

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 Tetraphenylgermanium. 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 Triphenylgermaniummonohalogenid und noch niedriger phenylierte Germaniumhalogenide auffinden (Nebenreaktion I). Morgan und Drew bemerken ausdrücklich, daß bei dieser Umsetzung Hexaphenyldigerman 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 Hexaphenyldigerman in guter Ausbeute, wenn wir überschüssiges Phenylmagnesiumbromid auf Germaniumtetrachlorid einwirken ließen (Nebenreaktion II). Zum Unterschied von Morgan und Drew verwendeten wir Germaniumtetrachlorid an Stelle von -bromid und erhitzen 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 Hexaphenyldigerman, allerdings in bedeutend geringerer Menge, auffinden, während die niedriger phenylierten Germaniumhalogenide, wohl infolge längerer Reaktionsdauer, nicht entstehen.

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

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

Die Bildung von niedriger alkylierten Verbindungen, die wir oben als Nebenreaktion I bezeichnet haben, konnten wir bei der Darstellung von Tetra-*n*-butylgermanium beobachten, das wir nach den Angaben von W. R. Orndorff, D. L. Tabern und L. M. Dennis⁶⁾ aus Germaniumtetrachlorid und Benzylmagnesiumchlorid gewannen: in den Mutterlaugen fand sich Tribenzylgermaniumchlorid.

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 Tetrabenzyl-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.

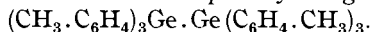
Eine Lösung von Phenyl-magnesiumbromid wurde aus 56.5 g Brombenzol in 300 ccm Äther mit 8.6 g Magnesium-Spänen hergestellt. Bei tropfenweiser Zugabe von 2.1 g Germaniumtetrachlorid, gelöst in 100 ccm Benzol, trat Reaktion ein. Nach 6-stdg. Kochen wurde mit Wasser zerlegt, die Benzol-Äther-Schicht getrocknet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

0.1712 g Sbst.: 0.0585 g GeO₂.

C₃₆H₃₀Ge₂ (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,



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 Umkrystallisieren 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.
C₄₂H₄₂Ge₂ (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 trockenem 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 vermindertem 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 vermindertem Druck zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Zunächst krystallisierte Tetrabenzyl-germanium aus, das den Schmp. 110° zeigte (Orndorff, Tabern und Dennis⁶): 107–108°). Die Eisessig-Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand aus Methanol, Petroläther und Eisessig wiederholt umkrystallisiert. 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.

C₂₁H₂₁ClGe (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, $(C_6H_5.CH_2)_3Ge.Br$: 34.9 g Tetra-
benzyl-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-germanium-
bromid und wurde aus Methanol, Petroläther und Eisessig wiederholt um-
krystallisiert. 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, $(C_6H_5.CH_2)_3Ge.O.Ge(CH_2.C_6H_5)_3$:
Eine alkohol. Lösung von Tribenzyl-germaniumbromid wurde in der
Siedehitze mit einer alkohol. Silbernitrat-Lösung versetzt. Unter Abschei-
dung 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. $134-135^\circ$. 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, $(C_6H_5.CH_2)_3Ge.F$: 5 g Tribenzyl-
germanium-oxyd wurden mit 50 ccm 40-proz. Fluorwasserstoffsäure
im Platin-Tiegel auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Das geschmolzene
Produkt wurde durch Abkühlen zum Erstarren gebracht, zwischen Filtrier-
papier 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, $(C_6H_5.CH_2)_3Ge.Cl$: 5 g Tribenzyl-
germanium-oxyd wurden in der Siedehitze in 50 ccm Eisessig gelöst und
solange mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt, bis das Tribenzyl-
germaniumchlorid als farblores Pulver ausfiel. Aus Petroläther und Eis-
essig umkrystallisiert: Schmp. 154° . Das Präparat ist mit dem auf oben be-
schriebenen Wege erhaltenen identisch.

Tribenzyl-germaniumjodid, $(C_6H_5.CH_2)_3Ge.J$: Tribenzylger-
manium-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 umkrystallisiert 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, $(C_6H_5.CH_2)_3Ge.C_2H_5$. 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 Tribenzyl-germaniumbromid 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. $56-57^0$. 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, $(C_6H_5.CH_2)_3Ge.Ge(CH_2.C_6H_5)_3$. 2.1 g Tribenzyl-germaniumbromid wurden in 100 ccm Xylol mit 0.15 g Natriumbromid 12 Stdn. unter Rückfluß in lebhaftem Sieden erhalten. Es schied sich Natriumbromid ab, von dem heiß abfiltriert wurde. Aus der erkalteten Xylol-Lösung schieden sich nach kurzer Zeit Krystalle von Hexabenzyl-digerman ab, die aus Eisessig mehrmals umgelöst wurden. Farblose Krystalle vom Schmp. $183-184^0$.

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:

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

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].