

zu ermöglichen. Wismuthtriphenyl addirt ganz wie Antimontriphenyl 1 Molekül Chlor oder Brom zu sehr beständigen wohlcharakterisirten Verbindungen von der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiCl}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiBr}_2$. In diesen Additionsproducten liegen zum ersten Mal Verbindungen vor, in denen mit 1 Atom Wismuth 5 einwerthige 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 vorausszusehen, 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 Zuhülfenahme 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 verwerthen lässt und wahrscheinlich mit dem weiter unten erwähnten Umsetzungsproduct von ersterem und Bromwismuth identisch ist. Dagegen führt eine andere Methode, die

derjenigen ähnlich ist, welche Breed¹⁾ zur Darstellung des Wismuthäthyls anwandte, leicht zum Ziel: Erhitzen von Brombenzol mit Wismuthnatrium, dessen Gehalt an Natrium jedoch ein ziemlich hoher sein muss. Am besten wendet man eine etwa 10 pCt. des letztgenannten Metalles enthaltende Legirung an, die leicht durch Hinzubringen von Natrium in kleinen Stücken zu geschmolzenem Wismuth erhalten wird. Nach jedesmaligem Einwerfen von Natrium muss der das Wismuth enthaltende Tiegel sogleich bedeckt werden, da nach kurzer Zeit eine lebhaft mit Feuererscheinung verbundene Reaction eintritt, die stets abzuwarten ist, bis man eine neue Menge von Natrium hinzufügt. 500 g der so erhaltenen harten, mässig fein gepulverten Legirung werden in einen Kolben gebracht, der mit Rückflusskühler verbunden ist, dieselbe Menge Brombenzol und etwas Essigäther hinzugefügt und das Ganze etwa 50 Stunden lang bis zum Sieden des Brombenzols erhitzt. Dann wird abfiltrirt, der Rückstand mehrmals mit Benzol ausgezogen und von den vereinigten Flüssigkeiten zuerst das Benzol, dann das überschüssige Brombenzol im luftverdünnten Raum im Oelbad abdestillirt, wobei das Wismuthtriphenyl geschmolzen zurückbleibt. In eine Schale ausgegossen erstarrt dasselbe beim Erkalten und Umrühren allmähig und wird dann durch öfteres Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol gereinigt. — Die Ausbeute an Wismuthtriphenyl ist nicht unbeträchtlich; die oben genannte Menge an Wismuthnatrium liefert 60 bis 70 g Rohproduct, wobei das überschüssige Brombenzol fast ganz wieder gewonnen wird.

Die Analyse des Wismuthphenyls ergab:

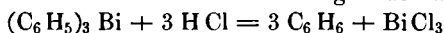
	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	49.22	49.16	—	—
H	3.40	3.61	—	—
Bi	47.36	—	47.12	47.24 pCt.

Das Wismuthtriphenyl oder Triphenylbismuthin (C_6H_5)₃ Bi schmilzt bei 82°,²⁾ ist in Aether und Ligroin sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt aus letzterem entweder in farblosen Nadeln oder in ebensolchen Täfelchen von spitzrhombschen Durchschnitt, die denjenigen des Triphenylstibins und -arsins sehr ähnlich sehn und wahrscheinlich dem triklinen System angehören. In diesen Täfelchen scheint es besonders leicht zu krystallisiren, wenn in der Lösung noch etwas Brombenzol enthalten ist. Das spec. Gewicht der Verbindung ist 1.5851 bei 20°.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 82, 106.

²⁾ Dieser Schmelzpunkt ist auffallend; da das Triphenylarsin bei 59°, das Triphenylstibin bei 48° schmilzt, so wäre zu erwarten gewesen, dass das Triphenylbismuthin unterhalb 48° schmelzen würde. (Vgl. Ann. Chem. 233, 57.)

Das Triphenylbismuthin ist in seinen chemischen Eigenschaften dem Triphenylstibin sehr ähnlich; jedoch sind die Phenyle viel weniger fest an das Wismuth gebunden. Schon beim gelinden Erwärmen der Verbindung mit concentrirter Salzsäure wird dieselbe vollkommen zersetzt, indem Benzol und Wismuthchlorid gebildet werden:



Diese Reaction verläuft so glatt, dass man vermittelst derselben in dem Bismuthin das Wismuth am bequemsten quantitativ bestimmen kann. Man hat nur nöthig die gewogene Menge der Substanz mit concentrirter Salzsäure zu kochen, diese durch Eindampfen der Lösung für sich und dann mit Salpetersäure vollständig zu entfernen und nun in der Wismuthnitratlösung das Wismuth in bekannter Weise als Oxyd zu bestimmen. Nach dieser Methode wurden die obenangeführten Zahlen erhalten.

