

Bromdinitrophenylmalonsäureester,
 $C_6H_2(NO_2)_2Br \cdot CH(COOC_2H_5)_2$.

Die Substanz bildet blassgelbe flache Nadeln oder kleine Blättchen, welche bei 75^0 schmelzen. Sie lösen sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol und leicht in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel mit Ausnahme von Wasser, worin sie ganz unlöslich sind. Mit Natronhydrat bildet die Substanz ein rothes Salz, welches sich in Wasser, Alkohol und Aether löst und bei der Analyse die folgenden Resultate gab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_2(NO_2)_2Br \cdot C \cdot Na(CO_2C_2H_5)_2$		
Na	5.39	5.38 pCt.

Wir sind augenblicklich mit dem weiteren Studium dieser Verbindung beschäftigt und haben schon gefunden, dass das Brom, welches in derselben enthalten ist, sich leicht durch andere Radicale ersetzen lässt. Wir können hinzufügen, dass Acetessigester in ähnlicher Weise auf Tribromdinitrobenzol einwirkt und dass das Product dieser Reaction sowohl als diejenigen Körper, welche man durch die Einwirkung anderer Reagentien auf Tribromdinitrobenzol erhält, in diesem Laboratorium untersucht werden.

Tribromtrinitrobenzol wird in derselben Weise von Natriummalonsäureester angegriffen, aber das Reactionsproduct scheint von dem der Dinitroverbindung in einigen wichtigen Eigenschaften abzuweichen.

Harvard University, Cambridge U. S. A., 10. Mai 1888.

376. A. Marquardt: Ueber Wismuthalkyle.

Zweite Mittheilung ¹⁾.

[Aus dem organischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]
 (Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner ersten Mittheilung über Wismuthalkyle habe ich die Darstellung und Eigenschaften des Wismuthmethyls und Wismuthäthyls beschrieben. Von der erstgenannten Verbindung habe ich jetzt noch eine Dampfdichtebestimmung ausgeführt, da von nur wenigen anorganischen Wismuthverbindungen und von gar keiner organischen

¹⁾ Diese sowie die erste Mittheilung (diese Berichte XX, 1516) bilden einen Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers, Tübingen 1888.

eine solche vorliegt. Die Ausführung geschah nach der Methode von V. Meyer in einer Atmosphäre von trockenem, vollkommen sauerstoff-freiem Stickgas; als Heizflüssigkeit wurde Xylol vom Siedepunkt 139 bis 140⁰ und in einem anderen Falle Brombenzol vom Siedepunkt 155⁰ benutzt.

Die Bestimmung ergab: 1. Im Xyloldampf:

Angewandt: 0.1139 g Substanz. Erhalten: 11 ccm verdrängtes Stickgas bei 746.5 mm Barometerst. und 24⁰ C.

2. Im Dampf von Brombenzol:

Angewandt: 0.0715 g. Erhalten: 7 ccm verdrängtes Stickgas bei 748 mm Barometerst. und 24⁰ C.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
D	9.14	8.99	8.75

Schwefelverbindungen des Wismuthmethyls entstehen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholischen Lösungen von CH_3BiO oder $(\text{CH}_3)_2\text{BiOH}$ als orangegelbe voluminöse Niederschläge, die in Schwefelammonium leicht löslich sind und sich durch Säuren daraus wieder fällen lassen. Dieselben gehen jedoch beim Trocknen so leicht in schwarzes Schwefelwismuth über, dass die Darstellung einer analysenreinen Substanz nicht möglich war. Es ist jedoch wohl unzweifelhaft dass denselben die den Oxyden entsprechende Zusammensetzung, CH_3BiS und $(\text{CH}_3)_4\text{Bi}_2\text{S}$, zukömmt. Die Thatsache, dass dieselben roth und in Schwefelammonium löslich sind, scheint mir im Hinblick darauf, dass das Schwefelwismuth schwarz und in Schwefelammonium unlöslich ist, während Arsen und Antimonsulfid gefärbt und in der angegebenen Schwefelverbindung löslich sind, nicht ohne Interesse zu sein. Die Gruppeneigenschaften einer Reihe von Elementen treten in solchen organischen Verbindungen gleichsam deutlicher hervor als in den rein anorganischen Verbindungen.

