

schieden chlorirter Diphenylstibinchloride erwies. Es bestand im Wesentlichen aus der Dichlorverbindung  $(C_2H_5O.C_6H_2Cl_2)_2SbCl_3$ , der aber stets etwas Trichlorid beigemischt war. Durch Behandeln mit wässrigem Alkohol konnte eine Stibinsäure als weisses amorphes Pulver erhalten werden, das der Formel  $(C_2H_5O.C_6H_2Cl_2)_2SbO.OH$  entsprach.

Rostock, 24. October 1897.

#### 498. Arnold Gillmeister: Ueber einige aromatische Wismuthverbindungen.

[Aus dem chem. Institut der Universität Rostock; mitgetheilt von A. Michaelis.]

(Eingegangen am 23. November.)

Während das Verhalten von Chlor und Brom zu Wismuthtriphenyl genau festgestellt ist, war das Verhalten des Jods zu dieser Verbindung bisher nicht bekannt. Ich habe durch nachfolgende Versuche diese Lücke auszufüllen gesucht.

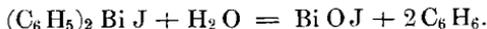
##### Diphenylwismuthjodid, $(C_6H_5)_2BiJ$ .

Bringt man zu einer kalten Lösung von Wismuthtriphenyl in Aether eine verdünnte ätherische oder alkoholische Lösung von Jod, so fällt ein anfangs flockiger, röthlich gefärbter Niederschlag aus, der sich sehr bald als schweres, intensiv rothgefärbtes Pulver zu Boden setzt. Bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, dass dieses Pulver aus Wismuthoxyjodid bestand, während die Bildung einer organischen jodhaltigen Wismuthverbindung nicht nachzuweisen war. Jod addirt sich also nicht zu dem Wismuthtriphenyl, sondern spaltet die Phenyle ab. Es wurde nun versucht, durch Umsetzung von Phenylwismuthchlorid mit Jodkalium ein Phenylwismuthjodid,  $(C_6H_5)_3BiJ_2$ , zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde eine alkoholische Lösung des Dichlorids mit einer ebensolchen Lösung der berechneten Menge von Jodkalium versetzt, und die schwach gelb gefärbte, vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit in Wasser gegossen. Der hellgelbe, flockige Niederschlag wurde abgesogen, mit Wasser rasch ausgewaschen und im Vacuum-Exsiccator getrocknet. Der nach Jodbenzol riechende Rückstand wurde in Essigester gelöst, vom ungelösten rothen Wismuthoxyjodid abfiltrirt, das Filtrat verdunstet und der schön gelb gefärbte Rückstand mit viel Petroläther extrahirt. Die Lösung hinterliess beim Verdunsten lange Nadeln von Wismuthtriphenyl; der gelbe nicht gelöste Theil liess sich leicht aus Benzol umkrystallisiren. Es wurden so schön citronengelbe Nadeln erhalten,

die bei 133° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmolzen und sich einer Jodbestimmung nach als Diphenylwismuthjodid,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}$ , erwiesen.

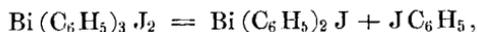
Analyse: Ber. Procente: J 25.97.  
Gef. » » 25.59.

Dieses Jodid löst sich nicht unverändert in Alkohol, sondern zerfällt mit demselben zum Theil stets in Benzol und Wismuthoxyjodid:



Das Gleiche findet beim Liegen der Verbindung an feuchter Luft statt. Aus trockenem Chloroform, Benzol und Essigester lässt sich das Jodid jedoch unverändert umkrystallisiren. Es reizt die Nasenschleimhäute sehr heftig.

Das Diphenylwismuthjodid entsteht wahrscheinlich durch Abspaltung von Jodbenzol aus dem Triphenylwismuthdijodid:

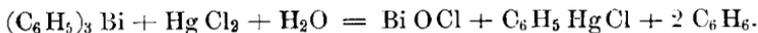


während ein anderer Theil der letzteren Verbindung Wismuthtriphenyl und Wismuthjodid bildet:



Das Wismuthtrijodid endlich bildet mit dem Alkohol Wismuthoxyjodid.

Ich erwähne hier noch, dass durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Wismuthtriphenyl in alkoholischer Lösung keine Doppelverbindung beider Körper (wie bei Phosphor-, Arsen- und Antimon-Triphenyl) entsteht, sondern Umsetzung unter Bildung von Wismuthoxychlorid und Quecksilbermonophenylchlorid erfolgt:



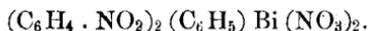
Dinitrotriphenylwismuthdinitrat,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$ .

