure zerlegt und die abgehobene Äther-Schicht getrocknet und destilliert. Das so erhaltene Tribenzyl-äthyl-germanium wurde im Hochvakuum destilliert. Farblose Krystalle vom Schmp. 56–57°. Leicht löslich in Methanol.

4.728 mg Sbst.: 12.710 mg CO_2 , 2.920 mg H_2O . — 0.2204 g Sbst.: 0.0611 g GeO_2 , — 0.1680 g Sbst.: 0.0469 g GeO_2 .

$C_{23}H_{26}Ge$ (374.80). Ber. C 73.64, H 6.99, Ge 19.37.
Gef., 73.35, „ 6.91, „ 19.24, 19.38.

Hexabenzyl-digerman, $(C_6H_5\cdot CH_2)_3Ge\cdot Ge(CH_2\cdot C_6H_5)_3$. 2.1 g Tribenzyl-germaniumbromid wurden in 100 ccm Xylool mit 0.15 g Natrium 12 Stdn. unter Rückfluß in lebhaftem Sieden erhalten. Es schied sich Natriumbromid ab, von dem heiß abfiltriert wurde. Aus der erkalteten Xylool-Lösung schieden sich nach kurzer Zeit Krystalle von Hexabenzyl-digerman ab, die aus Eisessig mehrmals umgelöst wurden. Farblose Krystalle vom Schmp. 183–184°.

4.494 mg Sbst.: 12.100 mg CO_2 , 2.520 mg H_2O . — 0.1356 g Sbst.: 0.0417 g GeO_2 .
 $C_{42}H_{42}Ge_2$ (691.53). Ber. C 72.88, H 6.12, Ge 21.00.
Gef., 73.43, „ 6.28; „ 21.34.

199. I. Sakurada: Vergleich der Viscositäts-Eigenschaften von synthetischen und natürlichen hochpolymeren Verbindungen.

[Aus d. Institute of Physical and Chemical Research, Abteil. G. Kita, Kyoto, Japan.]
(Eingegangen am 27. April 1934.)

Vor kurzem wurde von dem Verfasser eine rechnerische Methode veröffentlicht, durch die man die Viscositäts-Daten in zwei Komponenten zerlegen kann¹⁾; die eine ist der Form- und Ladungs-Faktor a und die andere das spezifische Volumen φ . Der Form- und Ladungs-Faktor ist abhängig von der Form und Ladung des Kolloidteilchens und beträgt für ladungsfreie und kugelförmige Teilchen 2.5, während das spezifische Volumen ein Volumen in ccm bedeutet, das 1 g trockne Substanz in der Lösung besitzt.

Zwischen der spezifischen Viscosität η_{sp} , Konzentration c (g Substanz in 100 ccm Lösung) und den beiden Konstanten a und φ besteht die folgende Beziehung:

$$\frac{c}{\eta_{sp}} = \frac{100}{a \cdot \varphi} - \frac{1}{a} \cdot c. \quad (1)$$

Trägt man c/η_{sp} als Ordinate und c als Abszisse auf, so muß die Kurve eine Gerade darstellen. Die Neigung der Geraden ist $1/a$, der Punkt, in dem die Gerade die Ordinate schneidet, entspricht dem Wert $100/a \cdot \varphi$.

Das Verfahren wurde bereits früher für einige Lösungen praktisch angewendet. Im folgenden werden mit Hilfe der beiden Faktoren die Viscositäts-Eigenschaften von synthetischen und natürlichen hochmolekularen Verbindungen verglichen.

¹⁾ I. Sakurada, Kolloid-Ztschr. **64**, 195 [1933]; I. Sakurada u. T. Nakashima, Kolloid-Ztschr. **65**, 62 [1934].