Bei der Einwirkung der Halogene auf Wismuthmethyl und -äthyl entstanden, wie ich in meiner ersten Mittheilung gezeigt keine Halogenadditionsproducte, wie dies beim Wismuthphenyl der Fall ist, sondern es wurde Halogenalkyl abgespalten und Dialkylwismuthhalogen gebildet. Um zu entscheiden ob eine solche Addition vielleicht bei den Verbindungen des Wismuths mit Alkylen von höherem Kohlenstoffgehalt erfolge, habe ich das Wismuthtriisobutyl- und Wismuthtriisomyl dargestellt und untersucht. Die Darstellung derselben ist indessen mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Da die Verbindungen des Zinks mit den höheren Alkoholradicalen sich nicht so leicht erhalten lassen, versuchte ich zunächst die Amylverbindung des Wismuths auf gleiche Weise wie das Wismuthtriphenyl darzustellen. Eine feingepulverte, zehnprocentige Legirung von Wismuth und Natrium wurde,

auf Zusatz von einigen Cubikcentimetern Essigäther, mit Isoamylbromid 36 Stunden lang in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben am Rückflusskühler gekocht.

Hierbei bildete sich indessen kein Wismuthamyl, sondern das Einwirkungsproduct war ein bei 36° schmelzender Kohlenwasserstoff, ein in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper, der sich beim Erkalten des Kolbeninhaltes in weissen Flocken ausschied. Die Verbrennung erwies denselben als ein polymerisirtes Amyl.

Bei Anwendung einer schwächeren, zwei- bis fünfprocentigen Legirung bildete sich zwar augenscheinlich das Wismuthamyl, doch konnte dasselbe nicht als solches erhalten werden. Denn als man den Kolbeninhalt mit Aether auszog und den letzteren abdestillirte, blieb nichts zurück als reichliche Mengen eines weissen Pulvers von Wismuthhydroxyd, ein Beweis für die leichte Zersetzbarkeit des gesuchten Wismuthamyls.

Es musste daher wieder auf die ursprüngliche Methode zurückgegangen und versucht werden, die Butyl- resp. Amylverbindung mittelst der entsprechenden Zinkverbindungen zu erhalten. Zur Darstellung dieser Zinkalkyle schlug ich einen Umweg ein. Wie Frankland und Duppa¹⁾, welche dieselben zuerst in grösserer Menge darstellten und eingehender untersuchten, angeben, ist es vortheilhaft, diese Zinkverbindungen durch Umsetzung aus den analogen Quecksilberverbindungen zu gewinnen, da die letzteren leicht in beliebiger Menge erhalten werden können und sich durch Erhitzen mit Zink fast quantitativ umsetzen.

Ich stellte demnach zunächst die Quecksilberverbindungen dar, indem ich dabei im Wesentlichen nach der von Frankland und Duppa angegebenen Methode verfuhr.

In einem geräumigen Scheidetrichter wird ein Gemisch von 50 g Isobutyl- resp. Isoamyljodid und 10 g Essigäther mit 0.25 pCt. Natriumamalgam kräftig geschüttelt. Ich wandte dabei so viel Natriumamalgam an, dass dasselbe für die doppelte Menge des vorhandenen Jodalkyls ausreichend war. Der Inhalt des Scheidetrichters erwärmt sich dabei stark, und es muss nun so lange geschüttelt werden, bis derselbe sich vollständig abgekühlt hat, was nach ungefähr einer Stunde der Fall ist. Man setzt dann Wasser und Aether zu, schüttelt die breiartige Masse noch einmal tüchtig durch, trennt den Aether von Wasser und Quecksilber und destillirt ihn im Wasserbade ab. Im Rückstande ist jetzt kein Alkyljodid mehr nachweisbar. Er besteht aus einem Gemenge der Quecksilberverbindung und Diisobutyl resp. Diisoamyl, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen von allen harzartigen Bestandtheilen getrennt wird. Das Destillat theilt sich

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 130, 122.

in zwei Schichten, von denen die obere an Kohlenwasserstoff reiche Schicht auf dem Wasser schwimmt, während die zweite, welche hauptsächlich die Quecksilberverbindung enthält, zu Boden sinkt. Diese letztere wird mittelst Scheidetrichter abgetrennt, der Rest, sowie die obere Schicht mit Aether ausgeschüttelt und die Lösung zu dem übrigen hinzugegeben.

Man destillirt nun den Aether ab, trocknet mit Chlorcalcium und kann dann die Kohlenwasserstoffe von den Quecksilberalkylen leicht durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck trennen. Das Quecksilberisobutyl siedet bei 70 mm Druck constant gegen 140° , das Diisobutyl unter gleichem Druck bei 100° , das Quecksilberisoamyl siedet unter gleichen Bedingungen bei 172° und das Diisoamyl bei 130° .