Während sich Triphenylphosphin und Triphenylarsin durch Salpeterschwefelsäure leicht nitriren lassen, wird das Wismuthtriphenyl durch das genannte Säuregemisch völlig zerstört, indem Wismuthsalz und Dinitrobenzol und zwar die (bei 118° schmelzende) Orthoverbindung entstehen. Wahrscheinlich wird die zuerst gebildete Nitroverbindung durch Salpetersäure weiter zersetzt:



Dagegen gelang die Nitrirung des beständigen Triphenylwismuthdichlorids und noch besser des Nitrats. Trägt man das genannte Chlorid in ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Theil concentrirter Salpetersäure und 2 Theilen Schwefelsäure ein, so löst sich dasselbe unter Braunfärbung der Flüssigkeit bald vollständig auf. Man giesst nun in viel Wasser, filtrirt den ausgeschiedenen weissfloekigen Niederschlag, wäscht ihn mit Wasser völlig aus und trocknet im Exsiccator. Das

Product bildete dann ein etwas bräunlich gefärbtes Pulver, das beim Erhitzen lebhaft verpuffte und einer Stickstoff- und Chlor-Bestimmung nach ein Gemisch von Dinitro- und Trinitro-Phenylwismuthchlorid darstellte. Alle Versuche, etwa durch Umkrystallisiren einen einheitlichen Körper aus diesem Gemisch zu isoliren, scheiterten an der leichten Zersetzbarkeit der Körper. Auch bei Anwendung von reiner (100-procentiger) Salpetersäure (ohne Zusatz von Schwefelsäure) gelang es nicht, eine einheitliche Nitroverbindung zu erhalten. Ich wandte daher statt des Triphenylwismuthdichlorids das entsprechende Nitrat an, das man leicht durch Umsetzung des Chlorids mit Silbernitrat nach der Vorschrift von Michaëlis und Marquardt<sup>1)</sup> erhält. 1 g dieses Nitrats wurde dann in 10 g. auf 0° abgekühlte 100-procentige Salpetersäure eingetragen, und die erhaltene helle Lösung nach halbstündiger Einwirkung in Wasser gegossen. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag, der alles Wismuth enthielt, ergab 7.5 pCt. Stickstoff, während eine Mononitroverbindung 6.9, eine Dinitroverbindung 8.58 pCt. Stickstoff verlangt. Bei längerer Einwirkung der Salpetersäure (bis zu 10 Stunden) stieg der Stickstoffgehalt auf 9.58 pCt., zu viel für die Dinitro-, zu wenig für die Trinitro-Verbindung mit 10.02 pCt. Stickstoff. Durch Behandeln dieser Gemische mit Chloroform gelang eine Reinigung derselben. In der Wärme löste sich die rohe Nitroverbindung leicht in dem Chloroform, während sich beim Erkalten sehr rasch ein krystallinisches Pulver abschied. Dieses ergab sich als das reine Dinitrophenylwismuthdinitrat:



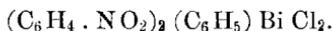
Analyse: Ber. Procente: N 8.58, Bi 31.80, C 33.10, H 1.99.  
 Gef. » » 8.90, 8.72, 8.71, » 32.07, » 32.73, » 2.20.

Die Ausbeute beträgt aus 10 g des Triphenylwismuthdinitrats 7.5 g Rohproduct und 3 g reines Dinitrotriphenylwismuthdinitrat. Bei der Nitrirung bilden sich offenbar auch andere Nitroderivate, doch lässt sich nur die Dinitroverbindung, wegen ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem Chloroform, im reinen Zustande erhalten.

Das Dinitrotriphenylwismuthdinitrat bildet, aus Chloroform krystallisirt, flache, glänzende, schwach gelb gefärbte Prismen, die sich bei ca. 150° unter Feuererscheinung und schwacher Explosion zersetzen. Auch aus Eisessig lässt sich die Verbindung umkrystallisiren. In Aether, Petroläther, Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich. Mit Alkohol tritt schon in der Kälte Zersetzung ein, die sich durch das Auftreten des Geruches nach Nitrobenzol bemerkbar macht. Durch Schwefelammonium wird die Verbindung, in alkoholischem Ammoniak gelöst, unter Bildung von Schwefelwismuth völlig zersetzt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 251, 330.

