

Die Eigenschaft des Cyanidins, umkehrbar hydrierbar und dehydrierbar zu sein, verdient pflanzen-physiologisch Beachtung. Das Leuko-cyanidin steht hinsichtlich seiner Hydrierungs-Stufe in der Mitte zwischen Cyanidin und Catechin. Es könnte als Vorstufe dieser Verbindungen im Pflanzenreiche eine Rolle spielen. Nach botanischen Beobachtungen<sup>5)</sup> soll die Bildung von Anthocyanen an die Gegenwart von Luft-Sauerstoff gebunden sein.

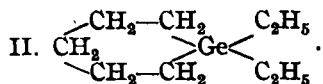
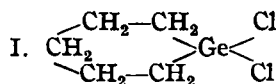
#### 344. Robert Schwarz und Wilhelm Reinhardt: Beiträge zur Chemie des Germaniums, XI. Mitteil.: Weitere organische Germaniumverbindungen.

[Aus d. Anorgan. Abtlg. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1932.)

Es erschien uns aus systematischen Gründen die Feststellung von Interesse, ob das Germanium, ähnlich wie die übrigen Elemente der vierten Gruppe, imstande ist, mit einem reinen Kohlenstoffskelett ein heterocyclisches System zu bilden. Zunächst richteten wir unsere Bemühungen auf ein sechsgliedriges Ringsystem und versuchten, zu einem Derivat des Cyclohexans zu kommen, in dem ein Kohlenstoffatom durch 4-wertiges Germanium ersetzt ist.

Es gelang, ausgehend von  $\alpha, \epsilon$ -Dibrom-pentan das 1,1-Diäthyl-cyclopentamethylen-germanium darzustellen, indem die Magnesiumverbindung der genannten Kohlenstoffverbindung mit Germaniumtetrachlorid umgesetzt wurde. Ersetzt man die beiden, noch am Germanium verbliebenen Chloratome des Cyclopentamethylen-germaniumdichlorids (I) unter Verwendung von Äthyl-magnesiumbromid durch Äthylgruppen, so erhält man das 1,1-Diäthyl-cyclopentamethylen-germanium, eine farblose, modrig riechende Flüssigkeit (II).



Der Versuch, an ein schon diphenyliertes Germaniumatom die Pentamethylenkette anzugliedern und so in einer einzigen Reaktion zu einem reinen Germanium-Kohlenwasserstoff zu kommen, ließ sich nicht bewerkstelligen.

Organische Verbindungen mit Germanium-Stickstoff-Bindung sind bisher lediglich in Form des von Ch. A. Kraus<sup>2)</sup> hergestellten Triphenyl-germanium-amids und des entsprechenden Imids und Nitrids bekannt. Wir konnten diese Klasse von Verbindungen durch die Synthese des Tetra-*N*-pyrrolyl-germaniums erweitern. Während sich Pyrrol selbst gegen Germaniumtetrahalogenide auch beim Erhitzen indifferent verhält, ließ sich Pyrrol-kalium mit dem Tetrachlorid umsetzen, wobei sämtliche vier Chloratome durch den Pyrrol-Rest ersetzt werden.

<sup>5)</sup> F. Czapek, Biochemie d. Pflanzen, 3. Aufl., Jena 1922, Band I, S. 590f.

<sup>1)</sup> X. Mitteil.: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 208, 65 [1932].

<sup>2)</sup> Ch. A. Kraus u. Ch. B. Wooster, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 372 [1930].

Von ester-artigen Verbindungen des Germaniums existiert bisher der schon vor längerer Zeit dargestellte Äthylester, dem wir jetzt den Tetraphenylester und die entsprechende Schwefelverbindung, das Germaniumthiophenolat, an die Seite stellen. Dieser Körper ist die erste organische Verbindung, in welcher eine Germanium-Schwefel-Brücke vorhanden ist. Germaniumtetrachlorid reagiert zwar weder mit freiem Phenol oder Thio-phenol, wohl aber lassen sich die Natriumsalze oder auch in sehr guter Ausbeute die Grignard-Verbindungen mit Germaniumtetrachlorid in dem gewünschten Sinne umsetzen. Das Germanium-tetraphenolat ist ein farbloses dickes Öl, das an der Luft langsam unter Abscheidung von Germaniumdioxyd hydrolytisch zersetzt wird; das Thio-phenolat stellt einen weißen, krystallinen, geruchlosen Körper von beträchtlicher Beständigkeit gegenüber hydrolytischen Einflüssen dar.

Im Anschluß an diese organischen Germaniumverbindungen sei noch kurz einiger Versuche Erwähnung getan, die sich mit organischen Verbindungen des Zinns beschäftigten und das Ziel hatten, den verwandtschaftlichen Verhältnissen zwischen Germanium und Zinn nachzugehen. Wie wir früher mitteilten<sup>3)</sup>, gelingt es beim Germanium, durch Umsetzung von Phenyl-germaniumtrichlorid mit Natrium zu einer Verbindung  $(\text{Ge} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_6$  zu kommen. Es interessierte uns, festzustellen, wie die entsprechende Zinnverbindung sich verhalten würde. Beim Silicium führt, wie Kipping<sup>4)</sup> zeigte, die Reaktion zwischen Phenyl-siliciumtrichlorid und Natrium jenachdem, ob man ohne oder mit einem Lösungsmittel arbeitet, entweder zur Bildung von Triphenyl-siliciumchlorid und Tetraphenylsilicium oder aber zu Polymeren des Phenylsiliciums vom Molekulargewicht 900–5000.