Die Ueberführung der Quecksilberalkyle in die entsprechenden Zinkverbindungen bewirkte ich durch Erhitzen derselben mit Zink im zugeschmolzenen Rohr. Um dem dazu angewandten Zink eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, liess ich es im geschmolzenen Zustande auf Thonteller tropfen und zerschnitt die dadurch erhaltene dünne Zinkfolie in kleine Stückchen.

Dieselben wurden dann nach Buttlero's Vorschrift mit Schwefelsäure geätzt, abgewaschen, getrocknet und, um alles Oxyd zu entfernen, im Wasserstoffstrome reducirt. Das auf diese Weise behandelte Zink schloss ich mit den Quecksilberverbindungen in ein mit Kohlenensäure gefülltes Rohr ein, so zwar, dass der vom Zink eingenommene Raum doppelt so gross als das Volumen der Flüssigkeit war und erhitze nun 36 Stunden lang im Bombenofen auf 130° . Die Umsetzung scheint bei der Isoamylverbindung leichter von statten zu gehen, als bei der Isobutylverbindung. Letztere enthält auch nach längerem Erhitzen auf 150° noch geringe Mengen des Quecksilberalkyls beigemischt, von dem sie nur durch wiederholtes Fractioniren und nochmaliges Einschliessen mit Zink befreit werden kann; die Röhren zeigten beim Oeffnen keinen Druck. Durch fractionirte Destillation ihres Inhaltes im Wasserstrom erhielt ich das Zinkbutyl und Zinkamyl als farblose bei 185° resp. 210° siedende Flüssigkeiten, welche an der Luft stark rauchten und sich erhitzen, ohne sich zu entzünden.

Wismuthtriisobutyl, $\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$.

Aus Zinkisobutyl und Bromwismuth stellte ich nun nach der früheren Methode in der gleichen Weise das Wismuthtriisobutyl dar. Die Reaction verläuft ebenso glatt, wie bei den anderen Alkylen, doch ist die entstehende Zinkdoppelverbindung hier nicht so leicht in Aether löslich und scheidet sich daher gegen Ende der Reaction als weisses, lockeres Pulver aus. Man fährt nun mit dem Zusatz des Wismuthbromids so lange fort, als die gelbe Farbe der Lösung des-

selben noch verschwindet; zuletzt bringt ein überschüssig zugesetzter Tropfen eine intensive gelbe Färbung der ganzen Flüssigkeit hervor. Man muss dann noch einige Tropfen Zinkalkyl hinzufügen, da man sonst wiederum das Wismuthisobutylhydroxyd erhält. Nach dem Zersetzen mit Natronlauge scheidet sich das Wismuthbutyl am Boden des Kolbens aus und kann dann wie die anderen Alkyle abgetrennt und in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt werden.

Es ist eine farblose, schwere Flüssigkeit von schwachem, an die Butylverbindungen erinnerndem Geruch. An der Luft raucht es und verbrennt auf Fliesspapier gebracht mit dunkelgelber Flamme. Bei gewöhnlichem Druck lässt es sich nicht destilliren und siedet auch im Vacuum unter partieller Zersetzung und Ausscheidung von metallischem Wismuth.

Die Hauptmenge der Verbindung geht bei 74 mm Druck zwischen 160° und 162° über. Es ist daher nicht möglich, ein vollständig analysenreines Wismuthisobutyl zu erhalten. Denn da man bei der Darstellung desselben einen geringen Ueberschuss von Zinkisobutyl anwenden muss, so geht nachher beim Zersetzen der Doppelverbindung stets eine kleine Menge von Diisobutyl in das Alkyl über und haftet demselben hartnäckig an.

Eine Wismuthbestimmung der vorher im Vacuum auf 120° erhitzten Substanz ergab folgendes Resultat:

0.2360 g Substanz lieferten 0.1420 g Bi₂O₃.

	Berechnet	Gefunden
Bi	54.82	54.19 pCt.

Wismuthdiisobutylbromid, (C₄H₉)₂BiBr.

