

erhitzt verliert sie Wasser, indem sie in unschmelzbares Anhydrid übergeht. Letzteres, das Arsinoanisol $C_6H_4<^{OCH_3}_{AsO_2}$ wird dargestellt, indem man die Säure einige Stunden auf 190—200° erhitzt, wobei sie die berechnete Menge von Wasser verliert:

Berechnet	Gefunden
H_2O 7.76	8.00 pCt.

Dasselbe nimmt beim Kochen mit Wasser von diesem auf und geht wieder in die Säure über. Das monoanisylarsinsaure Silber $C_6H_4<^{OCH_3}_{AsO(OAg)_2}$ wird als weisser Niederschlag aus einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure durch Silbernitrat gefällt.

In gleicher Weise wie das Trianisylarin lässt sich auch das Triphenetylarsin ($C_6H_4OC_6H_5)_3As$ aus Bromphenetol, Arsenchlorür und Natrium erhalten. Es ist jedoch in Aether leicht löslich, so dass es in der ätherischen Flüssigkeit enthalten ist. Der Schmelzpunkt desselben liegt viel niedriger als der der Anisylverbindung, nämlich bei 88—89°. Die Analyse ergab:

Berechnet	Gefunden
C 65.75	65.89 pCt.
H 6.16	6.02 "

Da die Ausbeute sehr gering ist, so wurde diese Verbindung nicht näher untersucht.

Auch Phosphorchlorür und Antimonchlorür reagieren mit Bromanisol und Natrium, wir haben auch die Triverbindungen im kry stallisierten Zustande erhalten, doch war die Ausbeute so gering, dass wir von einer Analyse und näheren Charakterisirung derselben vorläufig Abstand genommen haben.

Aachen, im December 1886.

7. A. Michaelis: Ueber organische Wismuthverbindungen und über die Valenz des Wismuths.

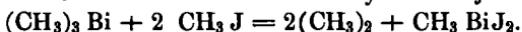
[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei den Untersuchungen der organischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe hat sich im Allgemeinen herausgestellt, dass bei denjenigen dieser Verbindungen, in denen diese Elemente dreiwertig erscheinen, die Intensität der beiden noch freien Valenzen verstärkt wird. Das Arsenchlorür z. B. nimmt kein Chlor mehr auf,

das Methylarsenchlorür CH_3AsCl_2 dagegen bildet ein Arsenmonomethyltetrachlorid CH_3AsCl_4 , das jedoch nur in der Kälte beständig ist und schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlormethyl und Arsenchlorür zerfällt, offenbar desswegen, weil das Methyl nicht sehr fest am Arsen gebunden ist. Das Phenylarsenchlorür $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$ bildet ebenfalls ein Tetrachlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_4$, das, da die Phenylgruppe sehr fest an das Arsenatom gebunden ist, bei gewöhnlicher Temperatur und darüber hinaus beständig ist und erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bei hoher Temperatur in entsprechender Weise zerfällt. Das Antimonchlorür ferner vermag sich nicht mehr mit Brom und Jod zu dem Antimonpentachlorid analogen Verbindungen zu vereinigen, Antimontriphenyl dagegen verbindet sich mit allen drei Halogenen sehr leicht zu Verbindungen, in denen alle Valenzen des Antimons befriedigt sind. In ähnlicher Weise tritt noch in vielen organischen Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen die Pentavalenz dieser Elemente schärfer hervor. Aus diesem Grunde schien mir eine genaue Untersuchung der organischen Wismuthverbindungen von besonderem Interesse zu sein, da, obgleich theoretisch die Pentavalenz des Wismuths sehr wahrscheinlich ist, dennoch keine Verbindung desselben existiert, in der mit 1 Atom Wismuth 5 einwertige Atome resp. Radicale verbunden sind. Nur in der nicht zum Besten charakterisierten Wismuthsäure und dem Wismuthpentoxyd liegen Verbindungen vor, in denen man dies Element fünfwerthig annehmen kann. Auf meine Veranlassung hat es Herr L. Marquardt übernommen die Wismuthalkyle, von denen bis jetzt nur das Wismuthäthyl bekannt ist, näher zu untersuchen und wird darüber in einem der nächsten Hefte dieser Beiträge Mittheilung machen, während Herr Dr. Polis und ich die aromatischen Wismuthverbindungen in Angriff genommen haben, über die in der folgenden Mittheilung vorläufig berichtet wird.