Nach der Methode von Kotscheschkow<sup>5)</sup> wurde Phenyl-zinntrichlorid durch Erhitzen von Tetraphenylzinn und Zinntetrachlorid in der Bombe dargestellt. Die Einwirkung von Natrium auf diese Verbindung erwies sich ohne Lösungsmittel wegen der beim Erwärmen explosions-artig einsetzenden Reaktion als undurchführbar. Arbeitet man dagegen in xylo-lischer Lösung, so erhält man als Reaktionsprodukt, neben Tetraphenylzinn, im wesentlichen metallisches Zinn. Man hat also anzunehmen, daß im Sinne der Gleichungen:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SnCl}_3 + 3 \text{Na} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Sn} + 3 \text{NaCl}$  und  $4 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Sn} = (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn} + 3 \text{Sn}$  zwar intermediär das radikal-artige Phenylzinn (dessen Analogon beim Germanium in Form des hexameren Polymerisationsproduktes erhalten wird) entsteht, welches sich aber sogleich zu Tetraphenylzinn und Metall disproportioniert. Der Meinung Kippings folgend, wäre die Reaktion auch so zu deuten, daß als Zwischenprodukt Phenyl-natrium auftritt, das mit noch unverbrauchtem Trichlorid weiter reagiert.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft sind wir für die Gewährung eines Stipendiums an W. Reinhardt zu besonderem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Cyclopentamethylen-germaniumdichlorid.

Zu 10 g Magnesium-Spänen und 200 ccm absol. Äther wurden 30 g nach J. v. Braun<sup>6)</sup> dargestelltes  $\alpha, \epsilon$ -Dibrom-pentan portionsweise ein-

<sup>3)</sup> VII. Mitteil., B. 64, 2352 [1931].

<sup>4)</sup> Kipping, Journ. chem. Soc. London 1929, 1180, 1930, 1029.

<sup>5)</sup> Kotscheschkow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 61, 1385 [1929].

<sup>6)</sup> B. 37, 3210 [1904].

getragen. Die stürmisch einsetzende Reaktion wurde durch Abkühlen mit kaltem Wasser so geleitet, daß die Flüssigkeit niemals ins Sieden geriet. Nach dem Stehen über Nacht wurde die Lösung noch 5 Std. erhitzt und dann unter  $N_2$ -Atmosphäre vom unumgesetzten Magnesium abgesaugt. Zu dem so bereiteten Grignard-Reagens wurden nun unter Eiskühlung 16 g Germaniumtetrachlorid, die mit 20 ccm absol. Äther verdünnt waren, zugegeben. Nach Beendigung der heftigen Reaktion und weiterem 4-stdg. Kochen auf dem Wasserbade wurde die ätherische Lösung unter Feuchtigkeits-Ausschluß von der aus der öligen Magnesiumverbindung entstandenen Krystallmasse abgesaugt. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein hellbrauner Rückstand, der im Vakuum bei 12 mm Druck nach 2-maliger Destillation in folgende Schlußfraktionen zerlegt wurde: I. 55–70° (Hauptmenge 55–60°)... 3 g; II. 70–100°... 5 g, III. 100–200°... 4.5 g, IV. Rückstand... ca. 2 g eines braunen Öls.

Fraktion I stellt eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit dar, deren Analyse ergab:

0.2276 g Sbst.: 21.38 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$ -Lösg. — 0.1920 g Sbst.: 0.0930 g  $GeO_2$ .  
 $C_8H_{10}GeCl_2$ . Ber. Ge 33.98, Cl 33.24. Gef. Ge 33.62, Cl 33.30.

### 2. 1,1-Diäthyl-cyclopentamethylengermanium.

6.5 g (6 Mol) Äthylbromid wurden in 50 ccm absol. Äther mit 1.5 g Magnesium umgesetzt und unter guter Kühlung 2 g Pentamethylengermaniumdichlorid zugesetzt. Die Reaktion, die unter nur schwacher Wärme-Entwicklung stattfand, wurde noch durch 10-stdg. Kochen am Rückfluß vervollständigt. Nach Zerlegung der Reaktionsprodukte mit verd. Ammoniumchlorid wurde die ätherische Schicht abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Der Hauptteil des beim Abdampfen des Äthers bleibenden Rückstandes ging als einheitlich bei 52°/13 mm siedende, analysenreine Flüssigkeit über. Sie zeigte wenig angenehmen, modrigen Geruch. Ausbeute: 1.8 g.

4.120 mg Sbst.: 8.16 mg  $CO_2$ , 3.82 mg  $H_2O$ .