Es kam nun zunächst darauf an, zu untersuchen, ob diese Butylverbindung Halogen addiren, oder ein dem Wismuthtrimethyl und Wismuthtriäthyl gleiches Verhalten zeigen würde. Zu diesem Zwecke löste ich 1—2 g Wismuthisobutyl in trockenem Petroläther, brachte die Lösung in ein mit Kohlensäure gefülltes Destillirkölbchen und liess nun, während das Kölbchen mit Eis und Kochsalz abgekühlt wurde, durch einen Tropftrichter die berechnete Menge Brom in Petroläther gelöst einfließen. Da sich hierbei noch nichts Festes ausschied, destillirte ich den Aether zur Hälfte im Kohlensäurestrom aus dem Wasserbade ab, senkte das Kölbchen wieder in die Kältemischung und liess es darin erkalten. Nach kurzer Zeit bildeten sich in der Lösung weisse, tafelförmige Krystalle, welche schnell abfiltrirt, mit Aether abgespült und in einem mit Kohlendioxyd gefüllten, dann evacuirten Exsiccator getrocknet wurden. Die sogleich vorgenommene Analyse zeigte, dass dieselben kein Additionsproduct, sondern die Verbindung (C₄H₉)₂BiBr waren.

0.0923 g Substanz lieferten 0.0422 g Bromsilber entspr. 0.1796 g Brom.

	Berechnet	Gefunden
Br	19.88	19.46 pCt.

Das Bromid ist demnach leichter löslich in Petroläther, wie die anderen analogen Verbindungen, es löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Aethyläther und verbrennt beim Liegen an der Luft, sowie beim geringsten Erwärmen zu Wismuthoxyd.

Wismuthisobutyldibromid, $(C_4H_9)BiBr_2$.

Gegen Bromwismuth verhält sich das Wismuthisobutyl den anderen Alkylen gleich; es bildet damit die Verbindung $C_4H_9BiBr_2$. Ich erhielt dieselbe, indem ich moleculare Mengen von beiden Verbindungen in wasserfreiem Aether löste und die Lösungen in einem kleinen Kölbchen vereinigte. Die Flüssigkeit blieb anfänglich klar, erst nach längerem Stehen schied sich eine grosse Menge von Krystallen aus, welche auf ein Filter gespült, mit wenig Aether und Petroläther abgewaschen und getrocknet wurden.

Eine Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

0.4995 g Substanz lieferten bei der Verbr. 0.2115 g Kohlensäure und 0.1040 g Wasser.

0.2302 g Substanz lieferten 0.2020 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
C	11.32	11.57 pCt.
H	2.12	2.31 »
Br	37.61	37.35 »

Das Wismuthisobutyldibromid bildet honiggelbe, deutlich gestaltete, anscheinend monokline Prismen, welche in Aether ziemlich schwer, in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. Dieselben halten sich an der Luft unverändert und schmelzen bei 124° . Ein Oxyd liess sich aus demselben nicht darstellen. Ammoniak fällt zwar aus der Lösung des Bromids in Alkohol einen weissen, voluminösen Niederschlag, derselbe enthält aber nach dem Absaugen und Trocknen keine organische Substanz mehr. Jodäthyl oder Jodmethyl addirt das Wismuthisobutyl ebensowenig wie die anderen Alkyle. Bei gewöhnlicher Temperatur reagirt es mit den genannten Jodiden nicht; erhitzt man es damit im zugeschmolzenen Rohr auf 150° , so scheiden sich dunkelrothe Krystalle aus, welche sich in absolutem Alkohol nur theilweise unter Hinterlassung von Jodwismuth lösen. Sie scheinen daher aus einem Gemenge des Jodids und der Verbindung $Bi(C_4H_9)J_2$ zu bestehen, welche beiden Körper sich nicht von einander trennen lassen. Gleichzeitig tritt beim Oeffnen des Rohres deutlich der Geruch von Wismuthmethyl resp. Wismuthäthyl auf, was vielleicht darauf schliessen lässt, dass die Butylgruppen des Wismuthtriisobutyls abgespalten und durch Methyl- resp. Aethylgruppen ersetzt werden.

Das Hydroxyd des Wismuthbutyls, welches sich bei der Darstellung dieser Verbindung bildet, falls nicht genügend Zinkbutyl zugesetzt wird, ist ein gelber, krystallinischer Körper, der ähnlich wie das Alkyl riecht und sich im trockenen Zustande an der Luft entzündet. Er wurde nicht weiter untersucht.

Wismuthtriisoamyl, $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$.