Versetzt man eine ätherische Lösung von Wismuthtriphenyl mit einer ebensolchen von Bromwismuth, so entsteht ein gelber Niederschlag, der wahrscheinlich aus Wismuthphenylbromid $\text{C}_6\text{H}_5\text{BiBr}_2$ besteht. Von besonderem Interesse ist, dass das Wismuthphenyl ganz wie das Antimonphenyl sehr leicht 2 Atome Chlor oder Brom aufnimmt. Jod dagegen wird unter denselben Bedingungen nicht mehr addirt. —

Wismuthtriphenylchlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiCl}_2$. Leitet man auf die Oberfläche einer Lösung von Wismuthtriphenyl in Ligroin, die durch Eis abgekühlt ist, trocknes Chlorgas, so scheidet sich sofort ein weisser Niederschlag aus. Sobald die Menge desselben nicht mehr zunimmt, unterbricht man das Zuleiten des Gases, filtrirt und krystallisirt den getrockneten Niederschlag aus heissem Alkohol um. Beim Erkalten erhält man dann das Wismuthtriphenylchlorid in schön ausgebildeten dicken Prismen. Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	13.95	13.80

Eine Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiCl}$ würde dagegen 8.94, eine Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_2$ 19.74 pCt. Chlor verlangen.

Das Wismuthtriphenylchlorid schmilzt bei 140° , ist in Aether und kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol leichter, sehr leicht in Benzol löslich und wird nicht von concentrirter Salzsäure zersetzt. Es ist also beständiger gegen diese als das Wismuthtriphenyl selbst.

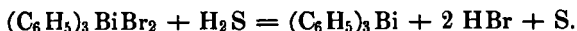
Wismuthtriphenylbromid $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiBr}_2$. Diese Verbindung scheidet sich sofort und quantitativ aus, wenn man zu einer Lösung von Wismuthtriphenyl in Ligroin in derselben Flüssigkeit gelöstes Brom hinzufügt. Der krystallinische Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet und aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
Br	26.73	26.52

Eine Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiBr}$ würde 18.12, eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{BiBr}_2$ 35.99 pCt. Brom verlangen.

Das Wismuthtriphenylbromid bildet lange, schwach gelb gefärbte Prismen und ist durch ein grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Es schmilzt bei 119° , ist in Aether und Alkohol auch in heissem schwer, in Benzol sehr leicht löslich. Auch in diesen Löslichkeitsverhältnissen gleichen die beschriebenen Wismuthverbindungen durchaus denen des Antimons. Gegen Salzsäure verhält es sich wie des Chlorid.

Leitet man in eine Lösung des Wismuthchlorides oder -bromides in alkoholischem Ammoniak Schwefelwasserstoffgas, so wird das Wismuthtriphenyl unter Abscheidung von Schwefel regenerirt, unter gleichzeitiger Bildung von etwas Schwefelwismuth:



Auch bei dieser Reaction sind sich also die Halogenverbindungen des Wismuthtriphenyls und des Antimontriphenyls zum Verwechseln ähnlich, nur dass die Phenyle nicht so fest am Wismuth als am Antimon gebunden sind, in Folge dessen die Wismuthverbindung auch zur Bildung von Schwefelwismuth und Benzol Veranlassung giebt.

Das Wismuthtriphenyl ist das letzte Glied in der Reihe der tertiären Phenylverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe. Durch die Entdeckung desselben ist ein gewisser Abschluss in den Untersuchungen des Einen von uns: Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe eingetreten, die jetzt nur noch in einigen Einzelheiten der näheren Ausführung bedürfen. Die Antimon- und Wismuthverbindungen haben dabei eine relativ geringe Anzahl von Derivaten ergeben, während die Phosphor- und Arsenverbindungen so zahlreich sind, dass, wenn man sich die Zeit und die Mühe nehmen will, dieselben eingehend zu untersuchen, sie ein ebenso ausgedehntes Kapitel der organischen Chemie bilden werden wie die Stickstoffverbindungen.

Aachen, im December 1886.