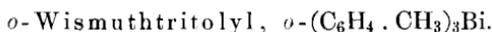
Versetzt man die Lösung der Nitroverbindung in Eisessig tropfenweise mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt wird. Derselbe ergab sich als das dem Nitrat entsprechende Chlorid,



Analyse: Ber. Procente: Cl 11.84.

Gef. » » 11.59.

Das Dinitrotriphenylwismuthchlorid bildet feine weisse Nadeln, die bei  $136^\circ$  schmelzen und bei raschem Erhitzen verpuffen. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Aether, ziemlich schwer in Eisessig, nicht in Petroläther. Auch hier trat bei Behandlung mit Schwefelammonium Zersetzung ein.



Während das *p*-Wismuthtritoyl schon von Michaelis und Marquardt<sup>1)</sup> erhalten worden ist, war die *o*-Verbindung bis jetzt nicht bekannt. Ich habe dieselbe, wenn auch mit geringer Ausbeute, entsprechend dem Wismuthtriphenyl durch Erhitzen von 100 g reinem (aus *o*-Toluidin erhaltenem) *o*-Bromtoluol mit 100 g Wismuthnatriumlegirung auf  $180^\circ$  im Oelbad erhalten und durch Umkrystallisiren aus warmem Benzol gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: Bi 43.19, C 52.44, H 4.37.

Gef. » » 43.09, » 52.58, » 4.59.

Das *o*-Wismuthtritoyl bildet farblose, sehr schön ausgebildete, rhomboëdrische Krystalle, die isomorph mit Kalkspath sind und bei  $128.5^\circ$  schmelzen. Dieselben sind anfangs glänzend und durchsichtig, werden aber beim längeren Liegen oberflächlich matt und porzellanartig, ohne dass sonst eine chemische Veränderung bemerkbar wäre. Das *o*-Wismuthtritoyl löst sich leicht in Chloroform und Benzol, schwerer in Petroläther und Alkohol. Gegen kalte conc. Salzsäure ist es beständig, beim gelinden Erwärmen tritt jedoch Zersetzung unter Abscheidung von Toluol ein.

Das Dichlorid,  $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3\text{BiCl}_2$ , wird leicht durch Zuleiten von Chlor zu einer Lösung des Bismuthins in Chloroform erhalten und krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in weissen, rhombischen Krystallen, die bei  $160^\circ$  schmelzen und in Petroläther und kaltem Alkohol nahezu unlöslich sind, dagegen von warmem Benzol sowie Chloroform und Essigester leicht gelöst werden.

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.87.

Gef. » » 12.68.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 251, 331.

Das Dibromid,  $(C_6H_4 \cdot CH_3)_3BiBr_2$ , scheidet sich als gelber krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Brom zu einer Lösung des Bismuthins in Petroläther aus und wird aus Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: Br 24.98.

Gef. » » 24.52.

Das Bromid bildet gelbe Nadeln, die bei  $125^0$  schmelzen und sich beim Liegen an der Luft allmählich verändern.

Das Nitrat,  $(C_6H_4 \cdot CH_3)_3Bi(NO_3)_2$ , aus dem Chlorid durch Umsetzung mit Silbernitrat (jede Anwendung von Wärme ist zu vermeiden) erhalten, krystallisirt aus Chloroform oder Benzol in rhombischen Krystallen, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verpuffen.

Analyse: Ber. Procente: N 4.62.

Gef. » » 4.79.

*p*-Wismuthtrixyl,  $[C_6H_3(CH_3)_2]_3Bi$ .

Das Monobromparaxylole reagirt in sehr glatter Weise mit Wismuthnatrium, sodass dieses Bismuthin in guter Ausbeute erhalten wird.

Analyse: Ber. Procente: C 55.12, H 5.16, Bi 39.71.

Gef. » » 55.11, » 5.31, » 39.83.

Das *p*-Wismuthtrixyl bildet schneeweiße, verfilzte Nadeln, die bei  $194.5^0$  schmelzen und von conc. Salzsäure erst beim Erwärmen in Xylol und Wismuthchlorid zersetzt werden, während die entsprechende *m*-Verbindung schon in der Kälte zersetzt wird.

Die Halogenverbindungen des *p*-Wismuthtrixyls werden unter Anwendung einer Chloroformlösung erhalten. Das Dichlorid bildet feine weiße Nadeln, die bei  $167.5^0$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.96.