Das Wismuthtriisoamyl zeigt sich in seinen äusseren Eigenschaften sowie seinem chemischen Verhalten nach der Butylverbindung äusserst ähnlich. Auf gleiche Weise wie diese dargestellt, wurde es als eine farblose, schwach rauchende, nach Amylalkohol riechende Flüssigkeit erhalten, die sich an der Luft sogleich veränderte und auf Fliesspapier gebracht, entflammte. Es lässt sich ebensowenig destilliren, wie die Butylverbindung. In einer Kohlensäureatmosphäre siedet es bei 70 mm Druck unter partieller Zersetzung zwischen 190° und 200° . Das Destillat enthält alsdann ein Gemenge von Wismuthtriisoamyl und Kohlenwasserstoffen, die Analyse giebt daher auch hier keine stimmenden Zahlen. Eine Wismuthbestimmung des zur möglichsten Entfernung von Kohlenwasserstoff im Vacuum auf 120° erhitzten Alkyls ergab 46.79 pCt. Wismuth, während die Theorie 49.34 pCt. verlangt. Dass die Verbindung trotzdem wesentlich aus Wismuthamyl bestand, ist ihrer Bildung nach unzweifelhaft.

Zur näheren Charakterisirung der Verbindung stellte ich das Monobromid und das Dibromid dar.

Wismuthdiisoamylbromid.

Lässt man zu einer Lösung von Wismuthamyl in Petroläther, welche sich in einem Destillirkölbchen befindet, unter Luftabschluss eine gleiche Lösung von Brom in berechneter Menge tropfen, so erhält man, wenn man den Petroläther zur Hälfte abdestillirt, und das Kölbchen in einer Kältemischung erkalten lässt, weisse, in Alkohol leicht, in Aether schwerer lösliche Krystalle, die sich nach dem Trocknen an der Luft entzünden. Die erhaltene Menge reichte zur Analyse nicht aus, doch geht aus dem Verhalten der Verbindung wohl mit Sicherheit hervor, dass sie das gesuchte Bromid darstellt.

Wismuthmonoamylbromid.

Um diese Verbindung zu erhalten, vereinigte ich ätherische Lösungen von Bromwismuth und Wismuthtriisoamyl. Es zeigte sich keine Veränderung; erst nach langsamem Verdunsten des Aethers schied sich ein schweres, gelbes Oel aus, welches nach längerem Stehen in einer Kältemischung zu einer gelben, pulverigen Masse erstarrte. Das Wismuthisoamylbromid ist demnach in Aether leichter löslich als das analoge Wismuthbutylbromid und die Dibromide der

übrigen Alkyle und lässt sich wegen dieser Eigenschaft nur schwierig rein darstellen, da es von anhängendem Bromwismuth nicht zu befreien ist. Versucht man, es mit Aether auszuwaschen, so wird es sogleich ölig; in Petroläther ist es wie das Wismuthbromid unlöslich, Alkohol und Aether lösen beide Verbindungen vollständig auf.

Die Resultate der Brombestimmungen fallen deshalb zu hoch aus: 0.2225 g Substanz gaben 0.2055 g Bromsilber

entsprechend 39.30 pCt. Brom, während die Theorie 36.41 pCt. verlangt.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung liegt bei 134°.

Die Resultate meiner Untersuchungen über Wismuthalkyle kann man kurz dahin zusammenfassen:

1. Die Wismuthalkyle lassen sich leicht und in glatter Reaction durch Wechselwirkung einer ätherischen Lösung von Bromwismuth mit Zinkalkyl erhalten.
2. Das Wismuthmethyl ist das beständigste aller Wismuthalkyle; bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt des Alkyls nimmt die Affinität desselben zu Wismuth ab.
3. Die Wismuthalkyle addiren nicht die Halogene, sondern bilden mit diesen Dialkylwismuthhalogene. Sie vereinigen sich ferner nicht mit den Jodalkylen zu den Phosphonium-, Arsonium-, Stiboniumverbindungen analogen Substanzen, sondern sind bei gewöhnlicher Temperatur gegen die Jodalkyle indifferent. Bei hoher Temperatur setzen sie sich damit unter Bildung von Monoalkylwismuthdijodid und Kohlenwasserstoffen um.

377. A. Marquardt und A. Michaelis: Zur Kenntniss des Telluräthyls.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In früheren Mittheilungen¹⁾ hat der Eine von uns gezeigt, dass dem Tellurtetrachlorid die Molecularformel TeCl_4 zukommt, dass also das Tellur mit demselben Recht in dieser Verbindung vierwerthig angenommen werden muss, wie etwa das Silicium im Siliciumtetrachlorid und zugehörigen Verbindungen. Es schien uns danach nicht uninteressant, zu untersuchen, ob sich das Tellur ähnlich wie die Elemente der Kohlenstoffgruppe auch mit vier einwerthigen organischen

¹⁾ Diese Berichte XX, 1780, 2488.