$C_8H_{20}Ge$ . Ber. C 53.84, H 10.05. Gef. C 54.02, H 10.37.

### 3. Tetra-*N*-pyrrolyl-germanium.

8.4 g (4 Mol) Pyrrol-kalium wurden in 50 ccm absol. Petroläther (Sdp. 60°) aufgeschlämmt und unter Eiskühlung 4.2 g Germaniumtetrachlorid in kleinen Anteilen zugegeben. Nach 3-stdg. Kochen am Rückfluß wurde das Lösungsmittel abgegossen und der Rückstand im Stickstoffstrom mit Petroläther extrahiert. Beim Verdunsten des Petroläthers schieden sich schwach gelb gefärbte Krystalle ab, die, aus Chloroform umgelöst, den Schmp. 202° zeigten.

4.56 mg Sbst.: 9.58 mg  $CO_2$ , 1.98 mg  $H_2O$ . — 5.025 mg Sbst.: 0.745 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{16}H_{16}N_4Ge$ . Ber. C 57.04, H 4.79, N 16.64. Gef. C 57.30, H 4.85, N 16.67.

### 4. Germanium-tetraphenolat.

Zur Suspension von 9.28 g (4 Mol) Natrium-phenolat in 50 ccm absol. Benzol wurden 4.28 g (1 Mol)  $GeCl_4$  zugesetzt. Nach 6-stdg. Sieden am Rückflußkühler wurde vom gebildeten NaCl abfiltriert, das Benzol im Stickstoff-

strom abgedampft und der bleibende Rückstand der Rektifikation unterworfen. I. Fraktion (230—240°/14 mm) ... 3.5 g, II. Fraktion (240—320°/14 mm) ... 4 g, III. Rückstand (braunes Öl) ... ca. 0.2 g. Die II. Fraktion wurde nochmals im Hochvakuum (0.3 mm) destilliert und ging nunmehr bei 210—220° als farbloses, zähflüssiges Öl über. Die Ausbeute betrug 3 g. Fraktion I besteht aus einer noch Chlor enthaltenden Substanz.

0.3862 g Subst. (Frakt. II): 0.0892 g  $\text{GeO}_2$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ge}$ . Ber. Ge 16.33. Gef. Ge 16.03.

#### 5. Germanium-thiophenolat. (Bearbeitet von M. Lewinsohn.)

Aus 14.3 g Brom-benzol wurde die Grignard-Verbindung dargestellt. Zu dieser wurden unter Eiskühlung 10 g Thio-phenol in 50 ccm Äther gegeben. Nachdem  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt war, wurden unter Kühlung 5 g Germaniumtetrachlorid in 25 ccm Äther zugegeben. Nach abermaligem Erwärmen wurde mit Ammoniumchlorid-Lösung zerlegt. Bei der Verarbeitung der ätherischen Schicht hinterblieb ein Öl, das beim Verarbeiten mit Methanol fest wurde. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methanol erhält man schöne, weiße Prismen vom Schmp. 104°. Ausbeute 6.5 g.

2.160 mg Subst.: 4.445 mg  $\text{CO}_2$ , 0.830 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 283.1 mg Subst.: 56.4 mg  $\text{GeO}_2$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{Ge}$ . Ber. C 56.63, H 3.93, Ge 14.27. Gef. C 56.12, H 4.30, Ge 13.83.

Bei der Darstellung über das Natrium-thiophenolat wurden 40 g Thio-phenol in 600 ccm Äther mit 8.4 g Natrium und 20 g Germaniumtetrachlorid 24 Stdn. erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde vom abgesetzten Natriumchlorid filtriert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Ausbeute 36 g.

#### 6. Umsetzung von Phenyl-zinntrichlorid mit Natrium.

15 g (1 Mol) Phenyl-zinntrichlorid wurden in 150 ccm absol. Xylol gelöst und unter Einleiten von Stickstoff mit 4.6 g (4 Mol) Natrium 15 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der beim Sieden des Xylols sofort einsetzenden Reaktion (bis der wäßrige Auszug einer kleinen Probe der xylo-lischen Lösung mit  $\text{AgNO}_3$  keinen Niederschlag mehr gab) wurde die xylo-lische Lösung vom Rückstand im Stickstoffstrom abgesaugt. Aus der etwas trüben xylo-lischen Lösung schieden sich beim Einengen, neben einem grauen, amorphen Niederschlag, schwach gelb gefärbte Krystalle ab, die nach 2-maligem Umlösen aus Xylol den Schmp. 225° zeigten. Ausbeute ca. 1 g. Der Misch-Schmp. mit reinem Tetraphenylzinn ergab keine Depression.

Um den Rückstand von überschüssigem Natrium und gebildetem  $\text{NaCl}$  zu befreien, wurde erst mit Alkohol und dann mit Wasser digeriert. Es blieb eine graue, amorphe Masse zurück, die abgesaugt, mit Alkohol-Äther gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 6 g.

0.1472 g Subst.: 0.1864 g  $\text{SnO}_2$  = 99.74 % Sn.