Im Allgemeinen hat sich bei diesen Untersuchungen bis jetzt ergeben, dass bei dem Wismuthmethyl und Wismuthäthyl die Pentavalenz des Wismuths nicht hervortritt, da die Alkyle nicht fest genug an das Wismuthatom gebunden sind. Durch Hinzufügen von Brom zu einer vermittelst Eis und Kochsalz abgekühlten Lösung von Wismuthmethyl in Ligroin, wird kein Wismuthtrimethylbromid $(\text{CH}_3)_3\text{BiBr}_2$ gebildet, sondern es entstehen nur die Zersetzungsproucte desselben Dimethylwismuthbromid $(\text{CH}_3)_2\text{BiBr}$ und Brommethyl [$(\text{CH}_3)_3\text{BiBr}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{BiBr} + \text{CH}_3\text{Br}$.] Auch addiren die Wismuthalkyle nicht mehr Jodäthyl; in der Kälte sind sie dagegen indifferent, in der Hitze bilden sie damit Kohlenwasserstoff und Alkylwismuthjodid:



Beim Wismuthphenyl ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}$ tritt jedoch die Pentavalenz des Wismuths deutlich hervor, hier ist das Phenyl fest genug gebunden, um eine Beständigkeit des Triphenylwismuthdibromides, resp. Chlorides

zu ermöglichen. Wismuthtriphenyl addirt ganz wie Antimontriphenyl 1 Molekül Chlor oder Brom zu sehr beständigen wohlcharakterisirten Verbindungen von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_3BiCl_2$ und $(C_6H_5)_3BiBr_2$. In diesen Additionsproducten liegen zum ersten Mal Verbindungen vor, in denen mit 1 Atom Wismuth 5 einwertige Radicale resp. Atome verbunden sind; durch dieselben ist die Pentavalenz des Wismuths ebenso sicher bewiesen wie die des Antimons. Mit den Alkyljodiden vermag sich dagegen Wismuthtriphenyl nicht mehr zu vereinigen; es war dies vorauszusehen, da auch Arsen- und Antimontriphenyl diese Eigenschaft nicht besitzen.

Wenn diese Untersuchungen einerseits die Pentavalenz des Wismuths sehr wahrscheinlich gemacht haben, so haben sie andererseits auch wiederum gezeigt, wie wichtig das Studium der organischen Verbindungen für die anorganische Chemie ist und dass manches Problem der letzteren nur unter Zuhilfenahme organischer Verbindungen zu lösen ist.

8. A. Michaelis und A. Polis: Ueber Wismuthtriphenyl und einige Derivate desselben.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach der Reaction von Michaelis und Reese lässt sich ein Wismuthtriphenyl nicht mehr erhalten. Wismuthchlorid ist bei dieser Reaction schon deshalb nicht anwendbar, weil es sich weder in Aether noch in Benzol oder anderen gegen Natrium indifferenten Flüssigkeiten löst; Wismuthbromid ist zwar in Aether leicht löslich, allein auf Zusatz von Brombenzol und Natrium tritt auch bei Gegenwart von Essigäther, durch den die Ausscheidung einer schleimigen Substanz erfolgt, keine Reaction ein. Bei sehr langem Stehen bildet sich zwar Bromnatrium und es scheidet sich auch etwas einer organischen Wismuthverbindung in feinen gelben Nadeln aus, die sich jedoch nicht zur Darstellung von Wismuthtriphenyl verwerten lässt und wahrscheinlich mit dem weiter unten erwähnten Umsetzungsproduct von ersterem und Bromwismuth identisch ist. Dagegen führt eine andere Methode, die