Gef. » » 11.86.

Das Dibromid bildet gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln und schmilzt bei  $130^0$ . Beim Erwärmen einer Lösung dieser Verbindungen in Benzol oder Chloroform mit Alkohol scheidet sich allmählich unlösliches Wismuthoxychlorid resp. Bromid ab.

*p*-Wismuthtricumyl,  $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_3Bi$ .

Während sich meinen Versuchen zufolge unter Anwendung von Brompseudocumol und Brommesitylen entsprechende Wismuthverbindungen nicht erhalten lassen, reagirt *p*-Bromcumol,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} Br \\ C_3H_7 \end{array} \right.$ , ziemlich glatt mit der Wismuthnatriumlegirung. Das Isopropylbenzol wurde nach der Methode von C. Radziewanowski<sup>1)</sup> dargestellt und so in guter Ausbeute erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1135.

Das unter Anwendung von 100 g Bromcumol und 100 g Wismuthnatrium dargestellte Wismuthtricumyl bildet glänzende rhomboëdrische Tafeln, die bei 159° schmelzen und leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigester, sowie in Petroläther und Alkohol sind. Mit concentrirter Salzsäure tritt schon in der Kälte Zersetzung ein, desgleichen mit verdünnter Salzsäure beim Kochen, indem Cumol abgeschieden wird.

Analyse: Ber. Procente: Bi 36.76.  
Gef. » » 36.58.

Die Halogenderivate lassen sich aus dem Product in bekannter Weise erhalten und lösen sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht. Sie krystallisiren in quadratischen Tafeln. Das Chlorid schmilzt bei 208°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.16.  
Gef. » » 10.97.

Der Schmelzpunkt des Bromids liegt bei 150°.

Analyse: Ber. Procente: Br 22.08.  
Gef. » » 21.76.

*p*-Wismuthtrianisyl,  $p\text{-(CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}$ .

Um festzustellen, ob sich das Wismuth auch in sauerstoffhaltige Derivate des Benzols einführen liesse, habe ich Wismuthnatrium auf *p*-Bromanisol und *p*-Bromphenetol einwirken lassen und so in der That die entsprechenden Bismuthine, wenn auch in geringer Ausbeute, erhalten.

Die Darstellung der Anisylverbindung wird wie gewöhnlich ausgeführt, indem man 200 g *p*-Bromanisol mit dem gleichen Gewichte Wismuthnatrium im Oelbad auf 180° erhitzt, die erhaltene Krystallmasse mit siedendheissem Benzol wiederholt auszieht und das Filtrat mit Wasserdämpfen so lange destillirt, bis keine Oeltröpfchen mehr übergehen. Der braungefärbte krystallinische Rückstand wird in Benzol gelöst, die Lösung getrocknet und dann verdampft. Trägt man nun die so erhaltene, blättrig-krystallinische Masse in kleinen Portionen in viel kaltes Benzol ein, so beobachtet man, dass sich ein schweres weisses Pulver rasch zu Boden setzt. Dasselbe wird gesammelt, mehrmals mit kaltem Benzol und kaltem Chloroform ausgewaschen, schliesslich in heissem Chloroform gelöst und diese Lösung verdunstet. Die erhaltenen Krystalle des Bismuthins werden noch mehrmals in derselben Weise umkrystallisirt. Ein Kriterium der Reinheit ist das Verhalten des Wismuthanisyls gegen concentrirte Salpetersäure: das reine Bismuthin löst sich in dieser mit hellgelber, das unreine mit violetter Farbe.

Analyse: Ber. Procente: C 47.64, H 3.97, Bi 39.26.  
Gef. » » 47.53, » 4.33, » 39.25.

Das Wismuthtrianisyl bildet glänzende, würfelförmige Krystalle, die bei 190° schmelzen und in heissem Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in den kalten Lösungsmitteln, sowie in Alkohol und Petroläther wenig löslich sind. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure oder Erwärmen mit der verdünnten Säure tritt sofort der Geruch nach Anisol auf.

Neben diesem Bismuthin bildet sich bei der Darstellung desselben eine nicht unbedeutende Menge von *p*-Dianisyl,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3 \end{matrix}$ , indem das Natrium allein auf das Bromanisol einwirkt. Zur Isolirung desselben wird die Benzol-Lösung, aus der sich beim Eintragen des Rohproductes das Bismuthin abgeschieden hatte, concentrirt und die abgeschiedenen, braun gefärbten Blättchen durch Abpressen auf Thonplatten und mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Da sich dieselben noch als wismuthhaltig erwiesen, so wurde die ganze Menge zur Zerstörung des anhängenden Bismuthins mit concentrirter Salzsäure erwärmt, dann mit salzsäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, getrocknet und aus warmem Benzol umkrystallisirt. Es wurden so glänzende farblose Blättchen erhalten, die bei 172° schmelzen und leicht sublimirten.

Die Analyse zeigte, dass ein reines Dianisyl,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2$ , vorlag:

Analyse: Ber. Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.74, » 6.88.

Das *p*-Dianisyl löst sich leicht in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol, schwer in Aether, nicht in Petroläther. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhält man

ein bei 269° schmelzendes Diphenol,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH} \end{matrix}$ , das sich mit dem von

Schmidt und Schultz<sup>1)</sup> aus Benzidin erhaltenen *p*-Diphenol als identisch erwies. Mit concentrirter Salpetersäure übergossen, färbt sich das *p*-Dianisyl dunkelblau.

Durch Zusatz einer Lösung von Brom in Chloroform zu einer eben solchen Lösung des Wismuthtrianisyls erhält man ein schwach gelb gefärbtes Oel, das auf Thontellern alsbald krystallinisch erstarrt und aus Chloroform umkrystallisirt wird. Es erwies sich als das normale Dibromid,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BiBr}_2$ .

Analyse: Ber. Procente: Br 23.22.

Gef. » » 23.30.

Das Trianisylwismuthdibromid bildet gelbe nadelförmige Krystalle, die bei 103° schmelzen und sich leicht in Chloroform und in Benzol lösen. Es ergab sich als sehr beständig, indem es sich beim

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 207, 334.

Liegen an der Luft nicht veränderte und sich selbst beim Kochen der alkoholischen Lösung nicht zersetzte. Durch Schwefelammonium wird es zu Wismuthtrianisyl reducirt.

Chlorgas wirkt dagegen auf eine Lösung des Wismuthtrianisyls in Chloroform weiter verändernd ein. Man erhält eine gelbliche klare Flüssigkeit, die beim Abdunsten des Chloroforms röthliche Krystalle hinterlässt, welche, auf Thonplatten gebracht, fast farblos werden. Die Analyse ergab, dass ein gechlortes Wismuthanisylchlorid,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl})_3\text{BiCl}_2$  vorlag:

Analyse: Ber. Procente:	C	35.82,	H	2.50,	Bi	29.56.	
Gef.	»	»	35.61,	»	2.84,	»	29.50.
Ber.	»	Cl	25.23.				
Gef.	»	»	25.11,	»	25.15.		

Das Chlorid schmilzt bei  $133^\circ$  und löst sich leicht in Chloroform und Benzol. Beim Erwärmen mit Alkohol zersetzt es sich sofort unter Abspaltung von Wismuthoxychlorid.

*p*-Wismuthtriphenetyl,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}$ .

Die Verbindung wird in ähnlicher Weise wie die Anisylverbindung, jedoch bei Weitem schwieriger und mit noch geringerer Ausbeute, erhalten. Sie bildet farblose monokline Prismen, die bei  $73^\circ$  schmelzen und durch concentrirte Salzsäure sofort, durch verdünnte beim Erwärmen unter Abscheidung von Phenetol gespalten werden.

Analyse: Ber. Procente:	C	50.43,	H	5.64,	Bi	36.38.	
Gef.	»	»	50.19,	»	5.90,	»	36.40.

Halogenderivate dieses Bismuthins liessen sich nicht mehr erhalten.

Rostock, October 1897.

#### 499. Joh. Pinnow und E. Koch: Ueber Amidoazimidobenzol.

[Mittheilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November.)

Nietzki und Prinz<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass bei Einwirkung salpetriger Säure auf Amidoazimidobenzol die Amidogruppe eines Moleküls diazotirt wird und der Diazokörper alsdann in *o*-Stellung zur Amidogruppe in ein zweites Molekül eingreift. Wenn nun, wie v. Pechmann<sup>2)</sup> hervorhebt, Diazobenzol und salpetrige Säure ausserordentlich analog reagiren, so müsste in das Dimethylamidoazimidobenzol salpetrige Säure in *o*-Stellung zur Dimethylamidogruppe die Nitrosogruppe einführen; man könnte dann das Dimethylamidoazimido-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2958. <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3175.